



HAL
open science

**Contacteurs à membranes composites pour le captage
du CO₂ en postcombustion dans des solutions
ammoniacales en vue de sa valorisation sur site
industriel : étude expérimentale et modélisation des
étapes d'absorption et de désorption**

Kévin Villeneuve

► **To cite this version:**

Kévin Villeneuve. Contacteurs à membranes composites pour le captage du CO₂ en postcombustion dans des solutions ammoniacales en vue de sa valorisation sur site industriel : étude expérimentale et modélisation des étapes d'absorption et de désorption. Génie chimique. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0223 . tel-01924636

HAL Id: tel-01924636

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01924636>

Submitted on 18 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Contacteurs à membranes composites pour le captage du CO₂ en postcombustion dans des solutions ammoniacales en vue de sa valorisation sur site industriel :

Etude expérimentale et modélisation des étapes d'absorption et de désorption

Présentée et soutenue à huis-clos le 9 octobre 2017 pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité Génie des Procédés et des Produits

Par Kévin VILLENEUVE

Composition du jury :

<i>Rapporteurs</i>	Diane THOMAS	Professeur à l'université de Mons
	Elsa JOLIMAITRE	Ingénieur de recherche HDR à l'IFP Energie nouvelle
<i>Examineurs</i>	Emilie CARRETIER	Maître de conférences HDR à l'université d'Aix-Marseille
	Valéry CHAUDRON	Ingénieur de recherche à Solvay
<i>Directeurs de thèse</i>	Denis ROIZARD	Directeur de recherche CNRS au LRG P
	Sabine RODE	Professeur à l'ENSIC
<i>Invité</i>	Eric FAVRE	Professeur à l'ENSIC

Remerciements

Je remercie en premier lieu Denis Roizard et Sabine Rode, sans qui je n'aurais pas pu effectuer cette thèse. Je les remercie pour ce qu'ils m'ont appris mais aussi pour leur bienveillance et la sympathie qu'ils m'ont accordé.

Je remercie l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer cette thèse et qui ont apporté leur expérience pour fournir un regard critique et pertinent sur ce travail.

Je remercie également l'ensemble des personnes qui sont intervenues lors du projet C2B. Je remercie particulièrement Valéry Chaudron, David Savary, Jean-Paul Cocquerel et Karine Cavalier de Solvay, Sébastien Marcellino de Polymem qui m'ont accordé leur confiance, qui ont toujours été disponibles pour répondre à mes questions, et avec lesquels ce fut un plaisir de travailler. Aussi, merci particulièrement à Jean-Christophe Remigy et Marcello Iacono pour leur aide notamment dans la préparation des contacteurs mais aussi pour leur sympathie et leur engagement.

Je tiens également à remercier toutes les personnes sans qui le travail, notamment expérimental, aurait été plus difficile voire impossible à réaliser : Hervé Simonaire dont l'aide est précieuse au sein de l'équipe EMSP, Christian, Alain, Laurent, Yann, Charly et Franck de l'atelier de mécanique, David, Franck et Hakim du service électronique, Richard pour les aspects sécurité. Je les remercie également pour leur grande sympathie et leur disponibilité. Merci également à Steve et Natalie pour leur aide précieuse pour les analyses chimiques Je remercie aussi Véro pour son aide indispensable et sa bonne humeur. Je remercie aussi les personnes sans qui il aurait été plus difficile de parvenir à modéliser et simuler le contacteur, à savoir Roda mais aussi le service informatique dont Gérard et Bruno.

Je remercie l'ensemble des membres permanents de l'équipe pour leur accueil, leur amitié et leur disponibilité, notamment pour répondre à mes questions : Danielle, Christophe, Bouchra et en particulier Eric (le grand maître !).

Merci également à mes collègues enseignants, Olivier, Cornelius, Véronique, Marie, Guillain, Nicolas, Sabine une nouvelle fois. Merci également à François et Frédérique pour leur aide précieuse pour les TP de Génie Chimique et de Chimie Analytique.

Je remercie chaleureusement également Deux (;) Liang) et Alicia pour l'aide qu'elles m'ont apportée durant leur stage.

Je remercie désormais tous mes jeunes compagnons de fortune qui sont, au cours de ces trois années, devenus de proches amis : Miss Guéniot, Amandine, Deisycita, Alejandra, Alvarito, Camel, Davidote, Davidcito, Etienne, Marco. Je remercie également tous ceux qui ont fait que ces trois ans au LRGP ont été très agréables : Mahbub, Daniela, Fabio, Wilmar, Danielle, Alejandra, Francisco, François, Selven, Myriam, Simon, Tarik, Carole, Nicolas, Rénier, Maria, Loic, et tous ceux que j'oublie.

Je remercie particulièrement mes amis de longue date : les Tarbais (Réminou, Benoit, Sarah, Léa, Thibault, Yann ...), les Rennais (Clemclem, Fabinou, Guigui, Jessica, JF, Margaux, Marine, Nono, Oriane, Patou, Tchoupi) et les vieux gersois Antony et Simon ! ;)

Enfin, je remercie toute ma famille qui me supporte depuis toutes ces années et plus particulièrement mes parents et mes grand-mères dont mamie Hélène qui nous a quitté pendant la thèse.

Mes derniers mots seront pour Camille qui me supporte et me complète depuis tant d'années.

Nomenclature

Acronymes

Acronyme	Définition
CAPEX	Dépenses d'investissement (CAPital EXpenditure)
CCS	Captage et stockage du CO ₂ (Carbon Capture and Storage)
DEA	DiEthanolAmine
FEP	Fluorinated Ethylene Propylene
HFMC	Contacteur membranaire à fibres creuses (Hollow Fiber Membrane Contactor)
MEA	MonoEthanolAmine
OPEX	Dépenses d'exploitation (OPerational EXpenditure)
PDMS	PolyDiMéthylSiloxane
PE	PolyEthylène
PMP	PolyMéthylPentène
PP	PolyPropylène
PSF	PolySulFone
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
PVDF	Poly(fluorure de vinylidène) (PolyVinylidene Fluoride)
TEA	TriEthanolAmine

Caractères latins et grecs :

Symbole	Définition	Unité
<i>a</i>	Aire spécifique	m^{-1}
<i>C</i>	Concentration	mol/m^3
<i>C_v</i>	Capacité spécifique d'absorption volumique	$mol/m^3/s$
<i>cp</i>	Capacité thermique molaire	$J/mol/K$
<i>d</i>	Diamètre	m
<i>D</i>	Coefficient de diffusion	m^2/s

E	<i>Coefficient d'accélération</i>	-
E_a	<i>Energie d'activation de perméation</i>	<i>kJ/mol</i>
G	<i>Débit molaire gazeux</i>	<i>mol/s</i>
G_z	<i>Nombre de Graetz</i>	-
h	<i>Coefficient de transfert de chaleur</i>	<i>W/m²/K</i>
Ha	<i>Nombre de Hatta</i>	-
k	<i>Coefficient de transfert de matière</i>	<i>m/s</i>
K	<i>Constante d'équilibre</i>	-
k_r	<i>Constante cinétique</i>	<i>mol/m³/s</i>
L	<i>Débit molaire liquide</i>	<i>mol/s</i>
L_{eff}	<i>Longueur active des fibres</i>	<i>m</i>
n	<i>Nombre de fibre</i>	-
N	<i>Flux spécifique molaire</i>	<i>mol/m²/s</i>
m	<i>Coefficient de partage</i>	-
P	<i>Pression</i>	<i>bar</i>
\mathcal{P}	<i>Perméabilité</i>	<i>Barrer</i>
Pr	<i>Nombre de Prandtl</i>	-
Q	<i>Flux de chaleur spécifique</i>	<i>W/m²</i>
R	<i>Constante des gaz parfaits</i>	<i>J/mol/K</i>
Sc	<i>Nombre de Schmidt</i>	-
Sh	<i>Nombre de Sherwood</i>	-
T	<i>Température</i>	<i>K</i>
U	<i>Coefficient de transfert de chaleur</i>	<i>W/m²/K</i>
u	<i>Vitesse superficielle</i>	<i>m/s</i>
v	<i>Vitesse interstitielle</i>	<i>m/s</i>
V	<i>Volume du contacteur</i>	<i>m³</i>
x	<i>Longueur du contacteur (position axiale)</i>	<i>m</i>
x^*	<i>Longueur du contacteur sans dimension (position axiale)</i>	-

α	<i>Sélectivité</i>	-
δ	<i>Epaisseur</i>	<i>m</i>
ε	<i>Porosité</i>	-
λ	<i>Conductivité</i>	<i>W/m/K</i>
Λ	<i>Chaleur latente de vaporisation ou chaleur d'absorption du CO₂</i>	<i>J/mol</i>
τ	<i>Tortuosité</i>	-
φ	<i>Taux de remplissage du contacteur</i>	-

Indices :

Symbole	Définition
<i>d</i>	<i>Couche dense</i>
<i>i</i>	<i>Composé considéré (CO₂, NH₃, H₂O)</i>
<i>M</i>	<i>Membrane totale</i>
<i>M-int</i>	<i>Surface interne des fibres membranaires</i>
<i>M-ext</i>	<i>Surface externe des fibres membranaires</i>
<i>G</i>	<i>Phase gaz</i>
<i>L</i>	<i>Phase liquide</i>
<i>p</i>	<i>Support microporeux</i>
<i>ov</i>	<i>Total</i>

Table des matières

Introduction	8
Chapitre 1. Positionnement de la thèse dans le projet C2B et dans la littérature	10
I. Réduire les émissions de gaz à effet de serre : un enjeu pour la planète	11
I.1. Changement climatique	11
I.2. Emissions de gaz à effet de serre	11
II. Valorisation du CO ₂ : Un enjeu pour l'industrie	13
II.1. Eléments de contexte	13
II.2. Le projet C2B	14
III. Captage du CO ₂ par voie chimique avec un contacteur membranaire	17
III.1. Principe de l'absorption chimique	17
III.2. L'ammoniaque : un solvant prometteur	19
III.3. Contacteur membranaire	25
III.4. Absorption chimique du CO ₂ dans une solution ammoniacale à l'aide de contacteurs membranaires	29
IV. Objectifs du projet C2B et acteurs	35
V. Objectifs et présentation de la thèse	36
Chapitre 2. Performances du contacteur membranaire dans l'étape d'absorption : enjeux et verrous	38
I. Introduction	39
II. Captage du CO ₂ dans une solution aqueuse d'ammoniaque avec un contacteur membranaire à fibres creuses : réactions en phase gaz et stabilité de l'opération	40
II.1. Résumé de l'article	40
II.2. Article	41
III. Modélisation et simulation du captage du CO ₂ dans une solution ammoniacale avec un contacteur membranaire à fibres creuses disposant d'une couche dense sélective	60
III.1. Résumé de l'article	60
III.2. Article	62
III.3. Informations complémentaires quant au modèle développé	96
IV. Effet de la condensation de l'eau sur les performances du contacteur membranaire à fibre creuse dans le cadre de l'absorption chimique du CO ₂	100
IV.1. Résumé de l'article	100
IV.2. Article	101
IV.3. Mise en évidence de la condensation par analyse IRM	120
IV.4. Condensation de l'eau côté gaz dans le procédé à l'ammoniaque	121
V. Bilan	122

Chapitre 3. Evaluation de l'intérêt du contacteur membranaire pour la désorption du CO₂ issu de solutions ammoniacales chargées.....	123
I. Introduction et état de l'art	124
I.1. Procédé conventionnel.....	124
I.2. Procédé membranaire	125
II. Evaluation de la résistance des fibres et empotage dans des conditions de désorption (haute température et haute pression).....	130
II.1. Introduction	130
II.2. Matériel et méthode.....	130
II.3. Résultats et discussion.....	131
III. Etude expérimentale de la désorption du CO ₂ issu d'une solution ammoniacale chargée à l'aide d'un contacteur membranaire composite	132
III.1. Matériel et méthode.....	132
III.2. Résultats et discussion.....	135
IV. Modélisation et simulation du procédé de désorption du CO ₂ issu d'une solution ammoniacale chargée à l'aide d'un contacteur membranaire composite	139
IV.1. Modélisation du procédé	139
IV.2. Comparaison des résultats de simulation et des résultats expérimentaux	140
IV.3. Simulation du procédé dans des conditions industrielles et évaluation du potentiel d'intensification.....	141
V. Bilan	147
Chapitre 4. : Evaluation de la technologie dans un contexte industriel : pilote C2B	148
I. Introduction	149
II. Contacteur membranaire n°1 : spécifications et fabrication.....	149
III. Résultats des essais menés sur le contacteur n°1.....	150
III.1. Description du pilote et des essais effectués	150
III.2. Résultats du pilote et discussion.....	151
IV. Deuxième contacteur.....	154
V. Bilan	155
Conclusions	156
Bibliographie :	158
Annexes :	168
Annexe A : Validation du modèle thermodynamique - Spéciation chimique.....	168
Annexe B : Validation du modèle thermodynamique – Equilibres Liquide-Vapeur	169

Introduction

Le CO₂ est le principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Outre l'amélioration de l'efficacité énergétique ou le développement des énergies renouvelables, le captage et stockage du CO₂ (CCS) fait partie des leviers pour limiter le réchauffement climatique par rapport à l'ère préindustrielle selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE).

L'utilisation du CO₂ après captage permet de concilier bénéfice environnemental et opportunité économique en permettant de dégager de la valeur ajoutée à ce déchet. Ainsi, le projet C2B, dans lequel s'inscrit cette thèse, repose sur l'étude d'un procédé de captage de CO₂, issu des fumées d'une centrale thermique, en vue de sa valorisation en bicarbonate de sodium sur site industriel. Solvay, spécialiste historique des carbonates de sodium grâce au procédé éponyme, est le coordinateur du projet.

A ce jour, les procédés de captage du CO₂, issu des fumées de post-combustion, les plus matures sont les procédés d'absorption aux amines, le solvant de référence étant la mono-éthanolamine (MEA). Cette voie de captage permet de récupérer du CO₂ avec une pureté élevée adaptée à une future utilisation du CO₂. Néanmoins, afin de limiter la pénalité énergétique du procédé de captage sur la centrale thermique due à la demande en énergie thermique de la régénération du solvant, d'autres solvants sont actuellement à l'étude comme l'ammoniaque. Ce solvant fait partie intégrante du procédé Solvay, aussi appelé procédé à l'ammoniac. De fait, la voie de captage retenue pour le projet C2B repose sur l'absorption chimique du CO₂ dans une solution ammoniacale.

L'ammoniaque présente toutefois deux désavantages majeurs quand on le compare à d'autres solvants dédiés à l'absorption du CO₂, comme la MEA par exemple. Sa vitesse de réaction avec le CO₂ est faible conduisant à de plus grandes colonnes d'absorption, et donc, à des coûts d'investissement plus élevés. L'ammoniac est aussi très volatil menant à des surcoûts opérationnels liés à son appoint et au traitement des gaz. Afin de pallier ces deux difficultés, le projet C2B s'intéresse à l'utilisation de contacteurs membranaires à fibres creuses composites, c'est-à-dire avec une membrane constituée d'un support microporeux recouvert d'une couche dense sélective. Ce type de contacteur gaz-liquide permet d'augmenter la surface d'échange par unité de volume de contacteur comparée aux colonnes à garnissage grâce à l'aire interfaciale déployée par les fibres membranaires, permettant ainsi de réduire le volume du contacteur gaz-liquide. Le recouvrement du support microporeux avec une couche dense permet d'éviter la pénétration du solvant dans les pores, donc d'éviter le mouillage de la membrane. Le choix d'un matériau dense sélectif, c'est-à-dire plus perméable au CO₂ qu'à NH₃, doit permettre de limiter les fuites d'ammoniac.

Les contacteurs membranaires à fibres creuses composites ont été étudiés au LRGP dans l'Equipe Membrane Séparation Procédés (EMSP), notamment au cours des thèses de Phuong Thien Nguyen (2011) et de Camel Makhoulfi (2013). Les travaux de ce dernier ont permis d'identifier des matériaux polymères plus perméables au CO₂ qu'à NH₃, ce sont les polymères perfluorés, qui ont été utilisés pour former des fibres composites sélectives. Les expériences effectuées à l'échelle du laboratoire ont également permis de mettre en avant la réduction volumique permise par les contacteurs membranaires en comparaison aux colonnes à garnissage, technologie conventionnelle, mais aussi, l'absence de mouillage de la membrane grâce à la couche dense. Néanmoins, les performances obtenues n'avaient pas pu être maintenues au-delà d'une heure d'opération environ du fait de la précipitation de sels d'ammonium côté gaz. Ces expériences avaient été réalisées avec deux contacteurs membranaires dont un disposait d'une couche dense favorable au passage du CO₂ et l'autre d'une couche dense favorable

au passage de NH_3 . Ces deux contacteurs membranaires avaient toutefois montré des performances semblables en termes de fuites d'ammoniac.

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit et s'intégrant dans le projet C2B font donc suite aux travaux effectués dans l'équipe EMSP. Comme objectifs nouveaux dans cette étude, citons :

- L'amélioration des conditions d'absorption afin d'obtenir des performances stables ;
- La modélisation et la simulation du procédé
- L'évaluation de l'intensification volumique permise par rapport à la technologie conventionnelle, i.e. la colonne à garnissage ;
- L'étude de la réduction des fuites d'ammoniac par rapport à la technologie conventionnelle ;
- L'étude des phénomènes de condensation dans le contacteur et leur impact potentiel sur le mouillage de la membrane ;
- L'évaluation de la faisabilité de la régénération de solutions ammoniacales chargées avec des contacteurs membranaires.

Ainsi, ce manuscrit se compose de quatre chapitres :

- Le **Chapitre 1** s'appuie sur une étude bibliographique afin de contextualiser le projet C2B et la thèse. Les problématiques développées dans la suite du manuscrit y sont aussi décrites.
- Le **Chapitre 2** s'intéresse à l'utilisation du contacteur membranaire composite pour l'absorption chimique du CO_2 . La première partie de ce chapitre s'appuie sur une étude expérimentale afin de comprendre les problèmes de chute des performances au cours du temps observés pendant la thèse précédente. Cette première partie permet, de plus, de déterminer des conditions dans lesquelles les performances du procédé sont stables. La deuxième partie du chapitre s'intéresse plus particulièrement à la modélisation du procédé. Enfin, la dernière partie de ce chapitre s'intéresse aux phénomènes de condensation dans les contacteurs membranaires, qui pourraient conduire au mouillage de la membrane, même composite, pendant l'étape d'absorption.
- Le **Chapitre 3** décrit les travaux menés sur l'utilisation des contacteurs membranaires pour la désorption du CO_2 issu d'une solution ammoniacale chargée.
- Le **Chapitre 4** fait le point sur les essais effectués avec un contacteur membranaire de taille industrielle sur le site de Solvay Dombasle.

Cette thèse a été financée par l'Agence Nationale de la Recherche à travers le projet C2B (ANR-13-SEED-0003). Elle a donné lieu au dépôt d'un brevet (n°17174652.2, juin 2017). Trois publications ont été écrites et intégrées dans le manuscrit (**Chapitre 2**). Ces publications sont en cours de soumission.

Chapitre 1.

Positionnement de la thèse dans le projet C2B et dans la littérature

Résumé :

Les volontés internationales de réduction des émissions de gaz à effet de serre ont conduit au développement des techniques pour le captage du CO₂. La valorisation du CO₂ constitue une voie permettant pour les industriels de concilier bénéfice environnemental et économique. Ce chapitre a ainsi pour but de décrire le projet C2B dans lequel s'inscrit cette thèse et qui repose sur la valorisation du CO₂ sous forme de bicarbonate d'ammonium. Le CO₂ et le bicarbonate d'ammonium sont produits sur un site industriel appartenant à Solvay. La voie de captage choisie repose sur l'absorption chimique du CO₂ dans une solution d'ammoniaque. La technologie retenue pour assurer l'échange entre les phases liquide et gazeuse est le contacteur membranaire. D'abord, une présentation succincte du principe de l'absorption chimique et des avantages et inconvénients relatifs à l'utilisation de l'ammoniaque est réalisée. Ensuite, le principe du contacteur membranaire et les avancées reportées dans la littérature en termes de matériau membranaire et de compréhension du procédé sont décrits. Sur la base des éléments présentés et des objectifs du projet C2B, le travail décrit dans ce manuscrit est présenté.

I. Réduire les émissions de gaz à effet de serre : un enjeu pour la planète

I.1. Changement climatique

Depuis plusieurs décennies, nous constatons les signes révélateurs du changement climatique. Aujourd'hui déjà, ses effets sont nombreux et perceptibles. Le réchauffement de notre planète entraîne des bouleversements tels que sécheresse accrue, acidification des océans due à l'augmentation de la concentration en CO₂ dissous, fonte des glaciers continentaux et océaniques, recrudescence des événements extrêmes (cyclones, inondations, sécheresses).

Ce changement climatique reflète une augmentation de la température moyenne à l'échelle du globe. Il est aujourd'hui généralement admis que l'Homme en est responsable de par ses émissions de gaz à effet de serre.

I.2. Emissions de gaz à effet de serre

I.2.1. Les gaz à effet de serre

Le changement climatique observé aujourd'hui est principalement dû à la modification de la composition de notre atmosphère. En effet, la température à la surface du globe est intimement liée à la concentration en gaz à effet de serre. Ces derniers absorbent une partie l'énergie transmise par le rayonnement solaire dans le proche infrarouge. L'énergie absorbée dans notre atmosphère sera d'autant plus grande que la concentration de ces gaz sera grande conduisant à une température terrestre plus élevée.

Les gaz à effet de serre retenus pour le calcul du pouvoir de réchauffement global et désignés par le protocole de Kyoto (1997) sont répartis dans le Tableau 1. Le pouvoir de réchauffement global (PRG) représente le rapport de l'efficacité radiative pendant une période de temps donnée d'un composé par rapport au composé de référence, à savoir, le CO₂.

Tableau 1: Gaz à effet de serre, leurs pouvoirs de réchauffement global et leurs origines [1]

Gaz	PRG* (t=100 ans)	Origine des émissions anthropiques
CO ₂	1	Combustion d'énergie fossile, procédés industriels et déforestation tropicale
CH ₄	28-30	Décharges, agriculture, élevage et procédés industriels
N ₂ O	265	Agriculture, procédés industriels, utilisation d'engrais
HFC	[1,4 ; 14800]	
PFC	[6 630 ; 11 100]	Sprays, réfrigération, procédés industriels
SF ₆	23 500	
NF ₃	16 100	Fabrication de composants électroniques

Même s'il dispose du PRG le plus faible, le CO₂ contribue pour environ 65 % au forçage radiatif induit par les gaz à effet de serre, il est en effet le gaz à effet de serre le plus abondant dans l'atmosphère. Il est à l'origine de l'augmentation de ce forçage à hauteur de 82 % ces cinq dernières années [2]. L'origine anthropique des émissions de ce gaz n'est plus discutée puisque, depuis 1750, la concentration en CO₂ a augmenté de 144 % pour franchir la barre symbolique des 400 ppm en 2015 et cette augmentation brutale coïncide avec le début de l'ère industrielle. La réduction des émissions de dioxyde de carbone est donc le pilier sur lequel reposent la plupart des stratégies de limitation du réchauffement climatique.

La majorité de ses émissions est due à la combustion d'énergie fossile notamment, 24% de ses émissions sont dues à la production d'électricité et de chaleur (Figure 1) [3] et constitue la principale cible de réduction des émissions à la source.

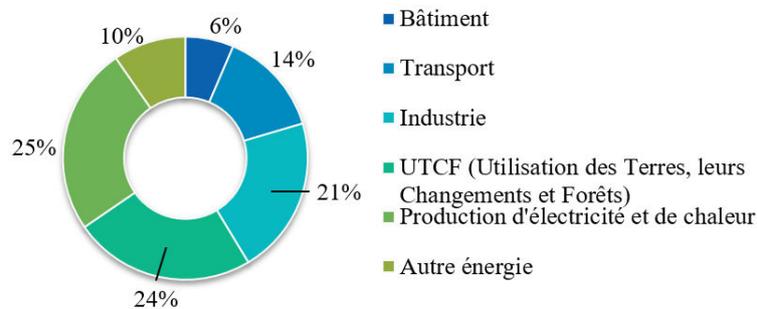


Figure 1 : Répartition des émissions mondiales de gaz à effet de serre par secteur en 2010 [3]

I.2.2. Réduction des émissions de CO₂

Suite à l'accord de Paris du 12 décembre 2015, l'ensemble des états ont scellé un accord permettant de poursuivre les efforts contribuant à la réduction des émissions mondiales de CO₂. Chaque pays a ainsi dû définir des objectifs et des moyens de réduction de leurs émissions. Cet accord, peu contraignant car n'impliquant que des sanctions juridiques mal définies en cas de non-respect, a été ratifié en 2016. Si l'objectif affiché est une limite du réchauffement climatique à +2°C en 2100 par rapport à l'ère préindustrielle, l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), prévoit que les mesures prévues par les états ne permettront pas de respecter cette limite (+2.7 °C calculé) [4]. Le scénario 450 fourni par cette même organisation dresse les postes de réduction des émissions de CO₂ sur lesquels il faut poursuivre les efforts afin de respecter l'objectif initial. L'amélioration de l'efficacité énergétique (bâtiment, industrie, ...) et le développement des énergies renouvelables constituent les principaux postes visés. Compte-tenu de l'inertie avec laquelle les énergies renouvelables vont pouvoir se substituer aux énergies fossiles, de nouvelles technologies doivent émerger, ce sont les technologies de captage et de stockage du CO₂ (CCS). Pour répondre aux objectifs de l'AIE, des efforts sont à réaliser pour rendre cette technologie viable techniquement et économiquement [5].

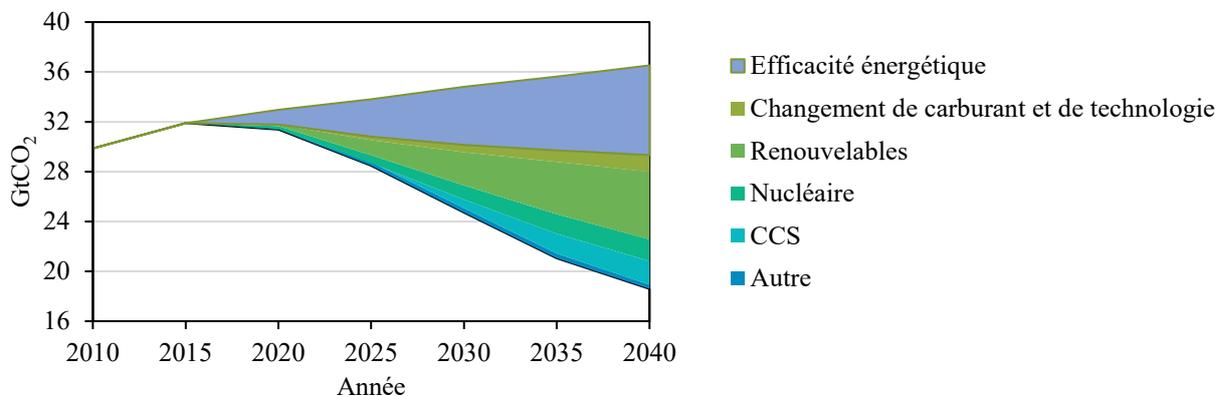


Figure 2 : Mesures à prévoir pour atteindre l'objectif d'une augmentation de la température de 2 °C d'ici 2100 (scénario 450 de l'AIE) sur la base des nouvelles politiques décidées à la COP21 [4]

I.2.1. Captage du CO₂

La filière CCS consiste à capter le CO₂ issu de la combustion d'énergies fossiles pour éviter la libération du gaz dans l'air et de le stocker ensuite dans le sous-sol sous une forme supercritique. Trois voies sont à ce jour envisagées :

- (1) Le captage en précombustion, qui consiste à transformer les combustibles en gaz de synthèse, mélange de CO, H₂ et d'eau, avant la combustion.
- (2) Le captage en postcombustion, qui consiste à capter le CO₂ directement dans la fumée après la combustion.
- (3) Le captage en oxycombustion, qui consiste à réaliser une combustion en excès d'oxygène, qui peut être séparé de l'air par exemple par cryogénie. Ainsi la fumée contient principalement du CO₂ et de la vapeur d'eau qu'il est facile de séparer.

Le captage en post-combustion est aujourd'hui la voie privilégiée car il peut s'ajouter aux centrales existantes et peut donc facilement être implanté. Cette voie constitue donc une solution de transition pertinente afin de réduire les émissions des centrales existantes avant leur espérée disparition au profit d'énergies décarbonées et renouvelables.

II. Valorisation du CO₂ : Un enjeu pour l'industrie

II.1.Éléments de contexte

La valorisation consiste à capter le CO₂ et, au lieu de le stocker, à le réutiliser avec ou sans transformation tout en créant de la valeur ajoutée [6].

Il existe pour cela différentes voies de valorisation du CO₂ :

- La valorisation sans transformation :
Le CO₂ est utilisé sous forme supercritique pour récupérer des hydrocarbures (EOR : Enhanced Oil Recovery). Sous cette forme, il solubilise ces derniers et permet d'abaisser la viscosité du produit à extraire. Il est ensuite séparé du mélange pour être recyclé. Depuis quelques années, l'utilisation de CO₂ anthropogénique est envisagée néanmoins celle-ci est conditionnée au coût du captage [7].
Le CO₂ est aussi utilisé dans l'industrie agroalimentaire, par exemple, comme gaz inerte pour l'emballage, pour la production de boisson gazeuse ou comme solvant pour l'extraction d'arômes, la décaféination... Néanmoins, ces applications nécessitent généralement un gaz quasiment pur [8].
- La valorisation biologique :
Le CO₂ peut servir à la culture de micro-algues. Les algues produites peuvent être utilisées pour produire de l'énergie, des composés chimiques ou des nutriments. Néanmoins, la capacité volumique d'absorption du CO₂ est faible puisqu'elle a été estimée à $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3_{\text{réacteur/s}}$ [9] contre $1 \text{ mol/m}^3_{\text{réacteur/s}}$ [10] pour les procédés d'absorption chimique du CO₂ conventionnels soit quatre ordres de grandeurs de différence. Donc, même si cette technologie peut être intéressante afin de diminuer l'empreinte environnement de certains composés, la réduction des émissions d'une centrale thermique est difficilement envisageable aujourd'hui compte tenu de l'empreinte spatiale de cette technologie.
- La valorisation chimique :
Il est possible de convertir le CO₂ par voie chimique, néanmoins le CO₂ est un composé stable (enthalpie libre de Gibbs est de -394 kJ/mol) donc sa conversion nécessite un apport d'énergie

considérable [11]. L'énergie peut être apportée par un co-réactif (hydroxyde, amine, oléfines...) ou par une source externe de chaleur ou d'énergie, qui doit, de préférence, être de type renouvelable, ou issue des pertes thermiques d'un autre procédé afin de ne pas pénaliser le bilan environnemental. Une réduction de la demande énergétique de la conversion chimique du CO₂ peut être obtenue par catalyse [11].

Le CO₂ est aujourd'hui utilisé pour la production d'urée ou d'acide salicylique. La production de plusieurs autres produits est aujourd'hui visée comme le méthanol, les carburants, l'acide formique, polycarbonates, les carbonates inorganiques et les bétons de spécialité [8]. La conversion en composé chimique pour des produits chimiques ou des carburants permet de retenir le CO₂ avant relargage dans l'atmosphère seulement pendant 6 mois en moyenne. A l'opposé, la minéralisation du CO₂ permettrait de retenir le CO₂ de façon stable pendant des décennies voire des siècles sans les risques de fuites attribués au stockage [7] néanmoins cette technique est encore en développement et demande beaucoup d'énergie et des investissements importants.

Il faut donc souligner que la valorisation constitue seulement une partie de la solution à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. De plus, les besoins en CO₂ pour l'industrie mondiale s'élèvent aujourd'hui entre 65 et 370 MtonnesCO₂/an. En prenant en compte les besoins futurs et la mise en place de solutions de valorisation émergentes, comme par exemple la minéralisation du CO₂ (formation de carbonate de calcium, magnésium, sodium, ...) ou la production de combustible liquide (méthanol, acide formique,...), les besoins industriels pourraient éventuellement s'élever à 2 593 MtonnesCO₂/an, cas le plus optimiste [12]. Les émissions mondiales anthropiques sont estimées à environ 36 GtonnesCO₂/an [13]. En faisant l'hypothèse illusoire que les émissions n'augmentent pas et que les besoins industriels en CO₂ sont maximaux, la valorisation de CO₂ permettrait d'éviter le rejet immédiat à l'atmosphère de seulement 7 % des émissions humaines.

La valorisation du CO₂ ne représente donc pas la solution miracle pour limiter les émissions de gaz à effet de serre mais permet de remplir toutefois deux objectifs : le premier est de s'inscrire dans une politique d'économie circulaire où l'on sort du modèle économique linéaire ainsi, le déchet d'une entreprise devient la matière première d'une autre. La valorisation permet donc d'associer un bénéfice environnemental et une opportunité économique. Deuxièmement, cette voie, de par les bénéfices économiques potentiels, encourage les industriels à investir dans des projets de recherche et développement sur les technologies de captage ce qui pourrait permettre d'accélérer leur développement à la fois dans un but de valorisation mais aussi pour du stockage.

II.2.Le projet C2B

Le projet C2B dans lequel s'intègre cette thèse repose sur la valorisation sur site industriel du CO₂ émis par une usine Solvay. Le CO₂, issu d'une centrale thermique se trouvant sur site, est valorisé en bicarbonate de sodium. Ce projet correspond à la stratégie entamée par Solvay afin de dissocier les productions de bicarbonate et de carbonate de sodium. Le marché du bicarbonate est en forte croissance alors que le marché carbonate ralentit notamment à cause d'un fort développement de l'exploitation des gisements de Natron.

Afin de comprendre les tenants et aboutissants de ce projet, il convient de bien comprendre le procédé Solvay dans son ensemble.

II.2.1. Le procédé Solvay

La production industrielle du carbonate de soude commence avec la mise au point du procédé Leblanc en 1797. Très couteux et énergivore, ce procédé est supplanté par le procédé Solvay développé dès 1863. Le carbonate de sodium est principalement utilisé pour des applications industrielles notamment dans l'industrie céramique et verrière mais aussi dans le traitement de l'eau, la détergence, la sidérurgie ...

Le procédé Solvay repose sur la production de carbonate de soude à partir de sels de chlorure de sodium NaCl et de calcaire CaCO₃. En considérant les entrées et sorties du procédé Solvay, ce dernier peut être résumé par l'équation suivante :



Ce procédé repose sur l'utilisation d'ammoniac qui est, lui-même, totalement recyclé, c'est pourquoi il n'intervient pas dans l'équation bilan. La Figure 3 permet de rendre compte des différentes étapes du procédé Solvay et des réactions mises en jeu.

L'ammoniac est mis au contact d'une saumure de NaCl dans laquelle il va s'absorber. Du CO₂ est ensuite mis au contact de cette saumure pour former du bicarbonate d'ammonium qui, par double décomposition avec le NaCl, donnera du bicarbonate de sodium non soluble, c'est la carbonatation. La suspension ainsi formée est filtrée afin de récupérer le bicarbonate de sodium. Ce dernier est ensuite calciné pour former le carbonate de sodium. Le CO₂ issu de cette calcination est ensuite recyclé vers l'étape de carbonatation.

Parallèlement, le calcaire est décomposé thermiquement pour former de la chaux vive et du CO₂ qui sera utilisé dans l'étape de carbonatation précédemment décrite. La chaux vive est éteinte par hydratation. Celle-ci réagit ensuite avec le chlorure d'ammonium issu de l'étape de carbonatation pour former une solution ammoniacale qui est distillée afin de régénérer l'ammoniac mis au contact de la saumure de NaCl.

Le bicarbonate de sodium utilisé à des fins alimentaires ou médicales doit répondre à des normes sévères en termes de pureté. C'est pourquoi, le bicarbonate issu de l'étape de carbonatation ne peut être utilisé pour ces applications. La production de bicarbonate de sodium (Bicar® pour Solvay) fait donc appel au carbonate de sodium par carbonatation à partir d'eau et de CO₂ issu de la cuisson du calcaire ou de la calcination du bicarbonate.

Production du carbonate de sodium:

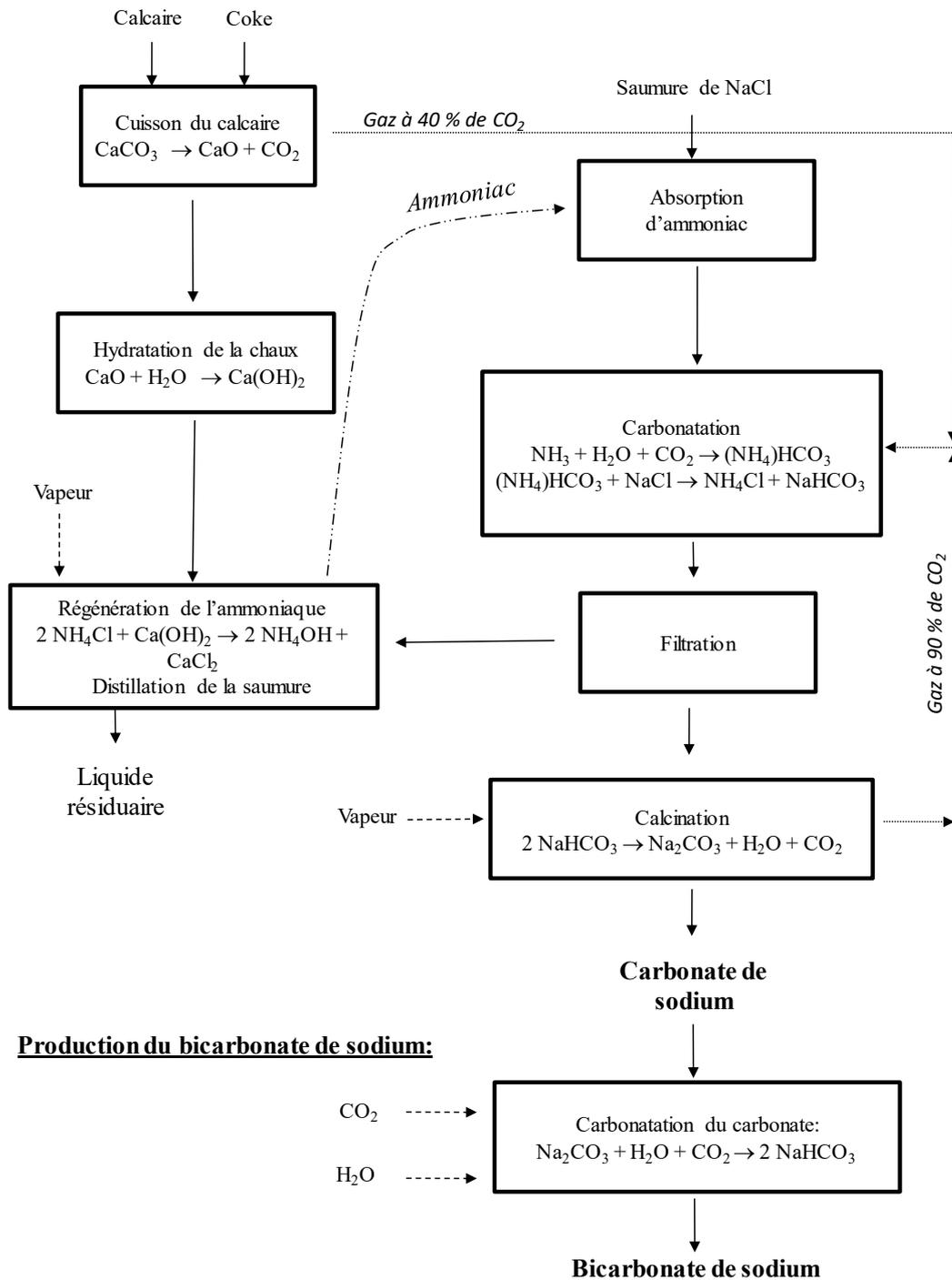


Figure 3 : Procédé Solvay pour la production de carbonate et production du bicarbonate de sodium. Schéma inspiré de [14]

II.2.2. Le centre de recherche de Solvay à Dombasles : point de départ de l'étude

L'usine Solvay de Dombasle (54) qui constitue le point de départ de notre cas d'étude peut être représentée de façon simplifiée telle que sur la Figure 4 en termes de bilans matière et énergie. La production des carbonates de sodium requiert de l'énergie thermique et électrique. Cette énergie est ici

fournie par une centrale thermique fonctionnant au charbon. Comme énoncé précédemment, cette production d'énergie est fortement émettrice de gaz à effet de serre principalement de dioxyde de carbone. L'objectif du projet C2B est donc de récupérer une partie du CO_2 émis par cette centrale thermique. La carbonatation du carbonate pour la formation du bicarbonate nécessite du CO_2 concentré. Ce CO_2 est à ce jour fourni par le four à chaux et la calcination du bicarbonate issu du procédé Solvay. Le projet C2B prévoit de récupérer du CO_2 issu de la centrale thermique et de l'utiliser dans le procédé de fabrication du bicarbonate. La voie de captage choisie repose sur l'absorption chimique du CO_2 dans une solution ammoniacale et la technologie retenue pour assurer le contact entre les deux phases est le contacteur membranaire qui permet de réduire le volume de l'installation et, éventuellement, de réduire les pertes de solvant. Ces éléments sont décrits dans la suite de ce manuscrit.

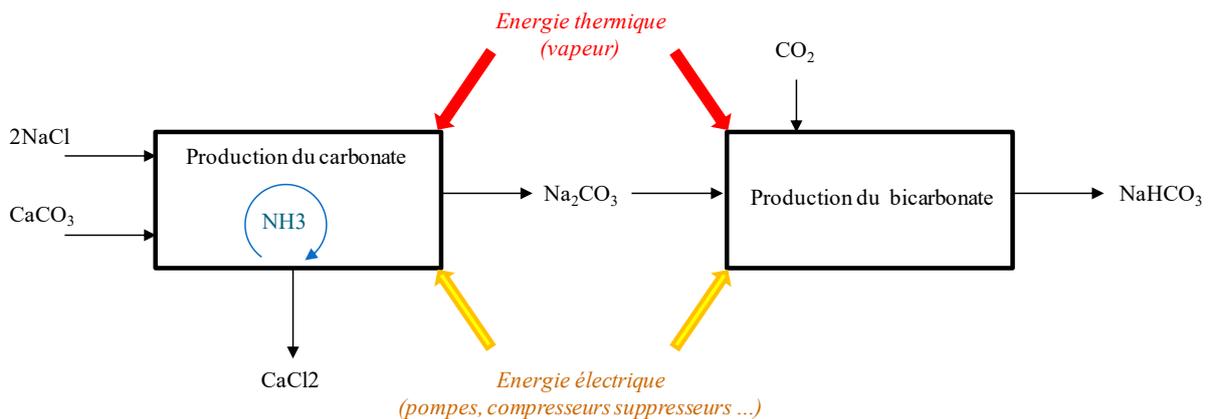


Figure 4: Représentation simplifiée des entrées et sorties matière et énergie de l'usine Solvay de Dombasle

III. Captage du CO_2 par voie chimique avec un contacteur membranaire

III.1. Principe de l'absorption chimique

L'absorption chimique est aujourd'hui la voie privilégiée pour le captage du CO_2 en post-combustion. Il faut savoir que la fraction molaire en CO_2 après la combustion est généralement comprise entre 0.1 et 0.15 en base sèche. L'absorption chimique est particulièrement adaptée pour réaliser la séparation du CO_2 d'autres gaz (majoritairement N_2) lorsque la force motrice est faible. C'est une technologie sélective qui repose sur la mise en œuvre d'une réaction acido-basique entre l'acide, le CO_2 , et une base. De plus, elle permet d'atteindre de très hautes puretés du CO_2 récupéré (> 99%).

La fumée issue de la post-combustion est généralement prétraitée pour enlever les poussières, les NO_x et les SO_x afin d'éviter la perte de solvant, ainsi que refroidie. L'absorption est réalisée dans un premier contacteur gaz-liquide dans lequel le solvant pauvre en CO_2 va absorber une partie du CO_2 contenu dans le gaz. En sortie de colonne d'absorption, le taux de charge du solvant est (défini comme le rapport molaire des concentrations apparentes de CO_2 et de la base utilisée) plus élevé et il est ainsi qualifié de solvant riche. Celui-ci est régénéré dans un deuxième contacteur gaz-liquide. La réaction de désorption du CO_2 étant endothermique, cette étape nécessite un apport de chaleur fourni par de la vapeur au niveau du rebouilleur qui permet de générer la phase vapeur servant à stripper le CO_2 de la phase liquide. La vapeur générée en sortie de colonne est refroidie dans un condenseur afin de récupérer du CO_2 pur qui peut ensuite être compressé pour être stocké ou être utilisé, ce qui est notre cas.

Un échangeur de chaleur permet de récupérer la chaleur du solvant pauvre sortant de la colonne de désorption pour chauffer le solvant riche et ainsi réduire l'apport de chaleur à fournir au rebouilleur. Le solvant pauvre est refroidi avant l'entrée dans la colonne d'absorption.

La désorption du CO₂ est très coûteuse en énergie, elle entraîne une pénalité énergétique non négligeable sur la centrale thermique. La désorption du CO₂ est notamment d'autant plus coûteuse que l'enthalpie nécessaire pour réaliser la réaction de désorption est importante. Celle-ci dépend principalement du solvant choisi.

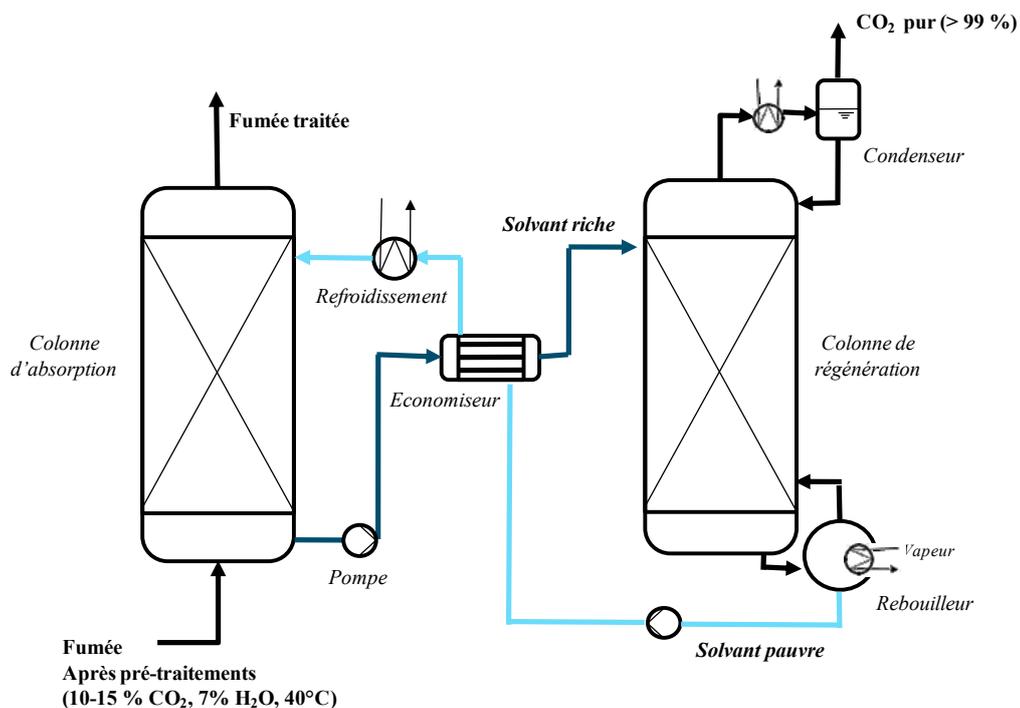


Figure 5 : Schéma de principe du procédé de captage du CO₂ par absorption chimique

Le choix du solvant est donc déterminant. Il doit avoir pour caractéristiques principales :

- Une faible enthalpie d'absorption pour limiter le coût énergétique de la désorption.
- Une cinétique d'absorption élevée puisque celle-ci conditionnera le temps de contact gaz-liquide pour atteindre l'objectif de captage fixé (généralement 90%) et donc la taille de l'absorbeur à mettre en œuvre. Celle-ci aura une incidence sur les coûts d'investissement.
- Une capacité d'absorption élevée (en kgCO₂/kg de solvant) afin de limiter le débit de solvant et donc les coûts opérationnels.
- Une stabilité élevée à la température et à l'oxydation (notamment par l'oxygène contenu dans les fumées à traiter) afin d'éviter la dégradation du solvant et les coûts supplémentaires en appoint de solvant et en traitement des fumées traitées.
- Une volatilité faible pour éviter les pertes de solvant.
- Un coût modéré.

III.2. L'ammoniaque : un solvant prometteur

Le solvant retenu pour cette étude est l'ammoniaque. Généralement, le solvant choisi est comparé au solvant de référence qui est, dans le cas de l'absorption chimique du CO₂, la monoéthanolamine (MEA). Par rapport à la MEA, les avantages avancés pour l'ammoniaque sont les suivants :

- Une plus faible enthalpie pour l'absorption du CO₂ :
En se basant sur l'enthalpie de réaction permettant le passage du carbonate vers le bicarbonate, certains auteurs ont avancé une enthalpie d'absorption trois fois inférieure à celle de la MEA [15]. Il semble toutefois que l'enthalpie d'absorption soit, pour une large gamme de taux de charge et de concentration, proche de l'enthalpie de formation du carbamate qui est plus élevée [16]. Néanmoins, l'ammoniaque dispose d'une enthalpie d'absorption du CO₂ globalement inférieure à beaucoup de solvants aminés dont la MEA [16,17].
- Une capacité d'absorption plus élevée :
1,2 kgCO₂/kgNH₃ contre 0,4 kgCO₂/kgMEA mesurées dans les mêmes conditions [18,19].
- Il ne se dégrade pas au contact d'oxydants tels que O₂ ou SO₂.
- Il peut assurer le captage simultané de plusieurs gaz acides (SO_x, NO_x, HCl, HF) et de certains éléments métalliques à l'état de traces tel que le mercure Hg [20].
- Un prix plus faible : 600 \$/tonne d'ammoniac anhydre [21] contre 1500 \$/tonne pour la MEA anhydre.

Néanmoins, l'absorption à l'ammoniaque présente trois inconvénients majeurs :

- L'ammoniac est très volatil ce qui mène à la mise en place de procédés de traitement afin de limiter les rejets d'ammoniac à 10 ppm (norme européenne) et à compenser les pertes par un appoint de solvant.
- Sa vitesse de réaction avec le CO₂ est plus faible que celle de la MEA [22,23]. Le temps de contact gaz-liquide doit ainsi être plus élevé ce qui mène des contacteurs gaz-liquide plus grands.
- La formation de sels d'ammonium solide qui peuvent conduire à l'encrassement voire au bouchage de certains éléments du procédé (tuyaux, échangeur de chaleur, ...). La formation de ces sels d'ammonium peut avoir lieu en phase liquide [24] mais aussi en phase gaz par réaction du CO₂ et de l'ammoniac [25].

Il est rappelé que le projet C2B repose sur l'intégration d'une unité de captage de CO₂ à une usine mettant en œuvre le procédé à l'ammoniac ou procédé Solvay. Il existe donc un intérêt certain dans l'utilisation de l'ammoniaque comme absorbant. En effet, Solvay possède déjà une expérience reconnue avec la chimie du triptyque NH₃-CO₂-H₂O. Ils sont déjà au fait des procédures de sécurité et les opérateurs sont formés à l'utilisation de l'ammoniaque et aux risques associés. De plus, Solvay dispose de l'expérience et d'une connaissance certaine de la thermodynamique du système et de l'analyse des solutions ammoniacales chargées.

La technologie actuellement la plus avancée pour cette opération est le Chilled Ammonia Process (CAP) dont le brevet a été déposé par Alstom en 2008 [26]. Il repose, comme son nom l'indique, sur l'utilisation d'une solution d'ammoniaque refroidie (2-20 °C) permettant ainsi de réduire notablement la volatilité de l'ammoniac et donc ses fuites. Les fumées également refroidies afin d'abaisser leur point de rosée et d'ainsi éviter la condensation d'un excès d'eau dans le contacteur. Le solvant pauvre doit avoir un taux de charge entre 0,25 et 0,67 molCO₂/molNH₃ (préférentiellement entre 0,33 et 0,67) et le taux de charge de la solution riche doit être compris entre 0,5 et 1 (préférentiellement entre 0,67 et 1). L'utilisation d'une solution chargée dans ce domaine pour l'absorption du CO₂ devrait permettre de réduire

notamment la chaleur d'absorption du CO₂ ainsi que les fuites d'ammoniac puisque la majorité de l'ammoniac ne serait plus disponible pour la volatilisation. Le procédé d'Alstom, maintenant détenu par General Electric depuis le rachat de la branche énergie d'Alstom en 2014, est en passe d'être industrialisé puisque sa commercialisation est prévue pour 2020 [27][28]. Ce procédé a pu être testé à l'échelle pilote sur deux unités aux USA et une en Suède [29][30] et à l'échelle démonstrateur en Norvège [31] mais les conditions de fonctionnement de ces démonstrateurs ainsi que les résultats obtenus ne sont pas détaillés dans la littérature. Le démonstrateur de Mongstad en Norvège est dimensionné pour traiter 47 400 Nm³/h de fumée provenant d'une raffinerie (entre 12 et 13% molaire de CO₂) ou d'une unité de craquage catalytique (3-4 % molaire de CO₂). Il est reporté que le démonstrateur permet d'atteindre une efficacité de captage entre 75 et 85 % et que les émissions d'ammoniac sont faibles mais aucune information n'est transmise sur les conditions d'utilisation du procédé ce qui rend impossible une quelconque interprétation ou critique de ces résultats. Aucun prix de traitement à la tonne de CO₂ n'est donné ce qui ne permet pas de le comparer à d'autres procédés. Il n'est donc, à ce jour, pas possible de confirmer les conditions dans lesquelles ce procédé fonctionne et fonctionnera à l'échelle industrielle.



a)

b)

Figure 6 : a) Pilote industriel de We Energies Pleasant Prairie, USA (Photo de [29]) b) Démonstrateur du CAP à Mongstad (Norvège) (Photo de [31])

Outre les pilotes et démonstrateurs développés par General Electric, de nombreux auteurs se sont intéressés au potentiel du procédé à l'ammoniac. Afin d'évaluer ses performances, des études à l'échelle pilote ont été réalisées et sont répertoriées dans le Tableau 2, de nombreuses études se sont aussi appuyées sur des résultats de simulation et sont répertoriés dans le Tableau 3. L'ensemble de ces travaux reposent sur le captage du CO₂ issu de fumées de post-combustion avec des rapports de débit massique liquide/gaz faibles et donc proches des conditions industrielles, c'est-à-dire avec une conversion notable du réactif contrairement à la plupart des essais en laboratoire qui opèrent avec des excès de liquide.

Le pilote développé en Australie par le CSIRO est le seul, opéré avec une fumée réelle de post-combustion, pour lequel les résultats et conditions d'opération sont accessibles dans la littérature [32,33]. Les auteurs révèlent que la consommation d'énergie au bouilleur sur le pilote est supérieure à la consommation avancée dans le cas de l'utilisation de la MEA (4200 contre 3700 kJ/kgCO₂) néanmoins ce résultat est à nuancer compte-tenu de la gamme de taux de charge relativement faible dans laquelle ils ont travaillé (entre 0,2 et 0,46 mol CO₂/molNH₃) et des faibles concentrations en ammoniac (< 6% en masse). Ces conditions peuvent être responsables de la forte demande d'énergie

sensible qui expliquerait les valeurs élevées mesurées. Il faut aussi noter la précipitation de bicarbonate d'ammonium dans le condenseur et sur les lignes de reflux en sortie de stripper conduisant à l'arrêt de l'installation.

Les résultats d'un pilote coréen dédié au captage du CO₂ contenu dans les gaz de haut fourneau sont reportés [34,35]. La particularité du pilote réside dans la réalisation de l'étape de stripage à basse température (80°C). Il est possible que le pilote ait, pour cela, été opéré à basse pression mais les auteurs ne communiquent pas cette information. De plus un « concentrateur » permet de séparer l'ammoniac de l'eau qui est utilisée pour laver le gaz sortant de l'absorbeur et du stripeur. Les consommations thermiques du stripeur et du concentrateur sont du même ordre de grandeur et s'élèvent respectivement à 2500 et 2000 kJ/kgCO₂. Dans les études, il n'est pas mentionné de problèmes liés à la cristallisation des sels toutefois il convient de noter qu'il ne semble pas y avoir de condenseur en sortie de stripeur mais une étape de refroidissement et de lavage à contre-courant des vapeurs ce qui aurait éventuellement évité la précipitation des sels d'ammonium en sortie de stripeur. De plus, les concentrations en ammoniac, les taux de charge et la température dans l'absorbeur sont choisies de telle sorte à éviter la formation d'une suspension [36].

L'ensemble des résultats de simulation (Tableau 3) confirme la cristallisation des sels d'ammonium dans différentes parties du procédé. En effet, dans le cas de concentrations élevées en ammoniac (28 % massique), de taux de charge élevés, et à faible température, c'est-à-dire les conditions recommandées pour le CAP, la solution d'ammoniac devient saturante en sels d'ammonium. L'absorbeur doit ainsi fonctionner avec une suspension et non plus une solution. Cela ne semble toutefois pas être un frein technologique puisqu'il existe déjà des absorbeurs fonctionnant avec des suspensions, à 35-45 % en masse de solide, pour la désulfuration de fumées [37]. En outre, ces simulations révèlent aussi la possibilité pour les sels d'ammonium de cristalliser en sortie de stripeur au niveau du condenseur [24], information qu'il convient de retenir afin d'adapter le dimensionnement de la tuyauterie, des échangeurs et des dispositifs de lavage.

Tableau 2 : Etudes expérimentale ou pilotes réalisés sur l'absorption du CO₂ dans des solutions ammoniacales à l'aide de colonnes à garnissages¹

Echelle du Contacteur	Mélange gazeux	Solution absorbante (concentration - charge de la solution pauvre)	L/G (massique)	Précipitation des sels	Remarques principales	Année	Ref.
Pilote (Munmorah)	Fumée réelle contenant 8,5 à 12 % molaire de CO ₂	2-6 % en masse de NH ₃ – 0,10 à 0,50 mol _{CO₂} /mol _{NH₃}	3-12	Précipitation de bicarbonate d'ammonium (analyse au diffractomètre RX) dans le condenseur et dans les lignes de reflux en sortie du stripeur menant à l'arrêt complet de l'installation	L'efficacité de captage ² atteint plus de 85 % et le CO ₂ généré après l'étape de stripage est pur à plus de 99%. Dans les conditions testées, le procédé n'est pas énergétiquement favorable : consommation au stripper de 4200 kJ/kgCO ₂ contre 3700 pour la MEA.	2011	[32,33,38]
Laboratoire	Mélange synthétique CO ₂ /N ₂ contenant 15% de CO ₂	2-16 % en masse de NH ₃ – non chargée	3-40	-	Le transfert de matière est surtout contrôlé par la résistance au transfert de matière en phase liquide. Une corrélation empirique permet de prévoir le coefficient de transfert global en fonction du débit de liquide et de la fraction molaire d'ammoniac dans la solution.	2011	[39]
Pilote/démonstrateur (General Electric)	Fumée réelle contenant 12-13 % ou 3-4 % (suivant la source) molaire de CO ₂	28 % en masse de NH ₃ – 0,25 à 0,67 mol _{CO₂} /mol _{NH₃} [26]	-	Les solutions riches comme pauvres en CO ₂ peuvent être saturées en sels d'ammonium ou non	L'efficacité de captage mesurée se situe entre 75 et 85 % avec de « faibles » émissions d'ammoniac mais non reportées. La température faible assure une faible volatilité de l'ammoniac.	2014	[30][29][31]
Pilote (POSCO-Pohang Works)	Gaz de hauts fourneaux contenant 20-25 % molaire de CO ₂	9 % en masse de NH ₃ – taux de charge non précisé	7-15	Pas de problèmes de précipitation avancés mais configuration particulière (pas de condenseur en sortie du stripeur)	L'efficacité de captage mesurée se situe autour de 90 %. Les émissions d'ammoniac sont maintenues en dessous de 10 ppm lorsque l'absorbeur est opéré à une pression relative de 0.4 bars et à 200 ppm avec 0,1 bars. Le CO ₂ est récupéré avec une pureté supérieure à 99%. La régénération est réalisée à 80 °C ce qui permet d'utiliser de la vapeur de basse qualité produite avec l'énergie perdue d'une centrale thermique proche.	2014	[34,35]

¹ Ce tableau n'a pas vocation à représenter de façon exhaustive l'ensemble des études de la littérature mais à mettre en avant les études les plus pertinentes.

² Efficacité de captage (%) = $100 * \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}}$

Tableau 3 : Etudes s'appuyant sur un travail de modélisation et/ou de simulation, réalisées sur l'absorption du CO₂ dans des solutions ammoniacales³

Procédé simulé	Mélange gazeux	Solution absorbante (concentration - charge de la solution pauvre)	L/G (massique)	Précipitation des sels	Remarques principales	Année	Ref.
Colonne étagée (stripeur uniquement)	-	28 % en masse de NH ₃ – 0,33 molCO ₂ /molNH ₃	-	Dans ces conditions, la solution absorbante est une saumure saturée en sels d'ammonium	<i>Cinétique et vitesse de transfert non calculés, modèle à l'équilibre</i> <i>Modèle thermodynamique UNIQUAC étendu</i> Simulation dans les conditions du Chilled Ammonia Process® Précipitation des sels d'ammonium dans l'absorbeur. Fuite d'ammoniac importante en sortie de l'absorbeur. La consommation au stripeur est de 2050 kJ/kg CO ₂ contre 3700 kJ/kg CO ₂ pour le procédé à la MEA.	2009	[40]
Colonne étagée	Composition d'une fumée réelle avec 8,5-12 % molaire de CO ₂	2-6 % en masse de NH ₃ – 0,10 à 0,50 molCO ₂ /molNH ₃	3-12	Le modèle prédit une précipitation de bicarbonate d'ammonium dans les condensats en sortie de stripeur	<i>Cinétique et transfert de matière non calculés, modèle à l'équilibre</i> <i>Modèle thermodynamique E-NRTL (Aspen Plus® v7.1)</i> Formation de précipités de sels d'ammonium à la sortie du stripeur. Seulement la précipitation du bicarbonate dans le condensat est considérée. La division du solvant riche en deux courants, dont un non préchauffé et renvoyé en tête de stripeur, permet d'éviter, dans la plupart des cas, la précipitation dans le condensat.	2011	[32,33]
Colonne garnie	Composition d'une fumée réelle avec 13,3 % molaire de CO ₂	0-30 % en masse de NH ₃ – 0,25-0,67 molCO ₂ /molNH ₃	1,16	Précipitation des sels d'ammonium dans la colonne d'absorption	<i>Cinétique et transfert de matière non calculés, modèle à l'équilibre</i> <i>Modèle thermodynamique E-NRTL (Aspen Plus® v7.1)</i> Maintien d'une saumure saturée à 30-40 % en masse. Le coût de traitement du CO ₂ est estimé entre 60 et 127 \$ (2007)/tonnes CO ₂	2011	[37]
Colonne garnie (+ provision de résultats expérimentaux à l'échelle du laboratoire)	Mélange synthétique CO ₂ /N ₂ contenant 6,9-15,7 % molaire de CO ₂	2-16 % en masse de NH ₃ – non chargée	3-17	-	<i>Prise en compte de la cinétique et des vitesses de transfert (ASPEN Plus® RateFrac)</i> <i>Modèle thermodynamique E-NRTL (Aspen Plus® v7.1)</i> Résultats expérimentaux et de simulation en accord en termes de transfert de matière et de chaleur.	2012	[41]

³ Ce tableau n'a pas vocation à représenter de façon exhaustive l'ensemble des études de la littérature mais à mettre en avant les études les plus pertinentes.

Procédé simulé	Mélange gazeux	Solution absorbante (concentration - charge de la solution pauvre)	L/G (massique)	Précipitation des sels	Remarques principales	Année	Ref.
Colonne garnie	Composition d'une fumée réelle avec 8,5-12 % molaire de CO ₂	2-6 % en masse de NH ₃ – 0,10 à 0,50 molCO ₂ /molNH ₃	3-12	-	<i>Prise en compte de la cinétique et des vitesses de transfert (ASPEN Plus® RateFrac)</i> <i>Modèle thermodynamique E-NRTL développé par Que et Chen [42]</i> Modèle validé avec les résultats d'un pilote fonctionnant avec des fumées réelles de post-combustion.	2013-2014	[43,44]
Colonne garnie	Mélange CO ₂ /N ₂ /H ₂ O contenant 15,6 %, 83,5 % et 0,9% respectivement	6-28 % en masse de NH ₃ – 0,25-0,67 molCO ₂ /molNH ₃	-	Identification des zones et des conditions dans lesquelles la précipitation des sels d'ammonium peut avoir lieu dans le procédé	<i>Prise en compte de la cinétique et des vitesses de transfert (ASPEN Plus® RateFrac)</i> <i>Modèle thermodynamique UNIQUAC étendu</i> Simulation dans les conditions du Chilled Ammonia Process® avec recirculation de la solution riche dans l'absorbeur. Identification des opérations unitaires dans lesquelles il pourrait y avoir précipitation : Dans l'absorbeur, le gaz issu du stripeur de la section de lavage après refroidissement, dans le condenseur et dans la ligne de reflux du stripeur.	2014	[24]

III.3. Contacteur membranaire

III.3.1. Principe et intérêt du contacteur membranaire

Dans le cas de l'absorption chimique, les technologies permettant d'assurer le contact entre la phase gazeuse et liquide sont nombreuses et comprennent, entre autres, les colonnes à bulles, à film, à plateaux, à garnissages, à pulvérisation, venturi,...[45] Dans le cas du lavage de gaz, les colonnes à garnissage sont généralement privilégiées. Elles reposent sur l'écoulement gravitaire de la solution absorbante sur un lit de garnissage permettant d'augmenter l'aire interfaciale avec le gaz à traiter circulant à contre-courant. La distribution des temps de séjour est étroite et l'écoulement des deux phases peut donc être assimilé à un écoulement piston. La perte de charge y est faible. Toutefois, l'hydrodynamique dans ces dispositifs doit être contrôlée précisément afin d'éviter l'engorgement de la colonne ce qui limite sa plage de fonctionnement.

Le contacteur membranaire constitue une alternative prometteuse aux colonnes à garnissages grâce à l'intensification I permise en termes de réduction volumique [46]. Cette réduction volumique dépend de l'aire interfaciale déployée par la technologie a et du coefficient de transfert global K_{ov,CO_2} entre les deux phases de la façon suivante :

$$I = \frac{V_{\text{packing column}}}{V_{\text{membrane contactor}}} = \frac{(K_{ov,CO_2} a)_{\text{membrane contactor}}}{(K_{ov,CO_2} a)_{\text{packing column}}} \quad (1.2)$$

Le contacteur membranaire repose sur l'utilisation d'une membrane, généralement microporeuse, permettant de séparer les deux phases liquide et gazeuse et d'ainsi contrôler la surface d'échange. L'aire interfaciale déployée par la membrane est considérable puisqu'elle peut atteindre jusqu'à plus de 10 000 m^2/m^3 contre 100 à 500 m^2/m^3 pour les colonnes à garnissage. Il faut savoir que de telles aires interfaciales sont obtenues avec les contacteurs membranaires à fibres creuses, les contacteurs plans ou spiralés ne permettent pas, à ce jour, d'atteindre des aires interfaciales supérieures à 400 m^2/m^3 .

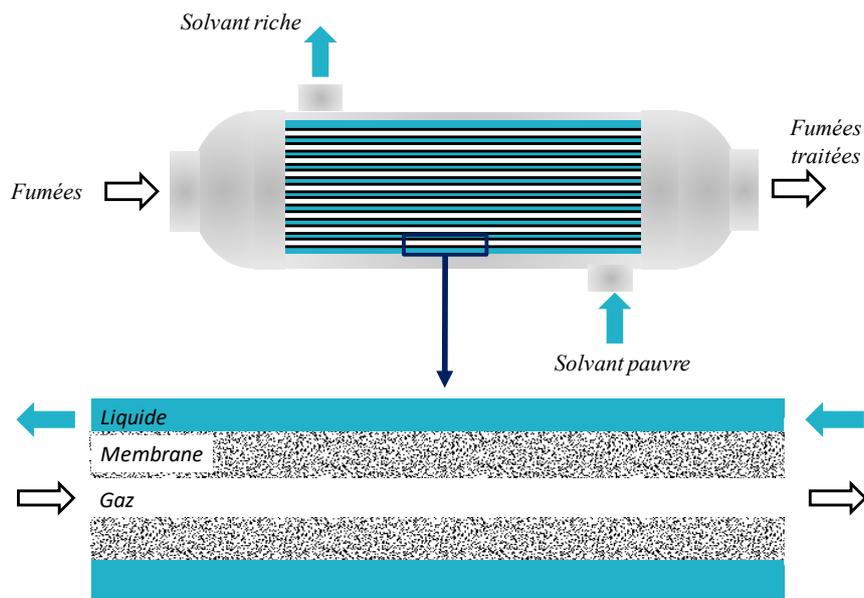


Figure 7: Représentation d'un contacteur membranaire à fibres creuses avec une membrane microporeuse dont les pores sont remplis de gaz

Outre l'aire interfaciale déployée, le contacteur membranaire permet aussi de s'affranchir des contraintes hydrodynamiques liées aux colonnes à garnissages puisque les deux phases gaz et liquide peuvent être contrôlées séparément. De plus, il bénéficie, comme l'ensemble des procédés membranaires, de la modularité permise par les procédés membranaires. Par exemple, il est possible de doubler la capacité volumique de traitement d'une installation en doublant le nombre de modules membranaires.

Dans les procédés conventionnels, les flux de matière et de chaleur entre les phases gazeuse et liquide dépendent directement des résistances au transfert de ces deux dernières uniquement. Or, dans les procédés membranaires décrits précédemment, la membrane va constituer une résistance au transfert supplémentaire. Celle-ci est donc un paramètre clé, liée aux propriétés de la membrane (épaisseur, porosité, taille des pores), qu'il convient de maîtriser puisqu'elle influencera directement l'intensification permise par la technologie (Equation (1.2)).

III.3.2. La membrane

III.3.2.1. Membrane microporeuse : mécanisme de transfert et mouillage

Dans le cas d'une membrane microporeuse utilisée en absorption chimique, le transfert de matière d'une espèce repose sur sa diffusion dans le réseau microporeux de la membrane. Le coefficient de transfert de matière de l'espèce i dans le réseau microporeux $k_{i,M-p}$ est décrit par l'Equation (1.3) avec ϵ la porosité, D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le réseau microporeux, τ la tortuosité et δ_{M-p} l'épaisseur de la membrane.

$$k_{i,M-p} = \frac{\epsilon D_i}{\tau \delta_{M-p}} \quad (1.3)$$

La diffusion dans les pores de la membrane dépend fortement de la phase dans laquelle diffuse l'espèce. En effet, environ 5 ordres de grandeurs séparent les coefficients de diffusion dans un gaz (environ 10^{-4} m²/s) et dans le liquide (environ 10^{-9} m²/s). Afin de limiter la résistance de la membrane, on s'assure que les pores sont remplis de gaz. La pénétration de liquide dans les pores de la membrane est appelée mouillage et forme le principal problème des contacteurs membranaires diminuant leurs performances de transfert et donc, le potentiel d'intensification.

Le mouillage peut survenir par pénétration de la solution absorbante dans les pores de la membrane. La différence de pression transmembranaire à partir de laquelle le solvant pénètre dans les pores est exprimée à partir de l'équation de Laplace de la façon suivante [47–49]:

$$\Delta P_{percée} = P_{liq} - P_{gaz} = -\frac{2\gamma B \cos(\theta)}{r_{max}} \quad (1.4)$$

Lorsque la pression transmembranaire dépasse cette valeur alors le solvant pénètre la membrane et elle entre en mode mouillée. Cette pression transmembranaire limite dépend de la tension de surface de la solution γ , de l'angle de contact θ entre le polymère et la solution, du rayon des pores les plus grands r_{max} et du facteur de forme B (qui vaut 1 lorsque le pore est cylindrique).

Le mouillage peut aussi avoir lieu par condensation capillaire. Les forces capillaires dans le réseau poreux conduisent à un abaissement de la température de rosée dans le pore à pression constante ou de la pression de vapeur saturante à température constante. Le phénomène de condensation capillaire est traduit par la relation de Kelvin avec V_w le volume molaire du liquide, R la constante des gaz parfaits et T_M la température au sein de la membrane :

$$P_{\text{sat_cap}}(T_M) = P_{\text{sat}}(T_M) \exp\left(-\frac{2\gamma B \cos(\theta) V_w}{RT_m r_{\text{max}}}\right) \quad (1.5)$$

Lorsque la pression de vapeur dans le pore est supérieure à cette pression de vapeur saturante calculée $P_{\text{sat_cap}}$ alors l'eau condense et la membrane se mouille.

Afin de maîtriser le phénomène de mouillage sans entraver les performances de transfert, les caractéristiques de la membrane doivent être choisies avec précaution et nécessitent des compromis. Le Tableau 4 permet de récapituler l'influence de l'augmentation des différents paramètres caractérisant la membrane sur le transfert de matière et le mouillage.

Tableau 4 : Influence d'une augmentation de différents paramètres caractéristiques de la membrane sur le transfert de matière et le mouillage

Paramètre augmenté	Influence sur le transfert de matière sans mouillage	Influence sur le mouillage
Épaisseur, δ	Diminution	Sans effet
Tortuosité, τ	Diminution	Sans effet
Porosité, ε	Augmentation	Sans effet
Rayon maximal des pores, r_{max}	Augmentation	Diminution du mouillage par capillarité et augmentation du mouillage par pénétration de liquide
Angle de contact, θ	Sans effet	Diminution

Dans le cas de l'utilisation de membranes microporeuses, il faut donc préférer des membranes fines (tout en maintenant une épaisseur suffisante pour garantir une bonne résistance mécanique), avec une porosité élevée mais des pores dont le diamètre moyen est faible et surtout, pour éviter le mouillage, le polymère et la solution absorbante doivent disposer d'un grand angle de contact. Dans la plupart des cas, la solution absorbante est une solution aqueuse, donc le polymère choisi est hydrophobe. Toutefois, malgré l'utilisation de membranes hydrophobes, le mouillage survient de façon systématique à plus ou moins long terme et diminue considérablement les performances du procédé [50–53]. En effet, le contact prolongé de la membrane avec le solvant entraîne une augmentation de la taille des pores et une modification de la surface de la membrane diminuant ainsi l'angle de contact entre le solvant et le polymère [54].

III.3.2.2. Membrane composite : une alternative aux membranes microporeuses

Il a été proposé de substituer les membranes microporeuses par des membranes composites. Celles-ci reposent sur le recouvrement d'une fine couche dense d'un polymère sur un support microporeux. Le liquide se trouve du côté de la couche dense et le gaz du côté du support microporeux. De fait, la solution absorbante ne peut plus pénétrer dans le réseau microporeux et la résistance au transfert de la membrane composite est constante [55]. Ces membranes ont été particulièrement développées et étudiées au LRGP à travers 3 thèses [56–58].

Néanmoins, il convient de noter que le dépôt d'une couche dense sur une membrane microporeuse n'est pas sans conséquence en termes de transfert de matière puisqu'une résistance au transfert de matière directement liée aux propriétés de la couche dense est ajoutée à la somme des résistances au transfert. Le coefficient de transfert dans cette couche pour une espèce donnée dépend de sa perméabilité \mathcal{P} propre à l'espèce en question et de son épaisseur δ_{M-d} comme suit :

$$k_{M-d} = \mathcal{P} \frac{RT}{\delta_{M-d}} \quad (1.6)$$

La perméabilité \mathcal{P} traduit le passage d'une molécule de gaz à travers le polymère. Ce passage est réalisé en trois étapes. La première étape consiste à la sorption du composé dans le polymère qui repose sur l'équilibre thermodynamique entre la concentration du gaz à l'interface du polymère et sa concentration dans le polymère. Ensuite, la différence de concentration entre les deux côtés de la couche dense entraîne la diffusion du composé de l'amont vers l'aval de la membrane. Enfin, le composé se désorbe de l'autre côté de la membrane. Le mécanisme de sorption-désorption est traduit par le coefficient de sorption S et le mécanisme de diffusion par le coefficient D . C'est le mécanisme de solution-diffusion [59]. Il peut être traduit par l'équation suivante :

$$\mathcal{P} = DS \quad (1.7)$$

Dans la suite de ce manuscrit, on considèrera, en première approximation, que la perméabilité varie seulement avec la température selon une loi de type Arrhenius. Il faut savoir que la solubilité, dans le cas des polymères vitreux, dépend aussi de la pression partielle des composés. Il est couramment admis que la sorption dans les polymères vitreux se fait selon un mécanisme dual-mode avec une contribution d'une sorption de type Henry qui ne dépend pas de la pression partielle et une contribution de type Langmuir qui dépend de la pression partielle due à la saturation des sites d'adsorption. Cette saturation est donc négligée dans la suite.

III.3.3. Maturité technologique des contacteurs membranaires

Les nombreuses études effectuées à l'échelle du laboratoire ont confirmé l'intérêt du contacteur membranaire pour l'intensification des procédés. Ainsi, depuis le début des années 2000, plusieurs études ont été reportées sur l'utilisation de contacteurs membranaires à l'échelle pilote [50–53,60–62]. Toutes ces études reposent sur l'utilisation de membranes microporeuses hydrophobes, généralement commerciales, de type PP, PTFE ou polyoléfin dans des contacteurs membranaires à fibres creuses. Seule une étude reporte l'utilisation d'une membrane dense autosupportée PDMS [53]. Les surfaces de membrane développées dans les différents pilotes varient de 0.27 à 24 m². Différents solvants ont été utilisés (MEA, mélange contenant de la MEA, CORAL, PuraTreat).

Quatre contacteurs membranaires [50–53] ont été utilisés avec des fumées réelles. S'ils n'ont pas révélé d'incidence directe sur les performances du procédé de la présence de poussières dans les fumées, il a été mis en évidence une accumulation de poussière à l'entrée gaz du contacteur membranaire utilisé [53] après 60h d'opération. Cette accumulation pourrait causer à plus long terme une augmentation de la perte de charge voire une diminution de l'efficacité de captage liée au bouchage des pores par les poussières. Les SO_x ou les NO_x n'ont pas semblé avoir affecté les membranes mais pourraient affecter les performances d'absorption du procédé en se substituant au CO₂ dans le solvant, ceci étant lié aux propriétés du solvant uniquement.

Dans la plupart des cas, une chute des performances attribuée à un mouillage des membranes a été reportée malgré l'utilisation de membranes hydrophobes. Lorsqu'une membrane dense est utilisée, aucun mouillage n'est observé mais, compte-tenu de l'épaisseur importante de la membrane (55 μm) nécessaire pour assurer une bonne tenue mécanique, les flux de CO₂ sont plus faibles qu'avec la membrane microporeuse, d'où l'intérêt de membranes composites disposant de couches denses très fines (de l'ordre du micron).

Une diminution importante du flux de CO₂ mesuré à l'échelle pilote par rapport à l'échelle du laboratoire semble éventuellement mettre en évidence des problèmes de distribution du gaz ou du liquide.

III.4. Absorption chimique du CO₂ dans une solution ammoniacale à l'aide de contacteurs membranaires

Compte tenu du potentiel d'intensification lié à l'utilisation d'un contacteur membranaire démontré avec de nombreux solvants aminés, il convient d'étudier l'intérêt de cette technologie pour l'absorption du CO₂ dans des solutions aqueuses d'ammoniaque. Quelques auteurs se sont ainsi penchés sur la question [57,63–68]. Parmi ces derniers, Camel Makhloufi, dont le travail a été réalisé au sein du LRGP sous la direction d'Eric Favre et Denis Roizard, dresse ainsi les fondations du travail développé dans ce manuscrit.

Ce travail s'est intéressé au couplage de deux avantages liés aux contacteurs à fibres membranaires composites creuses. Le premier est l'importante aire interfaciale disponible pour l'échange gaz-liquide et le deuxième repose sur les propriétés de séparation des couches polymères denses. En effet, outre le potentiel d'intensification des contacteurs membranaires, il a été décidé de tirer parti des propriétés des couches denses afin de trouver un matériau très perméable au CO₂ et peu perméable à NH₃ afin de pouvoir confiner l'ammoniac en solution. Ceci a pour but de réduire les coûts opérationnels en refroidissement, en traitement et appoint d'ammoniac pénalisant le procédé de captage du CO₂ à l'ammoniaque.

Compte tenu des propriétés des deux molécules d'intérêt, CO₂ et NH₃, très peu de matériaux possèdent une sélectivité favorable au passage du CO₂. En effet, l'ammoniac possède un diamètre cinétique inférieur au CO₂ (2.6 Å contre 3.3 Å [69]) conduisant à des vitesses de diffusion dans les polymères plus importantes. De plus, l'ammoniac est aussi plus aisément condensable que le dioxyde de carbone (température d'ébullition de NH₃ de -33 °C et température de sublimation du CO₂ de -78.5 °C) ce qui facilite sa sorption. Ainsi, la perméabilité à NH₃ est, pour la majorité des polymères, plus élevée que pour le CO₂ conduisant à des sélectivités inférieures à 1. La sélectivité α étant définie comme le rapport des perméabilités, ou perméances, aux deux gaz :

$$\alpha_{M-d-CO_2/NH_3} = \frac{P_{CO_2}}{P_{NH_3}} \quad (1.8)$$

Toutefois, les polymères perfluorés montrent des performances à contre-courant des tendances énoncées précédemment. Le dispositif de mesure de « temps-retard » permet de déterminer les perméabilités et les diffusivités de différents gaz à travers une membrane polymère et d'en déduire la solubilité. Ce dispositif a été utilisé afin de déterminer les perméabilités des polymères perfluorés aux gaz CO₂ et NH₃. Ainsi, comme décrit dans le Tableau 5, l'ensemble des polymères totalement fluorés présentent une sélectivité favorable au passage du CO₂ et défavorable au passage de NH₃. Mis à part le Hyflon[®], il semble que la sélectivité de perméabilité s'appuie avant tout sur une sélectivité de solubilité. Cette sélectivité est expliquée par les interactions répulsives entre les nuages électroniques du doublet non-liant de l'azote et de l'atome de fluor lié de façon covalente à un atome de carbone. Ces interactions pourraient ainsi défavoriser la sorption de l'ammoniac dans les polymères fluorés. Les auteurs s'appuient notamment sur une étude révélant le même type de comportement avec H₂S/CO₂ dans les polymères fluorés [70]. Pour les polymères de type Hyflon, il semble que la diffusion contrôle la sélectivité du polymère et le mécanisme suggéré dans ce cas repose, une fois encore, sur les interactions répulsives entre l'ammoniac et les atomes de fluor. Ces interactions conduiraient à la formation de clusters d'ammoniac dont la diffusion serait ralentie pour des raisons stériques.

Tableau 5: Perméabilités et sélectivités des polymères fluorés [65]

Polymère	Perméabilité (Barrer) à 21 °C			Sélectivité α_{CO_2/NH_3} (21 °C)
	N_2	CO_2	NH_3	
PTFE	0,4	2,5	0,5	5
FEP	1	8,3	2,5	3,3
Hyflon AD40X [®]	5,7	43	17,2	2,5
Hyflon AD60X [®]	13,8	100,6	41	2,5
Teflon AF1600 [®]	79,4	531,5	229	2,3
Teflon AF2400 [®]	537	3127	1635	1,9

Les contacteurs composites sélectifs ont été réalisés par dépôt d'une couche de 1 à 2 μm de Teflon AF2400[®] sur un support microporeux en polypropylène commercial (Oxyphan[®]) par le laboratoire de génie chimique de Toulouse [71]. Ces contacteurs avaient déjà été développés et étudiés au cours de thèses antérieures réalisées au LRGP [56,58] à propos l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA. Le Teflon AF avait été choisi du fait de sa perméabilité élevée au CO_2 comparé aux autres polymères denses disponibles et de sa résistance chimique et thermique. Dans le cas de l'absorption du CO_2 , il devait permettre de retenir sélectivement l'ammoniac. Le développement de ces contacteurs dans ce contexte particulier a conduit à un brevet d'EDF [72,73].

Durant la thèse de Camel Makhoulfi [57,64,65], des essais d'absorption du CO_2 dans des solutions ammoniacales ont été menés sur différents contacteurs membranaires : microporeux, composite non sélectif et composite sélectif. Ils ont été réalisés avec des solutions contenant de 1 à 5 % d'ammoniac en masse et non chargées pour l'absorption du CO_2 contenu dans des mélanges gazeux contenant 15 % en masse de ce dernier et 85 % d'azote. Les rapports des débits massiques liquide et gazeux élevés (>50) laissent suggérer un grand excès de liquide d'où une conversion de l'ammoniaque faible et, donc, du fait de la faible quantité de CO_2 absorbée par kilogramme de solution, pas d'échauffement de cette dernière. Dans ces conditions, il a été montré que les contacteurs microporeux ne permettent pas d'atteindre des performances stables en termes d'efficacité de captage du fait de la probable précipitation de sels d'ammonium au niveau de la bouche des pores membranaires. Les contacteurs composites ont permis d'obtenir des performances stables mais seulement pendant des périodes de l'ordre de l'heure, une chute du flux de CO_2 étant observée par la suite. Cette chute semble, elle-aussi, être imputable à la cristallisation de sels d'ammonium, cette fois-ci dans le lumen des fibres dans lequel le gaz circule. Lorsque les performances sont stables, des intensifications volumiques allant de 4 à 9 ont été calculées par comparaison avec les capacités d'absorption volumique (définie comme le débit molaire de CO_2 absorbé par unité de volume de contacteur) d'une colonne à garnissage d'une autre étude [39]. Une réduction de la fuite d'ammoniac permise par les contacteurs membranaires est aussi annoncée puisqu'une fuite de 30 à 50 kg d'ammoniac par tonne de CO_2 absorbée est mise en avant contre 58 kg

pour une colonne à garnissage fonctionnant avec une solution chargée à $0,31 \text{ molCO}_2/\text{molNH}_3$ sachant qu'une fuite d'ammoniac inférieure est attendue pour une solution chargée compte-tenu de la mobilisation de l'ammoniac par le CO_2 . Une fuite d'ammoniac identique est obtenue que la membrane soit sélective ou non sélective ce qui laisse penser que la couche dense ne joue pas un rôle prédominant dans le transfert de matière relatif de l'ammoniac et du CO_2 . Un modèle 2D a aussi été développé sur Comsol® lors de cette étude qui a permis de rendre compte de l'efficacité de captage obtenue lors des expériences mais pas des fuites d'ammoniac obtenues [57].

En 2014, une équipe de l'université de Cranfield [66,67] s'est aussi intéressée à la mise en place de contacteurs membranaires pour le captage du CO_2 dans des solutions ammoniacales. Les conditions dans lesquelles ils ont réalisé leurs expériences sont répertoriées dans le Tableau 6. Selon les études menées il apparaît qu'une intensification du même ordre grandeur a été trouvée, soit 3,5. De plus, ils déterminent une fuite d'ammoniac deux ordres de grandeurs inférieurs à la fuite déterminée dans les colonnes à garnissages avec des membranes de type microporeuses ce qui semble contre-intuitif puisque la sélectivité des membranes microporeuse est uniquement liée au rapport des coefficients de diffusion. L'ammoniac diffusant plus vite que le CO_2 , à même objectif de captage du CO_2 , une fuite d'ammoniac égale voire supérieure devrait être obtenue entre les deux technologies ce qui laisse supposer que les conditions n'étaient pas les mêmes ou qu'une erreur d'analyse a pu être commise. Si les résultats des études de l'université de Cranfield et du LRGP se rejoignent sur les aspects intensification et fuites d'ammoniac, il faut savoir que les problèmes de stabilité des performances ont aussi été obtenues. En effet, les auteurs ont remarqué une chute rapide du flux de CO_2 dans les premières minutes d'opération avec un contacteur membranaire microporeux. Celle-ci a été attribuée à la pénétration de liquide dans les pores de la membrane conduisant, à terme, à la cristallisation de sels d'ammonium et à la chute des flux de CO_2 . Les résultats avec un contacteur à membranes denses autosupportées ont été semblables à ceux obtenus au LRGP, c'est-à-dire une baisse du flux de CO_2 , après un temps plus long que pour les membranes microporeuses, mais, semble-t-il toujours liée à la formation de sels en phase gaz.

Plus récemment, en 2017, une équipe canadienne a publié une étude sur l'utilisation d'un contacteur membranaire, disposant de fibres creuses microporeuses PTFE, pour l'absorption du CO_2 dans une solution ammoniacale [63]. Comme les études antérieures, les expériences réalisées ont montré une chute rapide du flux de CO_2 après une heure d'opération. Des sels solides d'ammonium ont été observés sur la surface externe des fibres, côté calandre où circule le gaz. La chute des performances a une nouvelle fois été attribuée à la précipitation de ces sels.

Un modèle 2D a été développé [68] pour le même procédé. Sa validation s'appuie sur des résultats issus de la littérature du procédé avec la DEA comme solvant en lieu et place de l'ammoniac. Suite à la validation, une étude paramétrique est réalisée. La conclusion principale est que l'ammoniac est un solvant plus intéressant que la DEA car il dispose d'une cinétique plus élevée et peut donc conduire à des efficacités de captage plus importantes pour une même surface de membrane et les mêmes conditions. Cette conclusion aurait pu être obtenue sans l'utilisation d'un contacteur membranaire, l'intérêt de cette étude semble donc limité.

Finalement il faut retenir que l'utilisation de contacteur membranaire pour le captage du CO_2 dans des solutions ammoniacales semble pertinente pour la réduction du volume de contacteur. Les contacteurs membranaires composites semblent les plus à même d'effectuer cette opération car ce sont les seuls avec lesquels des performances les plus stables ont été obtenues. Les contacteurs membranaires semblent aussi pouvoir réduire la fuite d'ammoniac même si le responsable de cette réduction ne semble pas évident. Enfin, des contacteurs membranaires sélectifs ont été développés et devraient permettre de

réduire la fuite d'ammoniac même si les essais menés pendant la thèse précédente [57] n'ont pas permis de le montrer.

Tableau 6: Tableau récapitulatif des études réalisées dans le cadre de l'utilisation de contacteurs membranaires pour le captage du CO2 dans des solutions ammoniacales

Membrane (Fournisseur)	Mélange gazeux	Solution absorbante (concentration - charge de la solution pauvre - écoulement)	L/G (massique)	Précipitation des sels <i>Côté liquide / gaz</i>	Remarques principales	Année	Ref.
PP (3M Membrana GmbH), PP+PMP (Membrana GmbH), PP+Teflon AF 2400 (Fabriqué au Laboratoire de Genie Chimique)	Mélange synthétique CO ₂ /N ₂ contenant 15% de CO ₂	1-3-5 % NH ₃ en masse – non chargée – Contre- courant	50-140	<i>Côté gaz</i> Précipitation de sels dans le lumen de la fibre	Une efficacité de captage stable (pendant environ une heure) est obtenue avec des fibres composites mais pas avec des fibres microporeuses. L'utilisation de contacteurs membranaires permet d'intensifier le procédé et de réduire les fuites d'ammoniac par rapport à une colonne à garnissage. Pas de différence entre contacteur sélectif et non sélectif mesurée en termes de pertes d'ammoniac.	2014	[57,64] Makhloufi et al
PP 3M Membrana GmbH	Mélange synthétique CO ₂ /CH ₄ contenant 40% de CO ₂	0,1 à 5 % NH ₃ en masse – non chargée – Co-courant	200 - 1100	<i>Côté liquide</i> Cristallisation de bicarbonate d'ammonium sur la surface de la membrane	Les auteurs ont reporté une intensification de 3,5 comparée aux colonnes à garnissage. La fuite d'ammoniac reportée est deux ordres de grandeur inférieurs à la fuite d'ammoniac dans une colonne à garnissage.	2014	[67], McLeod et al
PP	Mélange synthétique CO ₂ /N ₂ contenant 20% de CO ₂	3 à 8 % NH ₃ en masse – Non chargée – Contre- courant	110-500	Sans objet	<i>Simulations seulement</i> Modélisation isotherme 2D Validation du modèle avec la DEA et comparaison des résultats avec la DEA.	2014	[68] Mehdipour et al
PTFE (Markel), PDMS	Mélange synthétique CO ₂ /CH ₄ contenant 50% de CO ₂	3 à 12 % NH ₃ en masse – Non chargée – Contre-courant	10 – 500	<i>Côté liquide</i> Cristallisation de bicarbonate d'ammonium <i>Côté gaz</i> Précipitation de sels dans le lumen de la fibre jusqu'au blocage complet de la fibre	La cristallisation dans le lumen (côté gaz) conduit au blocage du lumen en moins d'une minute pour des solutions à 8,5 % et 5% de NH ₃ en masse et à une division par 2 du flux de CO ₂ pour des solutions à 3 %. La cristallisation dans le lumen semble aussi responsable de la réduction du flux observé lorsque des membranes denses de type PDMS sont utilisées.	2015	[66] McLeod et al

Membrane (Fournisseur)	Mélange gazeux	Solution absorbante (concentration - charge de la solution pauvre - écoulement)	L/G (massique)	Précipitation des sels <i>Côté liquide / gaz</i>	Remarques principales	Année	Ref.
PTFE (<i>fabriquée au laboratoire</i>)	Mélange synthétique CO ₂ /air contenant 10, 15 ou 20 % de CO ₂	1 à 5 % NH ₃ en masse – 0,1 à 0,3 mol _{CO₂} /mol _{NH₃} – Contre-courant	10 - 65	<i>Côté gaz</i> Précipitation de sels observée côté calandre sur la surface externe des fibres	Les performances d'absorption avec NH ₃ sont semblables aux performances obtenues avec MEA. Les performances d'absorption sont stables pendant une heure. Au-delà, le flux de CO ₂ diminue fortement jusqu'à être réduit de 40 % par rapport au flux initial au bout de 10 heures. Cette chute des performances est attribuée à la précipitation des sels à la surface de la membrane.	2017	[63] Cui et al

IV. Objectifs du projet C2B et acteurs

Les objectifs du projet C2B sont donc liés au développement du procédé de captage du CO₂ dans des solutions ammoniacales à l'aide de contacteurs membranaires composites et, si possible, sélectifs comme décrit précédemment en vue de la valorisation du CO₂ en sels de sodium.

La technologie a révélé d'importants avantages comparée aux autres procédés de captage: flexibilité, intensification (due à l'aire interfaciale très importante), une éventuelle maîtrise du stripping de la solution absorbante et la limitation du mouillage.

Mais ce procédé de rupture n'a jamais été appliqué sur des fumées réelles et chaudes contenant des traces d'oxydes de soufre, d'azote, des poussières et de l'eau sous forme de vapeur, et plusieurs travaux doivent être menés.

Ce projet est structuré autour de différents acteurs disposant d'expertises complémentaires :

- Solvay (Centre de recherche de Dombasle) : L'entreprise, coordinatrice du projet, fait partie des leaders mondiaux de l'industrie chimique. Ses succès se sont construits sur l'industrialisation du procédé portant le même nom à la fin du 19^{ème} siècle. Ainsi, l'entreprise dispose d'une expertise sans conteste de la chimie de l'ammoniacque et dans l'industrialisation de procédés.
- Le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC), axe Génie des Interfaces et Milieux Divisés (GIMD) : L'équipe dispose d'une expertise sur l'élaboration de membranes innovantes.
- Polymem (Toulouse) : L'entreprise est spécialisée dans le développement et la vente de modules membranaires à fibres creuses pour l'industrie du traitement de l'eau principalement.
- LRGP, Equipe Membranes-Séparations-Procédé (EMSP) : L'équipe dispose d'une expertise dans l'évaluation technique et économique de dispositifs membranaires (perméation gazeuse, contacteur membranaire, pervaporation, nanofiltration).

Le projet est construit autour de 3 axes principaux :

- Développement et caractérisation de nouvelles fibres composites et de contacteurs membranaires à l'échelle du laboratoire ayant des performances améliorées (tenues mécanique, thermique et sélectivité NH₃/CO₂). De nombreuses questions sont posées, dont la résilience et le vieillissement des fibres vis-à-vis des cendres volantes résiduelles dans un contexte industriel. Cet axe est principalement développé par le LGC.
- Evaluation du potentiel des contacteurs membranaires dans la régénération de solutions ammoniacales chargées à l'échelle du laboratoire. Cet axe est principalement développé par le LRGP.
- Dimensionnement et fabrication d'un pilote à l'échelle semi-industrielle d'un contacteur membranaire. L'extrapolation conduira à un facteur d'échelle de 200. Cet axe est principalement développé par Solvay et Polymem.

Sur base d'une fumée de postcombustion d'une centrale thermique située à Dombasle et appartenant à Solvay, ce dernier axe aura pour objectifs :

- o De capturer du CO₂ en continu sur un prototype de contacteur membranaire à une capacité de plusieurs kg CO₂ capturés/h et l'absorber avec une efficacité élevée (70% à 95%) dans

une solution de carbonate d'ammonium pour former une solution d'hydrogénocarbonate d'ammonium.

- De régénérer un flux de CO₂ pur et une solution de carbonate d'ammonium dans un réacteur chauffé et maintenu sous pression.

Le flux de CO₂ régénéré sera ainsi valorisé sur place : il sera la matière première de très haute valeur pour la production du bicarbonate de sodium.

Sur base des résultats du fonctionnement du prototype de captage/régénération, les évaluations suivantes seront menées :

- Cristallisation d'un bicarbonate de sodium de haute valeur ajoutée avec le CO₂ pur régénéré et une solution à base de carbonate de sodium réelle provenant de l'usine Solvay de Dombasle : ceci pour vérifier le respect des spécifications avec les pharmacopées européennes et américaines.
- Modélisation de l'étape de captage de CO₂ pour prédire le design de plus grands contacteurs et leurs performances de captage.
- Détermination de critères économiques (CAPEX et OPEX) et de l'impact environnemental du procédé complet, depuis la fabrication du prototype de contacteur membranaire jusqu'à la régénération finale du CO₂, de manière à évaluer sa durabilité.

V. Objectifs et présentation de la thèse

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre du projet C2B décrit précédemment et doit remplir trois objectifs. Premièrement, compte-tenu des problèmes de stabilité lors de l'utilisation de contacteur membranaire pour le captage du CO₂ dans des solutions ammoniacales, il convient de trouver des conditions opératoires dans lesquelles les performances sont stables afin de pouvoir passer à l'échelle du pilote. Deuxièmement, le but du projet C2B est d'évaluer les avantages et inconvénients liés à l'utilisation d'un contacteur membranaire pour la régénération des solutions ammoniacales chargées. Enfin, le procédé doit être modélisé afin de faciliter son dimensionnement à l'échelle industrielle.

Une approche complémentaire entre expérimentation et modélisation/simulation a été retenue pour réaliser ce travail qui est présenté dans la suite de ce manuscrit selon trois axes majeurs :

- **Etude des performances du contacteur membranaire dans l'étape d'absorption : enjeux et verrous :**
 - Les études précédentes concernant ce procédé ont montré une chute du flux de CO₂ rapide après la mise en route du procédé. Cette chute est attribuée à la précipitation de sels d'ammonium en phase gaz dans les pores et/ou dans le lumen. Cette étude a donc pour objectif de clarifier le mécanisme menant à cette chute d'efficacité et de trouver, par l'expérience, des conditions, applicables industriellement, avec lesquelles les performances sont stables.
 - Le rôle effectif d'une couche dense sélective pour le confinement de l'ammoniac en solution n'est pas clair et il convient donc de le mettre en lumière car les matériaux mis en jeu sont chers et ont donc un fort impact économique dans la mise en œuvre du procédé. Par une approche de modélisation, validée à partir des résultats expérimentaux de cette

étude et des études antérieures, ce travail doit permettre de mettre en lumière l'impact de la couche dense sur le transfert de matière de CO₂ et de NH₃ et de valider son intérêt.

- Si la couche dense déposée sur le support microporeux empêche, à l'évidence, la pénétration de liquide dans les pores de ce même support, elle ne pourrait pas empêcher l'eau de se condenser dans les pores de la membrane. Dans des conditions industrielles, il a été montré que les profils de température dans les contacteurs membranaires utilisés pour l'absorption chimique, comme dans les autres contacteurs gaz-liquide fonctionnant à contre-courant, induisent une zone d'évaporation d'eau et une zone de condensation [52]. Si cette condensation ne pose pas de problèmes dans les contacteurs gaz-liquide conventionnels car les deux phases sont mélangées, il n'en est pas de même pour les contacteurs membranaires. En effet, cette condensation pourrait avoir lieu dans les pores du support microporeux entraînant un mouillage du support microporeux et une possible chute des flux de CO₂. L'impact de la condensation sur les performances des contacteurs membranaires fait donc l'objet d'un travail dédié dans ce manuscrit prenant appui sur le modèle développé et d'études expérimentales.
- **Evaluation de l'intérêt du contacteur membranaire pour la régénération de solutions ammoniacales chargées :**

Une telle étude n'a jamais été réalisée à notre connaissance. Elle doit permettre, à la lumière de travaux reportés dans la littérature sur l'utilisation de contacteurs membranaires pour la désorption de CO₂, d'une étude expérimentale et d'un travail de simulation, de déterminer le potentiel d'intensification du contacteur membranaire pour l'étape de stripping du CO₂. Elle doit aussi mettre en avant les avantages et inconvénients de la technologie pour cette étape.

- **Evaluation du procédé dans un contexte industriel et évaluation économique :**

Les résultats du pilote installé à Solvay sont analysés. Ils sont comparés aux résultats attendus suite aux expériences réalisées, et aux résultats de simulation.

Chapitre 2. Performances du contacteur membranaire dans l'étape d'absorption : enjeux et verrous

Résumé :

Dans ce chapitre, les différentes problématiques concernant l'utilisation d'un contacteur membranaire pour l'absorption du CO₂ dans une solution ammoniacale sont abordées. Dans un premier temps, la stabilité des performances de captage est étudiée en fonction de la température et du taux d'humidité du gaz entrant. Ainsi, il apparaît qu'il est possible d'obtenir des performances stables lorsque le gaz est saturé en vapeur d'eau ou lorsque la température est élevée. Une partie de l'ammoniac issu de la phase liquide passe à travers la membrane par perméation et se retrouve en phase gaz. Due à la réactivité des molécules de NH₃ et de CO₂ en phase gaz, une partie non négligeable de la fuite d'ammoniac peut être captée sous forme de carbamate ou bicarbonate d'ammonium en phase gaz. Par la suite, ce chapitre s'intéresse à l'intérêt de contacteurs membranaires composites disposant de couches denses sélectives pouvant limiter le passage de l'ammoniac. Après avoir modélisé le procédé, les simulations ont montré que les matériaux disponibles actuellement ne semblent pas pouvoir confiner l'ammoniac de façon satisfaisante. Enfin, la condensation de la vapeur d'eau dans les contacteurs membranaires est étudiée. La série d'expériences réalisée ainsi que l'analyse des profils de température et de composition dans le contacteur montrent que la vapeur d'eau se condense préférentiellement côté gaz. Néanmoins les condensats côté gaz pourraient conduire à une pénalité énergétique du fait de l'augmentation de la perte de charge induite par l'écoulement diphasique.

Ces résultats sont présentés sous forme de publications.

I. Introduction

Ce chapitre est dédié à la levée des **verrous concernant l'utilisation de contacteurs membranaires à peaux denses pour l'absorption du CO₂ dans une solution ammoniacale** afin de faciliter le transfert du procédé vers l'échelle industrielle.

Les travaux présentés dans ce chapitre s'appuient sur des résultats expérimentaux dont les matériels et méthodes mis en jeu sont développés dans chaque section et sur des résultats de simulations issus d'un modèle développé et détaillé dans la suite. Ce chapitre s'intéresse donc à comprendre et à trouver des solutions quant aux problèmes de cristallisation des sels d'ammonium et de mouillage éventuel de la membrane par condensation ainsi qu'à évaluer l'intérêt d'une couche dense sélective pour le confinement de l'ammoniac en solution.

Ce chapitre est décomposé en trois parties rédigées sous forme de publications :

- La première publication⁴ vise à comprendre les phénomènes de cristallisation dans les contacteurs membranaires dédiés au captage du CO₂ dans des solutions ammoniacales qui conduisent à une chute de l'efficacité de captage dès la mise en route du procédé. Elle met, de plus, en avant les conditions, applicables industriellement, dans lesquelles des performances de captage stables peuvent être obtenues.
- La seconde publication⁵ s'intéresse à la modélisation du contacteur membranaire disposant d'une couche dense sélective. Le rôle de la couche dense dans le transfert de matière des deux espèces d'intérêt CO₂ et NH₃ est mis en avant au regard du potentiel d'intensification et de la diminution de la fuite d'ammoniac par rapport à une colonne garnissage, technologie de référence.
- La troisième publication⁶ s'intéresse, quant à elle, à la condensation de la vapeur d'eau qui survient dans les conditions industrielles qui pourrait conduire au mouillage du support microporeux. Elle met, de plus, en lumière les implications techniques auxquelles conduit cette condensation.

⁴ Article "CO₂ capture by aqueous ammonia with hollow fiber membrane contactors: gas phase reactions and performance stability" en cours de soumission à *Separation and Purification Technology* – référencé [85]

⁵ Article "Modeling and simulation of CO₂ capture in aqueous ammonia with hollow fiber composite membrane contactors using a selective dense layer" en cours de soumission à *Chemical Engineering Science* – référencé [112]

⁶ Article "Effects of water condensation on hollow fiber membrane contactor performance for CO₂ capture by absorption into a chemical solvent" en cours de soumission à *Journal of Membrane Science* – référencé [142]

II. Captage du CO₂ dans une solution aqueuse d'ammoniacale avec un contacteur membranaire à fibres creuses : réactions en phase gaz et stabilité de l'opération

II.1. Résumé de l'article

Ce premier article vise à étudier **les problèmes de chute de performance dus à la précipitation des sels d'ammonium dans les contacteurs membranaires utilisés pour l'absorption du CO₂ dans des solutions ammoniacales**. Les premiers essais effectués dans la littérature et présentés dans le **Chapitre 1** ont montré une chute de l'efficacité de captage peu de temps après la mise en route du procédé. Le CO₂ contenu dans le gaz à traiter et l'ammoniac ayant traversé la membrane vers la phase gazeuse peuvent réagir directement dans le lumen et former des carbamates d'ammonium solides qui peuvent être hydrolysés en bicarbonates d'ammonium. Ces sels d'ammonium seraient donc responsables de la chute des performances.

L'article présenté ici vise donc à répondre aux questions suivantes :

- Quel est le mécanisme responsable de la chute d'efficacité observée ? Est-ce réversible ?
- Quelles sont les conditions, applicables industriellement, qui permettraient de limiter ou d'empêcher la précipitation des sels et d'obtenir des performances stables ?

Pour répondre à ces questions, des expériences d'absorption du CO₂ dans une solution non chargée d'ammoniac à 5% en masse ont été réalisées avec un contacteur membranaire disposant de 54 fibres creuses Oxyplus®. La fibre Oxyplus® est une fibre composite commerciale composée d'une fine couche dense de PMP recouverte sur un support microporeux de PP.

La littérature présentée dans un premier temps sur la sublimation des sels d'ammonium montre que celle-ci est endothermique et est donc facilitée à plus haute température. C'est pourquoi des essais d'absorption de plusieurs heures ont été réalisés à différentes températures (10, 21 et 40 °C). Ces essais ont montré que l'efficacité de captage est constante lorsque l'absorption est effectuée à 40 °C, elle diminue fortement à 21 °C et, encore plus à 10°C. De plus, il est montré que l'efficacité de captage et la perte de charge sont corrélées. En effet, on observe que la perte de charge augmente lorsque l'efficacité de captage diminue. Il a ainsi été conclu que la formation des sels en phase gaz conduit à l'obstruction totale ou partielle du lumen des fibres conduisant à une diminution du temps de contact gaz-liquide par diminution de la section de passage du gaz. Ce bouchage des fibres est réversible par passage d'un gaz décarboné dans le lumen des fibres (e.g. de l'air) et de l'eau chaude côté calandre.

Dans un deuxième temps, des essais avec un gaz saturé en vapeur d'eau ont été effectués. La fumée issue des centrales thermiques est saturée en eau, il convenait donc d'étudier le procédé dans des conditions proches de l'industrie. Ces essais ont montré, de façon imprévue, que l'efficacité de captage était stable quelle que soit la température, y compris à 10°C, température pour laquelle le contacteur finissait totalement bouché après 3 heures d'opération avec un gaz sec. De la même façon, la perte de charge est restée stable pendant la totalité des expériences. Le rôle de la vapeur d'eau dans le maintien des performances du procédé est un phénomène complexe non encore décrit dans la littérature, et seules des hypothèses ont pu être avancées quant au mécanisme. Ainsi, il est possible qu'une micro-condensation d'eau ait lieu au niveau de la surface de la fibre et parvienne à dissoudre les sels formés. Une seconde hypothèse serait liée au caractère

hygroscopique des sels qui pourrait conduire à leur déliquescence. La dernière hypothèse serait que la présence de vapeur d'eau permette de ralentir la cinétique de formation de ces sels.

L'ensemble des essais menés ont permis de constater la formation d'une phase liquide récupérée à la sortie de la veine gazeuse du contacteur membranaire. L'apparition du liquide, formée dans le lumen des fibres, est observée pour toutes les expériences, même à 10 °C. Le mécanisme avancé dans cet article, pour expliquer la formation de cette solution en phase gaz, serait décomposé en deux étapes. Dans la première partie du contacteur les pressions partielles de CO₂ et d'ammoniac seraient suffisantes pour que les sels d'ammonium se forment et soient hydrolysés. Lorsque le gaz approche de la sortie du contacteur, il s'appauvrit en CO₂ et ainsi, il est possible que le produit des pressions partielles de CO₂ et de NH₃ soit inférieur à la constante de formation des sels conduisant à la sublimation de ces derniers. Les bicarbonates d'ammonium vont ainsi libérer les molécules d'eau qu'ils contiennent dans un gaz probablement déjà saturé en eau. Cette eau va ainsi condenser et absorber du CO₂ et de l'ammoniac constituant, de fait, la solution récupérée à la sortie gaz du contacteur qui peut, par ailleurs, être saturée en sels d'ammonium (observation de cristaux).

Un appareil infrarouge sur la sortie gaz permet de mesurer les fractions molaires de dioxyde de carbone et d'ammoniac en phase gaz et d'en déduire l'efficacité de captage et la fuite d'ammoniac. Il est montré que les quantités de CO₂ et d'ammoniac contenues dans la solution récupérée en phase gaz ne peuvent être négligées. En effet, les analyses réalisées à l'aide d'un COT-mètre, permettant de mesurer le carbone total des échantillons récupérés mais aussi l'azote total, ont montré que 12% du CO₂ était ainsi capté en phase gaz et qu'environ 75% de l'ammoniac ayant traversé la membrane est piégé dans cette solution. La fuite d'ammoniac de la phase liquide vers la phase gaz avec une membrane est ainsi proche de celle calculée pour une colonne à garnissage. Néanmoins, même si la membrane ne confine pas totalement l'ammoniac dans la phase liquide, il semble que, contrairement aux colonnes à garnissage, une grande partie de l'ammoniac se retrouve piégée dans une solution aqueuse formée en phase gaz. Cette dernière peut être recyclée vers l'absorbeur ou le stripeur. De la sorte, la perte d'ammoniac est plus faible que celle attendue avec une colonne à garnissage.

L'ensemble de ces résultats est détaillé dans l'article suivant.

II.2. Article

CO₂ capture by aqueous ammonia with hollow fiber membrane contactors: gas phase reactions and performance stability

VILLENEUVE Kévin, ROIZARD Denis, RODE Sabine*

*Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) (UMR 7274), Université de Lorraine, ENSIC, 1, rue Grandville – BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France - *sabine.ode@univ-lorraine.fr*

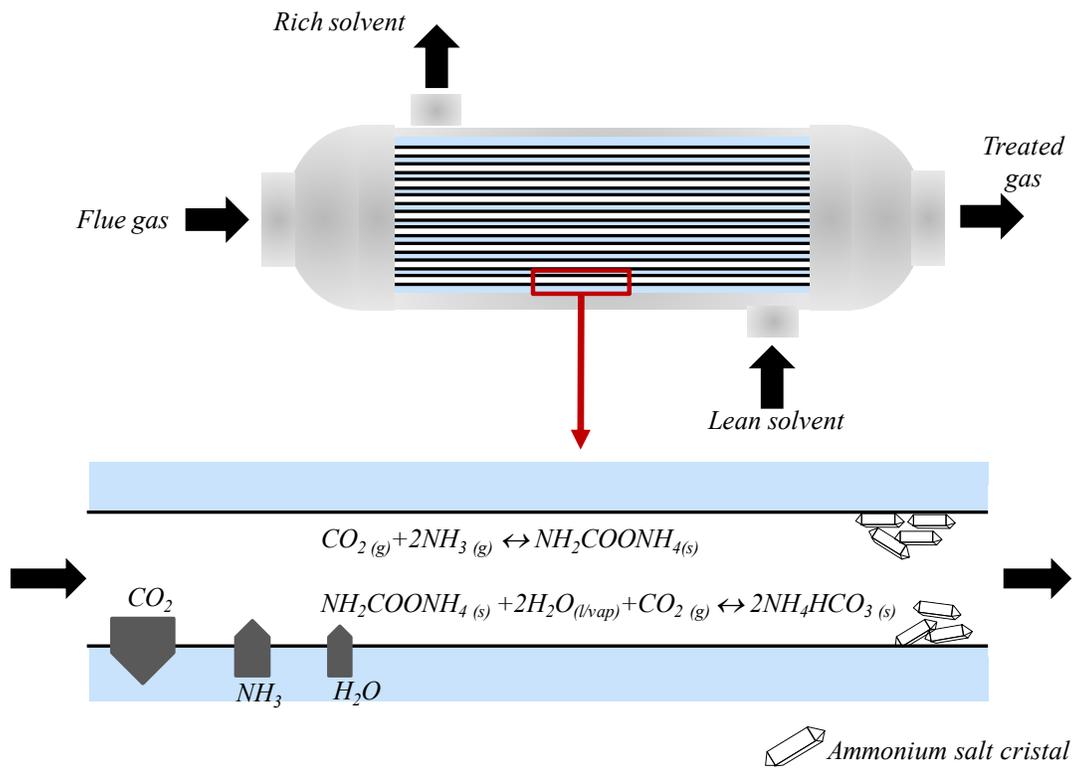
Abstract:

A critical challenge involved in developing membrane contactor technology for CO₂ capture by aqueous ammonia is ensuring long-term performance stability in industrial application. This study demonstrates precipitation fouling due to crystallization of ammonium salts using a commercially produced composite membrane contactor (Oxyplus[®]). The fouling occurred on the lumen side of the membrane where the gas circulated. Experiments performed using a CO₂/N₂ mixture saturated with water vapor to mimic real flue gas, interestingly, showed stable performance. Experiments were performed at different operating temperature. Under all conditions, an aqueous solution formed inside the fiber lumen. In this solution, 76 % of the ammonia leaking from the shell side and 12 % of CO₂ feed was captured. The aqueous solution formed in the lumen can be easily separated to recover the ammonia content, which under the tested conditions, resulted in lower ammonia loss than what would be expected in a packed column.

Keyword:

Membrane contactor; CO₂ capture; aqueous ammonia; ammonium salts precipitation; gas phase

Graphical abstract:



Nomenclature:

Symbol	Definition	Unit
<i>d</i>	<i>Diameter</i>	<i>m</i>
<i>F</i>	<i>Molar flow</i>	<i>mol/s</i>
<i>H</i>	<i>Henry constant</i>	<i>atm</i>
<i>K</i>	<i>Reaction equilibrium or solid salt formation constant</i>	-
<i>L</i>	<i>Fiber length</i>	<i>m</i>
<i>Leak</i>	<i>Ammonia leak</i>	<i>kgNH₃/ton of CO₂ captured</i>
<i>P</i>	<i>Pressure</i>	<i>bar</i>
<i>T</i>	<i>Temperature</i>	<i>K</i>
<i>y</i>	<i>Gas molar fraction</i>	-
η	<i>CO₂ capture efficiency</i>	<i>%</i>
<i>v</i>	<i>Gas interstitial velocity</i>	<i>m/s</i>
μ	<i>Dynamic viscosity</i>	<i>Pa.s</i>

Subscript

Symbol	Definition
<i>G</i>	<i>Gas</i>
<i>in</i>	<i>Entrance of the membrane contactor</i>
<i>L</i>	<i>Liquid</i>
<i>M-int</i>	<i>Internal surface of the hollow fiber</i>
<i>out</i>	<i>Outlet of the membrane contactor</i>

II.2.1. Introduction and literature survey

The global warming is mainly due to anthropogenic greenhouse gas emissions, mostly carbon dioxide.[74] Carbon Capture and Storage (CCS) is one of the solution accounted by the International Energy Agency in order to reduce the impact of human activities on the world climate. Using this technology may represent from 14% to 17% of CO₂ emission reduction [5].

To date, the most mature technology for carbon capture relies on the absorption of CO₂ into aqueous amine based chemical solvents. Monoethanolamine (MEA) is currently the leading industrial standard solvent for the CO₂ capture process. Once the carbon dioxide has been fully absorbed, the solvent is then regenerated by heat and the carbon dioxide gas is released. The minimum parasitic load to capture 90% of the CO₂ from a typical coal-fired power plant is about 4-4.5% of the net electrical output as measured from the same plant without capture. Capture by MEA without compression requires about five times this minimum energy with careful thermal integration into the power plant [75]. The energy penalty is based primarily on the thermal energy requirements for solvent regeneration. Other solvents are currently being studied to reduce this energy penalty; ammonia is a promising alternative and has started to be used by the chemicals industry in pilot plants and demonstration projects (Powerspan [76], Alstom [5]). Alstom has launched plans to commercialize the Chilled Ammonia Process (CAP) by 2020 [28]. Indeed, ammonia offers clear advantages: it requires less energy to regenerate than MEA, is relatively inexpensive, non-corrosive and chemically stable. Additionally, using ammonia allows for simultaneous absorption of multiple acid pollutants [36]. Drawbacks in developing the ammonia process, however, stem from its high volatility causing a high NH₃ slip within the treated gas and the fact that its kinetic absorption rate is lower than MEA. Performing CO₂ absorption with the chilled aqueous solution in CAP can mitigate this volatility and reduce costs associated with ammonia make-up and gas treatment. The low operating temperature, however, leads to higher energy consumption.

Classical gas-liquid absorption technology based on packed columns promotes direct contact between flue gases and the solvent. A promising alternative to packed columns is using hollow fiber membrane contactors (HFMC) which effectively reduce the size of the absorber unit due to the larger gas-liquid interfacial area (from 5,000 to 20,000 m²/m³) compared with conventional packing (500 m²/m³), even if the presence of the membrane leads to an additional mass transfer resistance [10]. As the membrane acts to separate the two phases, there is no risk of flooding or foaming [77].

Typically, microporous membranes are used for the gas-liquid absorption in membrane contactors but this type of membrane is susceptible to wetting phenomena. Long time scale experiments have shown that mass transfer resistance of the membrane will increase over time as the solvent gradually penetrates the membrane pores [78]. Given that the diffusion rate of carbon dioxide is lower in solvent-filled pores than in empty pores, one suggestion has been to use a dense thin-film composite membrane consisting of a dense layer supported by a microporous membrane. Thin, high CO₂ permeable dense layers should be used to obtain close values of the mass transfer coefficients of the coated and non-coated membranes. It has been reported that no wetting occurs for composite membranes exposed to MEA aqueous solutions [55].

Up to now, only a handful of investigations have explored the potential of using membrane contactors for the ammonia based CO₂ capture process [57,63,64,66–68]. The key findings of these investigations are listed in Table 1. Two of these investigations estimate the effect of membrane contactors on volume reduction ratio (i.e. intensification factor) compared to packed columns [64,67]. Accordingly, membrane

contactor technology can be used to reduce the size of the absorption device by a factor of 3.5 with a HFMC made of polypropylene microporous membranes [67], up to 4x for commercial composite membranes and by a factor of 5 for composite membranes fabricated in-house [64].

It has been reported that ammonia slip when using membrane contacts can be two orders of magnitude below that of ammonia slip in packed columns [67]. One investigation reported that ammonia slip was observed for between 28 to 55 kgNH₃/ton of CO₂ removed using a fresh ammonia solution [64]. In contrast, a second study [32] reported a value of 58 kgNH₃/tons of CO₂ for a packed column using a 0.31 molCO₂/molNH₃ loaded 5% wt aqueous ammonia solution. Ammonia slip from a fresh solution will generally be higher than from a loaded solution which suggested that the membrane had effectively mitigated ammonia loss. For both of these works, two composite membrane contactors were used of which one had a dense layer selectively less permeable to NH₃ than to CO₂ [65]. This selective membrane did not reveal any improvement with regards to mitigating the ammonia slip.

The experimental studies conducted on membrane contactors for CO₂ absorption in aqueous ammonia have revealed that a rapid decrease of the CO₂ flux occurs only after a short operation time. When using a microporous membrane contactor, several experiments revealed that reaching steady state conditions proved difficult during the absorption process itself [57,63,64,66]. This may be related to the precipitation of ammonium salts at the pore-mouth of the membrane. When using a composite or dense membrane, the CO₂ flux was stable during a short period but then decreased after less than one hour [57,66]. The authors suspected that lumen side crystallization of ammonium salts had occurred in the gas phase. These reports of unstable performance have, to date, prevented ammonia based CO₂ capture technology using hollow fiber membrane contactors from being scaled up and commercialized.

The present work aims to explain the mechanism behind rapid decreases in CO₂ flux reported in experimental data and literature. Most of the experimental studies performed thus far investigating membrane contactors for CO₂ absorption in a chemical solvent have been performed using a dry mixture of CO₂ and an inert gas, whereas, within the context of industrial application, the flue gas entering the membrane contactor would be saturated with water vapor. We have therefore focused on describing experiments performed with vapor saturated inlet gas, which highlight the impact of water content in the gas mixture on the overall CO₂ capture efficiency.

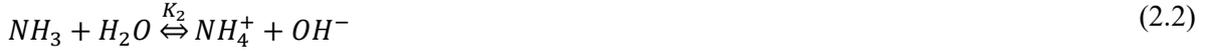
Table 1. Review of ammonia based CO2 capture studies using membrane contactors

Membrane - type (Furnisher)	Gas Mixture	Ammonia concentration – Initial loading – flow configuration	G/L (mass superficial flows)	Salts precipitation <i>Liquid /gas side</i>	Main findings	Year	Ref.
PP - microporous (3 M Membrana GmbH), PP+PMP - composite (3M Membrana GmbH), PP+Teflon AF 2400 - composite (<i>In house</i>)	15 % molar of CO ₂ in N ₂	1-3-5 wt% NH ₃ solution– unloaded – counter-current	50-140	<i>Gas side</i> Lumen side precipitation of ammonium salts	Stable performance (for roughly one hour) was obtained with composite HFMC but not with microporous HFMC. High intensification potential and NH ₃ slip mitigation was observed for HFMC compared to packed columns.	2014	[57,64]
PP - microporous (3M Membrana GmbH)	40 % molar of CO ₂ in CH ₄	0.1 à 5 wt% NH ₃ solution – unloaded – co-current	200 - 1100	<i>Liquid side</i> Ammonium bicarbonate crystallization mostly on the membrane surface	The authors report a volume reduction factor of 3.5 compared to a packed column. The ammonia slip measured is two orders of magnitude below that estimated in packed columns.	2014	[67]
PP - microporous	20 % molar of CO ₂ in N ₂	3 à 8 wt% NH ₃ solution– unloaded – counter-current	110-500	Not applicable	<i>Modeling only</i> 2D isothermal model developed. Modeling validated with DEA experiments. Comparison made between two solvents NH ₃ and DEA.	2014	[68]
PTFE -microporous (Markel), PDMS - dense	50 % molar of CO ₂ in CH ₄	3 à 12 wt% NH ₃ solution– unloaded – counter-current	10 – 500	<i>Liquid side</i> Ammonium bicarbonate crystallization <i>Gas side</i> Lumen side precipitation of ammonium salts until lumen blockage (room temperature)	Lumen side crystallization with PTFE leads to the blockage of the lumen after less than one minute for 8.5 and 5 %wt NH ₃ solutions and the CO ₂ flux is divided by 2 for 3%wt NH ₃ solutions. Lumen side crystallization also observed with non-porous PDMS HFMC (CO ₂ flux reduced after 800 seconds).	2015	[66]
PTFE (<i>In house</i>)	10, 15 or 20 % molar of CO ₂ in air	1 to 5 wt% NH ₃ solution – 0.1 to 0.3 molCO ₂ /molNH ₃ – counter-current	10 - 65	<i>Gas side</i> Ammonium salt precipitation observed on the outer surface of the membrane (shell side)	Similar performances obtained with NH ₃ or MEA as solvent Performances are stable for one hour, followed by a sharp decrease in CO ₂ flows, measured as 45% of the initial flow after 10 hours. This important drop is attributed to ammonium salt precipitation on the membrane surface.	2017	[63]

II.2.2. Chemistry of the NH₃-CO₂-H₂O system

II.2.2.1. Liquid phase

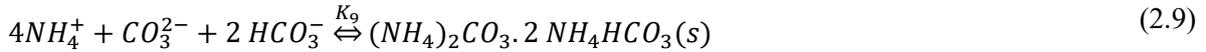
In aqueous solution, NH₃, H₂O and CO₂ dissociate as follows [40]:



Ammonia and bicarbonate ions form carbamate ion and water:



Precipitates may be formed from these ionic species such as ammonium carbamate, ammonium bicarbonate, ammonium carbonate monohydrate or ammonium sesquicarbonate:



II.2.2.2. Gas phase

In the gas phase, CO₂ and NH₃ can react to form carbamate which can then be hydrolyzed to form bicarbonate as described hereafter [25]:



The equilibrium constants of ammonium bicarbonate solid salts with the three gas compounds can be written as:



The formation of ammonium salts in the gas phase has been experimentally proven [25]. Indeed, these authors demonstrated that the CO₂ from a synthetic flue gas (15/85 CO₂/N₂ mixture saturated with water vapor) could be removed via the formation of solid NH₄HCO₃ through ammonia carbonation in the gas-phase reaction. They used a semi-continuous flow reactor which allowed for direct contact between the flue gas and gaseous ammonia at room temperature and atmospheric pressure [25].

Solid carbamate and bicarbonate ammonium equilibrium constants are given as follows:

$$K_{10} = \frac{P_{CO_2} P_{NH_3}^2}{P_0^3} \quad (2.13)$$

$$K_{12} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_0^3} \quad (2.14)$$

where P_{CO_2} , P_{NH_3} and $P_{\text{H}_2\text{O}}$ represent partial pressures of the indicated components and P_0 the standard pressure (equal to 1 bar).

Several experiments have been conducted aimed at measuring the pressure of dissociation of ammonium carbamate $P_{\text{carbamate}}$ and bicarbonate $P_{\text{bicarbonate}}$ as a function of the temperature, as shown in Figure 8 [79–82]. The following expressions of the pressure of dissociation were obtained according to linear regressions with the corresponding experimental data:

$$\log P_{\text{carbamate}} = 8.25 - \frac{2737}{T} \quad (2.15)$$

$$\log P_{\text{bicarbonate}} = 9.75 - \frac{3241}{T} \quad (2.16)$$

Experiments were performed without inert gas so that the pressure measured corresponded to the sum of the partial pressures of the reactive species. Thus, ammonium salt solid equilibrium constants can be obtained as a function of the pressure P measured:

$$K_{10} = \frac{4 P_{\text{carbamate}}^3}{27 P_0^3} \quad (2.17)$$

$$K_{12} = \frac{1 P_{\text{bicarbonate}}^3}{9 P_0^3} \quad (2.18)$$

The dissociation constants are obtained from the dissociation pressure values and presented in Figure 9.

In the case of a gas mixture containing CO_2 and NH_3 , solid ammonium carbamate salts appear when the product of the partial pressure of the two gases exceeds or equals the dissociation constant K_{10} at the temperature of the reacting mixture. If water is present, the ammonium carbamate can be hydrolyzed in ammonium bicarbonate according to Equation (2.11).

Ammonium carbamate or bicarbonate dissociate when the products of the partial pressures of NH_3 , CO_2 and H_2O are below their respective dissociation constant K_{10} or K_{12} .

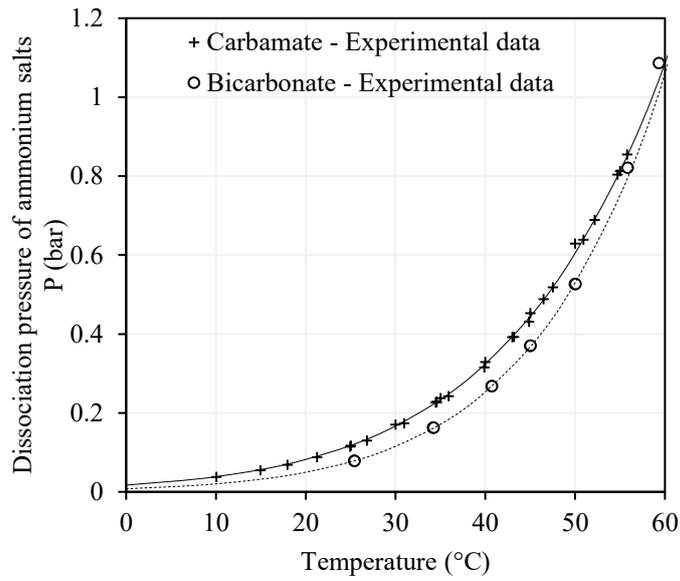


Figure 8 : Dissociation pressure of ammonium carbamate and bicarbonate as a function of the temperature. Dot represent experimental data [79–82] and lines are linear regressions

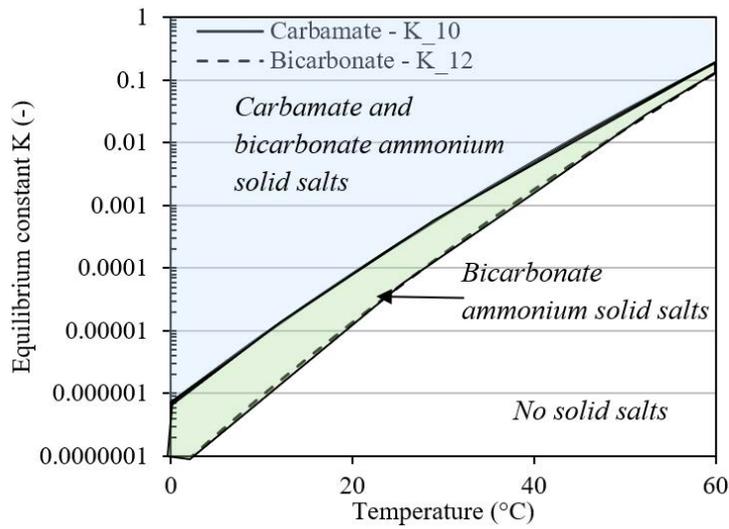


Figure 9: Equilibrium constant of ammonium carbamate and bicarbonate as a function of temperature calculated from Equation (2.17) and (2.18)

II.2.3. Materials and methods

II.2.3.1. Membrane contactor

A membrane contactor with a commercially produced composite membrane (Oxyplus[®]) was used for the experimental study. The membrane is made of a thin dense layer of poly(4-methyl-1-pentene)

supported by a microporous support of polypropylene. Modules were made of PVC and were filled with fibers. The geometrical characteristics of the modules used in this work are provided in Table 2.

Table 2. Membrane modules characteristics

Membrane material	Oxyplus®
Module internal diameter, <i>cm</i>	1.3
External fiber diameter, μm	380
Internal fiber diameter, μm	200
Active fiber length, <i>cm</i>	25
Total fiber length, <i>cm</i>	27
Number of fibers	54
Packing fraction, %	4.6

II.2.3.2. Experimental setup

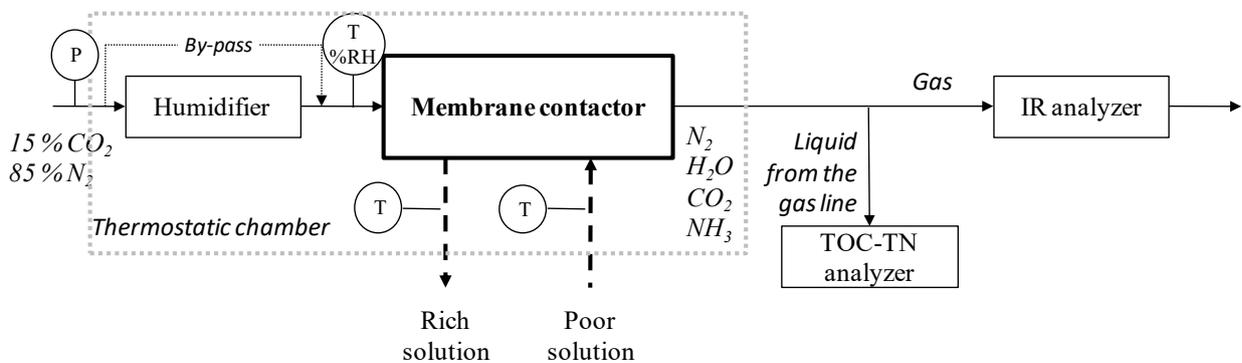


Figure 10. Experimental setup. P, T and %RH stand for the manometer, the temperature sensor and the hygrometer respectively

The experimental setup used is represented in Figure 10. Two Mass Flow Controllers (MFC, Bronkorst El-Flow Select) controlled the flow rate of nitrogen and carbon dioxide respectively in order to obtain a gas mixture with 15 % of CO₂ and to set the gas flow inside the lumen of the fibers. The molar fraction of CO₂ was verified before each experiment using an infrared analyzer MGA 3000 (Gruter and Marchand). A peristaltic pump (Watson and Marlow 314D) was used to circulate a fresh (unloaded) 5 wt% aqueous ammonia solution (prepared from a dilution of a 25 wt% ammonia solution from Sigma-Aldrich). We used a thermostatic chamber to fix the temperature throughout the experiment. The liquid temperature was measured using thermocouples at the inlet and the outlet of the contactor, and the gauge pressure at the gas inlet was measured with a manometer.

We were able to humidify the gas stream before it entered the membrane contactor as illustrated in Figure 10. In this scenario, the gas mixture of CO₂/N₂ flowed through the lumen of the fibers of a first membrane contactor with high gas residence time, effectively facilitating full saturation. Hot water was circulated on the shell side with a membrane pump. The temperature of the water was set higher than the thermostatic chamber temperature to ensure that saturation of the gas occurred before it entered the absorption contactor. The excess water vapor collected in a condensation trap is not represented in Figure 10. We verified relative humidity of the gas before it entered the absorption contactor using a thermo-hygrometer T3511P (Comet). Relative humidity was measured as between 98 and 100 %.

II.2.3.3. Experimental conditions

The conditions tested are summarized in the Table 3.

Table 3. Summary of the experimental conditions tested

Temperature of the thermostated chamber, °C	10,21, 40
Inlet gas velocity, m/s	1.3 – 1.6 – 2
Molar fraction of CO ₂ at the gas inlet (dry basis), %	15
Mass fraction of ammonia in the solvent, %	5 (unloaded solution, i.e. 0 molCO ₂ /molNH ₃)
Inlet gas relative humidity, %	0 – 100

A summary of the experiments performed together with temperatures and flow rates are shown in Table 4.

The liquid flow rate was fixed in order to obtain liquid to gas mass flow rate ratios higher than 50. A resulting excess of ammonia causes only scarce variation of the liquid side composition. In addition, the overall behavior of the system is isothermal. While these conditions would be counterproductive in industrial applications where the objective is to increase ammonia conversion at lower temperatures to reduce costs of the energy intensive regeneration step, for our purposes they facilitate analysis.

Table 4. Detailed experimental conditions

Experiment label	T °C	Inlet gas flow rate (Dry basis) NmL/min	Inlet liquid flow rate mL/min	Humidity content of the gas inlet Dry/ Saturated (relative humidity,%)
1	10	200		Saturated (100)
2	10	200		Dry (0)
3	21	200		Saturated (100)
4	21	200	12	Dry (0)
5	21	133		Dry (0)
6	21	133		Saturated (100)
7	40	133		Dry (0)

II.2.3.4. Analysis of the outlet gas composition

Molar fractions of CO₂ and NH₃ contained in the gas phase were measured using an infrared analyzer. We then neutralized the gas in sulfuric acid. The capture efficiency $\eta_{\text{CO}_2, \text{total}}$ (%) was determined using the following formula:

$$\eta_{\text{CO}_2, \text{total}} = 100 * \frac{F_{\text{CO}_2, \text{G-in}} - F_{\text{CO}_2, \text{lumen-outG}}}{F_{\text{CO}_2, \text{G-in}}} \quad (2.19)$$

where $F_{\text{CO}_2, \text{in}}$ is the molar flow rate of CO₂ entering the contactor and $F_{\text{CO}_2, \text{lumen-outG}}$ is the molar flow rate of CO₂ at the gas-phase outlet calculated with the molar fractions y_{CO_2} and y_{NH_3} measured by the infrared analyzer.

$$F_{\text{CO}_2, \text{lumen-out}} = F_{\text{N}_2} \frac{y_{\text{CO}_2}}{1 - y_{\text{CO}_2} - y_{\text{NH}_3} - y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.20)$$

An aqueous solution was formed in the gas phase, which could be saturated with ammonium salts. We placed a glass trap at the gas outlet to capture this solution containing ammonia and carbon dioxide under different forms (crystalline or aqueous solution forms). To perform mass balance on these two species during the absorption process, we determined the respective quantities of CO₂ and NH₃. The solution was weighed and stored at 4°C before being analyzed. When visible precipitates formed inside the solution, we diluted the entire solution 10 times before preparing the samples for analysis.

200 to 1000 µL of the solution was collected with a micropipette and added to a volumetric flask previously weighed and partially filled with milliQ-water to limit ammonia evaporation, which we then filled. The prepared solution was then filtered with a 0.45 µm syringe filter (Acrodisc® 25 mm) before analysis using a TOC-TN Shimadzu analyzer. This device provided us with the content levels of carbon and nitrogen in the sample allowing us to calculate specific concentrations of CO₂ and NH₃.

II.2.4. Results and discussion

II.2.4.1. Dry inlet gas experiments

Figure 11 illustrates the time variation of the CO₂ capture efficiency (Figure 11 a)) and of the lumen side pressure drop (Figure 11 b)). For Experiments 2, 4 and 5, the CO₂ capture efficiency decreased during the first hours (Figure 11 a)). During this time, the pressure in the gas line increased (Figure 11 b)). The capture efficiency decreased from 70 to 20 % at 10°C (Experiment 2) and from 82 to 60 % at 21°C (Experiment 5) while at the same time an increase in pressure occurred from 0.25 to 3 bars at 10°C and from 0.17 to 0.37 bars at 21°C. No drop in capture efficiency was observed at 40°C (an average of 96.5%) and the pressure in the gas line remained stable.

Experiments 4 and 5 were carried out under the same conditions with the exception of changes to gas flow rate. For Experiment 5, capture efficiency was higher due to the lower gas flow rate whereas the pressure drop was lower. This outcome was consistent with the fact that lower flow generally corresponds to lower interstitial velocity and effectively cause the contact time between liquid and gas to increase.

The pressure variation in the gas stream corresponded to the variation of the pressure drop observed in the lumen side of the membrane contactor. Internal (or lumen) pressure drop for HFMC systems can be determined using the Hagen-Poiseuille equation:

$$\Delta P = \frac{32 \mu v L_{\text{total}}}{d_{\text{M-int}}^2} \quad (2.21)$$

The increase in pressure drop ΔP can be explained by a decrease of the available gas-flow section. As discussed in Section II.2.2.2, ammonia, carbon dioxide and water can react in the gas phase to form ammonium salts. It is therefore possible that the growth of these salts may likewise cause partial obstruction of the lumen in the fibers and lead to an increase in interstitial gas velocities v . As such, the contact time between the liquid and gas will decrease and lead to a drop in capture efficiency.

Temperature influences stability in the rate of both capture efficiency and corresponding drops in pressure. Higher temperature result in greater stability. This is related to the dissociation constant K_{10} of

ammonium bicarbonate and K_{12} of carbamate in the gas (Section II.2.2.2) which significantly increase between 10 and 40 °C, from $8.5 \cdot 10^{-6}$ to $5.15 \cdot 10^{-3}$ (see Figure 9).

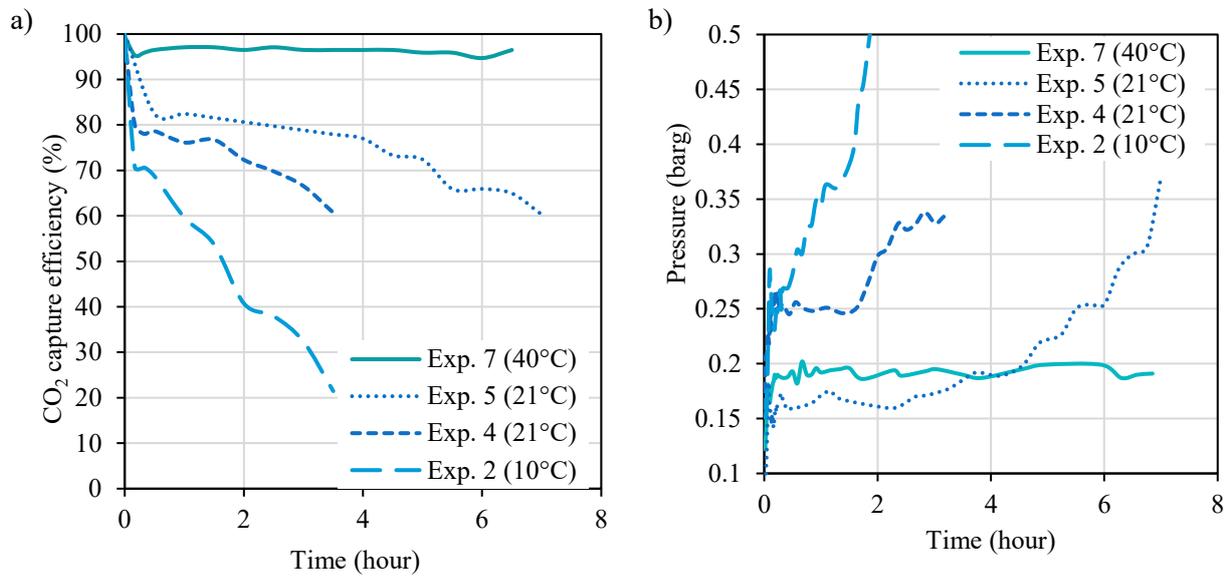


Figure 11. Experiments with dry inlet gas: (a) CO₂ capture efficiency variation with time (Experiments 2 and 4 performed with a gas flow of 200NmL/min and Experiments 5 and 7 with 133NmL/min), (b) Pressure measured at the gas inlet as a function of time.

II.2.4.2. Reversibility of the fouling

The fouling which lead to a gradual decrease of the capture efficiency presented in the previous section is reversible. To unclog the fiber lumen between each experiment, pure nitrogen was fed into the lumen side of the fibers while water at 30 °C was fed into the shell side until the gas pressure returned to its initial value. This is illustrated in Figure 12 where fouling which occurred in Experiment 2, during which the pressure increased to 3 bars in the gas line, had totally reversed in less than an hour as shown in the pressure drop decrease from 3 to 0.15 bars.

Ammonium salts decomposed when in contact with pure nitrogen and maintained the gas-solid equilibrium described in Section II.2.2.2. The flow of nitrogen consistently removed the ammonia and carbon dioxide which allowed the salts to decompose until they had disappeared completely. The high temperature, i.e. 30°C, led to high decomposition kinetics and high dissociation constants, which both facilitated the unclogging process.

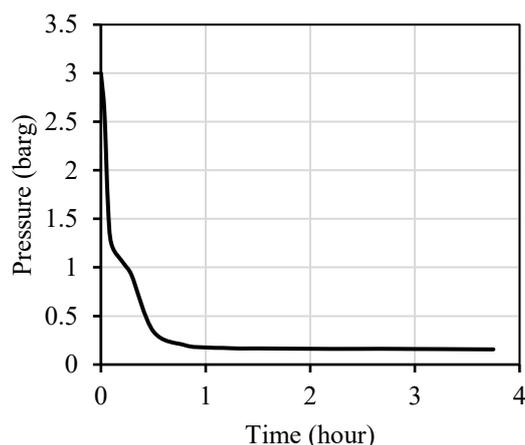


Figure 12. Reversibility of the fouling from the precipitation of ammonium salts after Experiment 2. 170 NmL/min of nitrogen was fed into the lumen whereas 10 mL/min of water circulated in the shell side at 30 °C

II.2.4.3. Saturated inlet gas experiments

In conditions where the gas was saturated with water at the inlet, the CO₂ capture efficiency remained stable throughout the duration of the experiments; for 5.5 hours during Experiments 3 (79 %) and 1 (67 %), and for 7 hours in Experiment 6 (83%). The inlet pressure remained stable at 0.18 barg for Experiment 6 for all 7 hours. The inlet pressure dropped slightly for Experiments 1 and 3 in the two first hours before stabilizing at 0.25 barg (Figure 13 b)).

Initial measurements of capture efficiency for both types of experiments testing saturated and dry inlet gas streams were quite similar. The main difference between the two scenarios was the stability of the capture performance over time. This suggests that moisture content of the gas impacted the crystallization process of ammonium salts over the course of the experiments. Setting aside the influence of water vapor, as the gas phase composition was the same for both the humid and dry inlet gas experiments, solid precipitation would be expected to occur for both. It is possible that either small amounts of water condense and dissolve the newly formed salts or that deliquescence of the ammonium salts occurs due to their hygroscopic behavior. To date, however, there is no experimental evidence in the literature to support these assumptions. What our results showed, regardless of the mechanism, was that inlet gas humidity leads to stable operating conditions. Thus, in the context of industrial applications where the moisture content of the flue gas is high (the gas is nearly saturated), ammonium salts should not disturb the overall stability of the CO₂ capture efficiency in the membrane contactor.

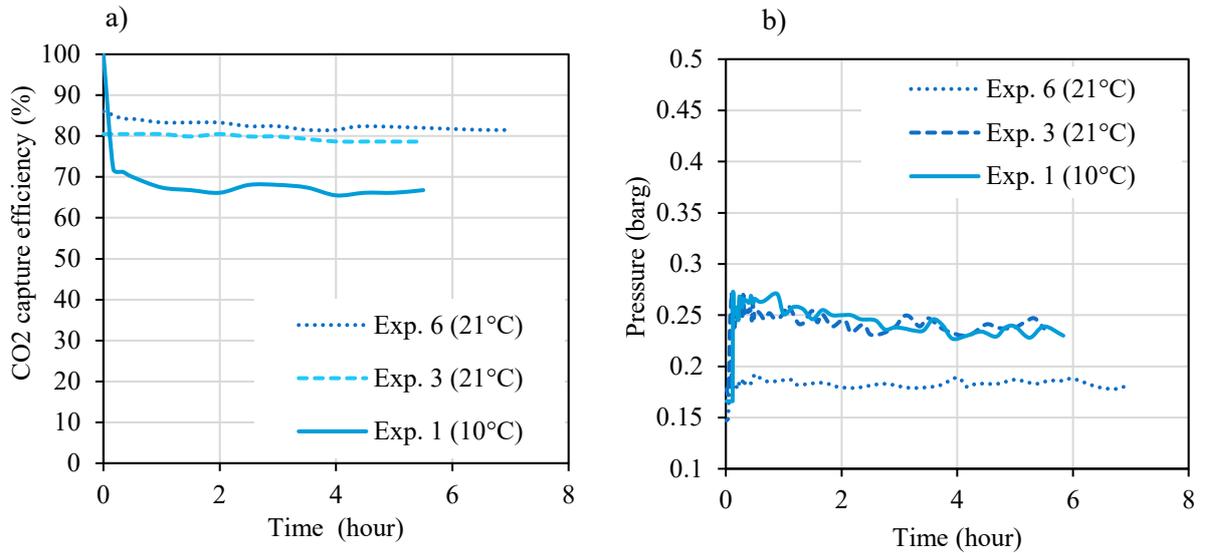


Figure 13. Experiment with saturated inlet gas: (a) CO₂ capture efficiency variation over time for saturated inlet gas and the same conditions presented in Experiments 2, 4 and 5, (b) pressure measured at the gas inlet for saturated inlet gas experiments as a function of time.

II.2.4.4. Carbon and ammonia capture in the lumen phase: analysis

An aqueous solution containing ammonia and carbon dioxide with precipitates of ammonia salts was recovered from the membrane contactor gas outlet. In this solution, concentrations of 12.5 to 18.9 % of ammonia in weight and an average of 0.54 molCO₂/molNH₃ were measured. These values were integrated in the mass balance as shown schematically in Figure 14.

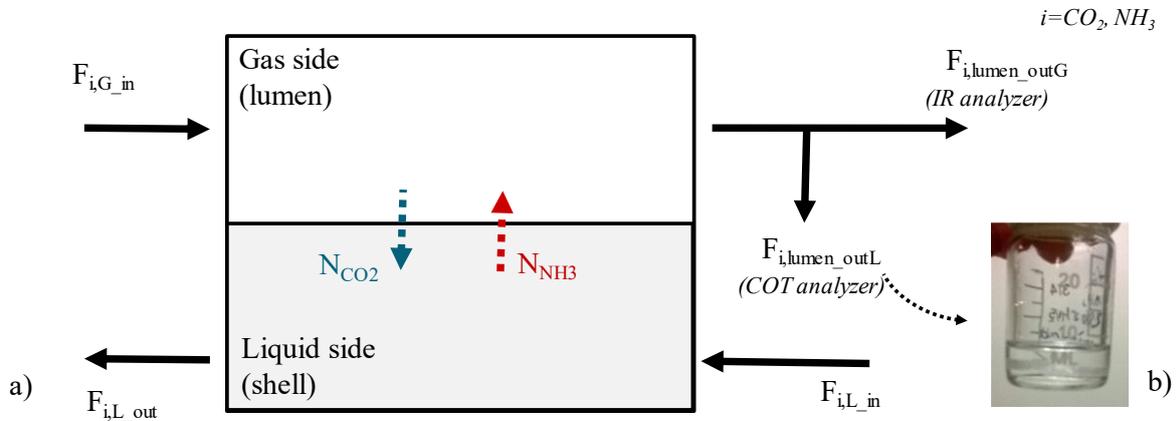


Figure 14. Schematic representation of the molar flows in the membrane contactor: a) Flows of CO₂ and NH₃ in the lumen and shell sides. At the contactor outlet, the lumen side flow separates into a gas phase and a liquid phase, eventually becoming saturated; b) Aqueous solution formed during the experiment

The total CO₂ capture efficiency is the result of two contributing factors. The first being the absorption of CO₂ in the liquid absorbent flowing in the shell side of the membrane contactor, which can be calculated as:

$$\eta_{CO_2, L} = 100 * \frac{F_{CO_2, G-in} - (F_{CO_2, lumen-outG} + F_{CO_2, lumen-outL})}{F_{CO_2, G-in}} \quad (2.22)$$

The second factor contributing to the CO₂ capture efficiency is the CO₂ capture in the gas phase within the solution obtained at the gas contactor outlet, which can be obtained as:

$$\eta_{CO_2,G} = 100 * \frac{F_{CO_2,lumen-outL}}{F_{CO_2,G-in}} \quad (2.23)$$

The total capture efficiency, considering both contributions, can be calculated as follows:

$$\eta_{CO_2,total} = \eta_{CO_2,G} + \eta_{CO_2,L} \quad (2.24)$$

The ammonia slipping from the liquid absorbent relative to the total CO₂ captured can be calculated according to:

$$Leak_{NH_3,L} = \frac{17(F_{NH_3,lumen-outL} + F_{NH_3,lumen-outG})}{0.044(F_{CO_2,G-in} - F_{CO_2,lumen-outG})} \quad (2.25)$$

As we explained earlier, part of the leaked ammonia was detected at the lumen outlet in an aqueous solution. This ammonia leakage could thus be recovered. Consequently, it is important to distinguish between the leaked ammonia which could be recovered and the leaked ammonia which stayed in gas form which subsequently would need to be treated. As such, we calculated the leaked ammonia which remained in gas form using the following formula:

$$Leak_{NH_3,G} = \frac{17(F_{NH_3,lumen-outG})}{0.044(F_{CO_2,G-in} - F_{CO_2,lumen-outG})} \quad (2.26)$$

The ammonia leak which could be recovered was calculated as follows:

$$Leak_{NH_3,recover} = Leak_{NH_3,L} - Leak_{NH_3,G} \quad (2.27)$$

The results of these calculations are presented in Table 5. An average of 11.8 % of the contactor inlet carbon dioxide content was trapped in the gas phase within the aqueous solution, $\eta_{CO_2,G}$. The ammonia leak measured according to the infrared analysis performed on the gas phase $Leak_{NH_3,G}$ was between 24 and 34 kgNH₃/ton CO₂ at 21°C, and 58 kgNH₃/ton CO₂ at 40°C. These values are close to those found previously under the same conditions and with the same membrane contactor (32 kgNH₃/ton CO₂ at 21°C and 52 kgNH₃/ton CO₂ at 45°C [57,64]). However, the ammonia leak calculated from the liquid $Leak_{NH_3,L}$ while taking into account the ammonia content inside the aqueous solution formed in the lumen side, was more than four times higher.

We estimated the ammonia leak under the same conditions for a packed column. The mass transfer of ammonia from the liquid to the gas phase in a packed column can rapidly lead to an equilibrium between ammonia content in the gas phase and corresponding ammonia concentrations found in the liquid [43]. Thus, the ammonia slip in a packed column was estimated by considering the gas-liquid equilibrium at the gas outlet. The equilibrium relationship of ammonia (the pressure of ammonia in contact with the solution) was calculated using Henry's law and by considering an unloaded 5 %wt ammonia solution. The Henry constant H (in atm) was calculated as follows [83]:

$$\ln H = \frac{-4200}{T} + 3.133 \quad (2.28)$$

The ammonia leak estimated in the packed column was in the same order of magnitude as the ammonia leak from the liquid side $Leak_{NH_3,L}$ in the membrane contactor. This showed us that that it is not necessarily the membrane itself which mitigates the ammonia leak as it has been previously assumed

[64,67]. Nevertheless, in terms of the process itself, what is essential is the ammonia leak which remains in the gas phase. And effectively, this is from 3 to 5 times lower than the packed column leak due to the liquid formation in the gas phase, where the ammonia can be partially recaptured. In a packed column, ammonium salts may also form during the gas phase, but in this context the liquid and gas phases are in direct contact which can lead to the solid salts being dissolved. Ammonia leaked from the liquid remains in the gas.

Table 5. CO₂ capture efficiency and ammonia leak calculated according to analyses performed in the gas phase

Exp.*	CO ₂ capture efficiency			NH ₃ slip from the liquid solution			Estimation packed column
	Shell liquid	Lumen liquid	Total	Gas	Lumen liquid	Shell to lumen	
	$\eta_{CO_2,L}$	$\eta_{CO_2,G}$ %	$\eta_{CO_2,total}$	$Leak_{NH_3,G}$	$Leak_{NH_3,recover}$	$Leak_{NH_3,L}$	
<i>kgNH₃/tons of CO₂</i>							
1	57.9	9.3	67.2	24	98	122	88
2	48	6.6	54.6	53	107	160	198
3	67.1	12.7	79.8	24	119	143	123
5	67	16.8	83.8	34	148	182	115
6	75.4	13.6	89	34	115	149	110
7	84.7	11.8	96.5	58	104	162	240

*Experiment 4 not measured

The formation mechanism of the aqueous solution recovered in the gas phase at the lumen-side outlet, is yet not understood. We propose that it may be explained as follows.

In the vicinity of the gas-inlet section, the product of activities between NH₃ and CO₂ is higher than the dissociation constant defined in Equation (2.13). This leads to the formation of solid carbamate, which can then be hydrolyzed with H₂O to form bicarbonate. The carbon dioxide depletion will in turn decrease the product of partial pressures between reacting species below the dissociation constants (Equations (2.13) and (2.14)) to the point where ammonium salts sublime, releasing CO₂, NH₃ and H₂O. Whereas around the gas-outlet section, the water vapor content of the gas is close to saturation. At this point, water produced from the sublimation of the salts will condense. This formed liquid absorbs ammonia and CO₂, and dissolves the remaining solid ammonium salts. The resulting solution has high concentrations of ammonia and carbon dioxide. Consequently, the water pressure at equilibrium with this solution is lower than the water pressure at equilibrium with the shell-side absorbent solution. The difference between these equilibrium pressures acts to maintain a driving force leading to water-vapor transfer between the two compartments. The transferred water condenses and enhances the formation of the lumen-side aqueous solution.

II.2.5. Conclusion:

The objective of this study was to investigate the behavior of the aqueous ammonia based CO₂ capture process using membrane contactors. We paid particular attention to the formation of ammonium salts and an aqueous solution in the lumen of a membrane contactor for CO₂ absorption by a chemical solvent as being a distinctive characteristic linked to using aqueous ammonia.

The results of our experiments performed at different temperatures, with dry inlet gas, show a correlation between decreased capture efficiency and pressure drop. Further, it appears that CO₂ and NH₃ react in the gas phase where ammonium salts crystallize and form obstructions in the lumen, contribute to an increase in gas velocity and finally, decrease the gas-liquid contact time. The end result is a decrease in CO₂ capture efficiency.

Interestingly, when the gas is saturated with water vapor, as is the case for flue gas, CO₂ capture efficiency remains constant over time. This may be related to what merits further investigation beyond what we were able to confirm, which is the effect of decreased salt precipitation kinetic rates or micro-condensation and dissolution of the ammonium salts. Nevertheless, the significance of this result is that it opens up the possibilities for a scaling up process where it can be tested under real flue gas conditions.

Gas-side reactions always lead to the formation of an aqueous solution in the gas phase where a certain amount of carbon dioxide and a much higher amount of ammonia slip from the shell side can be captured. Our analysis of this solution revealed that this contains some 75% of the ammonia leakage from the absorbent solution in the shell. Comparing estimated ammonia leak from a packed column versus that for the membrane contactor, showed that the membrane itself does not prevent the ammonia from escaping the absorbent solution. Given that a portion of the ammonia is captured in an aqueous solution formed in the gas phase, it is however possible to reduce the ammonia slip if this solution is reintegrated into the solvent loop. What remains unclear is whether this same solution would form under conditions for industrial applications.

Acknowledgment:

This research was supported by the Agence Nationale de la Recherche, France (ANR) [Grant ANR C2B ANR-13-SEED-0003].

III. Modélisation et simulation du captage du CO₂ dans une solution ammoniacale avec un contacteur membranaire à fibres creuses disposant d'une couche dense sélective

III.1. Résumé de l'article

Cet article vise à présenter **la modélisation du captage du CO₂ dans une solution ammoniacale à l'aide d'un contacteur membranaire à fibres creuses et d'évaluer l'intérêt d'une membrane composite disposant d'une couche dense sélective**. Un des principaux désavantages de l'absorption du CO₂ dans des solutions d'ammoniac est la volatilité élevée de l'ammoniac nécessitant la mise en place d'une section de lavage en sortie d'absorbeur afin d'abattre cet ammoniac. Dans la thèse de Camel Makhloufi, il a ainsi été proposé d'essayer de confiner l'ammoniac en utilisant des contacteurs membranaires dont les membranes disposent d'une fine couche dense sélective très perméable au CO₂ et faiblement perméable à l'ammoniac. Ces travaux, essentiellement expérimentaux, n'ont pas permis de mettre en évidence le confinement attendu à l'aide d'un contacteur membranaire sélectif (PP + couche de Teflon AF2400[®], $\alpha_{M-d-CO_2/NH_3}=2$, $\delta_{M-d}=1.3 \mu\text{m}$) comparé à un contacteur non sélectif (PP+couche de PMP, $\alpha_{M-d-CO_2/NH_3}=0.5$, $\delta_{M-d}=0.1 \mu\text{m}$).

Ainsi, par le développement d'un modèle prenant en compte les perméabilités des couches denses déposées, et de simulations adaptées, cet article propose d'éclaircir le rôle de la couche dense dans le transfert de matière du CO₂ et de NH₃. Ce faisant, cette étude permet de répondre aux questions auxquelles l'expérience n'a pas permis de répondre :

- Quel est le rôle d'une couche dense sélective dans le transfert relatif des deux espèces CO₂ et NH₃, au regard des différentes résistances au transfert (gaz, liquide et support microporeux) ?
- L'intérêt d'une couche dense sélective est-il justifié ? Dans quelle mesure ?

Suite aux travaux développés dans l'équipe Membranes Séparations Procédés du LRGP à travers la thèse de David Albarracin [84], il a été choisi de développer un modèle 1D et adiabatique. En effet, les opérations industrielles sont caractérisées par une conversion élevée de la solution absorbante (différence de taux de charge entre les entrée et sortie de l'absorbeur élevée), qui mène à des variations importantes des températures gaz et liquide, ce qui peut entraîner une diminution du flux de CO₂. Afin de bénéficier de modèles thermodynamiques existants du système CO₂-NH₃-H₂O dans les logiciels de simulation de procédés, le modèle a été développé sur Aspen Custom Modeler[®] qui permet de faire appel à la base de données d'Aspen Properties[®]. L'utilisation de cet outil permet aussi de faciliter l'export du modèle sous forme d'opération unitaire vers Aspen Plus[®] permettant ainsi de l'intégrer à des architectures de procédés plus complexes. Les principales caractéristiques et hypothèses du modèle sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7: Caractéristiques et hypothèses du modèle

Écoulement	<ul style="list-style-type: none"> • Régime permanent dans les phases gaz et liquide • Modèle une dimension • Écoulements laminaires • Écoulement piston, pas de dispersion axiale
Phénomènes de transfert	<ul style="list-style-type: none"> • Coefficient de transfert du support microporeux régressé à partir des résultats expérimentaux • La condensation ou l'évaporation de l'eau s'effectue uniquement à l'interface liquide • Utilisation de l'analogie de Chilton-Colburn pour les transferts de chaleur et de matière • Modèle adiabatique (pas de perte de chaleur vers l'extérieur) • Les propriétés physico-chimiques sont extraites d'Aspen Properties®. • Les pressions dans les phases gaz et liquide sont fixées. L'impact de la perte de charge sur le transfert de matière et de chaleur est négligé.
Thermodynamique	<ul style="list-style-type: none"> • Gaz idéal • Modèle E-NRTL dont les paramètres sont issus d'Aspen [42] pour la spéciation dans le liquide et les équilibres solide-liquide-vapeur
Réaction	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction irréversible • Concentration moyenne « mixed cup » dans le liquide à l'équilibre chimique

Ce modèle a été validé à partir des résultats expérimentaux présentés dans la section précédente ainsi que des données extraites de travaux antérieurs. Les efficacités de captage ont pu être prédites avec une erreur relative de plus ou moins 7 à 20%. Les fuites d'ammoniac ont quant à elles pu être prédites à plus ou moins 20%. Les fuites d'ammoniac mesurées lors des travaux antérieurs étaient largement surestimées par le modèle par un facteur 4 environ correspondant à la proportion d'ammoniac retrouvée dans la solution formée en phase gaz et non mesurée lors de ces travaux antérieurs.

Avant de simuler le fonctionnement du contacteur dans son ensemble, une étude sur la membrane composite seule a été menée. La membrane microporeuse est favorable au passage d'ammoniac puisque le transfert de matière y est réalisé uniquement par diffusion et que NH_3 diffuse plus vite que CO_2 . Ainsi, lorsque la sélectivité de la membrane composite est calculée en prenant en compte les contributions du support et de la couche dense, il apparaît que la résistance au transfert du support poreux doit être inférieure à la résistance de la couche dense pour obtenir une sélectivité globale favorable au CO_2 . La membrane composite actuelle, c'est-à-dire formée par le dépôt d'une couche dense de Teflon AF2400 de $1.3 \mu\text{m}$ sur un support de PP de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, ne permet pas d'obtenir une sélectivité suffisante au seul passage du CO_2 . Toutefois, la résistance au transfert à l'ammoniac de la membrane est augmentée.

Les simulations du contacteur avec le modèle développé montrent qu'une intensification significative du procédé, par réduction volumique du contacteur, peut être obtenue par rapport à une colonne à

garnissage avec les fibres composites commerciales (Oxyplus®). Néanmoins la fuite d'ammoniac est très proche entre les deux technologies. Sur la base de ces résultats, des études de sensibilité ont été entreprises sur l'épaisseur de la couche dense, le coefficient de transfert du support microporeux et la sélectivité de la couche dense. La fuite d'ammoniac peut être réduite en augmentant la résistance au transfert de la membrane principalement, par exemple en augmentant l'épaisseur de la couche dense. Néanmoins, pour maintenir des capacités d'absorption élevées, la résistance au transfert de matière pour le CO₂ doit être limitée. Il apparaît ainsi qu'un compromis, basé sur une étude économique, doit être trouvé entre intensification et limitations des fuites d'ammoniac. Des couches denses disposant d'une sélectivité élevée seraient clairement avantageuses néanmoins le développement de ces matériaux est aujourd'hui un défi de taille.

L'ensemble de ces résultats est ainsi détaillé dans l'article suivant.

III.2. Article

Modeling and simulation of CO₂ capture in aqueous ammonia with hollow fiber composite membrane contactors using a selective dense layer

VILLENEUVE Kévin, ALBARRACIN ZAIDIZA David, ROIZARD Denis, RODE Sabine*

*Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) (UMR 7274), Université de Lorraine, ENSIC, 1, rue Grandville – BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France - *sabine.ode@univ-lorraine.fr*

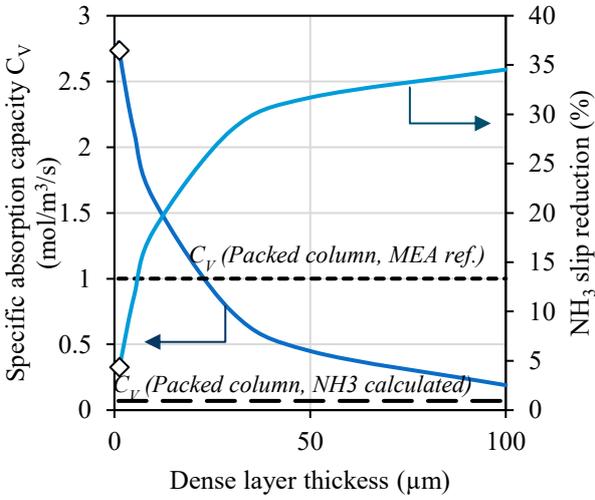
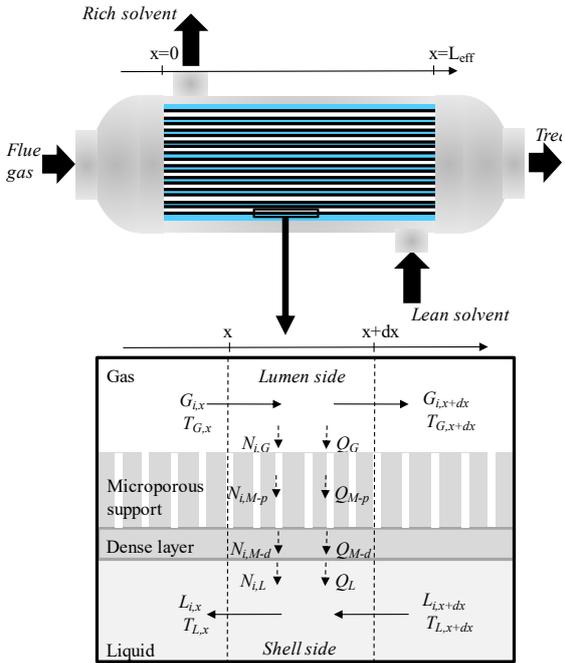
Abstract:

Aqueous ammonia is a promising chemical absorbent for CO₂ capture but its high volatility leads to important solvent leakage necessitating expensive solvent recovery strategies. This study investigates the potential of using hollow fiber membrane contactors with composite membranes instead of packed columns to reduce solvent leakage. In this study, we used a composite membrane with a thin, dense selective layer (non-porous) coated on a microporous support to favor CO₂ transfer over NH₃. We developed one-dimensional adiabatic multi-component transfer models to simulate the capture process using both hollow fiber membrane contactors and packed columns. These models were validated with laboratory-scale and pilot-scale data. Simulations under industrial relevant operation conditions were conducted to investigate process performance as a function of membrane characteristics, i.e. membrane dense layer thickness, selectivity and the micro-porous support mass-transfer coefficient. For contactors using homemade selective membranes, the CO₂ specific absorption capacity was of 2.7 mol/m³/s, which is roughly twenty times higher than values for our simulations in packed columns. The corresponding NH₃ slip reduction was of 4.3 %. A parametric study revealed that thick dense membrane layers led to greater reductions of ammonia slip but that this corresponded to lower specific CO₂ absorption capacity, highlighting an important trade-off between two performance parameters.

Keyword:

Selective membrane contactor; composite membrane; CO₂ capture; aqueous ammonia; modeling

Graphical abstract:



Nomenclature:

Symbol	Definition	Unit
<i>a</i>	<i>Specific area</i>	m^{-1}
<i>C</i>	<i>Concentration</i>	mol/m^3
<i>C_V</i>	<i>Specific absorption capacity</i>	$mol/m^3/s$
<i>cp</i>	<i>Molar Heat capacity</i>	$J/mol/K$
<i>d</i>	<i>Diameter</i>	<i>m</i>
<i>D</i>	<i>Diffusion coefficient</i>	m^2/s
<i>E</i>	<i>Enhancement factor</i>	-
<i>E_a</i>	<i>Permeation activation energy</i>	kJ/mol
<i>G</i>	<i>Gas molar flow</i>	mol/s
<i>Gz</i>	<i>Graetz number</i>	-
<i>h</i>	<i>Heat transfer coefficient</i>	$W/m^2/K$
<i>Ha</i>	<i>Hatta number</i>	-
<i>k</i>	<i>Mass transfer coefficient</i>	m/s
<i>K_i</i>	<i>Chemical equilibrium constant (molar)</i>	-
<i>k_r</i>	<i>Absorption kinetic constant</i>	$mol/m^3/s$
<i>L</i>	<i>Liquid molar flow</i>	mol/s
<i>L_{eff}</i>	<i>Active length of the fibers</i>	<i>m</i>
<i>n</i>	<i>Number of fibers</i>	-
<i>N</i>	<i>Specific molar flux</i>	$mol/m^2/s$
<i>m</i>	<i>Partition coefficient</i>	-
<i>P</i>	<i>Pressure</i>	<i>bar</i>
<i>P</i>	<i>Permeability</i>	<i>Barrer</i>
<i>Pr</i>	<i>Prandtl number</i>	-
<i>Q</i>	<i>Heat specific flux</i>	W/m^2
<i>R</i>	<i>Gaz constant</i>	$J/mol/K$
<i>Sc</i>	<i>Schmidt number</i>	-

Sh	<i>Sherwood number</i>	-
T	<i>Temperature</i>	K
U	<i>Heat transfer coefficient</i>	$W/m^2/K$
u	<i>Superficial velocity</i>	m/s
v	<i>Interstitial velocity</i>	m/s
V	<i>Contactor volume</i>	m^3
x	<i>Axial coordinate in the contactor</i>	m
x^*	<i>Dimensionless contactor length</i>	-
α	<i>Selectivity</i>	-
δ	<i>Thickness</i>	m
ε	<i>Porosity</i>	-
λ	<i>Conductivity</i>	$W/m/K$
Λ	<i>Latent heat of vaporization / heat of reaction for CO₂ absorption</i>	J/mol
τ	<i>Tortuosity</i>	-
φ	<i>Packing factor</i>	-

Subscripts:

Symbol	Definition
d	<i>Dense layer</i>
G	<i>Gas phase</i>
i	<i>Considered component (CO₂, MEA, H₂O)</i>
L	<i>Liquid phase</i>
M	<i>Overall membrane</i>
$M-int$	<i>Overall membrane hollow fiber internal surface</i>
$M-ext$	<i>Overall membrane hollow fiber external surface</i>
ov	<i>Overall</i>
p	<i>Microporous support</i>

III.2.1. Introduction

The global warming is mainly due to anthropogenic greenhouse gas emissions, mostly carbon dioxide [74]. Carbon Capture and Storage (CCS) is one of several solutions recommended by the International Energy Agency for reducing the impact of human activities on the world climate. Using this technology may represent from 14% to 17% of CO₂ emission reduction [5].

To date, the most mature technology for carbon capture relies on the absorption of CO₂ into aqueous amine based chemical solvents. Monoethanolamine (MEA) is currently the leading industrial standard solvent for the CO₂ capture process. Once the carbon dioxide has been fully absorbed, the solvent is then regenerated by heat and the carbon dioxide gas is released. The minimum parasitic load to capture 90% of the CO₂ from a typical coal-fired power plant is about 4-4.5% of the net electrical output as measured from the same plant without capture. Capture by MEA without compression requires about five times this minimum energy with careful thermal integration into the power plant [75]. The energy penalty is based primarily on the thermal energy requirements for solvent regeneration. Other solvents are currently being studied to reduce this energy penalty; ammonia is a promising alternative and has started to be used by the chemicals industry in pilot plants and demonstration projects (Powerspan [76], Alstom [5]). Alstom has launched plans to commercialize the Chilled Ammonia Process (CAP) by 2020 [28]. Indeed, ammonia offers clear advantages: it requires less energy to regenerate than MEA, is relatively inexpensive, non-corrosive and chemically stable. Additionally, using ammonia allows for simultaneous absorption of multiple acid pollutants [36]. Drawbacks in developing the ammonia process, however, stem from its high volatility causing a high NH₃ slip within the treated gas and the fact that its kinetic absorption rate is lower than MEA. Performing CO₂ absorption with the chilled aqueous solution in CAP can mitigate this volatility and reduce costs associated with ammonia make-up and gas treatment. The low operating temperature, however, leads to higher energy consumption.

Classical gas-liquid absorption technology based on packed columns promotes direct contact between flue gases and the solvent. A promising alternative to packed columns is using hollow fiber membrane contactors (HFMC) which effectively reduce the size of the absorber unit due to the larger gas-liquid interfacial area (from 5,000 to 20,000 m²/m³) compared with conventional packing (500 m²/m³), even if the presence of the membrane leads to an additional mass transfer resistance [10]. As the membrane acts to separate the two phases, there is no risk of flooding or foaming [77].

Typically, microporous membranes are used for the gas-liquid absorption in membrane contactors but this type of membrane is susceptible to wetting phenomena. Long time scale experiments have shown that mass transfer resistance of the membrane will increase over time as the solvent gradually penetrates the membrane pores [78]. Given that the diffusion rate of carbon dioxide is lower in solvent-filled pores than in empty pores, one suggestion has been to use a dense thin-film composite membrane consisting of a dense layer supported by a microporous membrane. Thin, high CO₂ permeable dense layers should be used to obtain close values of the mass transfer coefficients of the coated and non-coated membranes. It has been reported that no wetting occurs for composite membranes exposed to MEA aqueous solutions [55].

To date, relatively few investigations have focused on the utilization of composite membrane contactor for the ammonia based CO₂ capture process. A review of these studies is presented in [85]. In the context of previous investigations, we used a selective composite membrane made of a dense layer of Teflon AF2400 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{NH}_3}=2$ [65]) coated on a microporous support to investigate the possibility of reducing ammonia slip, and performed the same process with a non-selective membrane [64]. These experiments comparing the two types of membrane, however, resulted in similar levels of ammonia slip.

The present study focused on the development of a multi-component one-dimensional adiabatic model using HFMC technology. We have highlighted the role that dense selective layers play in the overall mass transfer process and have evaluated the possibilities of CO₂/NH₃ selective HFMC. The model presented here was developed in the Aspen Custom Modeler[®] environment which provided access to relevant thermodynamic and physicochemical data.

III.2.2. Overall system characteristics and operational domain

III.2.2.1. Operating principle of membrane contactors with composite membranes

The heat transfer and mass transfer processes in a membrane module with a composite membrane, made of a thin dense layer coated on a hydrophobic microporous support, are described here as a four-step process (illustrated in Figure 15 with nomenclatures in Table 6 and Table 7). In this study, we considered mass transfer for three species ($i = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{and NH}_3$). Our illustration shows the reactive species (CO_2) being transferred from the gas phase to the external face of the dense layer where it then permeates the dense layer, diffuses through the membrane pores of the support, and in a final step, is absorbed by the liquid solution where the reaction takes place.

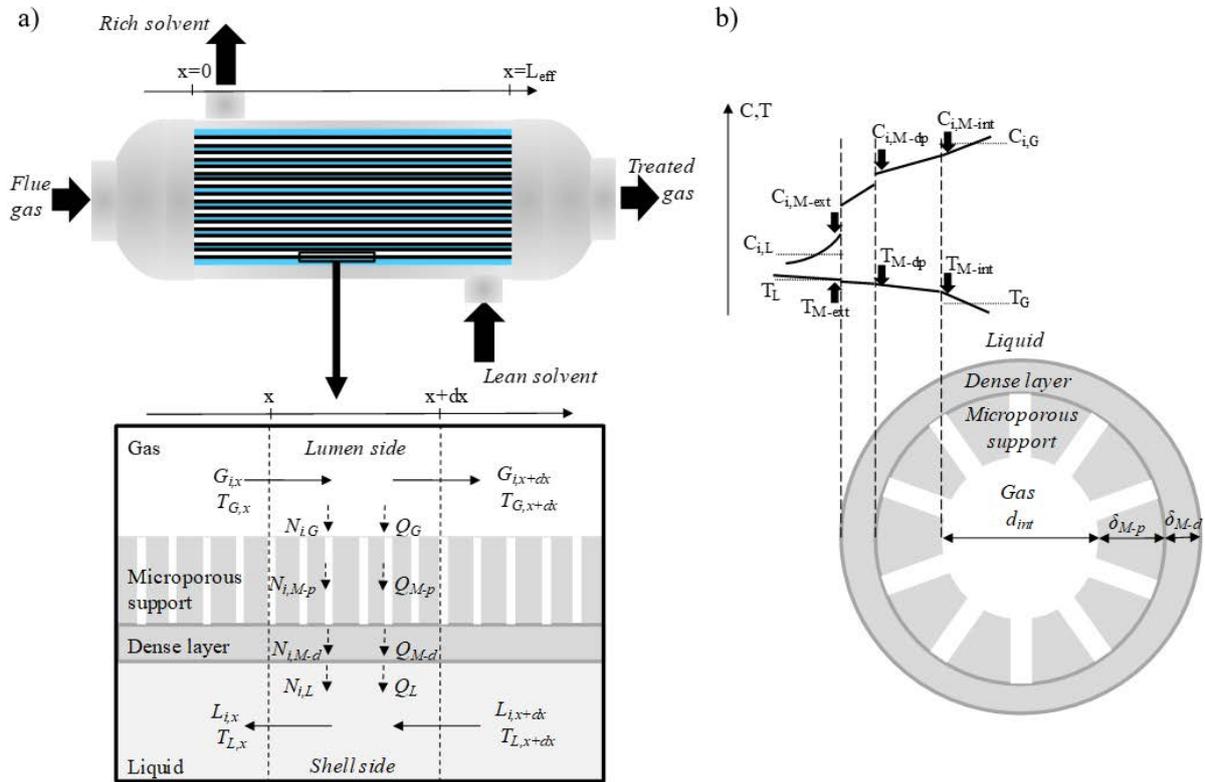


Figure 15: Schematic representation of the hollow fiber membrane contactor used for the absorption of CO_2 in aqueous ammonia: a) Mass and heat transfer in the membrane contactor b) Axial section of a composite hollow fiber membrane and radial concentration and temperature profiles

Table 6: Temperature and concentration nomenclature as a function of the radial localization

Localization	Molar concentration of component i mol/m^3	Temperature $^\circ\text{C}$
Mixed cup liquid	$C_{i,L}$	T_L
Liquid -Dense layer interface	$C_{i,M-ext} = C_{i,M-dense-ext}$	$T_{M-ext} = T_{M-dense-ext}$
Dense –Microporous support interface	$C_{i,M-dp} = C_{i,M-dense-int} = C_{i,M-porous-ext}$	$T_{M-dp} = T_{M-dense-int} = T_{M-porous-ext}$
Microporous support-Gas interface	$C_{i,M-int} = C_{i,M-porous-int}$	$T_{M-int} = T_{M-porous-int}$
Mixed cup gas	$C_{i,G}$	T_G

Table 7: Heat and mass transfer nomenclature as a function of the domain of transfer

Domain of transfer	Mean reference diameter* m	Specific mass flux of component i $mol/m^2/s$	Mass transfer coefficient m/s	Specific heat flux $J/m^2/s$	Heat transfer coefficient $J/K/m^2/s$
Liquid phase	d_{M-ext}	$N_{i,L}$	$k_{i,L}$	Q_L	h_L
Dense layer	d_{M-lm-d}	$N_{i,M-d}$	$k_{i,M-d}$	Q_{M-d}	h_{M-d}
Microporous support	d_{M-lm-p}	$N_{i,M-p}$	$k_{i,M-p}$	Q_{M-p}	h_{M-p}
Overall membrane	d_{M-lm}	not used	$K_{i,M}$	not used	h_M
Gas phase	d_{M-int}	$N_{i,G}$	$k_{i,G}$	Q_G	h_G
Overall	d_{M-ext}	N_i	$K_{i,ov}$	Q	U_{ov}

* lm stands for logarithmic mean

III.2.2.2. Geometrical characteristics and flow configuration

The membrane contactor used in this work consisted of a bundle of composite cylindrical hollow fibers. Geometrical characteristics of the module are provided in Table 8. This contactor had an effective length (L_{eff}) with a fiber volume fraction ϕ of 0.6. The internal diameter of the microporous support measured d_{int} of 200-280 μm with thickness measuring δ_{M-p} of 50-90 μm . The thickness of the dense layer δ_{M-d} varied from 1 to 100 μm .

The composite membrane used here for its hydrophobic properties has a dense selective layer coated on the outside surface of the microporous support membrane of the hollow fibers; the ammonia solvent could thus flow in the shell side and passage of the solvent through the pores was prevented. The gas mixture was composed of saturated air and carbon dioxide and flowed in the lumen in counter-current flow with respect to the liquid.

Table 8: Baseline geometrical and operational parameters of simulations

Operating conditions		
CO ₂ capture efficiency, %		90
Molar fraction of CO ₂ in the gas (wet), -		0.15
Molar fraction of H ₂ O in the gas, -		0.012
Inlet gas temperature, °C		10
Mass fraction of ammonia in water (unloaded), -		0.05
Lean solvent load, $molCO_2/molNH_3$		0.33
Rich solvent load, $molCO_2/molNH_3$		0.67
Inlet liquid temperature, °C		10
Membrane contactor	<i>Selective membrane</i>	<i>Non-selective membrane</i>
Dense layer material, -	Teflon AF2400	PMP(Oxyplus®)
Dense layer thickness δ_{M-d} , μm	Base case: 1.3 Parametric study : 1 - 100	0.1
Dense layer selectivity α_{CO_2/NH_3} at 20°C, -	Base case: 2 Parametric study : 2 - 30	0.5
Microporous support material, -	PP(Oxyphan®)	PP(Oxyplus®)
Microporous mass transfer coefficient, $m.s^{-1}$	Base case: $5 \cdot 10^{-4}$ Parametric study : $5 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-2}	$5.5 \cdot 10^{-4}$
Microporous support thickness δ_{M-p} , μm	50	90
Internal microporous support diameter d_{int} , μm		200
Specific area of the packing defined with respect to the external fibre area, a $m^2/m_{contactor}^3$	Base case: 6 273	6 311
Packing factor φ , -		0.6
Pressure drop, <i>bars</i>		0.05
Packed column		
Specific area of the packing, $m^2/m_{contactor}^3$		207
Packing factor, -		176
Packing porosity, -		0.94
Packing nominal diameter, m		0.025

III.2.2.3. Operational domain and constraints

The operational parameters and constraints that were applied to all simulations are reported in Table 8. They were chosen in order to represent industrially relevant operating conditions for carbon dioxide capture. A mixture of 0.15 volumetric CO₂, dry basis, and oxygen-depleted saturated air was considered, a composition typical of coal power plant post-combustion flue gas. The inlet pressure of the gas-phase was set to 50 mbar above atmospheric pressure. The liquid phase was a 5 % wt aqueous ammonia solution that was fed at 10°C to minimize the volatility of the ammonia [27,40]. The CO₂ capture efficiency was set to 90 %, which is consistent with established guidelines developed for carbon dioxide capture. Following procedures recommended in literature for mitigating the overall energy requirement of the capture process [86], the inlet solvent loading was set to 0.33, whereas the rich solvent loading was set to a value of 0.67. It should be noted that, according to the isothermal ternary diagram for the system CO₂-H₂O-NH₃ at 10 °C and 1.013 bar previously described [24], no solid formation should occur under these conditions and therefore clogging is prevented from occurring (or is unlikely) on the shell side of the membrane.

Two types of membranes were modeled in the simulations, for which characteristics are shown in Table 8. Most of the simulations were performed considering an in-house composite membrane made of a polypropylene (PP) microporous support coated by a selective dense layer of Teflon AF 2400 [64]. As the permeability of the dense layer is more favorable to CO₂ than to NH₃ [65], this membrane is referred to as the selective membrane. The second membrane considered in the simulations to validate our results was a commercial composite membrane (Oxyplus[®]), referred to here as the non-selective membrane.

The thickness of the dense layer, its selectivity and the mass transfer coefficient of the microporous support were varied. The system we designed allowed us to compare how these factors influenced volume reduction and ammonia slip reduction with respect to packed columns.

III.2.3. Modeling approach

III.2.3.1. Modeling assumptions and features

The modeling strategy described here builds on previous investigations conducted by our research team, specifically those which involved modeling of MEA based CO₂ capture using membrane contactors. Notably, we learned that for rapid reactions which often result in a thin reaction film, a 2D modeling approach is not necessarily effective [87]. Moreover, multicomponent adiabatic modeling has proven to be highly effective for simulating membrane contactors in industrial conditions. Indeed, industrial operational conditions are often characterized by high solvent conversion, leading to variations of the local gas and liquid temperature, which potentially lower the CO₂ flux [52].

Accordingly, we developed a multicomponent steady-state adiabatic one-dimensional rate-based model to simulate carbon dioxide absorption in aqueous ammonia with a composite membrane contactor. This model was implemented in Aspen Custom Modeler[®] in order to benefit from the thermodynamic and physicochemical data available in Aspen Plus[®]. Model assumptions are summarized in Table 9.

Table 9: Model assumptions and features

Flow	<ul style="list-style-type: none">• Steady state in gas and liquid phase• One-dimensional modeling• Laminar flow• Plug flow, no axial dispersion
Transfer phenomena	<ul style="list-style-type: none">• Membrane mass transfer coefficient values fitted to experimental data• Condensation or evaporation of water occurs only at the liquid–membrane interface• Chilton–Colburn analogy for mass and heat-transfer• Adiabatic (no heat losses)• The physicochemical properties constants are retrieved from Aspen Properties[®].• The pressure in the gas and the liquid is fixed. The impact of the pressure drop on mass and heat transfer is neglected
Thermodynamics	<ul style="list-style-type: none">• Ideal gas• E-NRTL model with parameters from Aspen [42] for the liquid speciation and Vapor-Liquid-Solid equilibrium
Reaction	<ul style="list-style-type: none">• Kinetically controlled irreversible reaction• Liquid mixing-cup concentrations at chemical equilibrium

III.2.3.2. Chemical speciation

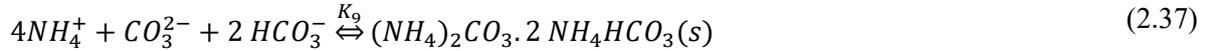
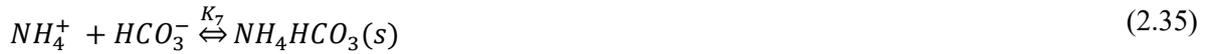
In aqueous solution, NH_3 , H_2O and CO_2 are dissociated as follows [42]:



Ammonia and bicarbonate ions form carbamate ion:



Precipitates may be formed from these ionic species such as ammonium carbamate, ammonium bicarbonate, ammonium carbonate monohydrate or ammonium sesqui-carbonate respectively[40,86,88]:



For the calculation of the chemical speciation in the liquid, the electrolyte Non-Random-Two Liquid (e-NRTL) activity coefficient model developed by Aspen[®] was used [42]. Its validity for loaded aqueous ammonia solution has been previously reported [42], and is verified here through a comparison with experimental data, shown in Figure 16. The chemical speciation considers Equations (2.29) to (2.32) and the solid bicarbonate formation as provided by Equation (2.33). A thermodynamic model taking into account all possible solids that may form in the CO_2 - NH_3 - H_2O system exists but has not yet been integrated into the commercial version of Aspen Plus[®][40,86,88]. For simplicity purposes, it was not used for this study. Given the liquid composition and temperature ranges involved in our simulations, we concluded that formation of solids would be unlikely [24].

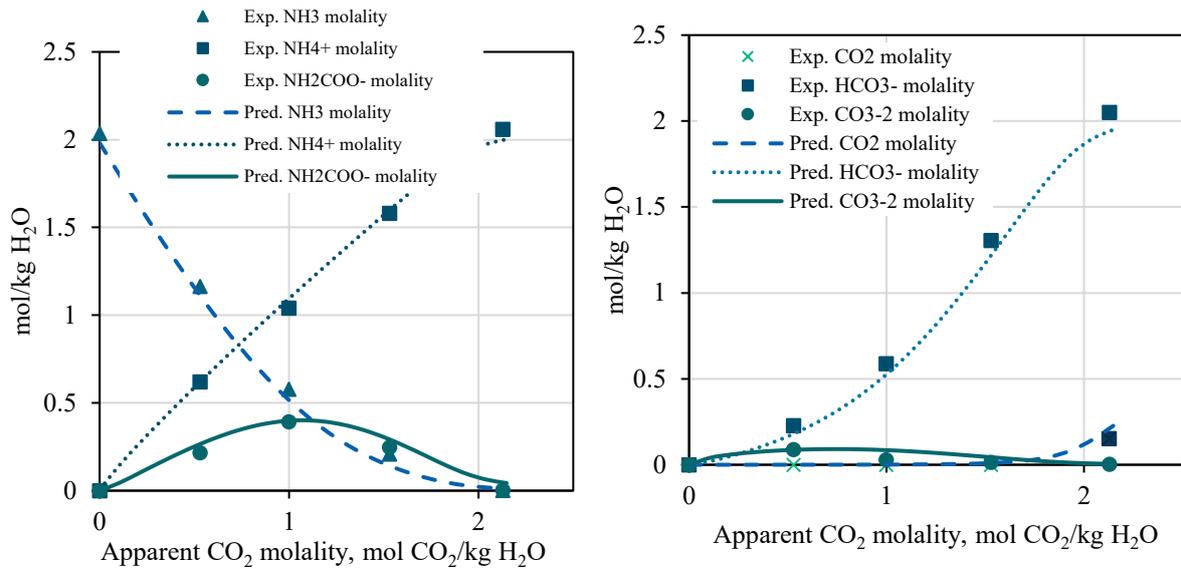


Figure 16. Comparison between the speciation of the $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system from the thermodynamic model and experimental data [89]. $T=313.15\text{ K}$ and $m(\text{NH}_3)=1.988\text{ mol/kg}$

III.2.3.3. Vapor-liquid and gas-liquid equilibria (VLE and GLE)

Carbon dioxide and ammonia are referred to as gaseous compounds in the gas phase and as solutes in the liquid phase, whereas water is referred to as vapor compounds in the gas phase and solvent in the liquid phase.

In order to calculate the CO_2 and NH_3 gas-liquid equilibrium (GLE), we applied Henry's law with Henry coefficients provided by the Aspen thermodynamic model. Raoult's law was used to represent the vapor-liquid equilibrium (VLE). Finally, the ionic components were considered as non-volatile. These Aspen thermodynamic model predictions are shown in Figure 17 and Figure 18 for the considered concentration range and temperature.

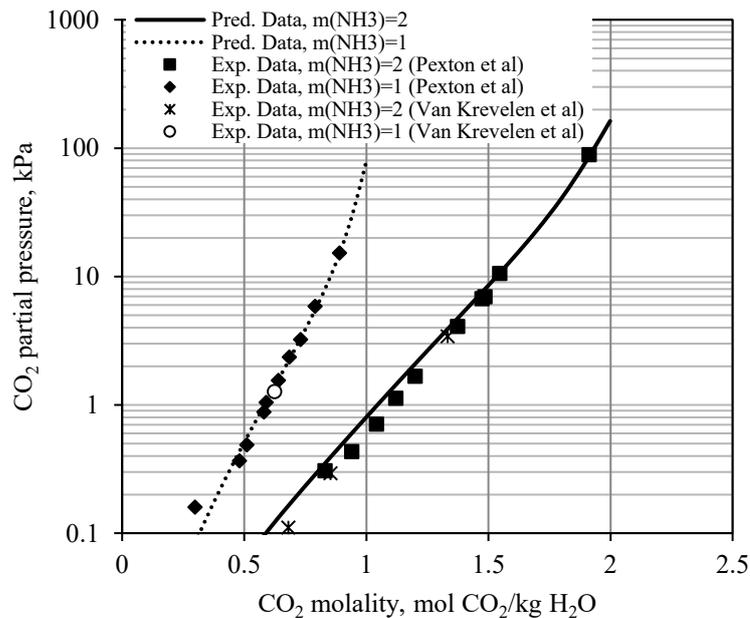


Figure 17: Comparison between the CO_2 equilibrium partial pressure calculated by the model and the experimental data [90] for different CO_2 and NH_3 molalities. $T = 293\text{ K}$

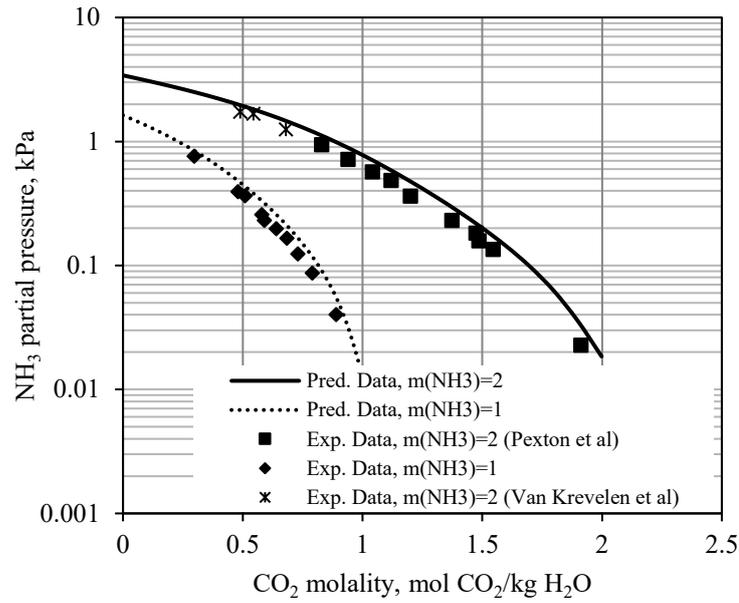


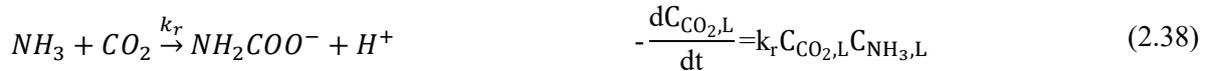
Figure 18: Comparison between the NH₃ equilibrium partial pressure calculated by the model and experimental data [90] for different CO₂ and NH₃ molalities. T = 293 K

III.2.3.4. Reaction kinetics

The absorption of CO₂ in aqueous ammonia is a complex mechanism which generates several products. The reaction formation of the carbamate is usually reported as the rate limiting reaction. Different approaches are used to describe its formation:

- Second order reaction[23,91]
- Zwitterion mechanism[22,92,93]
- Termolecular mechanism[22,92]

For the model described in this paper, the second order reaction mechanism was chosen to represent the irreversible reaction of carbamate formation.



The following expression of the kinetic constant k_r [91] was used :

$$k_r = 1.35 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-48436}{RT}\right) \text{ in } m^3/mol/s \quad (2.39)$$

The enhancement factor was used to model the enhancement of the mass transfer of the carbon dioxide in the liquid phase by the chemical reaction with ammonia. For a second-order irreversible reaction, the following formulation can be used [94].

$$E = \frac{-Ha^2}{2(E_{lim}-1)} + \sqrt{\frac{Ha^4}{4(E_{lim}-1)^2} + \frac{E_{lim} \cdot Ha^2}{(E_{lim}-1)} + 1} \quad (2.40)$$

The Hatta number represents the ratio between the reaction kinetics and the maximal local mass flux when the diffusion of ammonia is not limiting:

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{CO_2,L} k_r C_{NH_3,L}}}{k_{CO_2,L}} \quad (2.41)$$

$D_{i,j}$ is the diffusion coefficient of the specie i in the phase j in m^2/s .

The ratio between the diffusion without reaction and the diffusion distance with reaction when the ammonia diffusion is limiting is represented by the limiting enhancement factor E_{lim} as followed:

$$E_{lim} = 1 + \frac{C_{NH_3,L} D_{NH_3,L}}{m C_{CO_2,M-ext} D_{CO_2,L}} \quad (2.42)$$

III.2.3.5. Mass and heat transfer modeling and balance equations

III.2.3.5.1. Mass transfer

The mass-conservation law establishes the continuity of molar fluxes between the four considered domains (see Figure 14). It was formulated as follows:

$$N_{i,G} d_{int} = N_{i,M-p} d_{M-lm-p} = N_{i,M-d} d_{M-lm-d} = N_{i,L} d_{ext} \quad (2.43)$$

With:

$$N_{i,G} = k_{i,g} (C_{i,G} - C_{i,M-int}) \quad (2.44)$$

$$N_{i,M-p} = k_{i,M-p} (C_{i,M-int} - C_{i,M-dp}) \quad (2.45)$$

$$N_{i,M-d} = k_{i,M-d} (C_{i,M-dp} - C_{i,M-ext}) \quad (2.46)$$

$$N_{i,L} = E_i m k_{i,L} (C_{i,M-ext} - C_{i,L}) \quad (2.47)$$

E_i denotes for the enhancement factor of the species i (it is equal to one for NH_3 and H_2O) and is related to the chemical reaction in the diffusion boundary layer as presented in the Section III.2.2.1. m is the volumetric gas-liquid partition coefficient.

According to Equations (2.43) to (2.47), the molar flux of the species i N_i can be expressed as:

$$N_i = K_{i,ov} (C_{i,G} - C_{i,L}) \quad (2.48)$$

Where $K_{i,ov}$ is the overall mass transfer coefficient, defined with respect to the external membrane surface. $K_{i,ov}$ is estimated according to the mass flux conservation:

$$\frac{1}{K_{i,ov}} = \frac{d_{M-ext}}{d_{M-lm-p} k_{i,M-p}} + \frac{d_{M-ext}}{d_{M-lm-d} k_{i,M-d}} + \frac{d_{M-ext}}{d_{M-int} k_{i,G}} + \frac{1}{E_i m k_{i,L}} \quad (2.49)$$

In order to compare the contributions of the different domains to the overall mass transfer process, it is more convenient to use mass transfer resistances versus mass transfer coefficients, or in other words, to use the inverse values mass transfer coefficients. Equation (2.49) can be expressed accordingly as an overall mass transfer resistance, defined as a simple sum of the different domain mass-transfer resistances:

$$R_{i,ov}=R_{i,M-p}+R_{i,M-d}+R_{i,G}+R_{i,L} \quad (2.50)$$

III.2.3.5.2. Heat transfer

The continuity of heat fluxes between the four considered domains was formulated as follows:

$$Q_G d_{M-int}=Q_{M-p} d_{M-lm-p}=Q_{M-d} d_{M-lm-d}=Q_L d_{M-ext} \quad (2.51)$$

where Q is defined for each domain as follows:

$$Q_G=h_G(T_G-T_{M-int}) \quad (2.52)$$

$$Q_{M-p}=h_{M-p}(T_{M-int}-T_{M-dp}) \quad (2.53)$$

$$Q_{M-d}=h_{M-d}(T_{M-dp}-T_{M-ext}) \quad (2.54)$$

$$Q_L=h_L(T_{M-ext}-T_L) \quad (2.55)$$

According to Equations (2.51) to (2.55), Q can also be expressed as:

$$Q=U_{ov}(T_G-T_L) \quad (2.56)$$

U_{ov} is estimated according to the heat flux conservation:

$$\frac{1}{U_{ov}}=\frac{d_{M-ext}}{d_{M-lm-p}}\frac{1}{h_{M-p}}+\frac{d_{M-ext}}{d_{M-lm-d}}\frac{1}{h_{M-d}}+\frac{d_{M-ext}}{d_{M-int}}\frac{1}{h_G}+\frac{1}{h_L} \quad (2.57)$$

III.2.3.5.3. Balance equations

As explained in Section III.2.3.1, the balance equations were formulated assuming adiabatic behavior, steady state, and plug flow for both the gas and the liquid phases. Since the ionic compounds were considered as non-volatile, the balance equations were formulated only for the pseudo-species. Moreover, counter-current flow was considered.

The gas and liquid phases balance equations, describing the variation of the molar flow of the species, and the temperature are as follows:

Mass balance:

$$\frac{dG_i}{dx^*}+aVN_i=0 \quad (2.58)$$

$$\frac{dL_i}{dx^*}+aVN_i=0 \quad (2.59)$$

Here the contactor is discretized in 100 parts and x^* represents the dimensionless length of the contactor defined as $x^*=x/L_{eff}$ with L the fiber effective length. G_i and L_i stand for the molar flow of the specie i , either NH_3 , CO_2 or H_2O , in the gas and the liquid phases respectively in mol/s. a is the specific interfacial area of the membrane contactor, defined considering the external fiber surface ($a=4\frac{\phi}{d_{M-ext}}$) in $m^2/m_{contactor}^3$ and V is the total volume of the contactor in m^3 .

Heat balance:

$$\frac{dT_G}{dx^*} + aV \frac{Q}{c_{p,G}G} = 0 \quad (2.60)$$

$$\frac{dT_L}{dx^*} + aV \frac{Q + \sum_{i=1}^3 N_i \Lambda_i}{c_{p,L}L} = 0 \quad (2.61)$$

c_p is the molar heat capacity in J/mol/K. G and L are the total molar flows of the two phases in mol/s. Λ_i is the latent heat of vaporization of H₂O or NH₃ and the heat of reaction for CO₂ absorption in J/mol.

III.2.3.6. Hydrodynamics and fluid mass and heat-transfer coefficients

III.2.3.6.1. Hydrodynamics

Liquid and gas flow were considered to be laminar with fully developed velocity profiles. In the operational conditions considered in this work, these assumptions were confirmed with Reynolds number lower than 100 for both phases [95].

For the gas which passed through the lumen, the Hagen–Poiseuille equation for pipe flow was used to determine the pressure drop. Pressure variation was not taken into account for the mass and heat transfer calculations. Nevertheless, the pressure drop calculation was used to fix the contactor length according to the pressure drop constraint (fixed here at 50 mbars).

III.2.3.6.2. Mass and heat transfer coefficients in the gas and liquid domains

In laminar channel flow through HFMC, the concentration polarization is predominant. Two mass transfer zones were observed when the residence time was sufficiently high: the entry zone, characterized by a developing concentration boundary layer and high mass transfer coefficients, and the developed boundary layer zone, characterized by low mass transfer coefficients. The local Sherwood number Sh was estimated by Leveque's equation in the shell side (liquid side)[96]:

$$Sh_{i,L} = (a^3 + b^3 \cdot Gz_{i,L})^{1/3}, \quad a=3.66; b=1.08 \text{ (uniform wall concentration)} \quad (2.62)$$

With Graetz Gz number defined as:

$$Gz_{i,L} = \frac{v_L d_h^2}{D_{i,L}} \quad (2.63)$$

v_L is the local liquid interstitial velocity and d_h is the hydraulic diameter.

For the gas side, a fully developed concentration profile was considered which led to:

$$Sh_{i,G} = 3.66 \quad (2.64)$$

The Sherwood number $Sh_{i,j}$ for the species i and gas and liquid phases j is defined as:

$$Sh_{i,j} = \frac{k_{i,j} \cdot d_h}{D_{i,j}}, \text{ with } j = G \text{ or } L \quad (2.65)$$

The hydraulic diameter d_h is, by definition, the ratio of the flow section (multiplied by 4) divided by the wetted perimeter. As a result, it is equal to the inner diameter of the fibers for the lumen side and, in the shell side, it is expressed as:

$$d_h = \frac{d_{\text{cont}}^2 - n * d_{\text{M-ext}}^2}{d_{\text{cont}} + n * d_{\text{M-ext}}} \quad (2.66)$$

N is the numbers of fibers inside the contactor and d_{cont} is the contactor inner diameter.

The heat transfer coefficients in the gas and liquid were estimated from the mass transfer coefficient by applying the Chilton-Colburn analogy [97]:

$$k_{i,j} = h_j * \frac{D_{i,j}}{\lambda_j} * \left(\frac{Sc_{i,j}}{Pr_j} \right)^{1/3} \quad (2.67)$$

Sc and Pr are dimensionless numbers representing Schmidt and Prandtl respectively.

III.2.3.7. Membrane mass and heat transfer modeling and coefficients

The membrane used for the absorption was formed by a thin dense layer coated onto a microporous support. According to the mass flux conservation, the mass transfer resistance of the composite membrane is the sum of the two mass transfer resistances of the dense layer and of the microporous support as:

$$\frac{1}{K_{i,M}} = \frac{d_{\text{M-lm}}}{d_{\text{M-lm-d}} k_{i,M-d}} + \frac{d_{\text{M-lm}}}{d_{\text{M-lm-p}} k_{i,M-p}} \quad (2.68)$$

In a similar manner, it is possible to express the heat transfer resistance of the composite membrane as a sum of the dense layer and the microporous support heat transfer resistances as:

$$\frac{1}{h_M} = \frac{d_{\text{M-lm}}}{d_{\text{M-lm-d}} h_{\text{M-d}}} + \frac{d_{\text{M-lm}}}{d_{\text{M-lm-p}} h_{\text{M-p}}} \quad (2.69)$$

III.2.3.7.1. Dense layer mass and heat transfer

The dense skin of the composite membrane surrounds the outside of the hollow fiber and thus prevents membrane wetting by liquid penetrating into the pores.

The mass transport in a dense polymer is described here by the solution-diffusion model in which permeants dissolved into the membrane material and then diffused through the membrane down a concentration gradient [98]. The selectivity of the dense layer relies on differences of both solubility and diffusion rates of transferred components. The permeability of the dense layer here was expressed as a function of the temperature using an Arrhenius type expression coefficients from literature, shown in Table 10. The pre-exponential factor \mathcal{P}_0 was derived from the permeability reported at 21°C.

Due to the lack of available data on water vapor permeability in the considered polymers, we used the same coefficients for ammonia. Indeed, ammonia and water have about the same kinetic diameter (2.65 Å for H₂O and 2.6 Å for NH₃ [69]), are easily condensable ($T_{\text{eb}}=100$ °C for water and $T_{\text{eb}}=-33$ °C for

ammonia) and possess labile hydrogen atoms. We determined that these common characteristics could be expected to lead to comparable transport properties in terms of both diffusion and sorption.

Table 10: Arrhenius coefficients for the two types of dense layers used in this study[65]

		E_a , Permeation activation energy <i>kJ/mol</i>	\mathcal{P}_0 , Pre-exponential factor <i>Barrer</i>	Ref.
TeflonAF2400	NH₃	-1.3	961.1	[65]
	H₂O	Same as NH ₃	Same as NH ₃	
	CO₂	-5.4	343.7	[65]
PMP	NH₃	17.1	205011.6	[65]
	H₂O	Same as NH ₃	Same as NH ₃	
	CO₂	15.2	332621	[65]

The permeability \mathcal{P} was expressed as follows:

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.70)$$

\mathcal{P} is the permeability in Barrer. R is the gas constant in J/mol/K and T is the temperature of the membrane in K.

The selectivity of the membrane, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{NH}_3}$, is defined as the ratio of the CO₂ and NH₃ permeabilities.

$$\alpha_{\text{M-d-CO}_2/\text{NH}_3} = \frac{\mathcal{P}_{\text{CO}_2}}{\mathcal{P}_{\text{NH}_3}} \quad (2.71)$$

The Teflon AF2400 is characterized by small negative activation energies which cause permeability to decrease with higher temperatures. Moreover, the permeability of NH₃ is in the entire temperature range lower than the permeability of CO₂, leading to a so-called inverse selectivity as NH₃ is the smaller and more readily condensable component which normally permeates at a faster rate. A recent study showed that when Teflon AF1600 was used, similar inverse selectivity was observed for the H₂O-CO₂ pair [99]. The almost identical behavior of H₂O and NH₃ supports the assumption that the two components have the same permeability.

The mass transfer coefficient of the dense layer was expressed as a function of permeability, as follows:

$$k_{i,\text{M-d}} = \mathcal{P}_i \frac{RT}{\delta_{\text{M-d}}} \quad (2.72)$$

The heat transfer in the membrane was expressed as a conductive heat transfer only, by the following equation:

$$h_{\text{M-d}} = \frac{\lambda_{\text{polymer}}}{\delta_{\text{M-d}}} \quad (2.73)$$

λ_{polymer} is the polymer conductivity.

III.2.3.7.2. Microporous support mass and heat transfer

The mass transfer coefficient of the microporous support was estimated using the following pore flow model:

$$k_{i,M-p} = \frac{\varepsilon D_i}{\tau \delta_{M-p}} \quad (2.74)$$

where ε represents the porosity of the membrane, τ the tortuosity and δ_{M-p} the thickness of the microporous support. D_i is the diffusion coefficient of the species (CO_2 , NH_3 , and H_2O) in the gas phase filling the pores of the membrane. Due to the sufficiently high average pore diameter, molecular diffusion coefficients were used.

For a same microporous support, ε , τ , and δ are constants so the mass transfer coefficient depended only on the molecular diffusions coefficients of the species. Gas filled pore were considered given that we used composite membranes. Mass transfer coefficients of the microporous support for the different species at different temperatures were computed by multiplying a reference mass-transfer coefficient (defined for CO_2 at 21 °C) with the corresponding diffusion coefficient ratio:

$$k_{i,M-p} = k_{\text{CO}_2, M-p-\text{ref}} \cdot \frac{D_{i,T}}{D_{\text{CO}_2, 21^\circ \text{C}}} \quad \text{with } i = \text{NH}_3, \text{CO}_2 \text{ or } \text{H}_2\text{O} \quad (2.75)$$

The heat transfer in the microporous support was expressed as a conductive heat transfer only (shown as follows) and by considering that the first contribution was driven by the conductivity of the plain polymer and the second to the conductivity of the gas filling the pores:

$$h_{M-p} = \left(\frac{1}{\delta_{M-p}} \right) * \left(\frac{\varepsilon}{\lambda_{\text{polymer}}} + \frac{1-\varepsilon}{\lambda_{\text{gas}}} \right)^{-1} \quad (2.76)$$

λ_{polymer} was the conductivity of the plain polymer in the microporous support and its value was set to 0.15 W/m/K [100].

For these heat transfer calculations, the porosity was set to 0.5.

III.2.3.7.3. Overall membrane selectivity

The overall membrane mass transfer resistance is the sum of the mass transfer resistances of the microporous support and the dense layer (Equation (2.68)). Thus, the overall membrane mass transfer coefficient depends on the contributions of both the dense and the microporous aspects. This is equally true for the selectivity of the membrane, $\alpha_{M-\text{CO}_2/\text{NH}_3}$ (Equation (2.77)), which is defined by the ratio of the membrane mass transfer coefficients of CO_2 and NH_3 . Selectivity values higher than unity indicate that the passage of CO_2 is favored, whereas values below unity indicate favorable passage of NH_3 .

$$\alpha_{M-\text{CO}_2/\text{NH}_3} = \frac{k_{\text{CO}_2, M}}{k_{\text{NH}_3, M}} \quad (2.77)$$

The variation of the membrane selectivity $\alpha_{M-\text{CO}_2/\text{NH}_3}$ with temperature is illustrated in Figure 19: Selectivity of the membrane as a function of the temperature for a dense Teflon AF membrane only, for

a microporous membrane only and for a composite membrane made of a 1.3 μm dense layer supported by a microporous support with different mass transfer coefficient. $k_{\text{CO}_2\text{-M-p-ref}}$ for the limiting cases of a dense Teflon AF layer and a microporous membrane as well as for composite membranes with different reference microporous support mass transfer coefficients. According to the Arrhenius law, the selectivity of the dense membrane decreases with lower temperatures. It drops from 2 to 1.4 for a temperature increase from 10 $^{\circ}\text{C}$ to 90 $^{\circ}\text{C}$. Unlike the selectivity of the porous membrane, given by the ratio of the diffusion coefficients of CO_2 and NH_3 , the dense membrane does not vary with temperature. Its value is lower than unity, i.e. 0.7, as the NH_3 molecule is smaller than the CO_2 molecule. Thus, the porous support favors the passage of NH_3 with respect to CO_2 .

The selectivity of composite membranes, made of a microporous support coated by a 1.3 μm dense layer of Teflon AF, was calculated as between the limiting values of the dense and the microporous membranes. It decreased with temperature, as did the dense membrane selectivity. For a given temperature, the selectivity of the composite membrane decreased to correspond with a reference microporous support mass transfer coefficient. For values comprised between 10^{-4} and 10^{-3} $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (the range commonly reported for microporous membranes), the selectivity of the composite membrane was below unity for the whole temperature range, indicating that the membrane favors ammonia permeation, which is clearly an unwanted result.

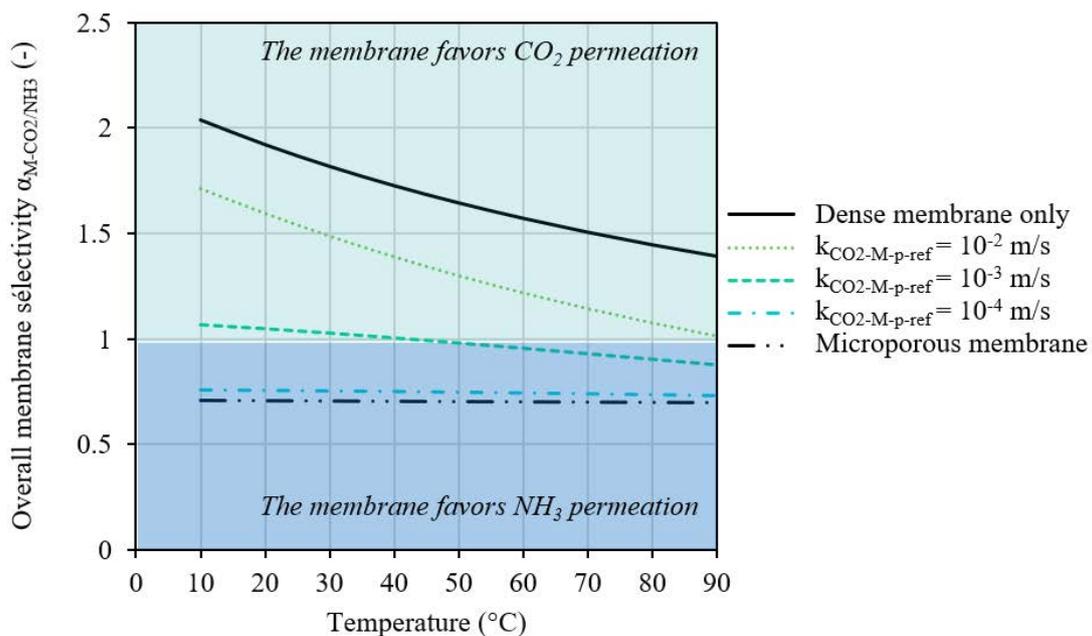


Figure 19: Selectivity of the membrane as a function of the temperature for a dense Teflon AF membrane only, for a microporous membrane only and for a composite membrane made of a 1.3 μm dense layer supported by a microporous support with different mass transfer coefficient. $k_{\text{CO}_2\text{-M-p-ref}}$

III.2.4. Results and discussion

III.2.4.1. Model validation using laboratory-scale measurements

To validate the developed model, simulation results were compared to two sets of experiments performed by our research group, which are described in detail in a recent publication ([85], [64]). Given that it is unrealistic to expect well-fitted model predictions without any parameter adjustment [101], we chose to use the mass transfer coefficient in the microporous support $k_{CO_2,M-p-ref}$ value as the sole adjustable parameter. The considered experimental results were the CO₂ capture efficiency, and the NH₃ leak from the solution. For our calculations, we defined capture efficiency η as the ratio between the CO₂ molar flow absorbed in the solution and CO₂ molar flow entering the membrane contactor, as shown in Equation (2.78). The accuracy of the model is confirmed hereunder on parity plots by showing the relative deviation between the performed experiments and model predictions.

$$\eta = \frac{G_{CO_2}(z^*=1) - G_{CO_2}(z^*=0)}{G_{CO_2}(z^*=0)} \quad (2.78)$$

A first set of laboratory-scale experiments has been described [85], for which a brief outline is provided in Appendix A. HFMC technology, using a non-selective composite Oxyplus membrane with $1.6 \cdot 10^{-2}$ m² of exchange-surface, was used with the gas flowing through the fibers and the liquid flowing counter-current through the shell. The gas was a mixture of N₂ and 15% of CO₂, dry basis, saturated or not with water vapor. The liquid was an unloaded aqueous solution of NH₃ 5 % wt. Experiments were performed at atmospheric pressure and at three temperatures (10, 21 and 40 °C), with large excess of liquid reactant.

The regression between model and experiments led to a $k_{CO_2,M-p-ref}$ value of $5.5 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹. Figure 20: Parity plots based on the experimental results of this study and presented in appendix A shows parity plots of the CO₂ capture efficiency and the NH₃ slip. Model agreement within 7 % was obtained for all experiments related to CO₂ capture efficiency, which is an excellent result considering that the experimental relative deviation of the measurements was about 7%. Apart from one measurement point, which seems aberrant, the relative deviation between model and experiments was within 20 % for the ammonia flux. The absence of bias validates the selectivity approach developed in the model.

Additional sets of previously performed laboratory-scale experiments, recently described in more detail [64] were used for the model validation. Two hollow fiber membrane contactors with different types of composite membranes were studied, the gas and the liquid circulating in counter-current flow in the fiber lumen and the shell respectively. The membranes are those described in Section 2.3 and referred to as the selective and the non-selective membranes respectively, distinguished by the nature of the dense layer. The gas was a mixture of N₂ and 15% of CO₂. The liquid was an unloaded aqueous solution of NH₃ 1% wt to 5 % wt. Experiments were performed at atmospheric pressure and at two temperatures (21 and 40 °C) using large amounts of liquid reactant.

Figure 21 shows parity plots of the CO₂ capture efficiency for both the non-selective and the selective membranes in the contactor. For the non-selective membrane (Figure 21 a)) the value of a $k_{CO_2,M-p-ref}$ was fixed to that shown in Figure 21, as the same contactor was used in the experiments. Measured values were on average roughly 10 % lower than the simulations. This bias is due to the fact that measurements used (reported in [64]) did not account for the capture of CO₂ by the liquid formed in the gas phase. More details are given in [85]. For the selective membrane, the regression observed between the model and experiments led to a $k_{CO_2,M-p-ref}$ value of $5 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹. Model agreement within 15 % was obtained for most of the experiments. The NH₃ slip could not be compared to our model predictions as,

similar to the CO₂ capture, the ammonia slip had only been partially accounted for [64]. Again, details are given in [85]. It is worth noting that the ammonia slip was the same for the selective and the non-selective membranes. This fact can be explained by the value of the overall membrane selectivity driven by the microporous support selectivity (see Figure 19).

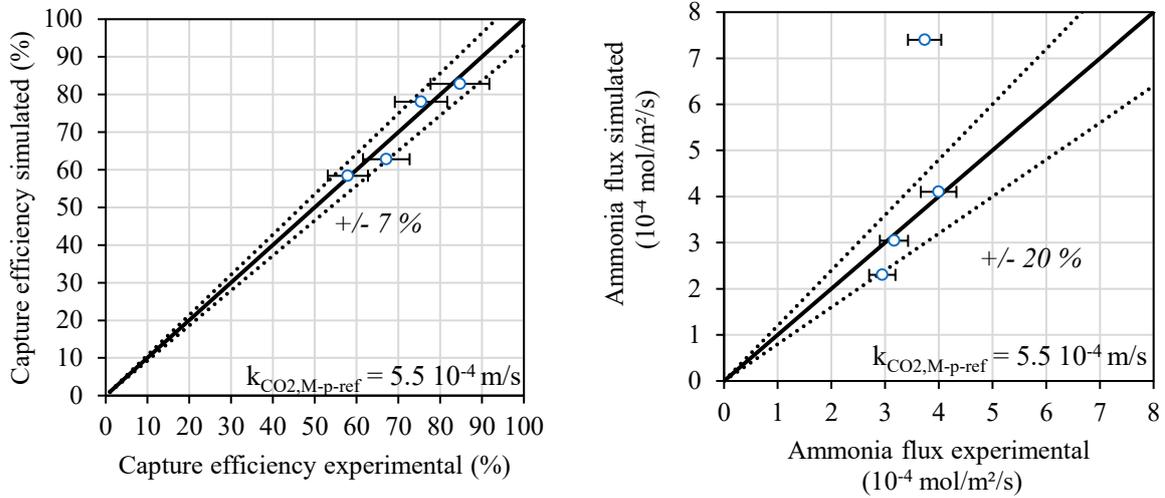


Figure 20: Parity plots based on the experimental results of this study and presented in appendix A

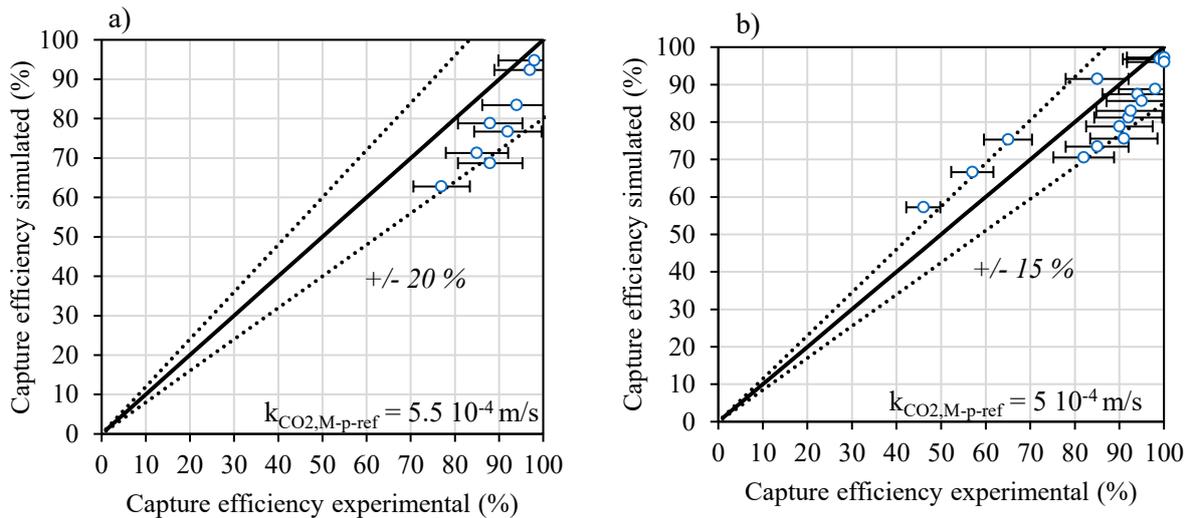


Figure 21 : Parity plot based on the experimental results of [64] – a) Non-selective membrane – b) Selective membrane

III.2.4.2. Simulations of an industrial absorption process

Model simulations were performed using the industrial relevant operating parameters shown in Table 8. Operating parameters were kept constant. The selective membrane characteristics in terms of dense layer thickness and selectivity, as well as microporous support mass-transfer coefficients were varied with respect to the base case.

III.2.4.2.1. Local process parameters: axial temperature and gas molar fraction profiles for the base case

Figure 22 a) illustrates the variation of the liquid and gas temperatures with the dimensionless contactor length for the base case with the selective membrane. The CO₂ absorption reaction was exothermic and the liquid was heated by the reaction using temperatures ranging from 10 °C (at $x^*=1$, corresponding to

the liquid inlet section) to 23 °C (at $x^*=0$ corresponding to the liquid outlet section). With the exception of the vicinity of the gas inlet section ($x^*=0$), the gas and liquid temperatures for any axial position had very close values. This was caused by the high heat transfer rates in the gas, the liquid and the membrane. Similar profiles have been described in the context of a work on CO₂ absorption in aqueous MEA with HFMC [52].

Figure 22 b) illustrates the variation of the gas molar fractions of CO₂, NH₃ and H₂O with the dimensionless contactor length. The gas molar fraction of CO₂ drops from a value of 0.15 at the gas entry section ($z^*=0$) to 0.017 at the gas outlet section ($z^*=1$), corresponding to 90 % absorption efficiency. The gas molar fraction of ammonia increased from zero at the gas inlet section to 0.13 at the gas outlet section, highlighting the occurrence of ammonia slip. The water vapor profile, however, proved to be more complex. The gas entered the membrane contactor saturated with water vapor set at 10°C. The gas was heated by the counter-current liquid flow and water evaporation occurred. The water vapor molar fraction reached a maximum value of $z^*=0.31$ and then decreased due to the decrease of the axial temperature, as illustrated in Figure 22 a). One of the model assumptions we worked from is that water condensation and evaporation occur solely at the liquid–membrane interface (Table 13). But water may also condense inside the lumen or in the pores of the membrane leading to water filled pores, that is to say, membrane wetting. So even if composite membranes, with dense layers, are protected from wetting by liquid breakthrough, wetting by condensation may occur during the chemical absorption process where there are exothermic reactions. It was previously shown [52] that by calculating the water vapor pressure in the membrane, in the context of commercial or industrial conditions, the water pressure may exceed the saturation vapor pressure in the membrane and consequently will lead to pore condensation. This particular phenomenon merits further investigation and was not accounted for in this study.

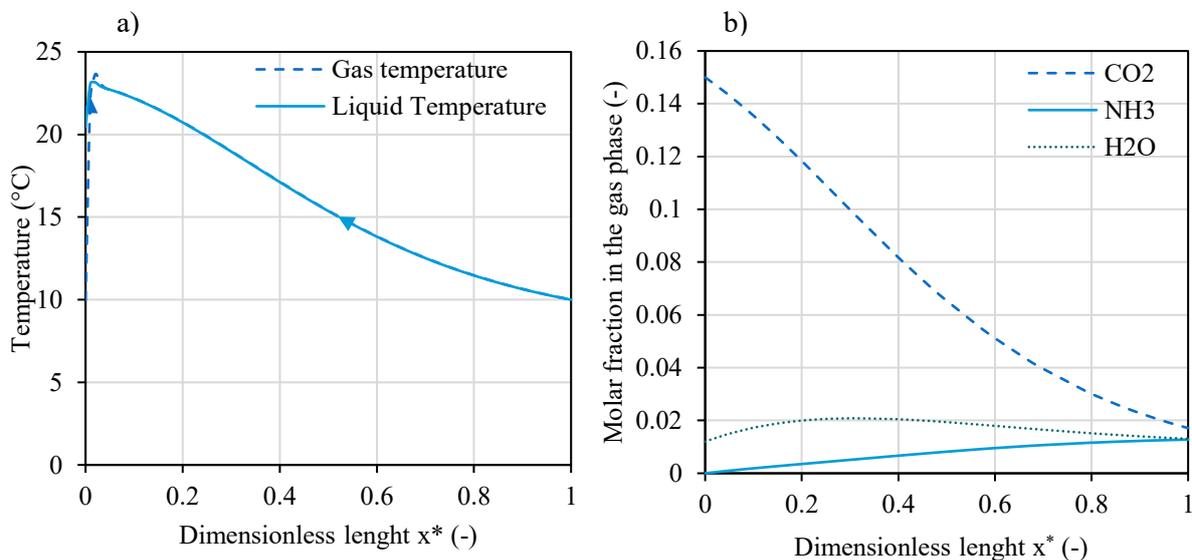


Figure 22: Temperature (a) and gas molar fraction (b) as function of the contactor length (Parameters given in Table 3, base case, selective membrane). The liquid flows from 1 to 0 and the gas from 0 to 1.

Interestingly, that values of the local temperatures and molar fractions simulated for the non-selective membrane were almost the same and led to similar degrees of ammonia slip. This observation is in agreement with experiments performed elsewhere [64] and discussed in Section III.2.4.1.

III.2.4.2.2. Overall process performance parameters: specific absorption capacity and ammonia leak

Local parameters are certainly valuable for understanding specific aspects of the absorption process, but for the purpose of analyzing the overall process performance, we felt it was more advantageous to use global process parameters as defined below.

The specific absorption capacity C_V of the gas-liquid contactor was defined by the CO₂ molar flow transferred from the gas to the liquid per unit volume, as follows:

$$C_V = \frac{G_{CO_2}(z^*=0) - G_{CO_2}(z^*=1)}{V} \quad (2.79)$$

A main feature of process intensification is related to contactor volume reduction. Volume reduction of HFMC technology with respect to packed columns is given by the ratio of the specific absorption capacities of the two technologies for identical operating conditions and the same capture efficiency. Thus, in order to estimate potential volume reduction, absorption in a packed column was simulated using the same conditions. Details are provided in Appendix B.

Another interesting feature of membrane contactors is the possible reduction of ammonia-slip when compared to conventional absorption technology, i.e. packed columns. The ammonia slip reduction when compared to the packed column is defined as follows:

$$NH_3\text{-slip reduction} = \frac{NH_3 \text{ leak}_{\text{packed column}} - NH_3 \text{ leak}_{\text{membrane contactor}}}{NH_3 \text{ leak}_{\text{packed column}}} \quad (2.80)$$

The specific absorption capacity for the base case was of 2.7 mol/m³/s with a NH₃ slip reduction of 4.3 % for the selective membrane. Close values, i.e. a specific absorption capacity of 2.2 mol/m³/s and a NH₃ slip reduction of 2.7 % were obtained for the non-selective, commercially available membrane.

III.2.4.2.3. Parametric study: influence of the dense layer thickness

For determining optimal composite membrane characteristics, we analyzed the effect of the dense layer thickness on both the specific absorption capacity and the ammonia slip reduction. The variation between the two process parameters with the dense layer thickness is illustrated in Figure 23.

When the dense layer thickness was increased from 1 μm to 100 μm, the specific absorption capacity lowered from 2.8 to 0.2 mol/m³/s. These values are comparable to those obtained in packed columns under similar conditions, to arrive at an estimate potential volume reduction. The value of the specific absorption capacity obtained in the packed column simulated in this study with NH₃ as well as typical absorption capacity reported in literature for CO₂ absorption using MEA [10] solvent are shown in Figure 9. Numerous studies have reported evidence that the NH₃ solvent leads to slower absorption kinetics and thus, to more important reactor volume [22]. Noteworthy here is that for the entire parametric range, contactor volume reduction is possible using membrane contactor technology when compared to same absorption system used in a packed column.

Figure 23 also shows the increase of the ammonia slip reduction with the dense layer thickness. An important increase, from 4 % to 35 %, was observed for a dense layer thickness variation between 1 and 40 μm , whereas an almost asymptotic behavior was observed for thicker dense layers.

All in all, the increase of the dense layer thickness favors mitigated ammonia slip but does, however, diminish the intensification potential of the technology which highlights that a trade-off exists between the two.

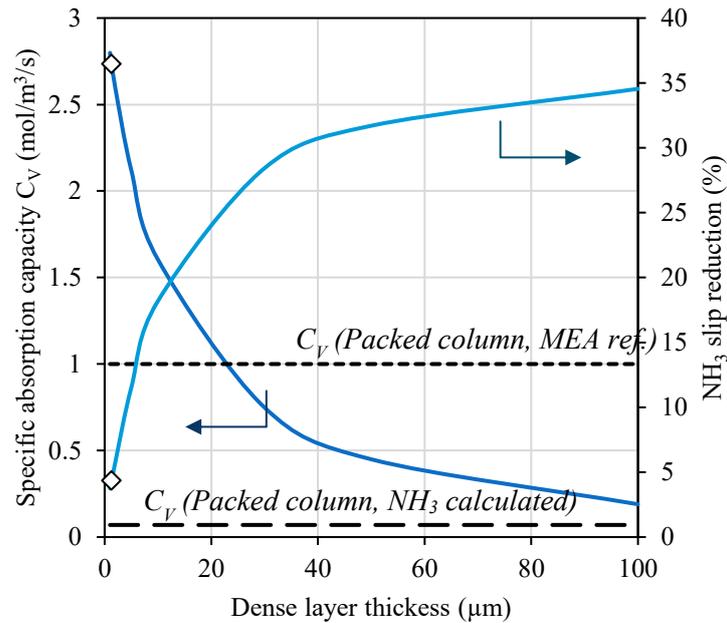


Figure 23: Specific absorption capacity and ammonia leak reduction compared to the conventional packing column for different dense layer thickness - Simulations performed with operating parameters from and the selective membrane [\diamond : base case]

To address the variation of overall process parameters relative to dense layer thickness, Figure 24 shows the breakdown of the overall mass-transfer resistance through the different domains for different dense layer thicknesses. CO₂ (Figure 24 a)) and NH₃ (Figure 24 b)) mass-transfer resistances are considered separately. Indeed, as shown in Equation (2.50), the overall mass-transfer resistance is defined as the sum of the mass-transfer resistances in the different domains, i.e. gas phase, dense and microporous membrane and liquid phase. Space-averaged values of the local and the overall mass-transfer resistances were considered here.

In the entire domain and for the two components, the gas-phase mass transfer resistance was much lower than the other resistances and is thus indistinguishable in the figures. It does not play any role in the overall transfer process. Despite the mass-transfer enhancement due to reaction, the liquid-phase resistance of CO₂ was significantly higher than that for the NH₃, the latter not being constrained by liquid-side mass-transfer limitation. The mass-transfer resistance of the porous membrane was slightly higher for CO₂ compared to NH₃, as discussed in Section III.2.3.7.3. For a given dense layer thickness, its mass-transfer resistance was higher for NH₃ when compared to CO₂, due to the inverse selectivity of the dense membrane.

As illustrated in Figure 24, for a dense layer thickness of 1 or 2 micrometers, the mass transfer resistance of the dense layer is almost negligible compared to the other resistances. Thus, in this thickness range, the dense layer did not play any role in the NH_3 slip reduction. As the resistance of the dense layer increased with thickness, it becomes predominant for dense layer thicknesses higher than 5 μm . The dense layer being more permeable to CO_2 in the temperature range explored (see Figure 19), the mass-transfer resistance increase was more important for NH_3 when compared to CO_2 . This explains the correlation between the increase of the ammonia slip reduction and the increase of the dense layer thickness shown in Figure 23.

It should be noted that the reduction of the specific absorption capacity with the dense layer thickness, shown in Figure 23, is related to the increase observed for the overall mass-transfer resistance for CO_2 , as well as to the increase of the fiber diameter. The latter led to a decrease of the specific area a , as the packing fraction was kept constant (see Table 8). For a given absorption efficiency, the reactor volume was thus increased.

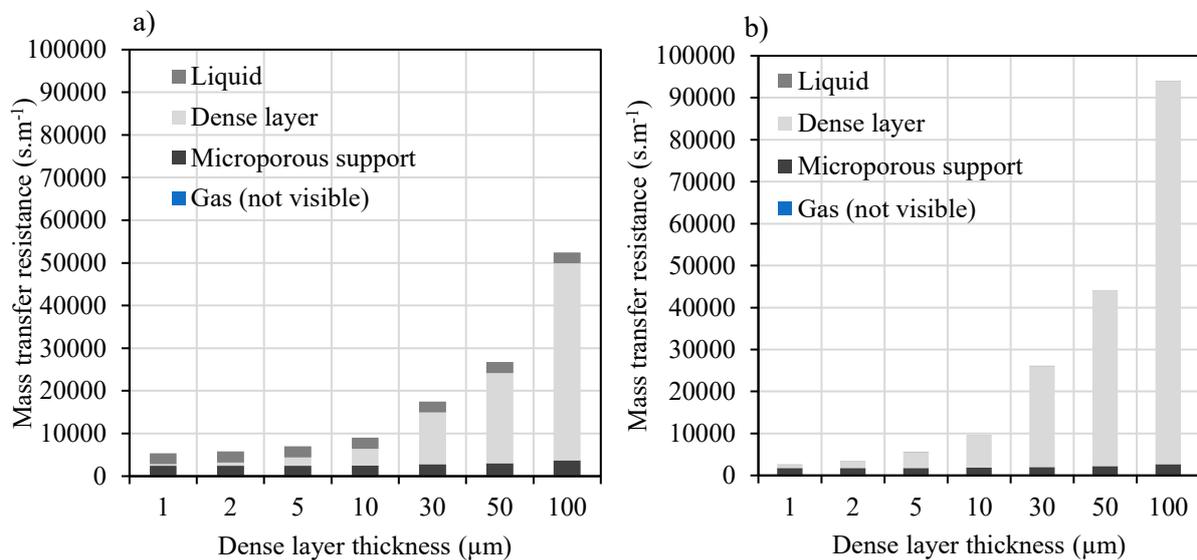


Figure 24: Mass transfer resistance as function of the dense layer thickness for CO_2 (a) and for NH_3 (b)) - Simulations performed with operating parameters from Table 8 and the selective membrane

III.2.4.2.4. Parametric study: influence of the membrane material characteristics

Taking a more prospective approach, we investigated the influence of the membrane material characteristics on the overall process performance parameters. Two membrane material characteristics were considered: the microporous support mass transfer coefficient as defined in Equation (2.74) and the dense layer selectivity defined in Equation (2.71). The first is a main material characteristic of porous membranes, independent of both fiber diameter and membrane thickness, and is inversely proportional to the microporous support resistance. As for the dense layer selectivity, it is a key parameter of the dense layer, if ammonia slip reduction is desired.

The variation of the specific absorption capacity and the ammonia slip reduction with the microporous mass transfer coefficient is illustrated in Figure 25. The specific absorption capacity increases from 0.5 to 4.6 mol/m³/s for a microporous mass transfer coefficient $k_{\text{CO}_2, \text{M-p-ref}}$ rising from $5 \cdot 10^{-5}$ to 10^{-2} m/s. For the same variation of the $k_{\text{CO}_2, \text{M-p-ref}}$ the ammonia slip reduction decreases from 7.8 to 2%. The variations are due to the decrease of the microporous support resistance for CO_2 and NH_3 respectively. Once again a tradeoff between the two process performance parameters is necessary.

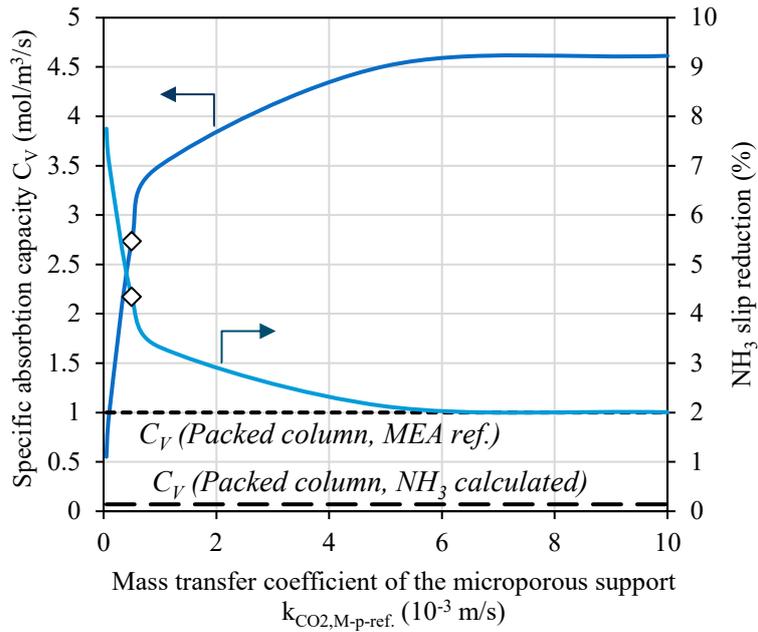


Figure 25: Specific absorption capacity and ammonia leak reduction compared to a conventional packing column for different microporous mass transfer coefficient - Simulations performed with operating parameters from Table 8 and the selective membrane [\diamond : base case]

The variation of the specific absorption capacity and the ammonia slip reduction with the dense layer selectivity is illustrated in Figure 26. For constant CO₂ permeability, the NH₃ permeability was varied in order to raise the dense layer selectivity at reference temperature (20°C) from 2 to 30, which led to an ammonia slip reduction of up to 54 % at a constant specific absorption capacity. However, the highest selectivity value measured previously for fluorinated polymers was reported as 3.3 with a significantly lower CO₂ permeability when compared to the simulated membrane [65].

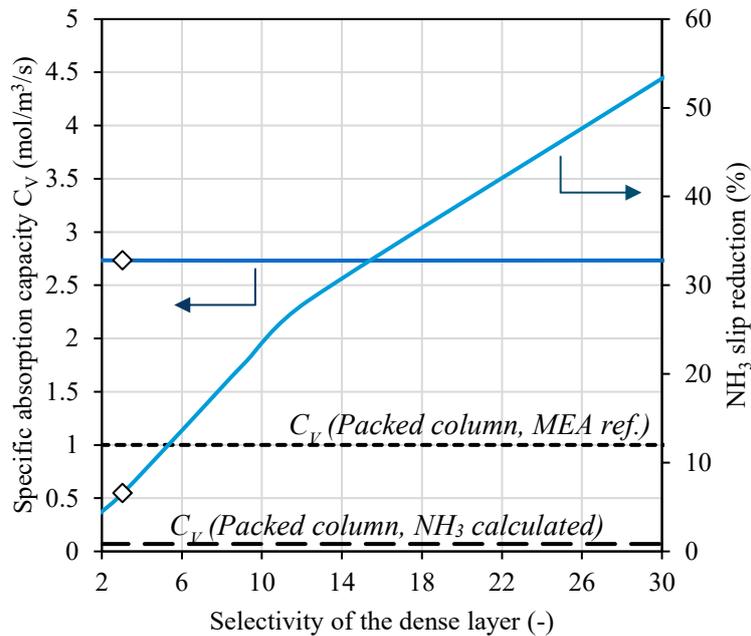


Figure 26: Specific absorption capacity and ammonia leak reduction compared to the conventional packing column for different selectivity of the dense layer - Simulations performed with operating parameters from Table 8 and the selective membrane [◇: base case]

III.2.5. Conclusion and outlook

The potential of using composite membrane contactors to avoid pore wetting by liquid penetration has been investigated within the frame of aqueous ammonia based CO₂ capture. Composite membranes with selective and non-selective dense layers were considered. Overall process performance characteristics, i.e., the specific absorption capacity and the ammonia slip reduction, were estimated using industrial relevant operating conditions. The main contributions of this work are the following.

A 1D adiabatic multi-component model implemented in the Aspen Custom Modeler[®] has been established and validated in terms of CO₂ capture and ammonia slip. The model takes into account mass and heat transfer in the fluid phases as well as in the composite membrane. Considering the latter, the transfer in the microporous support is described by a simple diffusion approach whereas the dense layer is described using a solution-diffusion approach. The model developed for this study allowed for the design and evaluation of composite membrane contactors, ultimately to investigate process intensification and solvent leak reduction.

Model simulations show that significant process intensification through reactor volume reduction, when compared to packed columns, can be obtained with commercially available composite membranes. However, for dense layers in the micron range, the ammonia slip will be only slightly reduced.

Ammonia slip reduction is driven by ammonia mass-transfer resistance, primarily inside the membrane. High membrane mass-transfer resistance rates are thus favorable to ammonia slip reduction. That said, in order to attain process intensification through reactor volume reduction, the membrane mass-transfer resistance must be limited with respect to CO₂. In this framework, selective dense layers may permit for a significant decrease of the ammonia flux while maintaining a reasonably high CO₂ flux. An in-depth economic analysis is needed to examine the trade-off between volume reduction and ammonia slip

reduction before optimal membrane characteristics can be defined. High selectivity value of the dense layers would clearly be advantageous, however the development of these materials is challenging.

Acknowledgment:

This research was funded by the Agence Nationale de la Recherche, France (ANR), through the Project Grant ANR C2B (ANR-13-SEED-0003).

Appendix

A- Experimental conditions and results

The experimental set-up described in [85] was used to perform the experiments described below (Table 11 and Table 12).

Table 11: Characteristics of the HFMC used for the experiments

	Membrane contactor
Membrane material	Oxyplus®
Module internal diameter, <i>cm</i>	1.3
External fiber diameter, μm	380
Internal fiber diameter, μm	200
Active fiber length, <i>cm</i>	25
Total fiber length, <i>cm</i>	27
Number of fibers	54
Packing fraction, %	4.6

For the liquid side, a fresh unloaded 5 wt % aqueous ammonia solution (prepared from the dilution of a 25 wt % ammonia solution from Sigma-Aldrich) and, for the gas side, a gas mixture of CO₂ (15 %) and N₂ (85 %) were used.

Table 12: Experimental conditions

Gas flow <i>Nml/min</i>	Liquid flow <i>L/min</i>	Temperature <i>°C</i>	Capture efficiency <i>%</i>	Ammonia flux <i>10⁴mol/m²/s</i>
200	12	21	79.8	4.1
133		21	89	3.04
133		40	96.4	7.4
200		10	67.2	2.3

B- Modeling of the packing column and validation

For the packing column model, the membrane contactor model was used with modified geometry and mass transfer correlations. Onda correlations [102] were used to calculate the Sherwood number, *Sh*, the mass transfer coefficients $k_{i,j}$ ($i=\text{CO}_2, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$; $j=\text{G}, \text{L}$), and the wetted interfacial area as given below:

$$\text{Sh}_{i,\text{G}} = 5.23 \text{Re}_G^{0.7} \text{Sc}_G^{1/3} (a_d d)^{-2} \quad (2.81)$$

$$k_{i,\text{G}} = \text{Sh}_{i,\text{G}} a_d D_G \quad (2.82)$$

$$\text{Sh}_{i,\text{L}} = 0.0051 \text{Re}_L^{2/3} \text{Sc}_L^{-0.5} (a_d d)^{0.4} \quad (2.83)$$

$$k_{i,\text{L}} = \text{Sh}_{i,\text{L}} \left(\frac{\rho}{\mu g} \right)^{-1/3} \quad (2.84)$$

$$a_w = a_d \left(1 - e^{-1.45 \left(\frac{\sigma_L}{\sigma} \right)^{0.75} \text{Re}_L^{0.1} \text{Fr}_L^{-0.05} \text{We}_L^{0.2}} \right) \quad (2.85)$$

$$\text{With: } \text{Re}_L = \frac{u_L \rho_L}{a_d \mu_L}; \text{Fr}_L = \sqrt{\frac{u_L^2 a_d}{g}}; \text{We}_L = \frac{\rho_L u_L^2}{a_d \sigma}$$

The packing considered was that used in [32] i.e. metallic Pall rings with a nominal size of 0.025 m. The specific packing area a_d was 207 m²/m³. For the model validation, the wetted interfacial area a_w was set to experimental values given in [32]. For simulations in other conditions, the wetted interfacial area a_w

was determined according to the Onda correlations for gas and liquid superficial velocities of respectively: 0.35 m/s and 0.002 m/s.

As shown on the parity plot of Figure A1, model predictions of the carbon capture efficiency are in good agreement with both experimental data and model predictions reported in the original studies [32,44].

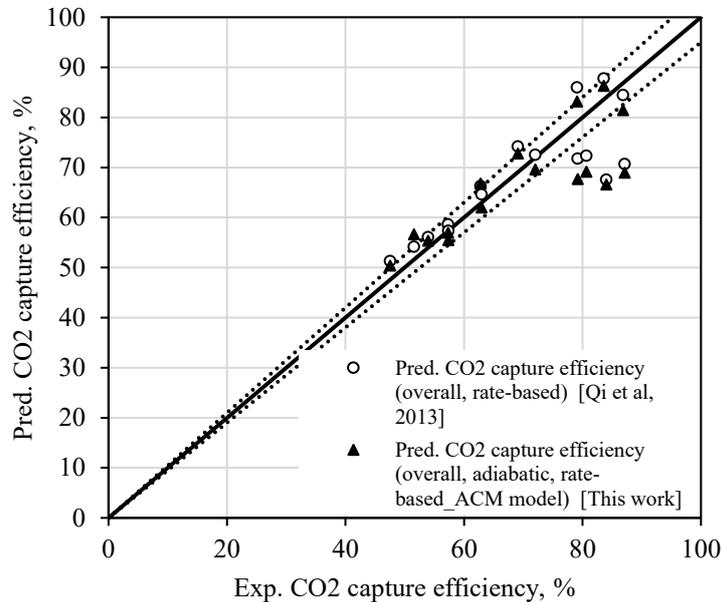


Figure 27: Comparison between predicted and experimental CO₂ capture efficiency in the case of the Munmurah pilot plant [32,44]

As shown on Figure 27 as an example, the simulated ammonia pressure in the gas phase was for all cases equal to the equilibrium partial pressure over almost the entire packing height. This is due to the fact that gas-liquid mass transfer is rapid for ammonia. A similar result was found in the simulations presented in an earlier study [44]. The thermodynamic model used by these authors was unlike that which we used here which lead to very different values of ammonia equilibrium partial pressure. Finally, the experimental ammonia slip reported in [32] was lower than that calculated from the model simulations in this work. It is possible that these authors' measurements were biased due to recapture of ammonia through salt formation in the gas phase as discussed in [85]. It is important to keep in mind that ammonia slip reduction resulting from use of different technology (packed columns versus membrane contactors) can be estimated even with a somewhat biased thermodynamic model as, if deviation should occur, it occurs in the same manner for the two technologies.

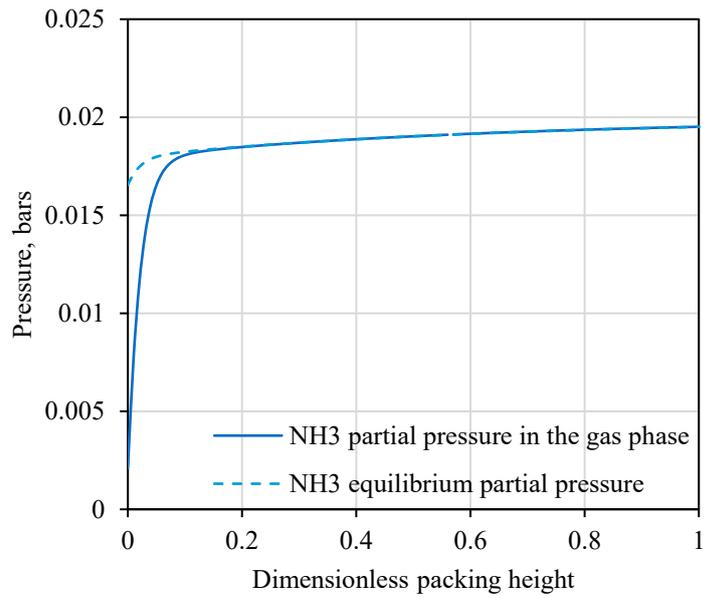


Figure 28: Predicted ammonia equilibrium and gas phase partial pressure along the dimensionless packing height (conditions of Test 31B with no cooler [32])

III.3. Informations complémentaires quant au modèle développé

III.3.1. Utilisation d'Aspen Custom Modeler® pour la modélisation du procédé

Aspen Custom Modeler®(ACM) est un logiciel permettant de coder des opérations unitaires directement exportable dans Aspen Plus® permettant ainsi de les intégrer à des architectures de procédés plus complexes. Pour cela il fait appel à un langage de programmation orienté-équation intégrant, de fait, les méthodes numériques permettant de résoudre les systèmes d'équations linéaires ou non et les équations différentielles. Il est possible de changer les méthodes numériques utilisées dans la limite de la bibliothèque disponible.

De façon simplifiée, ACM prend toutes les équations codées dans le modèle et les linéarise. Il vérifie au moment de la compilation du code qu'il y a bien autant d'équations que d'inconnues. Si ce n'est pas le cas, le code est compilé mais ne pourra pas être exécuté tant que certaines variables n'auront pas été fixées ou, au contraire libérées. Il obtient ensuite un système matriciel $MX=Y$ avec X le vecteur contenant les variables qu'il cherche à déterminer. Après inversion de la matrice M , il résout à l'aide de méthodes de type Newtown le système $X=YM^{-1}$.

Cette méthode de résolution a montré, dans le cas développé ici, que des problèmes d'initialisation des variables empêchent le code de converger. Afin de pallier ce problème, il a été choisi de mettre en place un script codé en Visual Basic permettant résoudre de façon séquentielle le code d'un mode simplifié vers un mode « complexe » final. L'algorithme de résolution du code est présenté dans la Figure 29 :

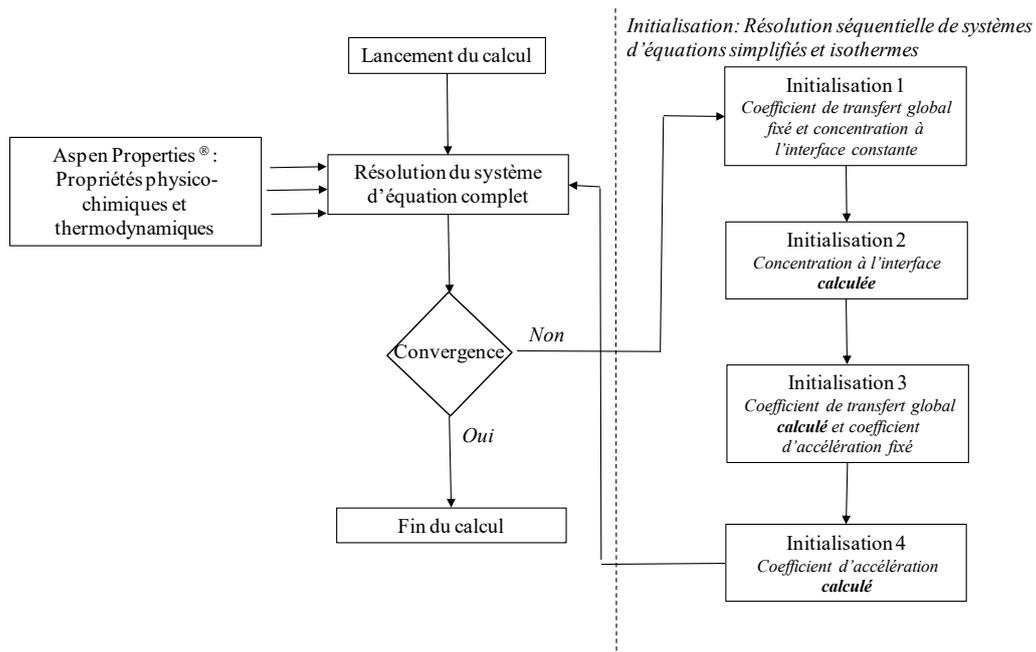


Figure 29: Algorithme simplifié présentant la méthode de résolution du code sur ACM

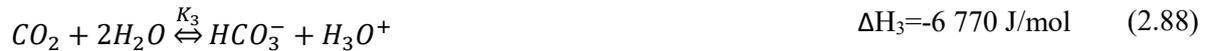
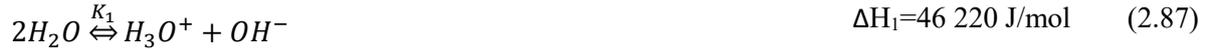
III.3.2. Modèle thermodynamique

Le modèle thermodynamique utilisé est extrait d'Aspen Properties®[42]. Il est notamment utilisé pour déterminer la spéciation chimique en solution et les équilibres liquide-vapeur. Afin de s'assurer de la validité de ce modèle, les résultats des prédictions ont été comparés aux résultats expérimentaux de la littérature (Annexes A et B).

L'enthalpie d'absorption du CO₂, liée à la chaleur dégagée par l'ensemble des réactions mises en jeu par celle-ci, n'a pas pu être extraite d'Aspen Custom Modeler et a donc été calculée. A partir des constantes d'équilibre des réactions déterminées à partir de données expérimentales [89] et qui étaient associées au modèle d'Aspen® [42], les enthalpies de chaque réaction ont été calculées à partir de la loi de Van't Hoff à pression constante :

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (2.86)$$

Avec K la constante d'équilibre de la réaction à la température T et ΔH_r l'enthalpie de la réaction.



On notera que les chaleurs dégagées par la formation des solides ont été négligées. Ainsi, on déduit l'enthalpie d'absorption du CO₂ ΔH_{abs_CO2} par le rapport des contributions de chaque réaction pour l'absorption d'une mole de CO₂ sur le nombre de moles de CO₂ absorbées de la façon suivante :

$$\Delta H_{abs_{CO_2}} = \frac{\sum_1^6 \Delta n_i \Delta H_i}{\Delta n_{CO_2}} \quad (2.92)$$

Avec Δn_i le nombre de moles engagées par chaque réaction lors de l'absorption d'une mole de CO₂ et Δn_{CO2} est le nombre de moles de CO₂ absorbées.

Cette formulation a été validée sur la base des résultats expérimentaux de la littérature [16] (Figure30).

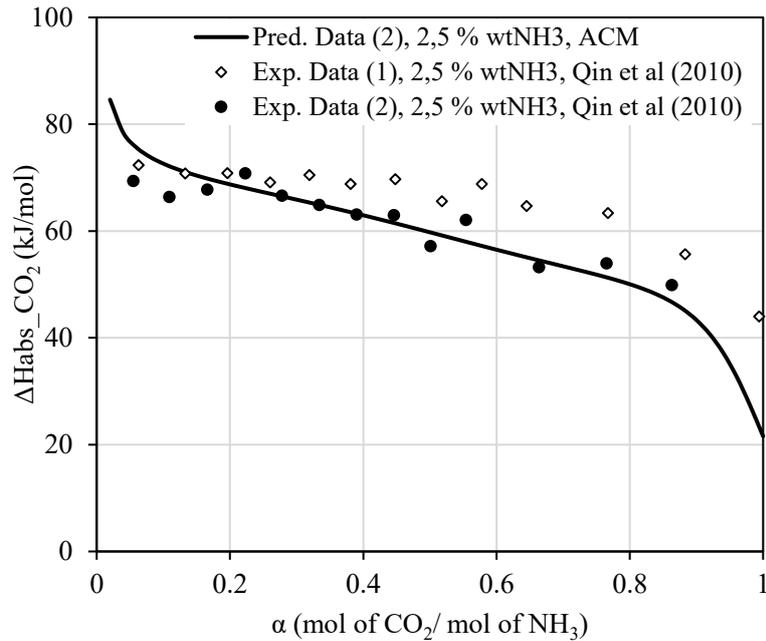


Figure30 : Comparaison de la chaleur d'absorption mesurée et simulée par le modèle décrit ici (données expérimentales issues de [16]) – solution d'ammoniacque à 2.5 % d'ammoniac en masse et 35 °C

Il faut noter qu'à haute température (60 ou 80 °C), le profil de la chaleur d'absorption du CO₂ prend une tendance différente de la plupart des amines et de la tendance montrée dans la Figure30. La chaleur d'absorption passe en effet par un maximum. Les modèles actuels [42] ne permettent pas de rendre compte de cette tendance qui, selon certains auteurs, dépendrait d'un changement d'activité [16].

III.3.3. Stripage de l'ammoniac dans le procédé : application au modèle 1D

Dans le modèle, la consommation du CO₂ par la réaction chimique conduisant à une diminution de la concentration à l'interface et donc à une augmentation de la force motrice est prise en compte à travers le coefficient d'accélération *E*. Ce coefficient est défini dans le cas d'un co-réactant non volatil [45,103] (flux nul à l'interface). Or dans le cas présent, le co-réactant NH₃ est volatile. Selon la littérature, il n'y pas, à ce jour, d'expression du facteur d'accélération définie dans ce cas, nous avons donc conservé l'expression de *E* communément admise dans le cas d'un co-réactant non volatil.

La réaction du CO₂ avec NH₃ à l'interface liquide va conduire à une diminution de la concentration à l'interface de ce dernier. Dans le modèle, la diminution de la concentration à l'interface n'est pas prise en compte. Dès lors, la fuite d'ammoniac peut être surestimée si la réaction est très rapide et que la diffusion de l'ammoniac du sein du liquide vers l'interface est lente conduisant à un appauvrissement à l'interface.

Le nombre de Hatta *Ha* représente le rapport entre la vitesse de réaction et la vitesse de diffusion de l'espèce absorbée. Plus Hatta est grand, plus la réaction se fera à proximité de l'interface. Le coefficient d'accélération limite *Elim* représente la valeur maximale que peut prendre le coefficient d'accélération pour une réaction très rapide. Il traduit la limitation liée à la vitesse du co-réactant pour rejoindre l'interface depuis le sein du liquide afin d'approvisionner l'interface en réactif.

Dans les conditions définies dans l'article, les profils de *E* (*Ecalc*), *Elim* et *Ha* sont représentés dans la Figure 31, on notera que *Ecalc* et *Ha* sont presque confondus. Le transfert du CO₂ est donc principalement limité par la vitesse de réaction et non pas par la diffusion du co-réactant. De fait,

l'appauvrissement en réactif, en l'occurrence NH_3 , va être faible à l'interface. Ainsi, l'hypothèse de non-appauvrissement faite dans le cadre du modèle semble justifiée et la surestimation de la fuite d'ammoniac est donc probablement faible.

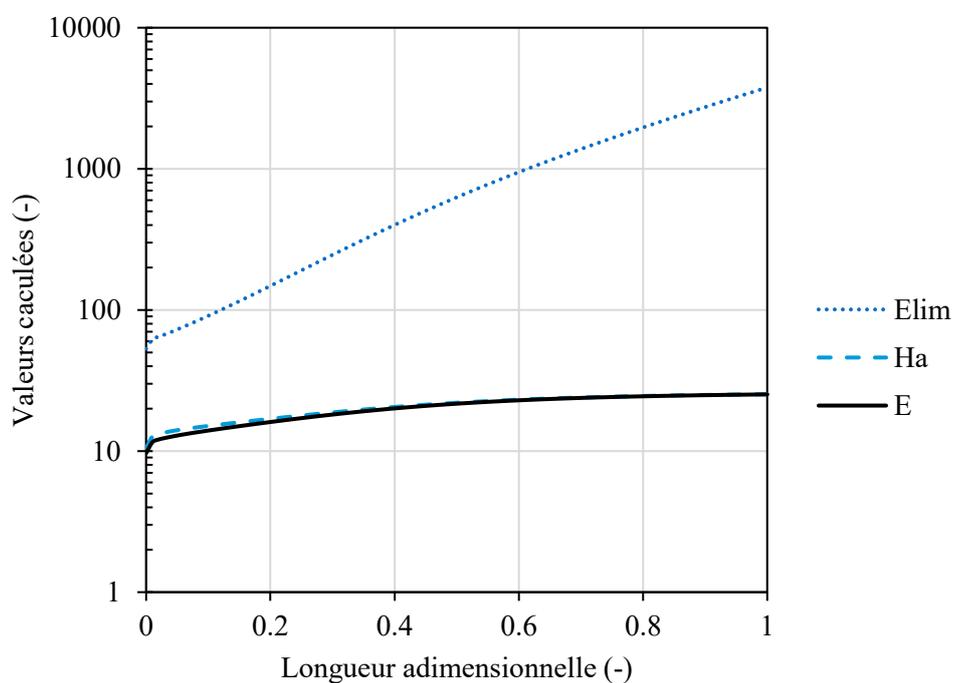


Figure 31: Profils de Ha, Elim et E dans le contacteur (Note: Ecalc et Ha sont confondus) dans les conditions définies dans l'article présenté précédemment : Fumée (15% CO_2 7% H_2O) – Efficacité de captage de 90% CO_2 – $a_{in}=0.33$ ($\text{molCO}_2/\text{molNH}_3$) – $a_{out}=0.67$ – Température d'entrée du liquide et du gaz = 10°C – Membrane: Teflon AF® coatée sur un support en PP ($k_{\text{CO}_2, \text{M-p-ref}}=5.10^{-4}$ m/s)

IV. Effet de la condensation de l'eau sur les performances du contacteur membranaire à fibre creuse dans le cadre de l'absorption chimique du CO₂

IV.1. Résumé de l'article

Cet article vise à étudier les **phénomènes de condensation dans les contacteurs membranaires dans le cadre de l'absorption chimique de CO₂, notamment en termes de mouillage et de perte de charge**. En effet, dans le cadre de l'absorption chimique du CO₂ dans des conditions industrielles, une quantité importante de CO₂ est absorbée par unité massique de solution. Or, la réaction d'absorption est exothermique et elle conduit donc à la libération d'une quantité importante d'énergie. La solution absorbante s'échauffe de façon importante entre l'entrée et la sortie liquide (voir section précédente). La fumée circule à contre-courant, elle rencontre d'abord la solution chaude et, elle se sature à la température du liquide. Dans le sens de circulation de la fumée, le liquide est de plus en plus froid et l'eau contenue dans la fumée va se condenser. Une des hypothèses du modèle, développé dans la section précédente, est que la condensation et l'évaporation de l'eau a lieu à l'interface liquide. Néanmoins, en réalité, cette condensation peut se produire dans le volume gazeux du lumen voire dans les pores de la membrane. Si l'eau condense dans les pores alors la membrane est mouillée et la résistance au transfert de matière augmente. Contrairement au mouillage par pénétration de liquide, le mouillage par condensation pourrait donc intervenir même pour une membrane composite.

Ainsi, l'étude présentée dans cet article vise à étudier le phénomène de condensation dans les contacteurs membranaires en répondant à la question suivante :

- La condensation de la vapeur contenue dans la phase gaz peut-elle conduire au mouillage de la membrane, même composite, et entraîner, de fait, une chute des performances du contacteur ?

Cette étude est construite autour de résultats expérimentaux et de simulations. Afin de s'affranchir des problèmes de cristallisation survenant dans le procédé à l'ammoniac, qui auraient pu nuire à l'interprétation des résultats expérimentaux, l'ensemble de ces travaux a été réalisé avec la monoéthanolamine, solvant de référence pour l'absorption chimique du CO₂. Pour que la condensation soit la seule cause possible de mouillage, un contacteur membranaire disposant de fibres composites Oxyplus® a été choisi.

Dans un premier temps, des expériences d'absorption du CO₂ ont été réalisées avec un gaz sec en entrée et un débit de solvant élevé. L'efficacité de captage ainsi obtenue a ensuite été comparée à celle mesurée lorsque le gaz en entrée était saturé à une température élevée permettant ainsi de s'assurer de la condensation de la vapeur dans le contacteur. Ces expériences ont été réalisées pendant plusieurs heures (4 à 7h) et aucune chute d'efficacité par rapport au cas où le gaz était sec en entrée n'a été observée. La quantité d'eau condensée aurait dû permettre, si celle-ci se condensait uniquement dans le support microporeux, de remplir totalement les pores du support microporeux en moins d'une heure.

Si l'efficacité n'a pas été affectée par la condensation de l'eau, la perte de charge dans le contacteur a, quant à elle, fortement augmenté. De l'eau a été récupérée en sortie du contacteur côté gaz ce qui suggère qu'une partie de la condensation s'est produite dans le lumen de la fibre directement dans le gaz. L'écoulement dans le lumen est donc passé d'un écoulement monophasique à un écoulement diphasique. La perte de charge pour les écoulements diphasiques dans les capillaires est plus élevée ce qui explique les résultats obtenus.

Le modèle présenté précédemment a été utilisé pour cette étude. Il avait été développé sur Aspen Custom Modeler[®], il a donc été très facile de l'adapter à un autre solvant, en l'occurrence, la MEA. Il a ainsi été validé vis-à-vis de résultats expérimentaux et de simulations obtenus lors de thèses antérieures réalisées au LRGP.

Les simulations ont montré que le transfert de chaleur entre les phases gaz et liquide est très rapide alors que le transfert de matière est plus lent. Le coefficient de transfert de chaleur dans la membrane est en effet très élevé, alors que le coefficient de transfert de matière est faible par rapport aux coefficients de transfert dans les phase gaz et liquide. Le retard du transfert de matière par rapport au transfert de chaleur entraîne une sursaturation d'eau dans le gaz. Cette sursaturation conduit à la condensation de la vapeur d'eau directement dans le lumen côté gaz.

L'ensemble de ces résultats révèle donc que le mouillage de la membrane par condensation est peu probable. Néanmoins, le fait que la condensation se produise dans le lumen de la fibre n'est pas sans conséquence puisque la rétention des condensats dans les fibres entraîne une augmentation de la perte de charge. Cette perte de charge, directement corrélée au travail à fournir au compresseur envoyant la fumée dans le contacteur, entraîne une augmentation de l'énergie à fournir au compresseur. Enfin, d'un point de vue ingénierie, il faudra prendre garde à mettre en place des équipements afin de récupérer les condensats formés pendant l'opération pour pouvoir les recycler dans le procédé.

L'ensemble de ces résultats est détaillé dans l'article suivant.

IV.2. Article

Effects of water condensation on hollow fiber membrane contactor performance for CO₂ capture by absorption into a chemical solvent

VILLENEUVE Kévin¹, TORRES HERNANDEZ Alicia Andrea¹, ALBARRACIN ZAIDIZA David¹, ROIZARD Denis¹, RODE Sabine^{1*}

¹Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) (UMR 7274), Université de Lorraine, ENSIC, 1, rue Grandville – BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France - *sabine.ode@univ-lorraine.fr

Abstract:

The present study investigates the impact of water vapor condensation on the performance of hollow fiber membrane contactors for CO₂ capture by absorption into a chemical solvent. A one-dimensional adiabatic transfer model for CO₂ absorption in Monoethanolamine (MEA) has been implemented in a commercial simulation environment and condensation experiments have been performed in a laboratory scale membrane contactor module. The results from these experiments show that water vapor condensation occurs in the gas phase or at the gas-membrane surface inside the fiber lumen, but not in the membrane pores. This condensation had no effect on the carbon capture efficiency, but did lead to an important increase of the gas-side pressure drop and to liquid water at the gas outlet. Using simulations permitted us to better understand why condensation occurs in the fiber lumen. Indeed, it is the combined conditions of rapid heat-transfer within the membrane and relatively slow mass transfer that lead to vapor oversaturation in the gas phase promoting condensation. In industrial conditions for membrane contactor applications where water condensation is most likely to occur, membrane wetting due to condensation may thus not happen, which is an encouraging result for the membrane technology. However, the two-phase flow in the gas-side leads to an important pressure drop increase patterns for specific flow rates.

Keywords: CO₂ capture, membrane contactor, condensation, pore wetting

Nomenclature:

Symbol	Definition	Unit
<i>a</i>	<i>Specific area</i>	m^{-1}
<i>C</i>	<i>Concentration</i>	mol/m^3
<i>cp</i>	<i>Molar Heat capacity</i>	$J/mol/K$
<i>d</i>	<i>Diameter</i>	m
<i>D</i>	<i>Diffusion coefficient</i>	m^2/s
<i>E</i>	<i>Enhancement factor</i>	-
<i>G</i>	<i>Gas molar flow</i>	mol/s
<i>Gz</i>	<i>Graetz number</i>	-
<i>h</i>	<i>Heat transfer coefficient</i>	$W/m^2/K$
<i>Ha</i>	<i>Hatta number</i>	-
<i>k</i>	<i>Mass transfer coefficient</i>	m/s
<i>K</i>	<i>Chemical equilibrium constant (molar)</i>	-
<i>k_r</i>	<i>Absorption kinetic constant</i>	$mol/m^3/s$
<i>L</i>	<i>Liquid molar flow</i>	mol/s
<i>L_{eff}</i>	<i>Active length of the fibers</i>	m
<i>n</i>	<i>Number of fibers</i>	-
<i>N</i>	<i>Specific molar flux</i>	$mol/m^2/s$
<i>m</i>	<i>Partition coefficient</i>	-
<i>P</i>	<i>Pressure</i>	bar
<i>Q</i>	<i>Heat specific flux</i>	W/m^2
<i>R</i>	<i>Gaz constant</i>	$J/mol/K$
<i>S</i>	<i>Saturation</i>	-
<i>Sh</i>	<i>Sherwood number</i>	-
<i>T</i>	<i>Temperature</i>	K
<i>U</i>	<i>Heat transfer coefficient</i>	$W/m^2/K$
<i>v</i>	<i>Interstitial velocity</i>	m/s

V	<i>Contactor volume</i>	m^3
x	<i>Axial coordinate in the contactor</i>	m
x^*	<i>Dimensionless contactor length</i>	-
δ	<i>Thickness</i>	m
ε	<i>Porosity</i>	-
λ	<i>Conductivity</i>	$W/m/K$
Λ	<i>Latent heat of vaporization / heat of reaction for CO₂ absorption</i>	J/mol
τ	<i>Tortuosity</i>	-
φ	<i>Packing factor</i>	-

Subscripts:

Symbol	Definition
M	<i>Overall membrane</i>
$M-int$	<i>Overall membrane hollow fiber internal surface</i>
$M-ext$	<i>Overall membrane hollow fiber external surface</i>
G	<i>Gas phase</i>
i	<i>Considered component (CO₂, MEA, H₂O)</i>
L	<i>Liquid phase</i>
p	<i>Microporous support</i>
d	<i>Dense layer</i>
ov	<i>Overall</i>
sat	<i>Saturation</i>

IV.2.1. Introduction

The global warming is mainly due to anthropogenic greenhouse gas emissions, mostly carbon dioxide [74]. Carbon Capture and Storage (CCS) is one of several solutions recommended by the International Energy Agency for reducing the impact of human activities on the world climate. Using this technology may represent from 14% to 17% of CO₂ emission reduction [5]. The most developed method relies on CO₂ capture by absorption in a chemical solvent. Most chemical solvents are amine based and the most widely used is Monoethanolamine (MEA). Up to recently, the industry standard or conventional technology has been based on performing this separation process using packed columns, which ensure contact between the gas and the liquid solvent. Over the past decade, interest has shifted to using hollow fiber membrane contactors, an alternative technology which offers a high interfacial area and the possibility to significantly reduce the volume of the absorber or stripper unit [77] [104]. Microporous membranes with gas filled pores are typically used for this operation wherein CO₂ diffuses in the pores. The driving force behind this transport is the concentration difference between the gas and the liquid. A major drawback using this technology is membrane wetting which can lead to partially or fully liquid-filled pores and conditions where the CO₂ has, then, to diffuse through liquid instead of gas. Due to the marked difference between diffusion coefficients in liquids ($D_{\text{liq}} \approx 10^{-9}$ m²/s) and gases ($D_{\text{gas}} \approx 10^{-4}$ m²/s), diffusion is much slower in liquids when compared to gases. Accordingly, liquid-filled pores lead to increased mass transfer resistance in the membrane and, consequently, to limited intensification potential of hollow fiber membrane contactors.

Two phenomena can lead to membrane wetting: solvent breakthrough and condensation in the pores. Solvent breakthrough is related to the penetration of the solvent in the pores which is driven by the transmembrane pressure between the liquid and gas phases. The breakthrough pressure $\Delta P_{\text{breakthrough}}$ between the liquid and gas is defined by the Laplace-Young equation as [47–49]:

$$\Delta P_{\text{breakthrough}} = P_{\text{liq}} - P_{\text{gas}} = -\frac{2 \gamma B \cos(\theta)}{r_{\text{max}}} \quad (2.93)$$

Liquid breakthrough occurs when the transmembrane pressure is higher than $\Delta P_{\text{breakthrough}}$. A high liquid surface tension γ , a hydrophobic membrane material with a contact angle, θ , higher than 90°, and a low maximum pore radius r_{max} maximize the breakthrough pressure. B is a geometric factor. Although microporous membranes contactors are commonly operated with a transmembrane pressure set below the breakthrough pressure, several investigations have reported slowing of the CO₂ flux rate at the both laboratory scale [55,105–109] and the pilot scale [50,51,53,110]. This drop in performance can be explained by gradual liquid wetting. Prolonged contact between the membrane and solvents indeed will lead to an increase in the pore diameter and to certain modification of the membrane surface characteristics, which in effect reduces the contact angle [54]. Thus, according to the Laplace equation, the breakthrough pressure decreases over time. While polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membranes have been shown to be less prone to wetting because their high contact angles [109], wetting for PTFE has been reported [55].

The second phenomenon that can lead to pore wetting is condensation which is when the partial vapor pressure of a component in the membrane pores is higher than the saturated vapor pressure. For a given component, depending on membrane characteristics, the saturated vapor pressure P_{sat} is modified by capillary forces. The Kelvin equation describes resulting saturated pressure in the capillary, $P_{\text{sat_cap}}$, as:

$$P_{\text{sat_cap}}(T_m) = P_{\text{sat}}(T_m) \exp\left(-\frac{2 \gamma B \cos(\theta) V_w}{RT_m r_{\text{max}}}\right) \quad (2.94)$$

where V_w stands for the molar volume of the condensable specie and R and T_m represent the perfect gas constant and the membrane temperature respectively. The Kelvin equation indicates that hydrophilic surfaces ($\theta < 90$) are more prone to pore condensation versus hydrophobic surfaces ($\theta > 90$). It is worth noting that capillary condensation often leads to significantly increased mass transfer resistance. Indeed, with solvent breakthrough, the mass transfer in the (partially) liquid-filled pores is enhanced by the solvent reactivity, whereas this enhancement does not happen in capillary condensation as pure water is formed [111].

Liquid breakthrough can be prevented by coating the liquid side microporous membrane with a thin layer of dense polymer, producing what is referred to as a composite membrane. Due to the higher mass-transfer resistance, the CO_2 flux using a composite membrane will be, under these conditions, slightly lower than that of a non-wetted microporous membrane. The CO_2 flux in composite membranes, however, remains stable over time and is much higher than that of a wetted microporous membrane after 12 hours of operation [55]. While composite membranes can prevent wetting by liquid breakthrough, they may still be vulnerable to wetting by condensation occurring in the pores.

Regardless of the reactor technology, water vapor condensation is likely to occur in industrial operating conditions of CO_2 chemical absorption. Indeed, high solvent conversion is necessary to lower the amount energy required for the regeneration step. Under these conditions, the temperature will peak in the absorption device indicating specific regions where evaporation and condensation fluxes are highest. It has been reported that this behavior, well known for packed columns, also occurs for membrane contactors [110], wherein vapor pressures in the gas-phase and consequently in the membrane pores could, reportedly, be almost twice as high as the saturated vapor pressure.

The present study is, to our knowledge, the first in literature to address the significance of water vapor condensation occurring in membrane contactors, a potentially important process in the context of industrial and commercial applications. CO_2 gas-liquid absorption experiments in a 30 % wt aqueous MEA solution were performed with an overheated saturated inlet gas to ensure condensation in the contactor. Pressure drop and carbon capture efficiency were recorded over given time periods. A previously developed adiabatic one-dimensional model developed for aqueous ammonia [112] was adapted for MEA and allowed us to simulate axial temperatures and concentration profiles. These complementary experimental and modeling approaches provided us with a better understanding of how water condensation impacts membrane contactor performance in the framework of CO_2 absorption in a chemical solvent.

IV.2.2. Modeling

IV.2.2.1. Modeling approach

A multicomponent steady-state adiabatic one-dimensional rate-based model was established previously for the purpose of simulating absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia using a composite membrane contactor [112]. The heat transfer and mass transfer processes in a membrane module with a composite membrane, made of a thin dense layer coated on a hydrophobic microporous support, are described here as a four-step process, as illustrated in Figure 32. This model was implemented in Aspen Custom Modeler[®] to benefit from the thermodynamic and physicochemical data available in Aspen Plus[®], which adapted to simulate CO_2 absorption in MEA. Model assumptions and features are presented in Table 13. The speciation of the MEA- CO_2 - H_2O system together with the most relevant model equations are presented in this section.

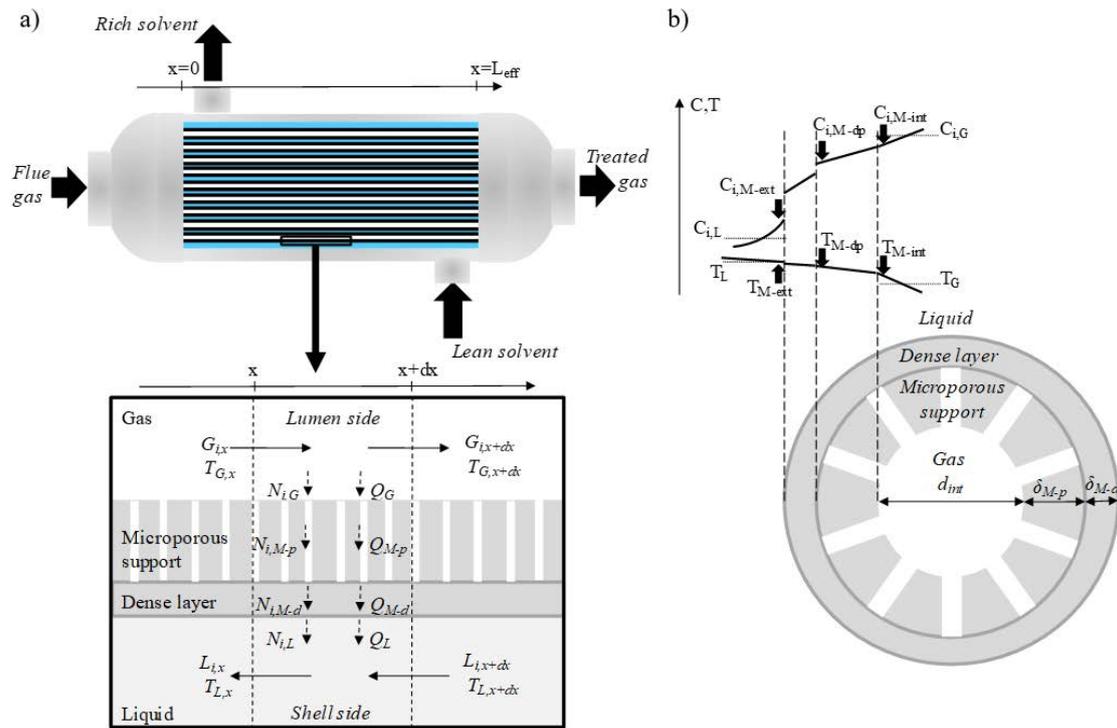


Figure 32: Schematic representation of the hollow fiber membrane contactor used for the absorption of CO₂ in MEA:
a) Mass and heat transfer in the membrane contactor b) Axial section of a composite hollow fiber membrane and radial concentration and temperature profiles

Table 13: Model assumptions and features

Flow	<ul style="list-style-type: none"> Steady state in gas and liquid phase One-dimensional modeling Laminar flow Plug flow, no axial dispersion Counter-current; gas in lumen; liquid in shell
Transfer phenomena	<ul style="list-style-type: none"> Membrane mass transfer coefficient values fitted to experimental data Condensation or evaporation of water occurs only at the liquid–membrane interface, consequently oversaturation is allowed in the gas-phase Chilton–Colburn analogy for mass and heat-transfer Adiabatic (no heat losses) The physicochemical properties constants are retrieved from Aspen Properties[®]. The pressure in the gas and the liquid is fixed. The impact of the pressure drop on mass and heat transfer is neglected
Thermodynamics	<ul style="list-style-type: none"> Ideal gas E-NRTL model with parameters from Aspen [42] for the liquid speciation and vapor-liquid equilibrium
Reaction	<ul style="list-style-type: none"> Kinetically controlled irreversible reaction Liquid mixing-cup concentrations at chemical equilibrium

IV.2.2.2. Chemical speciation and kinetics

In aqueous solution, MEA, CO₂ and H₂O are dissociated as follows:



The following rate limiting equation is considered:



The kinetic constant k_r were derived from [113]:

$$k_r = 9.77 * 10^{10} * \exp\left(\frac{-41264.26}{RT}\right) \text{ in } m^3/kmol/s \quad (2.101)$$

IV.2.2.3. Mass transfer equations and coefficients

The molar flux of the species i N_i was expressed as:

$$N_i = K_{i,ov}(C_{i,G} - C_{i,L}) \quad (2.102)$$

where $K_{i,ov}$ is the overall mass transfer coefficient, defined with respect to the external membrane surface. $K_{i,ov}$ is estimated according to the mass flux conservation:

$$\frac{1}{K_{i,ov}} = \frac{d_{M-ext}}{d_{M-lm-p}} \frac{1}{k_{i,M-p}} + \frac{d_{M-ext}}{d_{M-lm-d}} \frac{1}{k_{i,M-d}} + \frac{d_{M-ext}}{d_{M-int}} \frac{1}{k_{i,G}} + \frac{1}{E_i m k_{i,L}} \quad (2.103)$$

The enhancement factor was used to model the enhancement of the mass transfer of the carbon dioxide in the liquid phase by the chemical reaction with MEA. For a second-order irreversible reaction, the following formulation can be used [94].

$$E = \frac{-Ha^2}{2(E_{lim}-1)} + \sqrt{\frac{Ha^4}{4(E_{lim}-1)^2} + \frac{E_{lim} \cdot Ha^2}{(E_{lim}-1)}} + 1 \quad (2.104)$$

The Hatta number represents the ratio between the reaction kinetics and the maximal local mass flux when the diffusion of ammonia is not limiting:

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{CO_2,L} k_r C_{MEA,L}}}{k_{CO_2,L}} \quad (2.105)$$

$D_{i,j}$ is the diffusion coefficient of the specie i in the phase j in m^2/s .

The ratio between the diffusion without reaction and the diffusion distance with reaction when the ammonia diffusion becomes limiting is represented by the limiting enhancement factor E_{lim} as follows:

$$E_{lim} = 1 + \frac{C_{MEA,L} D_{MEA,L}}{2m C_{CO_2,M-ext} D_{CO_2,L}} \quad (2.106)$$

The local Sherwood number was estimated by applying the Leveque equation in the shell and lumen side. The following work describes this in greater detail [112]. For the gas-side mass-transfer, the limiting Sherwood number, i.e. 3,66 was considered for the whole domain.

$$Sh_{i,L}=(a^3+b^3.Gz_{i,L})^{1/3}, a=3.66;b=1.08 \text{ (uniform wall concentration)} \quad (2.107)$$

With Graetz number defined as:

$$Gz_{i,L}=\frac{v_L d_h^2}{D_{i,L}} \quad (2.108)$$

where v_L is the local liquid interstitial velocity and d_h is the hydraulic diameter. The Sherwood number $Sh_{i,j}$ for the species i and gas and liquid phases j is defined as:

$$Sh_{i,j}=\frac{k_{i,j} \cdot d_h}{D_{i,j}}, \text{ with } j = G \text{ or } L \quad (2.109)$$

The estimation of the composite membrane mass-transfer coefficient has previously been described in detail [112]. It should be noted here that the mass transfer coefficient of the membrane was set as the sole adjusted model parameter. This adjustment was necessary, given the difficulty involved in estimating the value of the mass-transfer coefficient dependent on barely known membrane geometric characteristics, such as pore size distribution and tortuosity. Mass transfer coefficients of the membrane for the different species at different temperatures were computed by multiplying the adjusted reference mass-transfer coefficient defined for CO_2 at 21 °C with the corresponding diffusion coefficient ratio:

$$k_{i,M-p}=k_{CO_2, M-p-ref} \cdot \frac{D_{i,T}}{D_{CO_2,21^\circ C}} \text{ with } i=NH_3, CO_2 \text{ or } H_2O \quad (2.110)$$

A previous work has described this in greater detail [112].

IV.2.2.4. Heat transfer equation and coefficients

The heat flux Q was expressed as:

$$Q=U_{ov}(T_G-T_L) \quad (2.111)$$

where U_{ov} is estimated according to the heat flux conservation:

$$\frac{1}{U_{ov}}=\frac{d_{M-ext}}{d_{M-lm-p}} \frac{1}{h_{M-p}}+\frac{d_{M-ext}}{d_{M-lm-d}} \frac{1}{h_{M-d}}+\frac{d_{M-ext}}{d_{M-int}} \frac{1}{h_G}+\frac{1}{h_L} \quad (2.112)$$

The gas and liquid phase heat-transfer coefficients were estimated from the mass-transfer coefficient by applying the analogy proposed by Chilton and Colburn.

The membrane heat-transfer was expressed as a conductive heat transfer coefficient only, as shown here, where the first contribution was determined by the conductivity of the plain polymer and the second to the conductivity of the gas filling the pores:

$$h_{M-p} = \left(\frac{1}{\delta_{M-p}} \right) * \left(\frac{\varepsilon}{\lambda_{\text{polymer}}} + \frac{1-\varepsilon}{\lambda_{\text{gas}}} \right)^{-1} \quad (2.113)$$

where λ_{polymer} is the conductivity of the plain polymer in the microporous support with its value set to $0.15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [100]. For these heat transfer calculations, the porosity was set to 0.5.

It should be noted that the membrane mass-transfer coefficient is significantly lower than the gas-phase mass transfer coefficient, whereas the membrane heat-transfer coefficient is higher than the gas-phase heat-transfer coefficient. Thus, the mass-transfer is hindered whereas the heat-transfer is not. We describe here why this particular dynamic is significant.

IV.2.2.5. Balance equations

The balance equations were formulated assuming adiabatic behavior, steady state, and plug flow for both, the gas and the liquid phases. Since the ionic compounds were considered as non-volatile, the balance equations were formulated only for the pseudo-species. Moreover, counter-current flow was considered.

The gas and liquid phases balance equations, describing the variation of the molar flow of the species and the temperature, are as follows:

Mass balance:

$$\frac{dG_i}{dx^*} + aVN_i = 0 \quad (2.114)$$

$$\frac{dL_i}{dx^*} + aVN_i = 0 \quad (2.115)$$

Here, the contactor is discretized in 100 parts and x^* represents the dimensionless length of the contactor defined as $x^* = x/L$ with L as the effective length of the fiber. G_i and L_i represent the molar flow of the specie i , either MEA, CO_2 or H_2O , in the gas and the liquid phases respectively in mol/s. The specific interfacial area of the membrane contactor, a , is defined considering the external fiber surface ($a = 4 \frac{\phi}{d_{M\text{-ext}}}$) in $\text{m}^2/\text{m}_{\text{contactor}}^3$ with V as the total volume of the contactor in m^3 .

Heat balance:

$$\frac{dT_G}{dx^*} + aV \frac{Q}{c_{p,G}G} = 0 \quad (2.116)$$

$$\frac{dT_L}{dx^*} + aV \frac{Q + \sum_{i=1}^3 N_i \Lambda_i}{c_{p,L}L} = 0 \quad (2.117)$$

where c_p is the molar heat capacity in $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$. G and L represent the total molar flows of the two phases in mol/s. Λ_i is the latent heat of vaporization of H_2O or MEA and the heat of the reaction for CO_2 absorption in J/mol .

IV.2.2.6. Model validation

The model was used to simulate a membrane contactor within the industrial conditions described in Table 14 and similar to those described in [110]. Resulting axial temperatures, gas composition profiles and water vapor concentration at saturation are shown in Figure 33.

Due to the relatively high overall heat transfer coefficient, gas and liquid temperature are nearly identical along the length of the reactor (Figure 33 a)). The CO₂ absorption heat leads to an increase of the liquid temperature from the liquid inlet ($x^*=1$) to the liquid outlet ($x^*=0$) (Figure 33 b)). At $x^*=0.6$ an important temperature peak, similar to those reported in packed columns in similar operation conditions [110], is obtained. As the saturation of water vapor concentrations increases with higher temperatures, the water vapor concentration at saturation takes on a shape following the temperature curve. Interestingly, due to the relatively low value of the overall mass transfer coefficient, the water vapor concentration in the gas phase is significantly different from its saturation concentration. Furthermore, for dimensionless lengths, x^* , greater than approximately 0.7, the computed water vapor concentrations in the gas phase are considerably higher than saturation values, creating in effect a zone of oversaturation and conditions conducive to condensation. In the simulation model, however, the latter is assumed to take place solely at the membrane-liquid interface.

Significant here is that the temperature and composition profiles in this study are very close to those reported previously [110], despite distinct differences in the simulation environment as well as the literature sources of kinetics, thermodynamics and physical constants. This fact supports the model validity. Moreover, the model described in [110] and reworked in this present work to simulate a commercial environment was validated in [110] using both, laboratory-scale and pilot-scale measurements.

Table 14: Condition of simulations within an industrial frame (taken from [110])

Gas	
Inlet CO ₂ molar fraction, -	0.14
Inlet H ₂ O molar fraction, -	0.07
Inlet Temperature, °C	40
Inlet Pressure, <i>bar</i>	1.013
Pressure Drop, <i>mbars</i>	50
CO ₂ Capture Efficiency η , %	90
Liquid	
Inlet MEA mass fraction, -	0.3
Inlet CO ₂ loading, <i>molCO₂/molMEA</i>	0.242
Outlet CO ₂ loading, <i>molCO₂/molMEA</i>	0.484
Inlet Temperature, °C	40
Membrane contactor features	
External Fibre Radius, μm	200
Packing fraction, -	0.6
CO ₂ mass transfer coefficient in the overall membrane, <i>m/s</i>	10^{-3}

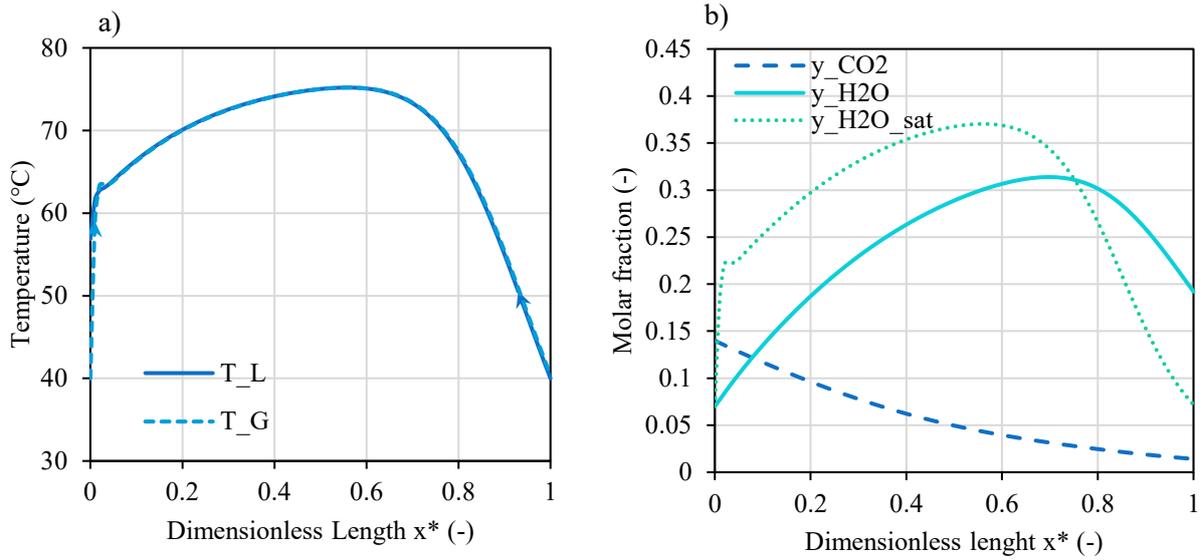


Figure 33: Profiles obtained from the model with the industrial conditions described in the Table 14: a) Temperature of the gas and the liquid as a function of the dimensionless length – b) Molar fraction of water vapor and carbon dioxide in the gas as a function of the dimensionless length.

IV.2.3. Experimentation

IV.2.3.1. Membrane contactor

A membrane contactor with a commercially produced composite membrane (Oxyplus[®]) was used for the experimental study. The membrane is made of a thin dense layer of poly(4-methyl-1-pentene) supported by a microporous support of polypropylene. Module was made of PVC and were filled with fibers. The geometrical characteristics of the module used in this work are provided in Table 15.

Table 15 : Membrane modules characteristics

Membrane contactor	
Membrane material	Oxyplus [®]
Module internal diameter, <i>cm</i>	1.3
External fiber diameter, μm	380
Internal fiber diameter, μm	200
Active fiber length, <i>cm</i>	25
Total fiber length, <i>cm</i>	27
Number of fibers	54
Packing fraction, %	4.6

IV.2.3.2. Experimental set-up

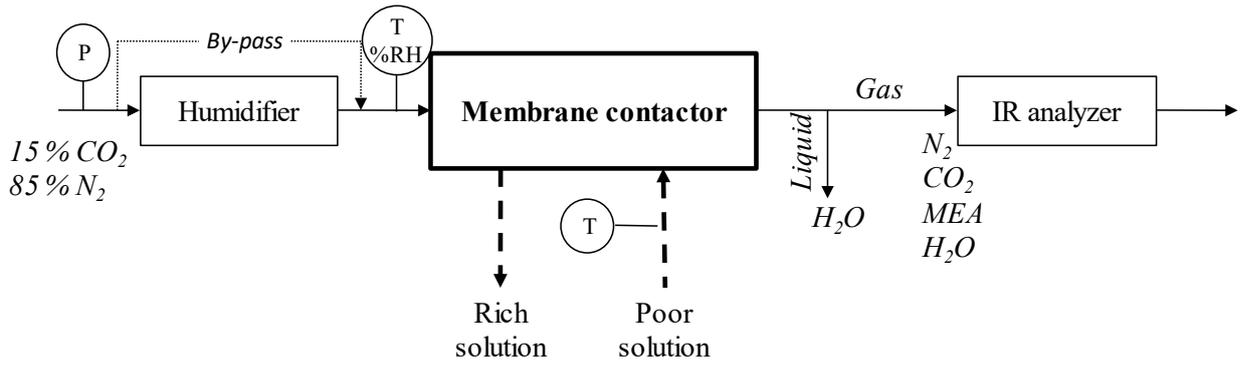


Figure 34: Experimental setup. P=Manometer; T=Temperature sensor; %RH= Hygrometer

The experimental setup used is represented in Figure 34. Two Mass Flow Controllers (MFC, Bronkorst EI-Flow Select) controlled the flow rates of nitrogen and carbon dioxide respectively to obtain a gas mixture with 15 % of CO₂ and to set the gas flow inside the lumen of the fibers. A manometer was positioned before the membrane contactor on the gas line to measure the gauge pressure. The gas could then be saturated with water by using a membrane contactor specifically dedicated to humidification. The relative humidity of the gas was measured before entering the absorption contactor using a thermo-hygrometer T351 1P (Comet). The inlet molar fraction of CO₂ was verified before each experiment with an infrared analyzer MGA 3000 (Gruter and Marchand).

A 30 wt % MEA aqueous solution was prepared from a dilution of a 98 wt % MEA solution from Sigma-Aldrich. This liquid could then be recirculated from a storage tank with a volume of 1 L or fed in an open loop in order to maintain constant inlet loading (0 mol CO₂/ mol MEA). Circulation of the liquid was driven by a peristaltic pump (Watson and Marlow 314D). The inlet temperature of the liquid was measured continuously.

IV.2.3.3. Experimental conditions

Detailed conditions of the experiments performed are shown in Table 16. A first set of experiments (Experiments 1 to 5) was performed with the aim of evaluating the impact of water condensation in the membrane contactor on carbon capture efficiency η defined as follows:

$$\eta_{CO_2} = 100 * \frac{F_{CO_2,G-in} - F_{CO_2,G-out}}{F_{CO_2,G-in}} \quad (2.118)$$

The liquid used was a 30 % wt aqueous amine solution (MEA). The liquid flow rate was fixed in order to obtain liquid to gas mass flow rate ratios higher than 50. These conditions lead to a liquid side composition with only slight variation and to an isothermal overall behavior of the system. Thus, the liquid, which was fed at ambient temperature, remained at that temperature regardless of the inlet gas temperature and humidity level.

The inlet gas temperature was set to 50 °C for all experiments. Experiments 1 and 3 were performed with dry inlet gas. These experiments, which did not produce condensation, were repeated three times and used as control references. Experiments 2 and 4 were performed with saturated inlet gas. Figure 35 shows the volume of condensed water as a function of time for experiments where we used saturated inlet gas. The volume of condensed water was estimated considering the difference of saturated vapor pressure between inlet and outlet gas temperatures, the latter being the liquid ambient temperature. The total pore and lumen volumes are also shown for a porosity set to a value of 0.5. At the end of the

experiments, the condensed water volume was significantly higher than the volume for both the pore and the lumen. This led us to conclude that condensation occurring in the pores would correspond to (and made visible by) a drop in capture efficiency, due to the increased mass transfer resistance of the wetted membrane.

Experiments 5 and 6 were performed to measure the influence of water condensation on the gas-side pressure drop of the membrane contactor. Dry and saturated nitrogen were used on the gas side at different flow rates without flow on the shell side.

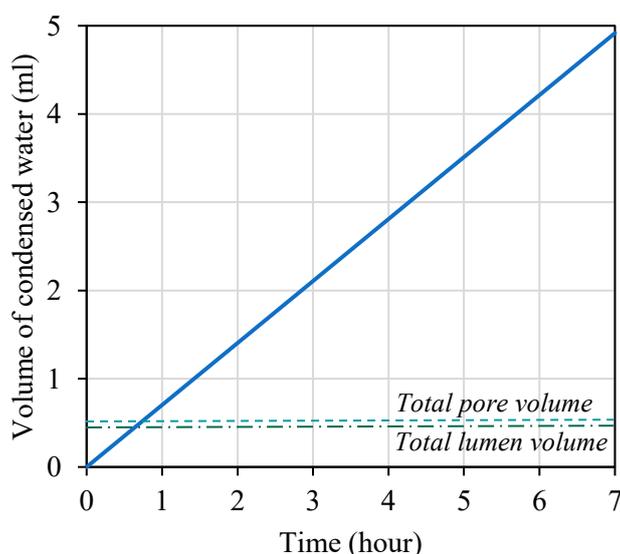


Figure 35: Estimation of the volume of condensed water as a function of time – Gas inlet flow in the lumen: 200 NmL/min (dry basis) saturated with water at 50°C –Liquid inlet temperature: 20°C and liquid flow of 12 mL/min – Membrane contactor described in Table 15

Table 16: Detailed conditions of the experiments

Experiment label	1	2	3	4	5	6
Gas (lumen side)						
Molar fraction of CO ₂ (dry basis), -			0.15			0
Inlet gas flow rate, NmL/min			200		50-500	50 - 1600
Inlet gas temperature, °C	49	55	48	51	51	51
Relative humidity of the gas inlet, %	2.6	80	2.4	80	2.2	80
Liquid (shell side)						
Inlet liquid flow rate, mL/min	12	12	12	12	0	0
Inlet MEA mass fraction, -	0.30	0.30	0.30	0.30	N/A	N/A
Inlet CO ₂ loading (t=0), molCO ₂ /molMEA	0	0	0	0	N/A	N/A
Inlet liquid temperature, °C	19	19.5	18.5	19.5	N/A	N/A
Recirculation of liquid	Yes	Yes	No	No	N/A	No

Experiment label	1	2	3	4	5	6
Duration of the experiments, <i>hour</i>	6.5	7	4	4	N/A	N/A

IV.2.4. Experimental and simulation results and discussion

IV.2.4.1. Impact of promoted condensation on CO₂ capture efficiency

Figure 36 shows the variation of capture efficiency over time for Experiments 1 to 4. In Experiments 1 and 2, which were conducted over 5 to 7 hours, the liquid was recirculated from the storage tank, whereas in Experiments 3 and 4 it was fed in an open loop and lasted for 4 hours. The carbon capture efficiency values and their time variation were similar for humid and dry gas experiments, the values for humid gas experiments being systematically slightly lower than that for the dry gas experiments. Carbon capture efficiency was observed to slow when solvent circulation was initiated (Figure 36 a), whereas it remained relatively stable (about 70 %) during the continuous feed of fresh solvent (Figure 36 b)). The difference between the two operation modes can be explained by the temporal variation of the solvent loading in the recirculation mode, illustrated in Figure 37. Indeed, initially loaded solutions lead to lower reaction kinetics as well as to a decreased driving force for the mass transfer, resulting in a gradual reduction of the capture efficiency. The difference between dry and humid gas-inlet operation modes can be explained by the difference of the inlet-overall gas flow rate, 8 % higher with saturated gas, due to the presence of water vapor. Higher gas flow rates reduce the contact time and thus reduce the capture efficiency. Unlike dry inlet gas experiments, the efficiency curves oscillated for the humid gas experiments, suggesting flow instabilities.

Simulations performed with the model described in Section IV.2.2 for fresh inlet solvent are depicted in Figure 36 b). The mass transfer coefficient considered for the dry and the humid gas experiments were the same for both simulations, with a value of $6.5 \cdot 10^{-4}$ m/s, which is close to value regression reported previously ($5.5 \cdot 10^{-4}$ m/s) for similar fibers [112]. The simulation results presented here corroborate that a link exists between capture efficiency and the overall rate of gas flow. Moreover, the invariance of the mass transfer coefficient between the dry and humid gas experiments indicates that, if pore condensation occurs, it will have been too minor to be proven experimentally.

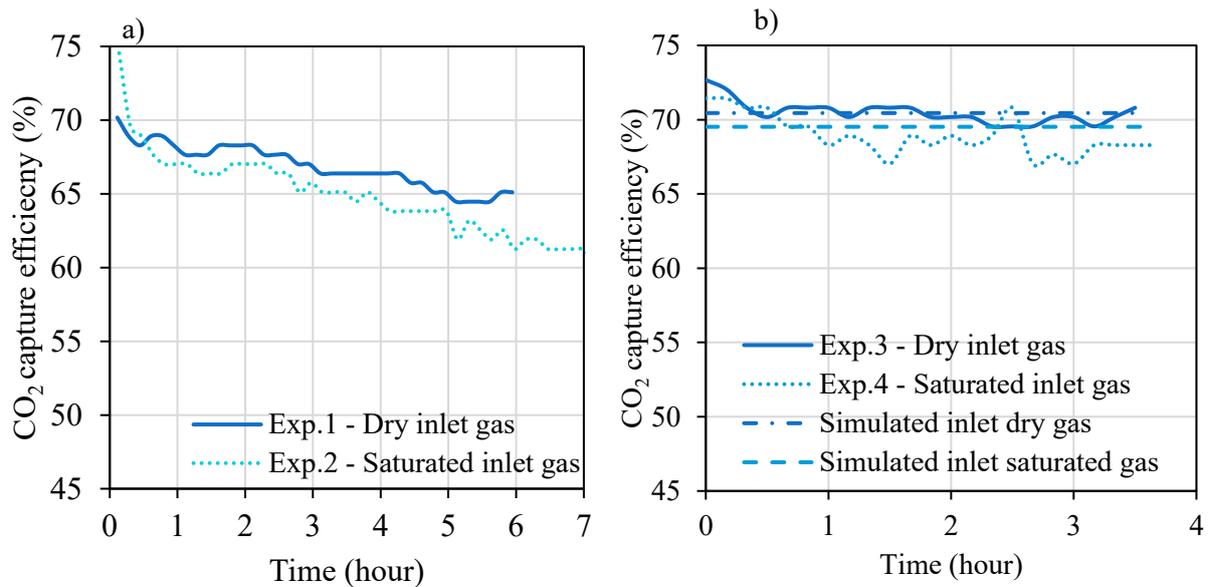


Figure 36: CO₂ capture efficiency variation over time: a) Experiments with liquid recirculation - b) Experiments with fresh solvent (simulations performed with $k_{CO_2, M-p-ref} = 6.5 \cdot 10^{-4}$ m/s)

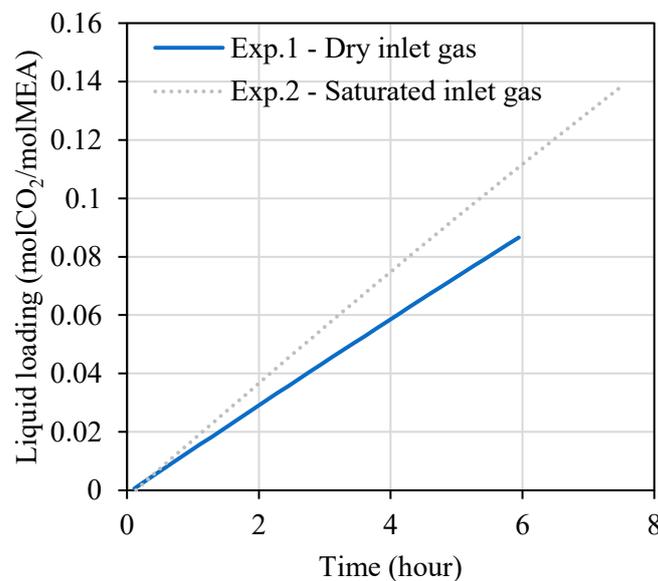


Figure37: Experiments with recirculation: solvent load as a function of time

IV.2.4.2. Impact of promoted condensation on gas-side pressure drop

The gas-side pressure drop over given time periods in Experiments 1 to 4 is illustrated in Figure 38 a). We notice first here that the average pressure drop remained stable over time and secondly, that the humid-gas experiments led to significantly higher pressures drops compared to the dry gas experiments. Moreover, pressure drop rise and fall was observed with the humid inlet gas experiments, indicating that the fluctuations of the carbon capture efficiency were related to gas-side flow instabilities. The variation of the gas-side pressure drop with the overall inlet gas flow rate, determined by Experiment 5 and 6, is shown in Figure 38 b). The gas-side pressure drop appears to be proportional to the overall gas-flow rate, indicating laminar flow, while the value of the proportionality factor was significantly higher (about 40 %) for the humid inlet-gas experiments.

For all of the saturated inlet-gas experiments, a few milliliters of liquid water were recovered at the contactor gas-side outlet. This liquid had to be formed and transported in the fiber lumen. Hydrodynamics of gas-liquid flow in sub-millimetric ducts are complex and very different from single phase flow [114]. Typically, interstitial velocities of the gas and the liquid phases are significantly different from each other and capillary forces lead to slug flow. In capillary two-phase flow, very small liquid flowrates can lead to non-negligible liquid holdup values, thus leading to a relatively important increase of the gas-phase pressure drop when compared to single phase flow. And this is precisely what we observed experimentally.

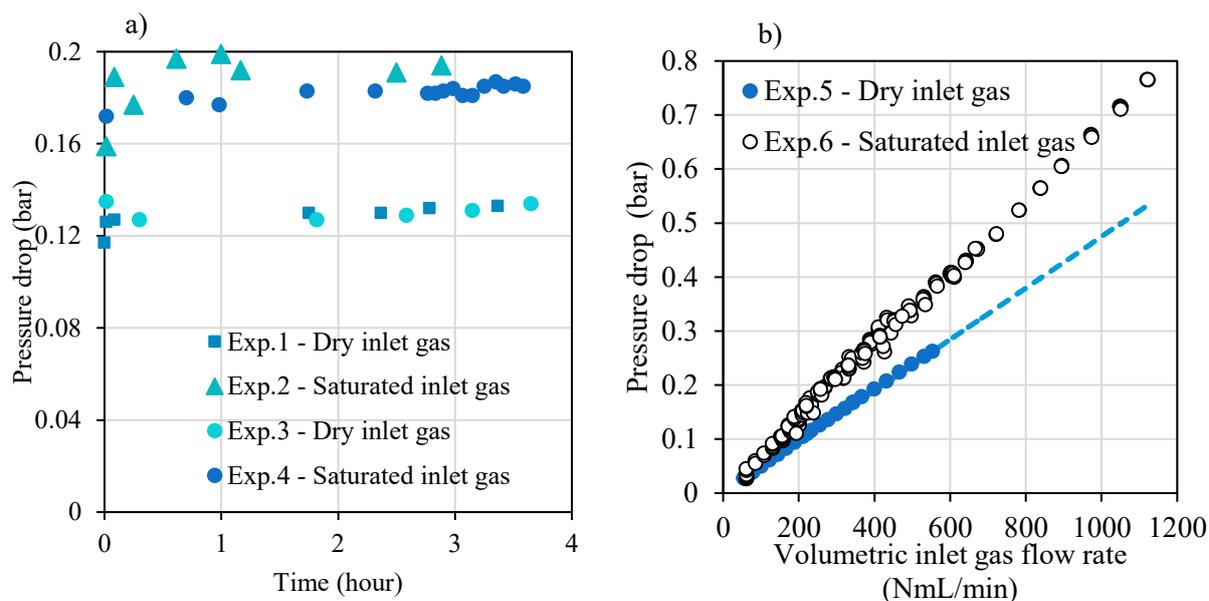


Figure 38 : Pressure drop measurements: a) Pressure drop as a function of time during absorption experiments - b) Pressure drop as a function of the humid volumetric inlet gas flow rate

IV.2.4.3. Simulated axial temperature and gas-phase concentration profiles in laboratory conditions

The model was used to simulate a membrane contactor under laboratory conditions of Experiment 4 described in Table 16. Resulting axial temperature and gas composition profiles are presented in Figure 39. Water vapor concentration at saturation is also shown. Due to the excellent overall heat transfer coefficient, the gas cooled down from 50 to 20 °C in the first 2 % of the overall fiber length (Figure 39 a)). The simulated water vapor transfer was more gradual (Figure 39 b)), and effectively different due to the membrane mass transfer resistance which is much higher than membrane heat-transfer resistance. The model assumption is that water condensation restricted to the membrane-liquid interface leads to water-vapor concentrations in the gas phase much higher than equilibrium values. This is similar to what we observed during the performed simulations of industrial operating conditions, illustrated in Figure 33.

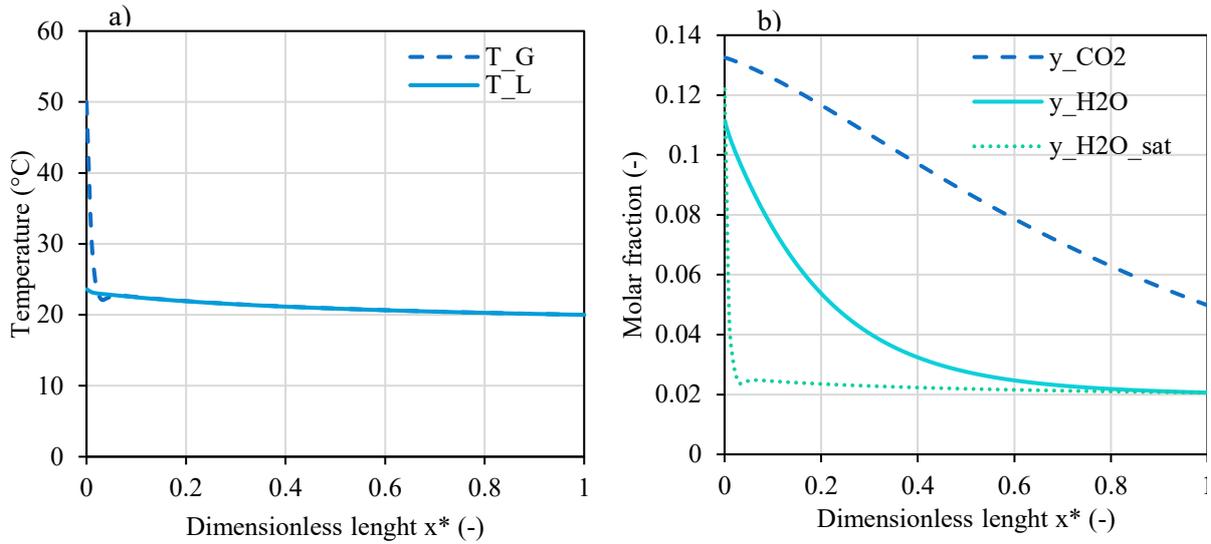


Figure 39: Profiles obtained from the model with the experimental conditions of Experiment 4: a) Temperature of the gas and the liquid as a function of the dimensionless length – b) Molar fraction of water vapor and carbon dioxide in the gas as a function of the dimensionless length (simulations performed with $k_{\text{CO}_2, \text{M-p-ref}} = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$)

IV.2.4.4. Simulated axial gas-phase saturation profiles in industrial and laboratory conditions

The gas-phase saturation is defined by the ratio of actual water vapor pressure over saturated water vapor pressure. Mixed-cup gas-side concentrations and temperatures are considered for these calculations.

$$S = \frac{P_{\text{H}_2\text{O},G}}{P_{\text{H}_2\text{O},\text{sat}}(T_G)} \quad (2.119)$$

Figure 40 shows simulated gas-phase water vapor saturation profiles under both industrial and laboratory conditions. For the industrial conditions (Figure 40 a)), oversaturation values higher than unity were obtained for $x^* > 0.75$, while the uppermost value, 2.5, was attained in the gas-outlet section. Under laboratory operating conditions specifically designed to promote condensation, the maximum value of oversaturation was 3.7 and was obtained in the vicinity of the gas-inlet section. In both situations, the oversaturation zone became apparent due to the fact that initially saturated gas tends to cool rapidly, whereas the water vapor was transferred through the membrane relatively slowly. Gas phase oversaturation was created artificially, as the model assumptions do not account for water condensation in the gas-phase. Considering the high values of simulated oversaturation, however, this assumption is not realistic. Indeed, the presence of the membrane surface as well as small particles carried by the gas should be sufficient to act as condensation surfaces or nuclei, and should lead to water condensation in the fiber lumen. Moreover, there is no particular reason for water to condense in the membrane pores. This is consistent with our experimental results.

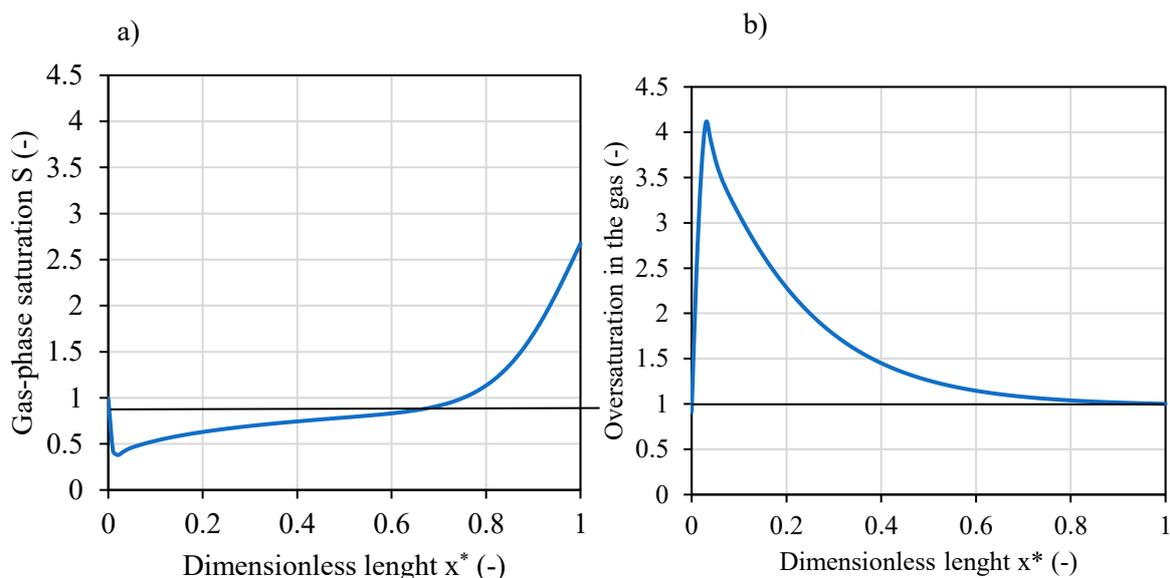


Figure 40. Gas-phase saturation as a function of the dimensionless length: a) Within the industrial conditions (described in the Table 14) - b) Within the experimental conditions of Experiment 4 (simulations performed with $k_{CO_2, M-p-ref} = 6.5 \cdot 10^{-4}$ m/s)

IV.2.5. Concluding remarks and outlook

The present work provides a basis for better understanding the mechanism driving water condensation in the gas-phase of hollow fiber membrane contactors used for reactive CO₂ absorption. When this technology is applied under industrial operating conditions, temperature gradients are generated which lead to a build-up of gas-side oversaturation, as the rate of mass transfer inside the membrane is much slower than the rate of heat transfer. This oversaturation then leads to condensation. Interestingly, the condensation does not necessarily affect the mass transfer coefficients, as it may not necessarily be located in the membrane pores, which we have proven here experimentally. It should be noted, however, that gas-side condensation also leads to a significant increase of the gas-side pressure drop.

Further future investigations might benefit from modifying the hollow fiber membrane contactor model to allow for gas-side condensation. Indeed, relatively little is known about its influence on axial temperature and composition profiles. More extensive experimental work should be dedicated to testing membrane contactors applied at the laboratory or pilot scale under industrial relevant conditions would also be valuable for confirming the results presented in this work. Finally, capillary two-phase pressure drop models should be used in order to describe the gas-side hydrodynamics.

Acknowledgment:

This research was supported by the Agence Nationale de la Recherche, France (ANR), through the Project Grant ANR C2B (ANR-13-SEED-0003).

IV.3. Mise en évidence de la condensation par analyse IRM

Dans la section précédente, il a été montré que le mouillage de la membrane par condensation est peu probable. En effet, la condensation a principalement lieu directement dans la phase gaz. Afin de confirmer ces constatations, il a été envisagé d'essayer de montrer par Imagerie à Résonance Magnétique où se produisait la condensation.

IV.3.1. Résonance magnétique nucléaire : principe et but des expériences envisagées

L'Imagerie à Résonance Magnétique (IRM) est une technique spectroscopique non intrusive basée sur la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Certains noyaux, notamment celui de l'hydrogène, peuvent absorber une partie du rayonnement magnétique auquel ils sont soumis. Ils relâchent ensuite cette énergie à une fréquence particulière. Ce sont les signaux issus de la relaxation des noyaux qui sont ensuite détectés puis traités numériquement. Les détecteurs placés tout autour de la cellule de mesure permettent de fournir une distribution spatiale des noyaux recherchés. Cette technique a été utilisée au sein de l'équipe EMSP au cours de la thèse de Deisy Mejia afin de visualiser la distribution de vitesse de l'eau circulant dans des contacteurs membranaires à fibres droites et hélicoïdales [115].

Dans le cas présenté ici, le but était de promouvoir la condensation dans une fibre droite et d'observer à quel endroit l'eau avait condensé, dans le lumen de la fibre où circule le gaz saturé, dans la membrane elle-même ou côté calandre à l'interface liquide. Avant tout, il fallait s'assurer que la résolution de l'IRM utilisé était suffisante pour distinguer et différencier la présence d'eau liquide dans le lumen de la fibre, à l'extérieur de la fibre et dans les pores de la membrane. Pour cela des expériences préliminaires ont été effectuées afin de regarder s'il était possible de distinguer les différents compartiments.

IV.3.2. Résultats des expériences

Afin de valider le concept, plusieurs fibres ont été immergées dans des solvants (eau+tensioactif, MEA, éthanol) disposant de tensions superficielles faibles pour faciliter le mouillage des pores. Des fibres microporeuses mais aussi composites ont été testées. Ces fibres ont ensuite été placées dans des capillaires en verre remplis d'eau de 600 μm de diamètre. Il est à noter que les fibres séchaient très rapidement, il fallait donc les plonger dans le capillaire le plus rapidement possible. Les différents réglages effectués sur l'IRM par Maud Ferrari du LEMTA (Laboratoire Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée) et l'acquisition des signaux pendant 4 à 18 minutes ont permis d'obtenir une résolution de 16 μm . La Figure 41 montre le type d'images obtenues. Les images obtenues montrent qu'il serait possible de distinguer la présence d'eau dans le lumen seulement (pas de condensation dans les pores) ou dans le lumen et dans le support microporeux (condensation dans les pores). Il est même possible de distinguer la couche dense dans laquelle la quantité de molécules d'eau semble très faible (Figure 41 a)).

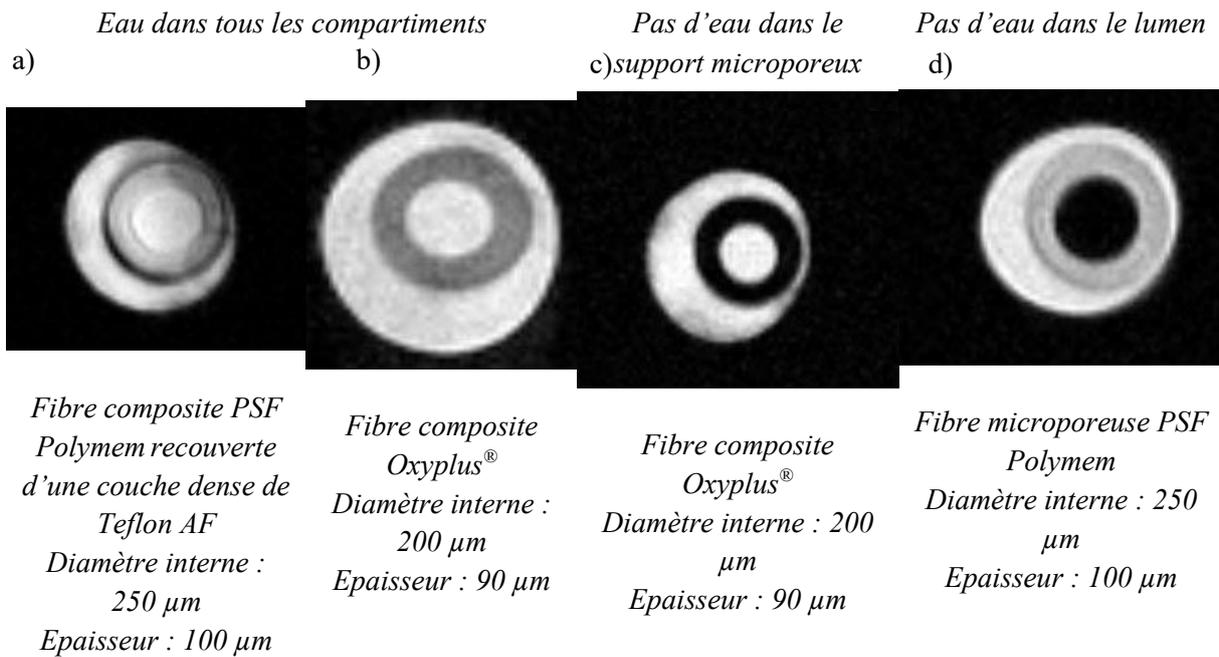


Figure 41: Exemple d'images IRM obtenues (coupes axiales des fibres)

D'après ces essais préliminaires, il semble envisageable d'essayer de déterminer par IRM la localisation de la condensation. Il faudra toutefois réaliser un montage de telle sorte à provoquer la condensation directement dans l'IRM ce qui risque de s'avérer délicat sachant d'une part, qu'aucun n'équipement électrique ne doit se trouver à proximité immédiate de l'IRM à cause du champ magnétique et qu'il sera difficile de maintenir un gaz saturé jusqu'à l'entrée de la fibre en étant sûr que l'eau n'a pas condensé avant.

IV.4. Condensation de l'eau côté gaz dans le procédé à l'ammoniac

Concernant le procédé à l'ammoniac, la condensation de cette vapeur en phase gaz pourrait avoir un intérêt notable. En effet, la condensation a lieu principalement dans la dernière partie du contacteur près de la sortie gaz. Cette eau formée en phase gaz pourrait alors, du fait des équilibres liquide-vapeur, participer à la réduction de la fuite d'ammoniac gazeux du procédé en solubilisant une partie de l'ammoniac en phase gaz.

Dans les conditions définies dans l'article sur la modélisation (partie III.2), à partir de la pression de saturation à l'interface entre la membrane et le gaz, le modèle a permis de calculer un débit de condensation en phase gaz de $1,8 \cdot 10^{-5}$ molH₂O/m²/s contre une fuite d'ammoniac de $3,6 \cdot 10^{-5}$ molNH₃/m²/s. Si l'on fait l'hypothèse que la solution formée en phase gaz ne peut pas être plus concentrée que la solution absorbante (en négligeant les phénomènes de cristallisation présentés au début du chapitre), soit 5 % massique d'ammoniac, alors il ne serait pas possible d'absorber plus de 2,6 % de l'ammoniac s'échappant de la solution absorbante. Le phénomène d'auto-lavage par les condensats récupérés en phase gaz semble donc marginal pour la récupération de l'ammoniac.

V. Bilan

Afin de résumer ce chapitre, l'ensemble des résultats sont récapitulés point par point.

Dans un premier temps, il a été montré qu'il est possible d'obtenir des performances de captage du CO₂ stables et ce, même dans des conditions industrielles. En effet, lorsque les fumées sont saturées en vapeur d'eau, ce qui est le cas des fumées de combustion, il semble que la précipitation des sels d'ammonium en phase gaz soit inhibée ou, au moins, ralentie. De plus, l'encrassement du lumen des fibres par les sels d'ammonium peut être suivi par relevé de la perte de charge au cours du temps. Ainsi, à l'échelle industrielle et notamment pour le pilote construit dans le cadre du projet C2B, il semble qu'il existe des conditions dans lesquelles le procédé peut être opéré de façon stable. Ces résultats seront donc vérifiés à l'échelle pilote.

Ensuite, il a été montré que les contacteurs à peaux denses sélectives semblent présenter, en l'état, un intérêt limité pour la limitation de la fuite d'ammoniac. En jouant sur l'épaisseur de la couche dense, il est possible de limiter de façon significative la fuite d'ammoniac mais sous peine de réduire significativement l'intensification du procédé et d'augmenter de façon probablement aussi forte le prix de la membrane. Seule une étude économique permettrait de conclure mais à la vue de ces résultats, il a été décidé que l'un des contacteurs destiné à être testé sur le pilote C2B serait non sélectif et disposerait donc d'une membrane composite commerciale (Oxyplus[®]).

Enfin la condensation de la vapeur d'eau dans le contacteur pouvant intervenir dans des conditions industrielles a été étudiée. Il semble que cette condensation a principalement lieu dans le lumen des fibres et non pas dans le réseau microporeux de la membrane. Le mouillage par condensation semble donc absent ou très lent. Néanmoins, la condensation dans le lumen doit conduire à la mise en place d'une purge et entraîne une augmentation de la perte de charge en phase gaz due à la rétention de liquide par les fibres.

Dans la suite, l'utilisation du contacteur membranaire pour l'étape de stripping du CO₂ issu d'une solution ammoniacale sera abordée pour la première fois.

Chapitre 3. Evaluation de l'intérêt du contacteur membranaire pour la désorption du CO₂ issu de solutions ammoniacales chargées

Résumé :

La première partie de ce chapitre est dédiée à une revue bibliographique des études réalisées sur l'utilisation de contacteur membranaire pour la désorption du CO₂ depuis différents solvants. Aucune étude, à ce jour, n'est réalisée avec l'ammoniaque. La deuxième partie de ce chapitre concerne les essais de vieillissement réalisés sur différentes fibres microporeuses et composites afin d'évaluer leur résistance aux conditions de désorption. Ensuite, le pilote de laboratoire développé et utilisé pour réaliser les expériences de désorption ainsi que les modifications implémentées dans le modèle sont présentées. La comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés a montré une grande disparité entre les flux de CO₂ mesurés et simulés. Compte tenu des problèmes de confinement du CO₂ en solution, il conviendrait de revoir la conception du pilote de laboratoire afin de connaître avec précision la concentration de CO₂ dans le liquide qui entre dans le contacteur, donnée essentielle pour effectuer les simulations. Les simulations effectuées dans les conditions industrielles révèlent une réduction volumique d'un facteur trois par rapport à la technologie de référence.

I. Introduction et état de l'art

Le chapitre précédent abordait le captage du CO₂ dans une solution ammoniacale à l'aide d'un contacteur membranaire composite. Celui-ci s'intéresse maintenant à la régénération de la solution ammoniacale formée pendant l'étape d'absorption en utilisant la même technologie.

I.1. Procédé conventionnel

Conventionnellement l'étape de stripping est réalisée dans une colonne à garnissage. Le solvant riche sortant de l'absorbeur est pompé vers un échangeur de chaleur dans lequel circule le solvant pauvre et chaud issu du stripeur. Ainsi, le solvant préchauffé est envoyé dans la colonne à garnissage dédiée à la désorption du CO₂ dans laquelle il s'écoule de façon gravitaire. Un flux contenant de la vapeur d'eau, du CO₂ et le réactif utilisé pour l'absorption s'il est volatil. Elle provient de la vaporisation partielle du solvant sortant de la colonne effectuée dans un bouilleur alimenté en énergie par la chaleur latente d'un flux de vapeur d'eau. L'énergie fournie au bouilleur permet ainsi de désorber le CO₂, de vaporiser une partie du solvant et de compenser la chaleur perdue par le solvant dans le stripeur. La température dans la colonne est élevée (e.g. 120 °C pour la MEA, 100 à 170 °C pour l'ammoniac en fonction de la pression de travail [86][116]).

Un bilan enthalpique sur le stripeur permet de décomposer la chaleur à fournir au bouilleur comme suit :

$$Q_{bouilleur} = Q_{sensible} + Q_{latent} + Q_{désorption} \quad (3.1)$$

Avec $Q_{sensible}$ la chaleur sensible qui est fournie au solvant pour le chauffer de la température de sortie du stripeur à la température du bouilleur, Q_{latent} la chaleur fournie pour vaporiser une partie du solvant et $Q_{désorption}$ la chaleur fournie pour désorber le CO₂ seulement.

$Q_{désorption}$ est fixé puisqu'il dépend directement du débit de CO₂ absorbé F_{CO_2} contraint par l'objectif de captage souhaité (généralement 90%) et de l'enthalpie de désorption ΔH_{CO_2} , qui dépend du solvant choisi, comme suit :

$$Q_{désorption} = F_{CO_2-absorbé} * \Delta H_{Heat-CO_2} \quad (3.2)$$

L'enthalpie de désorption, comme présentée au **Chapitre 2**, diminue lorsque le taux de charge augmente. C'est pourquoi, des taux de charge élevés sont privilégiés.

Afin de minimiser $Q_{sensible}$, il convient de réduire le débit de solvant. Ainsi, le taux de conversion du solvant (correspondant à la différence de taux de charge entre l'entrée et la sortie de l'absorbeur) est élevé. La chaleur latente à fournir peut être réduite en augmentant la pression dans le stripeur afin de diminuer la volatilité du solvant.

Il apparaît donc que la chaleur à fournir au bouilleur ne dépend pas de la technologie permettant de mettre en contact les deux phases gaz et liquide pour effectuer le stripping. Elle dépend seulement des conditions de fonctionnement du procédé liées à l'objectif de captage, à la nature du solvant et à la volatilité de ce dernier. Ainsi, l'utilisation de contacteurs membranaires ne devrait pas permettre de réduire la consommation énergétique du procédé mais seulement la taille de l'unité en augmentant l'aire interfaciale disponible.

I.2. Procédé membranaire

Il faut savoir que plusieurs études ont déjà été réalisées sur le stripage du CO₂ avec un contacteur membranaire. Celles-ci sont rassemblées dans le Tableau 8. La plupart de ces études reposent avant tout sur le développement de membranes résistantes (conservation de leur intégrité physique et chimique) aux conditions de désorption, c'est-à-dire aux températures élevées en présence d'un solvant, le plus souvent aminé, chargé en CO₂. Beaucoup d'études mettent aussi l'accent sur la mouillabilité des membranes, lorsque celles-ci sont microporeuses, qui est facilitée à plus haute température par la diminution de la viscosité et de la tension superficielle du solvant. Si la plupart des membranes étudiées sont de type microporeuses, certaines publications reportent l'utilisation de membranes composites ou denses qui ne souffrent pas des problèmes de mouillage [117][118], par pénétration de solvant dans les pores, mais dont la perméabilité au CO₂ des polymères utilisés se doit d'être élevée afin de maintenir des flux de CO₂ comparables aux membranes microporeuses.

Les expériences menées sur l'utilisation de contacteurs membranaires pour le stripage n'ont pas été réalisées dans les conditions du procédé conventionnel. Elles ont, pour la plupart, été réalisées à basse température (<100 °C). La force motrice étant ainsi plus faible qu'à haute température, un gaz vecteur permettant de balayer la solution et ainsi d'augmenter la force motrice a été utilisé. Généralement, un gaz inerte (N₂, air ou Hélium) est utilisé. Dans ces conditions, il est noté une augmentation du flux de CO₂ liée à l'augmentation de la force motrice avec la température, le débit de liquide et la concentration du solvant. Toutefois, ces conditions ne reflètent pas les conditions d'intérêt industriel puisque l'utilisation d'un gaz vecteur non condensable entraînerait la redilution du CO₂. De plus, la plupart de ces études, étant centrées sur les propriétés des matériaux (perméabilité, résistance au mouillage, ...), elles ne traitent pas les avantages et inconvénients de la technologie dans les conditions d'intérêt du procédé.

Seules quelques études sont focalisées sur la technologie et étudient ses possibles avantages en termes de réduction de la pénalité énergétique et d'intensification. Une étude [119,120] compare le procédé de désorption par contacteur membranaire à basse température avec le procédé de désorption à haute température conventionnel. Par rapport à la désorption à haute température, une réduction de 35 % du travail équivalent à fournir (prenant en compte la production de la vapeur, la compression et le vide) afin de réaliser la désorption a été calculée. Le contacteur membranaire a, pour cela, fonctionné à basse température et à faible pression en utilisant la vapeur d'eau comme gaz vecteur [119,120]. Toutefois le détail des calculs conduisant à cette réduction n'est pas précisé et cette configuration pourrait également être envisagée dans une colonne à garnissage ce qui mènerait probablement aux mêmes coûts énergétiques.

Au cours d'une thèse récente réalisée au LRGP [84], une étude a été menée pour connaître le potentiel du contacteur membranaire dans l'étape de stripage. Elle était basée essentiellement sur la modélisation et la simulation de celle-ci dans les conditions d'intérêt industriel définies pour la MEA. En s'appuyant sur la simulation d'une colonne à garnissage et du contacteur membranaire dans les mêmes conditions, le volume de ce dernier est de 3 et 10 fois inférieur au volume de la colonne pour des coefficients de transfert dans la membrane correspondant, respectivement, à une membrane mouillée (10⁻⁴ m/s) et native (10⁻³ m/s). Le stripage à basse température sous vide a révélé un travail équivalent supérieur au stripage à haute température. En effet, des études ont montré que le stripage à faible pression est moins coûteux en énergie lorsque l'enthalpie d'absorption du CO₂ dans le solvant considéré est inférieure à la chaleur latente de l'eau sinon c'est le contraire [121] ce qui était le cas ici.

Les travaux présentés dans ce chapitre traitent de la régénération d'une solution ammoniacale chargée à l'aide d'un contacteur membranaire qui n'a, à ce jour, pas été décrite dans la littérature ouverte. Ils se décomposent comme suit :

- Une première partie porte sur l'évaluation de la résistance mécanique des fibres composites et microporeuses dans les conditions de désorption ;
- La technologie est ensuite évaluée à l'échelle du laboratoire pour la désorption du CO₂ issu d'une solution ammoniacale chargée en CO₂ ;
- Enfin, les résultats du modèle développé dans le **Chapitre 2** et adapté à l'étape de désorption sont comparés aux résultats issus du laboratoire puis des simulations sont réalisées dans des conditions industrielles pour évaluer le potentiel de la technologie, notamment concernant l'intensification permise par celle-ci.

Dans le cadre du projet C2B, les membranes composites non commerciales disposant d'une couche dense fluorée (fabriquées au LGC ou par Polymem) ou commerciales (Oxyplus®) ont été retenues et font donc l'objet de l'étude présentée ici.

Tableau 8: Récapitulatif des études réalisées sur la désorption du CO₂ à l'aide d'un contacteur membranaire

Matériaux	Type de membrane (HFMC sauf autre indication)	Solvant Concentration [taux de charge de la solution riche]	Gaz de balayage	L/G (masse)	T	Remarques principales	Année	Ref
PP, PMP with an ultrathin dense skin	Microporeuse et composite	Dendrimère PAMAM [-]	Hélium humidifié	-	-	Boucle absorption-désorption mais pas de description de la partie désorption	2005	[122]
Céramique	Microporeuse	MEA 0,45 à 2,5 mol/L [0.03-0.3]	N ₂	0.03 to 0.3	80-100	Résistance au transfert de matière principalement dans le liquide Hauteur d'Unité de Transfert (HUT) plus faible pour le contacteur membranaire (=intensification)	2009	[123]
PTMSP, PMP	Dense (module à membrane plane)	DEA, MEA, MDEA, AMP; DEAR, AEAE, PZ 30 % en masse sauf PZ (2.5 mol/L) [-]	-	-	100	- Vieillissement des membranes et mesure des perméabilités à différentes températures - Validation en termes de stabilité chimique et thermique de ces membranes pour une utilisation dans des conditions de désorption	2011	[124]
PTFE	Microporeuse	MEA 3-5 et 7 mol/L [0,45]	N ₂ (humidifié [pas clair])	-	90-100	- Le flux de CO ₂ augmente avec le débit de liquide, la température et la concentration de la solution (sauf pour MEA à 7 mol/L à cause de l'augmentation de la viscosité) - La résistance au transfert de matière en phase liquide représente 90 % de la résistance au transfert total - L'augmentation de la porosité augmente le flux de CO ₂ mais augmente aussi les phénomènes de mouillage	2011	[125]
PVDF	Microporeuses	Eau [0,0005 – 0,003 molCO ₂ /L]	N ₂	25	26-60	- Faible effet de la pression côté liquide sur le flux de CO ₂ (faible température) - Plus le temps de contact gaz-liquide est important plus l'efficacité du stripage est importante - Le flux de CO ₂ augmente avec la température	2011	[126]
PTFE, PALL (PSF recouvert sur du PE)	Microporeuse et asymétrique (module à membrane plane)	K ₂ CO ₃ 30% en masse [0,2]	N ₂	-	60-100	- Le mouillage par condensation a plus d'impact sur le transfert de matière que le mouillage par pénétration du solvant car accélération du transfert par la réaction dans ce cas. 2% de mouillage par condensation est équivalent à 70 % de mouillage par pénétration de solvant - Le mouillage de la membrane augmente avec la température à cause de la diminution de la viscosité et de la tension superficielle	2011	[111]

Matériaux	Type de membrane (HFMC sauf autre indication)	Solvant Concentration [taux de charge de la solution riche]	Gaz de balayage	L/G (masse)	T	Remarques principales	Année	Ref
PVDF	Asymétrique	DEA 1 to 3 M [-]	N ₂	-	80-90	- Faible augmentation du flux de CO ₂ avec le débit de gaz mais augmentation avec la température, le débit de liquide et la concentration du solvant	2013	[127]
PTFE et, PE recouvert de PDMS	Microporeuse et composite	MEA, DEA et TEA 30 % en masse [0,7]	Vide	-	25-80	- Stabilité thermique et chimique des membranes dans les conditions de stripage testées - Faible augmentation du flux de CO ₂ avec le débit de gaz mais augmentation avec la température, le débit de liquide et la concentration du solvant	2013	[128]
PP (module membranaire fourni par ZhedaKaihua Membrane Technology Co.)	Microporeuse	MEA, 20 % en masse [0,531]	Vapeur d'eau et vide (0,01 à 0,1 bar)	-	50-90	<i>Etude expérimentale et modélisation isotherme de la désorption</i> - Résistance au transfert principalement dans la couche limite liquide - Diminution de 35 % du travail équivalent à 0,048 bar par rapport au procédé à haute température	2013	[119,120]
PSF modifiée	Microporeuse	DEA 1 mol/L et eau [0,0006]	N ₂	150-1000	25-80	- Développement d'une membrane microporeuse modifiée de PSF - Faible augmentation du flux de CO ₂ avec le débit de gaz mais augmentation avec la température, le débit de liquide et la concentration du solvant	2014	[129]
PBTMST	Dense (module à membrane plane)	DEA 30 wt% [0,98]	-	-	100	- Faible augmentation du flux de CO ₂ avec le débit de gaz mais augmentation avec la température, le débit de liquide et la concentration du solvant	2014	[130]
PVDF-PEG et PEI-PEG	Microporeuse	DEA 1 mol/L [0,4]	N ₂	-	80	- Le flux de CO ₂ après 10 heures de fonctionnement diminue due à l'intrusion de liquide dans les pores. Membranes plus hydrophobes et disposant de pores plus petits recommandées pour le stripage	2014	[131]
PTMSP recouvrant une metal-ceramic membrane ou une MFFK-1	Composite (module à membrane plane)	MDEA 50% en masse [0,44]	Pas de balayage	-	100	- Développement de membranes composites pour la désorption pouvant résister à des pressions transmembranaires jusqu'à 30 bars très perméables au CO ₂ ($P_{CO_2,PTMSP}=27\ 000$ barrer à 23°C)	2014	[117]
Fluorosiloxane poreux recouvert sur PP	Composite (HFMC – écoulements des phases en courant-croisé)	Liquide ionique avec 20 % en masse de PAMAM [-]	Vide, Hélium ou air	20000	95-110	- Etude de la boucle absorption-désorption avec des contacteurs membranaires. Concentration en CO ₂ mesurée à la sortie du stripeur de 92%.	2014	[132]

Matériaux	Type de membrane (HFMC sauf autre indication)	Solvant Concentration [taux de charge de la solution riche]	Gaz de balayage	L/G (masse)	T	Remarques principales	Année	Ref
PVDF modifiée par addition de macromolécule modificateur de surface (SMM)	Microporeuse	Eau [0,005 molCO ₂ /L]	N ₂	200-3300	80-90	- Augmentation du flux de CO ₂ avec augmentation de la concentration en SMM dans la membrane (augmentation porosité et taille des pores) - Faible augmentation du flux de CO ₂ avec le débit de gaz mais augmentation avec la température et le débit de liquide	2014	[133]
Teflon AF1600, PIM-1, PTMSP recouvrant du PP	Composite	MEA 30% en masse [0,49]	N ₂	-	70-105	- Augmentation du coefficient de transfert de matière avec le débit liquide et la température - Le transfert de matière est limité par la réaction jusqu'à 80°C puis la diffusion du carbamate devient limitant à cause de l'augmentation de la vitesse de la réaction de désorption avec la température - La résistance au transfert en phase liquide est responsable de plus de 90% de la résistance totale	2015	[134]
Membrane à matrice mixte à base de PVDF	Microporeuse	Eau [0,005 molCO ₂ /L]	N ₂	>80 000	25-80	- Flux de CO ₂ des membranes à matrices mixtes plus important que la membrane non modifiée - Faible augmentation du flux de CO ₂ avec le débit de gaz mais augmentation avec la température et le débit de liquide	2015	[135]
PDMS recouvert sur du PSF	Composite (module à membrane plane)	MEA 30 % en masse [0,492]	N ₂	-	90-110	- Lorsque le liquide est bouillant (110 °C), le flux de CO ₂ augmente d'un ordre de grandeur [coefficients de transfert global calculés de 0.0001m/s (T<110 C) à 0.002 m/s (110 °C)] - Une diminution de la perméabilité du PDMS au CO ₂ pourrait être attribuée à une compétition de sorption entre H ₂ O, CO ₂ et MEA - L'augmentation du flux de CO ₂ avec le temps semble attribuer à une altération de la morphologie de la membrane (gonflement)	2016	[118]
PTFE (coefficient de transfert de matière k _m fixé entre 10 ⁻³ -10 ⁻⁴ m.s ⁻¹)	Microporeuse	MEA 30 % en masse [0,484]	Deux configurations :- Vapeur générée par le bouilleur [SHT] - Vapeur d'eau + vide (0,03 et 0,045 bar) [SBT]	Faible	120 [SHT] 70-80 [SBT]	<i>Modélisation 1D adiabatique</i> Stripage à haute température (conventionnel) [SHT] : - Intensification obtenue entre 2 (k _m = 10 ⁻⁴ m.s ⁻¹) et 10 (k _m = 10 ⁻³ m.s ⁻¹) Stripage à basse température [SBT] : Pour un même facteur d'intensification le travail équivalent est supérieur à celui calculé dans les mêmes conditions en SHT.	2016	[84]

II. Evaluation de la résistance des fibres et empotage dans des conditions de désorption (haute température et haute pression)

II.1.Introduction

Afin de désorber le CO₂ suite à l'étape d'absorption, la solution ammoniacale est chauffée et envoyée dans le contacteur gaz-liquide. Dans le cas de l'utilisation d'un contacteur membranaire, il faut donc vérifier que les fibres et l'empotage (colle permettant de fixer les fibres dans le contacteur) conservent leur intégrité physique et leur résistance mécanique dans ces conditions.

Dans le cadre de ce projet, il a été prévu que le LRGP effectue les essais de vieillissement dans une solution ammoniacale chauffée dans un autoclave dédié. Les fibres, une fois vieilles, sont envoyées à Polymem pour les mesures de résistance mécanique, constituées essentiellement de mesures de résistances à l'allongement.

Les fibres vieilles sont les fibres microporeuses (polysulfone et polypropylène (Oxyphan®)), les fibres composites commerciales (polypropylène avec une couche dense de polyméthylpentène (Oxyplus®)) et, les fibres composites fabriquées par le LGC (Oxyphan® avec coating externe ou interne de Teflon® AF 2400 1% et polysulfone avec coating externe ou interne de Teflon® AF 2400 1 %). Les empotages envisagés étaient le polyuréthane et l'Epoxy®.

II.2.Matériel et méthode

Différentes fibres (Oxyplus®, Oxyphan® recouvert ou non de Teflon AF2400, PSF) et empotages (Epoxy et Polyurethane) ont été placées dans un autoclave fermé (Figure 42) contenant une solution d'ammoniaque à 5% en masse de NH₃ et chauffée jusqu'à 120 °C pendant des périodes allant de quelques jours à plusieurs semaines. L'absence de fuite est vérifiée avant chaque expérience puis le bain thermostaté est porté à 120 °C. La pression augmente ensuite et peut atteindre une quinzaine de bars.

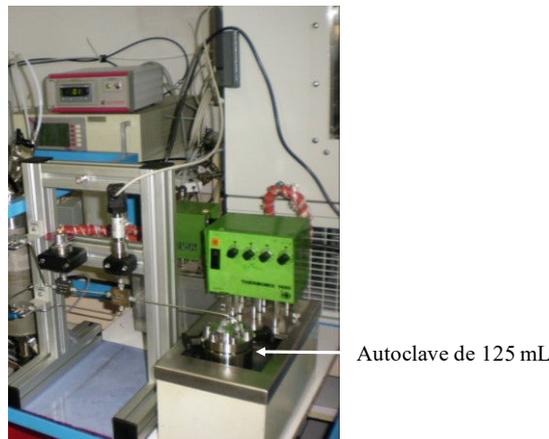


Figure 42: Photo du dispositif expérimental utilisé pour les vieillissements des fibres et empotages

II.3. Résultats et discussion

Une quarantaine d'échantillons ont subi des vieillissements effectués à 120 °C dans des solutions d'hydroxyde d'ammonium et de carbonate d'ammonium à 5% en masse de NH_3 .

II.3.1. Evaluation visuelle des matériaux après vieillissement

Parmi tous les matériaux vieillis, seul le polyuréthane a subi une dégradation majeure et visuelle (Figure 43). L'Epoxy a donc été retenu comme empotage.

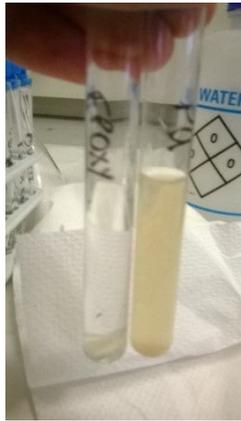


Figure 43: Photo des colles Epoxy (à gauche) et polyuréthane (à droite) après vieillissement

II.3.2. Evaluation de la résistance mécanique des fibres vieilles

Les résultats transmis par Polymem sur la résistance mécanique des fibres révèlent que les fibres polysulfones (PSU) recouvertes ou pas d'une couche dense ne sont pas affectées par les vieillissements, elles conservent en effet les mêmes allongements élastiques et à la rupture que le témoin. Néanmoins, la fibre PSU recouverte présente, dès le départ, une résistance mécanique très faible puisque son allongement à la rupture n'est que de 36 %. Pour une utilisation dans un module membranaire, il est recommandé une élévation à la rupture de 50 % minimum [information Polymem]. La résistance mécanique de la fibre PSU recouverte n'est donc peut-être pas suffisante pour une utilisation en module.

Les fibres Oxyplus® ne sont pas affectées par le vieillissement. Il est même possible qu'un recuit de la fibre ait eu lieu conduisant à une augmentation de l'allongement à la rupture (+25 %). De plus, l'allongement à la rupture initial est supérieur à 100 %.

Les fibres Oxyphan®, recouvertes ou non, sont très affectées par le vieillissement et présentent une diminution de l'allongement à la rupture après vieillissement de 18 à 48 %. Néanmoins, elles montrent une résistance mécanique initiale très importante puisqu'elles disposent d'un allongement à la rupture initial supérieur à 1000 % et à 600 % pour la fibre non recouverte et recouverte respectivement.

Les fibres Oxyplus et Oxyphan (recouvertes ou non) semblent donc adaptées pour la mise en faisceaux dans un module membranaire pour la désorption compte tenu de leurs très bonnes résistances mécaniques initiales.

III. Etude expérimentale de la désorption du CO₂ issu d'une solution ammoniacale chargée à l'aide d'un contacteur membranaire composite

III.1. Matériel et méthode

III.1.1.1. Choix et description du contacteur membranaire utilisé :

Les fuites d'ammoniac dans l'étape de stripage sont évacuées avec le flux de CO₂ désorbé. Des simulations ont montré que lorsque le stripper est opéré à une pression de 10 bars pour désorber le CO₂ d'une solution chargée à 0,67 molCO₂/molNH₃ et appauvrie en sortie à 0,33 molCO₂/NH₃, une fuite de 76 ppmV est calculée en sortie du condenseur [86]. L'étape de désorption n'est donc pas responsable de la majeure partie des fuites de solvant. En effet, l'opération de désorption étant réalisée sous pression (afin de limiter l'évaporation de l'eau notamment) et la présence d'un condenseur permettant de limiter la fuite d'ammoniac à une valeur correspondant à l'équilibre liquide vapeur entre le reflux et le gaz purifié. La limitation du transfert de l'ammoniac par une membrane ne semble donc pas être une priorité. De plus, il a été vu dans le **Chapitre 2** que la sélectivité de la couche dense sélective de référence, le Teflon AF2400, diminue avec la température pour atteindre une valeur de 1,25 à 125 °C (contre 1,9 à 20°C) ce qui limite l'intérêt de la membrane pour la rétention de l'ammoniac en solution.

C'est pourquoi, des membranes commerciales non sélectives Oxyplus® ont été utilisées. Elles sont constituées d'une fine couche dense de poly(4-méthyl-1-pentène) ($\delta_{M-d}=1,3 \mu m$) supportée par un support microporeux de polypropylène. Les caractéristiques des deux contacteurs membranaires utilisés sont répertoriées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques des contacteurs membranaires utilisés

Matériau membranaire	Oxyplus®	
Diamètre externe des fibres, μm	380	
Diamètre interne des fibres, μm	200	
Contacteurs	A	B
Matériau du carter	Inox	PVC
Diamètre interne du module, cm	0,8	1,3
Longueur active des fibres, cm	24	25
Longueur totale des fibres, cm	29	27
Nombre de fibres	177	54
Taux de remplissage, %	40	4,6
Surface active, m ²	0,051	0,016

III.1.1.2. Dispositif expérimental

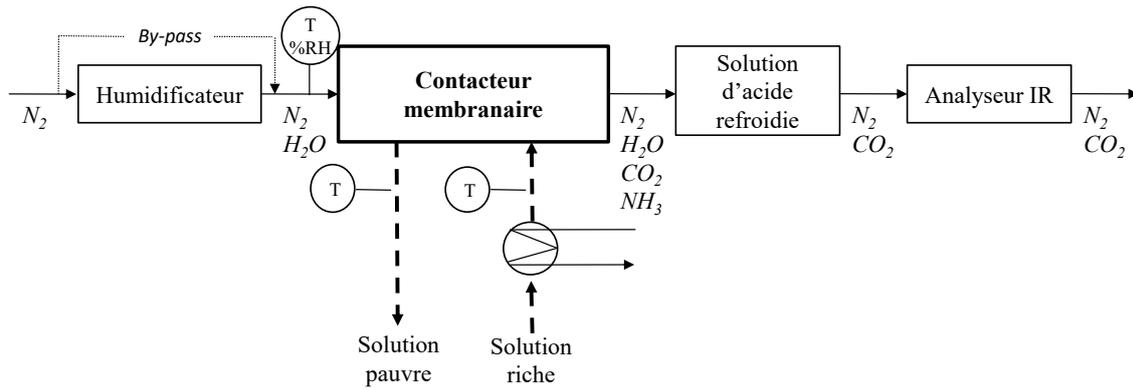


Figure 44: Schéma du dispositif expérimental dédié à la désorption du CO₂ d'une solution chargée d'ammoniaque

Le dispositif expérimental est représenté dans la Figure 44. Un régulateur de débit massique (MFC, Bronkorst El-Flow Select) contrôle le débit d'azote envoyé vers l'humidificateur. Ce dernier est un contacteur membranaire à fibres creuses (commercial, UBE) dans lequel le gaz circule à l'intérieur des fibres et l'eau préchauffée côté calandre. L'humidité du mélange est mesurée à l'aide d'un hygromètre (T3511P Comet). Afin de limiter les phénomènes de condensation avant l'entrée dans le contacteur, un cordon chauffant maintient la température constante de la sortie de l'humidificateur jusqu'à l'entrée du contacteur membranaire. Le gaz humidifié entre ensuite dans le lumen des fibres creuses du contacteur dédié au stripage du CO₂. Un flacon-laveur permet de faire buller le mélange gazeux sortant du contacteur dans une solution d'acide sulfurique refroidie afin de retirer l'ammoniac. La fraction molaire de CO₂ du gaz y_{CO_2} est déterminée à l'aide d'un analyseur infrarouge (MGA 3000, Gruter and Marchand). Le flux de CO₂ $N_{CO_2,gaz}$ traversant la membrane peut ensuite être déterminé par bilan matière partiel sur la phase gaz de la façon suivante :

$$N_{CO_2,gaz} = \frac{y_{CO_2} F_{N_2}}{A(1 - y_{CO_2})} \quad (3.3)$$

$N_{CO_2,gaz}$ est le flux de CO₂ en mol/m²/s et A la surface totale externe des fibres creuses en m². Il faut noter que, compte-tenu du piège acide et froid en sortie du contacteur, les fractions molaires de NH₃ et de H₂O sont considérées proches de zéro au niveau de l'analyseur infrarouge.

La solution chargée d'ammoniaque est préparée en dissolvant du bicarbonate d'ammonium dans de l'eau milliQ. Le taux de charge de la solution est fixé à 0,7 molCO₂/molNH₃ en ajoutant un volume connu de solution d'hydroxyde d'ammonium à 25 % d'ammoniac en masse (Sigma Aldrich). Une pompe péristaltique (Watson and Marlow 314D) permet de faire circuler la solution. Avant d'entrer dans le contacteur, celle-ci circule dans un serpentin immergé dans un bain thermostaté. La température de la solution est mesurée à l'entrée et à la sortie du contacteur. Elle est ensuite refroidie et récupérée dans un réservoir dédié à la solution usée et partiellement régénérée.

Pour certaines expériences, les concentrations en CO₂ et NH₃ apparentes à l'entrée et à la sortie du contacteur ont été déterminées à l'aide d'un analyseur de carbone et azote total (TOC-TN Shimadzu) en suivant la méthode décrite au **Chapitre 2**. Le flux de CO₂ est ainsi déterminé à partir d'un bilan matière partiel sur la phase liquide et peut alors être comparé au flux déterminé par bilan matière sur la phase gaz. Compte tenu du départ de CO₂ et de NH₃ de la solution, le débit volumique de la solution ne se conserve pas entre l'entrée et la sortie du contacteur néanmoins, vu qu'aucun débitmètre sur la phase liquide n'a été prévu au moment de la conception de l'expérience, il a été supposé que le débit était

conservatif entre l'entrée et la sortie conduisant à une importante approximation pouvant conduire à une sous-estimation du flux de CO₂, celle-ci sera discutée par la suite. Ainsi, le flux de CO₂, calculé par bilan matière sur la phase liquide, $N_{CO_2,liquide}$ est déterminé de la façon suivante :

$$N_{CO_2,liquide} = \frac{Q_{entrée}C_{CO_2,entrée} - Q_{sortie}C_{CO_2,sortie}}{A} = \frac{Q(C_{CO_2,entrée} - C_{CO_2,sortie})}{A} \quad (3.4)$$

Q est le débit de liquide en m³/s considéré constant et, $C_{CO_2,entrée}$ et $C_{CO_2,sortie}$ les concentrations en CO₂ dans la solution à l'entrée et à la sortie du contacteur en mol/m³.

Afin de limiter les pertes thermiques du contacteur vers l'extérieur, il est calorifugé avec de la mousse aérée. Comme les pertes thermiques ne peuvent être évitées totalement, celles-ci doivent être estimées. Le produit $U_{ext}A_{ext}$ est déterminé, avec U_{ext} , le coefficient global moyen de transfert de chaleur vers l'extérieur et A_{ext} la surface d'échange vers l'extérieur entre les deux thermocouples. Pour cela, des tests au cours desquels de l'eau circule côté calandre ont été effectués. Les entrées et sortie du lumen des fibres sont fermées et les températures d'entrée et sortie du contacteur sont mesurées. Si l'on considère que la capacité calorifique de l'eau $c_{p,L}$ varie peu sur la plage de température considérée, alors le bilan enthalpique sur la phase liquide permet d'obtenir une valeur moyenne du produit $U_{ext}A_{ext}$ tel que :

$$A_{ext}U_{ext} = \frac{Lc_{p,L}(T_{entrée} - T_{sortie})}{\Delta T_{av}} \text{ avec } \Delta T_{av} = \frac{(T_{entrée} - T_{sortie})}{\ln\left(\frac{T_{entrée}-T_{ext}}{T_{sortie}-T_{ext}}\right)} \quad (3.5)$$

Avec $T_{entrée}$, T_{sortie} et T_{ext} les températures en entrée, à la sortie et à l'extérieur du contacteur respectivement et L le débit molaire d'eau en mol/s.

$U_{ext}A_{ext}$ a été estimé à 0,094 et 0,133 J/K/s pour le contacteur A et le contacteur B respectivement.

III.1.1.3. Conditions expérimentales testées

Les conditions expérimentales testées pour les contacteurs A et B sont répertoriées dans le Tableau 10. Afin de faciliter les expériences un gaz vecteur contenant de l'azote et de la vapeur d'eau est utilisé pour stripper le CO₂. La présence de vapeur d'eau permet de se rapprocher des conditions industrielles dans lesquelles la vapeur issue du bouilleur est envoyée dans le contacteur et celle-ci peut s'y condenser.

Tableau 10: Conditions expérimentales testées

	Contacteur A	Contacteur B
Concentration en ammoniacque (solution non chargée), % en masse	6,5	6,5
Taux de charge de la solution riche, molCO ₂ /molNH ₃	0,7	0,7
Débit de solution, mL/min	5-12	5
Température d'entrée de la solution, °C	40-90	30-50
Humidité relative du gaz entrant, %	40-100	0
Débit du gaz entrant (vapeur d'eau comprise), NmL/min	200-700	100-300

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Stabilité des résultats

La technologie, de par la séparation des phases gazeuse et liquide, a révélé d'importants problèmes de stabilité des performances dus à la cristallisation des sels en phase gaz pendant l'étape d'absorption (**Chapitre 2**). Pendant les expériences de désorption, aucune diminution des performances n'a été observée. Avec l'augmentation de la température, les sels d'ammonium se forment plus difficilement. Il faut, en effet, que le produit des pressions partielles de CO_2 et de NH_3 soit élevé (supérieur à $5 \cdot 10^{-3}$ à 40°C) pour être dans des conditions où les sels peuvent se former. Ainsi, dans les conditions testées pour la désorption du CO_2 , le flux de CO_2 est resté constant ainsi que la perte de charge dans le contacteur.

La Figure 45 illustre le type de résultat obtenu. Pendant la première heure de l'expérience, la température en entrée du solvant est fixée à 40°C et la fraction molaire de CO_2 en sortie est constante traduisant un flux de CO_2 constant. Après une heure d'expérience, la température est fixée à 50°C . Le flux de CO_2 augmente et se stabilise après deux heures. Cette augmentation est due à l'accélération de la réaction de désorption et à la diminution de la solubilité du CO_2 avec la température qui conduisent respectivement à une accélération du transfert et à une augmentation de la force motrice.

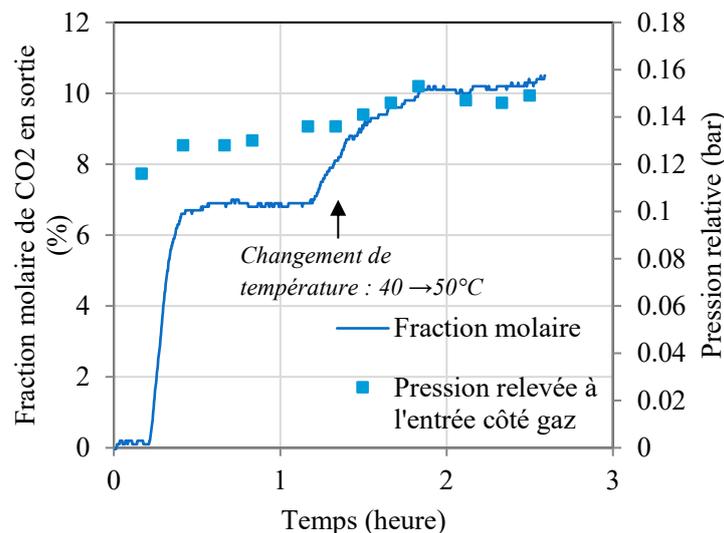


Figure 45: Exemple illustrant la stabilité des performances dans un contacteur utilisé pour le stripage. Contacteur B – Débit d'azote de $100 \text{ NmL}/\text{min}$ – Débit de solution de $5 \text{ mL}/\text{min}$ – Températures de 40 et 50°C

III.2.2. Flux de CO_2 en fonction de la température et de la pression côté liquide

La Figure 46 montre le flux de CO_2 , déterminé par analyse sur la phase gaz, en fonction de la température. Le flux de CO_2 semble augmenter fortement entre 50 et 70°C . La constante cinétique et la solubilité du CO_2 (coefficient de Henry) varient de façon exponentielle avec la température ce qui explique cette tendance. Néanmoins, au-delà de 70°C , le flux de CO_2 stagne autour de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{m}^2/\text{s}$.

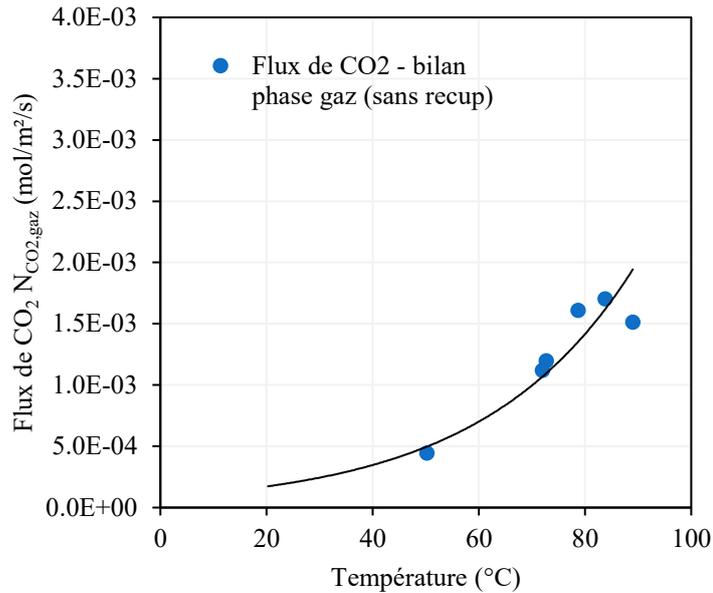


Figure 46: Flux de CO₂ en fonction de la température (pression liquide entrée de 1,2 bar. Contacteur A – Débit de gaz (vapeur d'eau comprise) 330 NmL/min – Débit de solution de 12 mL/min)

La Figure 47 compare les flux de CO₂ calculés par bilan matière sur la phase liquide et les flux de CO₂ calculés par bilan matière sur la phase gaz. Il semble que les flux $N_{CO_2,liquide}$ soient généralement supérieurs aux flux $N_{CO_2,gaz}$. $N_{CO_2,liquide}$ est calculé selon l'Equation (3.4) et prend en compte les concentrations de CO₂ dans le liquide à l'entrée avant chauffage et à la sortie du contacteur. $N_{CO_2,gaz}$ a ensuite été retenu pour l'ensemble des flux reportés dans cette étude.

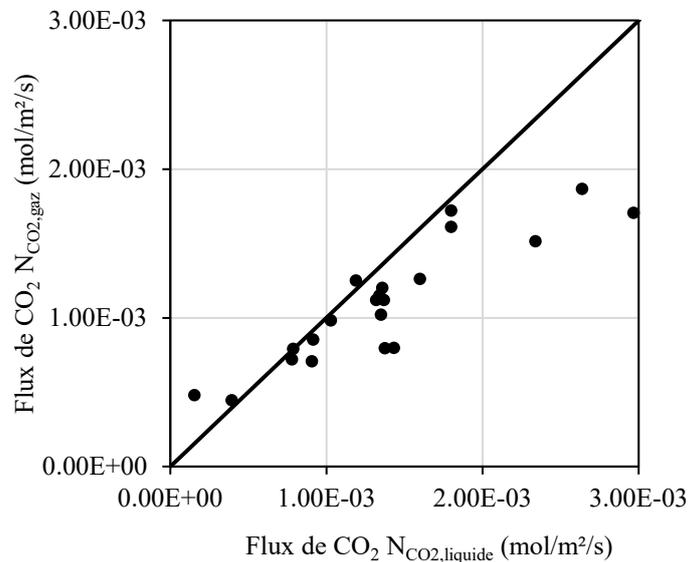


Figure 47: Graphe de parité entre le flux de CO₂ calculé par bilan matière sur la phase gaz et sur la phase liquide

Le flux de CO₂ mesuré en fonction de la pression côté liquide est représenté dans la Figure 48 pour deux températures (70 et 90 °C). A 70°C, le flux de CO₂ augmente de $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/m²/s à 1,25 bar à $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/m²/s à 2 bars, pression à partir de laquelle il reste constant. A 90°C, le flux de CO₂ est plus que doublé entre 1,25 bar ($1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/m²/s) et 2,5 bars ($3,6 \cdot 10^{-3}$ mol/m²/s).

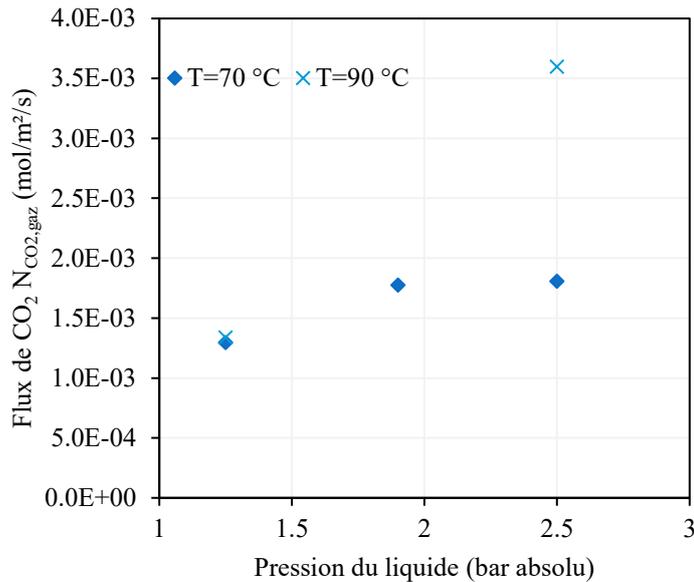


Figure 48: Flux de CO₂ en fonction de la pression du liquide. Contacteur A – Débit de gaz (vapeur d'eau comprise) 330 NmL/min – Débit de solution de 12 mL/min

La présence de bulles au niveau de la sortie liquide et ces résultats semblent indiquer qu'une partie du CO₂ se désorbe côté liquide lorsque la solution est chauffée. Une phase vapeur en équilibre avec le liquide est ainsi formée et entraînée par le liquide vers la sortie du contacteur. Du fait de cette désorption au moment du chauffage de la solution, la concentration en CO₂ de la solution en contact avec la membrane est réduite diminuant la force motrice et donc le flux de CO₂. Ces résultats confirment donc qu'une partie du CO₂ se désorbe du liquide mais ne traverse pas la membrane, c'est pourquoi $N_{CO_2,gaz}$ est inférieur à $N_{CO_2,liquide}$ (voir Figure 47). En augmentant la pression côté liquide, le CO₂ est confiné en solution augmentant la force motrice du transfert et donc le flux de CO₂.

D'après ces résultats, il semble possible de représenter le système comme sur la Figure 49 a) où la solution, une fois chauffée, se partage entre une phase vapeur et une phase liquide (« Flash » sur le schéma). La phase vapeur formée est entraînée par le liquide et n'est que très peu en contact avec la membrane, comme si le contacteur était by-passé par cette vapeur. La Figure 49 b) représente le confinement du CO₂ dans la phase liquide dans une opération Flash simulée sur Aspen Plus®. Il apparaît que lorsque la solution est chauffée à 50 °C, tout le CO₂ reste confiné en solution à 1 bar puis lorsque la température augmente, la pression pour confiner le CO₂ augmente de 2,2 bars à 70°C à 7 bars à 90 °C. Ces résultats corroborent donc une fois encore les observations expérimentales puisque plus la température sera élevée plus la pression du liquide doit être importante pour confiner le CO₂ en solution et ainsi augmenter le flux à travers la membrane.

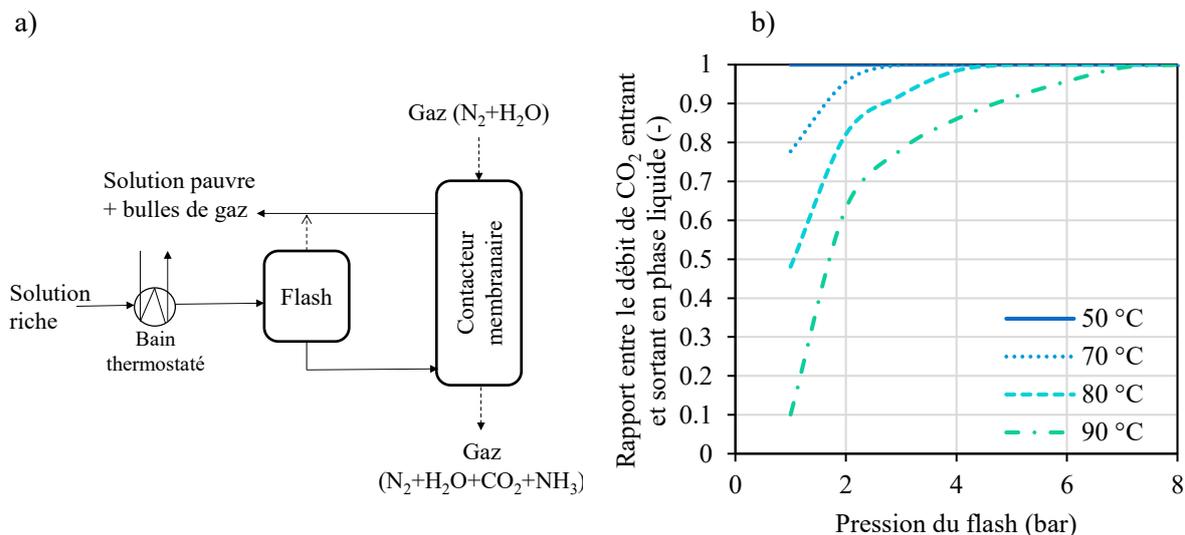


Figure 49: a) Schéma explicatif de l'opération de désorption avec un contacteur membranaire b) Rapport entre le débit de CO₂ en phase liquide sortant d'un flash sur le débit de CO₂ de la solution alimentant le flash à différentes températures et pressions. Flash simulé sur Aspen Plus® et composition du liquide alimentant le flash

Ces résultats soulèvent donc une particularité de la technologie liée à la séparation du gaz et du liquide par la membrane. En effet, dans les technologies à contact direct, les deux phases sont intimement liées et la vaporisation partielle du solvant peut se faire directement en phase gaz.

Ces résultats montrent aussi que le dispositif expérimental utilisé n'est pas adapté pour la régénération des solutions ammoniacales à des températures plus élevées que 50 °C. Ainsi, afin de pouvoir mesurer des flux de CO₂ tout en connaissant les concentrations amont-aval en CO₂ dans la phase liquide, deux solutions sont envisageables. La première, qui a été partiellement mise en place, consiste à mettre sous pression la phase liquide pour confiner le CO₂ en solution. Pour cela, la pompe péristaltique en place n'est pas appropriée pour maintenir un débit constant si la pression augmente et une pompe centrifuge avec une courbe de fonctionnement adaptée devrait offrir plus de flexibilité. De plus, la vanne manuelle micrométrique sur la sortie liquide pourrait être remplacée par un déverseur asservi à une mesure de pression sur l'entrée liquide afin de contrôler précisément sa pression. La deuxième solution envisageable, mais qui peut s'avérer plus contraignante, est la mise en place d'un dégazeur après chauffage de la solution afin d'évacuer la phase vapeur formée, suivi d'un échantillonnage de la phase liquide résultante afin de connaître précisément les concentrations de la phase liquide entrante. Néanmoins, cette deuxième solution ne permet pas de contrôler les conditions opératoires précisément. De plus, afin que les bilans sur la phase liquide soient corrects, des débitmètres pourraient être ajoutés en entrée et en sortie côté liquide. Aussi, les pertes thermiques se sont révélées être très importantes donc afin de les limiter, il pourrait être envisagé d'utiliser un contacteur membranaire double enveloppe pour maintenir une lame d'air isolante entre la calandre et l'extérieur.

IV. Modélisation et simulation du procédé de désorption du CO₂ issu d'une solution ammoniacale chargée à l'aide d'un contacteur membranaire composite

IV.1. Modélisation du procédé

Le code utilisé pour l'étape de désorption reprend les mêmes équations développées dans le **Chapitre 2**. Le calcul du coefficient d'accélération est modifié et les pertes thermiques vers l'extérieur prises en compte.

IV.1.1. Accélération du transfert dans la phase liquide

Pour une réaction équilibrée, ce qui est le cas dans les conditions de désorption à haute température, une expression du coefficient d'accélération est couramment utilisée [84,125] et déterminée dans le cas du stripping du CO₂ depuis une solution de MEA [136]. Ne disposant pas d'une telle expression pour l'ammoniac mais le mécanisme de formation ou de dissociation du carbamate étant analogue à celui de la MEA, il est proposé de reprendre la même expression.

L'accélération du transfert liée à la réaction de désorption s'écrit de la façon suivante pour une réaction réversible [136] :

$$E = 1 + \frac{D_{NH_2COO^-,L}}{D_{CO_2,L}} \frac{\sqrt{K} C_{NH_3,L}}{\left[1 + 2 \frac{D_{NH_2COO^-,L}}{D_{NH_3,L}} \sqrt{K C_{CO_2,Meq}} (\sqrt{C_{CO_2,L}} + \sqrt{C_{CO_2,Meq}})\right]} \quad (3.6)$$

La constante d'équilibre K de la réaction est déterminée en fonction de la contribution de toutes les réactions définies dans le **Chapitre 2** de la façon suivante :

$$K = \frac{K_2 K_3 K_5}{K_1} \quad (3.7)$$

IV.1.2. Prise en compte des pertes thermiques dans le cadre des comparaisons avec les résultats expérimentaux

Le bilan enthalpique sur la phase liquide en prenant en compte les pertes thermiques vers l'extérieur du contacteur permet d'obtenir l'équation suivante avec A la surface externe totale des fibres :

$$\frac{dT_L}{dx^*} + aV \frac{Q + \sum_{i=1}^3 N_i A_i - \frac{Q_{pertes}}{A}}{c_{p,l} L} = 0 \quad (3.8)$$

Avec les pertes thermiques exprimées en fonction du coefficient $A_{ext} U_{ext}$ déterminé dans la section précédente et la température à l'extérieur du contacteur T_{ext} de la façon qui suit :

$$Q_{pertes} = A_{ext} U_{ext} (T_L - T_{ext}) \quad (3.9)$$

IV.2. Comparaison des résultats de simulation et des résultats expérimentaux

Compte-tenu de la difficulté pour déterminer de façon précise la composition du liquide entrant dans le contacteur à cause de la vaporisation partielle de ce dernier au-delà de 50°C, seuls les résultats expérimentaux obtenus pour des températures inférieures ou égales à 50°C ont été retenus pour les simulations.

Les simulations ont été effectuées en fixant le coefficient de transfert à la valeur obtenue dans le **Chapitre 2** pour la membrane Oxyplus soit $k_{CO_2, M-p-ref} = 5,5 \cdot 10^{-4}$ m/s.

La Figure 50 compare les flux de CO₂ et les différences de température entre l'entrée et la sortie liquide simulés et mesurés pour les deux contacteurs utilisés A et B. Il apparaît clairement une différence importante entre simulation et expérience.

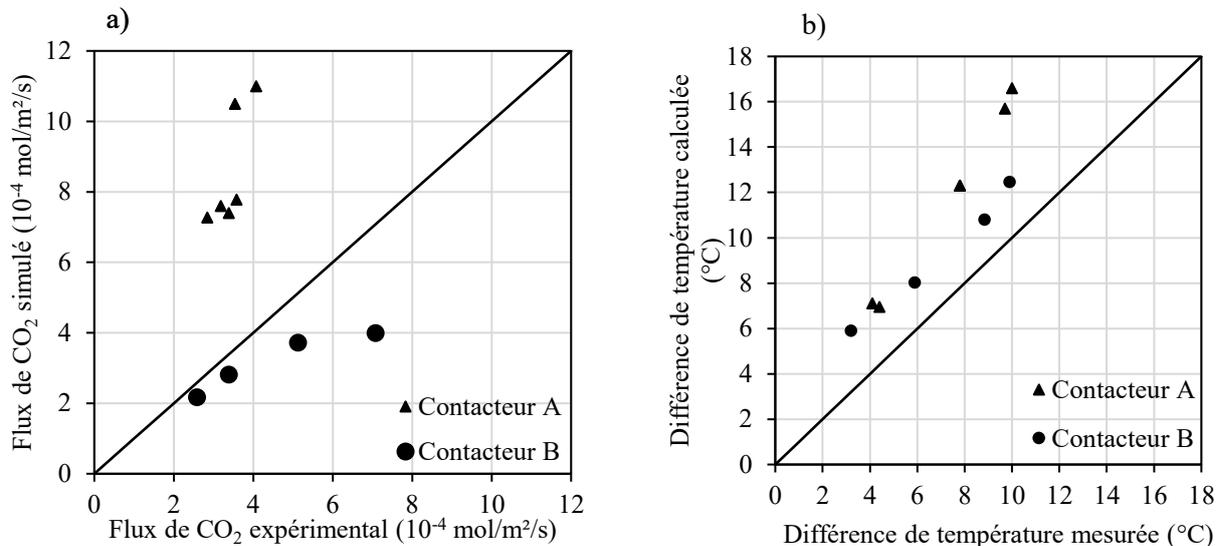


Figure 50: Comparaison des résultats de simulation avec les résultats expérimentaux : a) Flux de CO₂ b) Différence entre la température d'entrée côté liquide et la température de sortie

Pour le contacteur B, les résultats de simulation sont proches des résultats expérimentaux mais présentent toutefois un écart relatif moyen de 26% sur les flux de CO₂ et de 42% sur le refroidissement du liquide. Les fuites thermiques entre le contacteur et l'extérieur se révèlent importantes. Elles jouent un rôle important dans la variation de température du système. Le flux de CO₂ dépend de la température à travers la solubilité du CO₂ et la vitesse de réaction. Une réduction de 30% du coefficient de pertes thermiques $U_{ext}A_{ext}$ entraîne un écart-relatif moyen du flux de CO₂ de 22,7 % et des écarts de températures de 13,9%. Les pertes thermiques sont donc un paramètre important dans les expériences menées et leur évaluation difficile peut entraîner une sous-estimation des flux de CO₂ dans le modèle.

Quant au contacteur A, il semble que les flux de CO₂ comme les différences de températures soient largement surestimés par le modèle. Plusieurs raisons peuvent venir expliquer cette différence :

- La surface active des fibres pendant les expériences était plus petite que celle calculée à partir du nombre et de la longueur efficace des fibres. Il se peut en effet que certaines fibres aient été bouchées lors d'une mauvaise manipulation ou lors de la confection du module. Aussi, le contacteur A dispose d'une grande compacité (taux de remplissage de 40%), il est ainsi possible que certaines fibres se touchent diminuant la surface de contact liquide-membrane disponible. L'écart relatif moyen entre les résultats expérimentaux et simulés est de 149%. Si l'on considère

une surface active 50% inférieure (hypothèse forte) à celle envisagée initialement, l'écart relatif moyen tombe à 23%.

- La distribution du temps de séjour dans le contacteur A du liquide côté calandre pourrait être éloignée de la distribution étroite attribuée pour un flux piston à cause de la présence de volumes morts et de recirculations du liquide. Ainsi cela aurait pour conséquence, en plus de modifier la distribution de la force motrice dans le contacteur, de réduire le coefficient de transfert en phase liquide. Si on diminue le coefficient de transfert du liquide $k_{i,L}$ de 50%, alors l'écart relatif moyen entre résultats de simulation et expérimentaux atteint 105%.
- La membrane utilisée pour le contacteur A n'est pas issue du même lot de fibres que le contacteur B ou le contacteur utilisé pour l'absorption, il se peut alors que la distribution de la taille des pores de la membrane, la porosité et l'épaisseur de la couche dense soient légèrement différents conduisant à un coefficient de transfert dans la membrane inférieur. Une diminution du coefficient de transfert $k_{CO_2,M-p-ref}$ de 50% conduit à un écart relatif entre expériences et simulations de 117%.

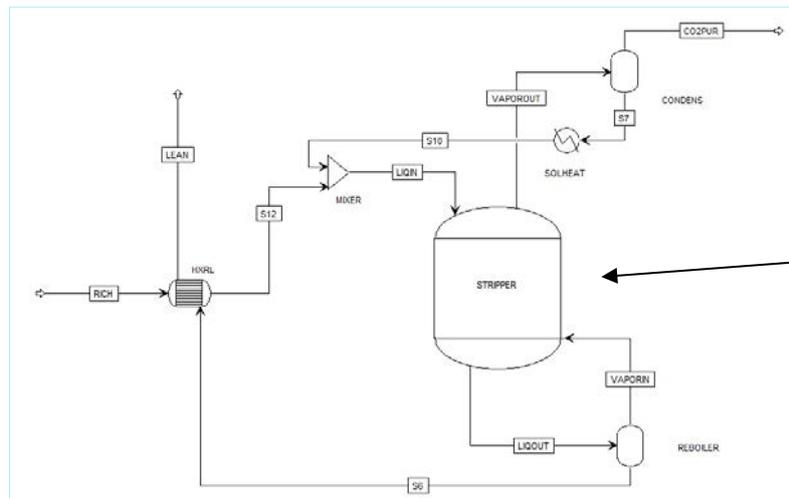
Probablement, la contribution de l'ensemble de ces phénomènes est à l'origine de l'écart calculé sur les flux de CO₂ mesurés et simulés avec le contacteur A.

Afin de comparer efficacement les résultats de simulation et les résultats expérimentaux, il conviendrait de refaire plusieurs séries d'expériences avec deux couples identiques de contacteurs disposant de taux de remplissage différents. Les expériences pourraient être menées à des températures inférieures à 50°C avec le dispositif actuel et chacune d'entre elles seraient réalisées au moins trois fois. Afin de limiter le plus possible les pertes thermiques, des contacteurs doubles enveloppes devraient être utilisés.

IV.3. Simulation du procédé dans des conditions industrielles et évaluation du potentiel d'intensification

IV.3.1. Diagramme du procédé et conditions de simulation

La Figure 51 présente le schéma de procédé simulé sur Aspen Plus[®]. Le solvant riche (« Rich ») provenant de l'absorbeur est envoyé dans un échangeur de chaleur (« HXRL ») permettant de préchauffer le liquide avant de rentrer dans le stripeur (« Stripper »). Cette opération unitaire est simulée grâce au code ACM présenté précédemment et exporté sur Aspen Plus[®]. Il est possible de choisir la technologie : colonne à garnissage ou contacteur membranaire. Le liquide sortant du contacteur (« Liqout ») est envoyé vers le bouilleur (« Reboiler ») qui permet d'apporter l'énergie nécessaire au système pour désorber le CO₂ notamment. Le liquide chaud (« S6 ») sortant du bouilleur est envoyé vers l'échangeur de chaleur et la vapeur formée dans le bouilleur (« Vaporin ») vers le stripeur, vapeur qui permet d'effectuer le stripage et qui contient du CO₂, de l'eau et de l'ammoniac. La vapeur sortant du stripeur (« Vaporout ») est envoyée vers un condenseur (« Condens ») où le CO₂ est séparé des vapeurs condensables par abaissement de la température. Le flux de CO₂ purifié peut être envoyé vers des étages de compression pour stockage en sous-sol ou pour valorisation. Les condensats formés dans le condenseur (« S7 ») contiennent des concentrations élevées en CO₂ et ammoniac qui conduisent à la formation de sels d'ammonium solides en solution. L'apparition d'une phase solide supplémentaire conduit à des problèmes de convergence des simulations. Pour cette raison, un échangeur de chaleur (« Solheat ») est disposé entre le condenseur et le mixer (« Mixer ») afin d'augmenter la température de cette solution pour dissoudre les sels et n'avoir à gérer qu'une phase liquide. Il faut savoir que ces problèmes de précipitation ont contraint l'arrêt d'une installation pilote à cause du bouchage de la ligne de reflux [33]. D'autres auteurs [33,86,137] ont aussi mis en avant, par simulation, la formation de sels d'ammonium solides au niveau du condenseur et du reflux.



Contacteur membranaire
ou
Colonne à garnissage

Figure 51: Diagramme du procédé simulé sur Aspen Plus® pour l'étape de désorption

Les conditions dans lesquelles les deux technologies ont été simulées et comparées sont répertoriées dans le Tableau 11. Elles représentent la régénération du solvant issu d'un absorbeur tel que simulé dans le **Chapitre 2**, c'est-à-dire dont le taux de charge varie de 0,33 à 0,67 molCO₂/molNH₃ avec une concentration en ammoniac de 5% en masse. Le débit de solvant a été choisi arbitrairement, ce dernier n'étant pas déterminant ni d'un point de vue énergétique, lorsque les taux de charges pauvres et riches sont fixés, ni du point de vue de la taille de l'installation puisque le but de ces simulations est de fournir un rapport des volumes des deux technologies, non pas de donner des valeurs absolues. La pression de travail a été fixée à 10 bars afin de réduire l'évaporation du solvant (eau et ammoniac) et donc de réduire la chaleur au bouilleur. En effet, ceci est dû à la diminution du rapport des pressions d'équilibre de CO₂ et de H₂O avec la température valable pour les solvants dont la chaleur d'absorption est supérieure à la chaleur latente de l'eau [121]. De plus, l'augmentation de la pression dans le stripeur peut aussi permettre de diminuer le travail à fournir aux compresseurs dans le cas où le CO₂ doit être comprimé [88,138].

Dans ces conditions, les simulations ont montré que la chaleur au bouilleur nécessaire est de 3000 kW pour un débit de solvant de 1,5 kmol/s. Cette chaleur a donc été imposée pour les deux technologies. Elle représente une demande thermique de 2655 GJ/tonnes de CO₂ récupérée. Cette valeur est comparable aux 2533 GJ/tonnes de CO₂ déterminées par simulation avec le modèle thermodynamique UNIQUAC étendu [139] dans des conditions de taux de charge identiques mais avec une concentration en ammoniac légèrement supérieure (7.8 % d'ammoniac en masse) [86]. Il faut noter que, quelle que soit la technologie, la concentration d'ammoniac dans le flux de CO₂ produit est inférieure à 10 ppmV.

Tableau 11: Conditions de simulation pour l'étape de désorption communes aux deux technologies (contacteur membranaire et colonne à garnissage)

Solvant	
Fraction massique de NH ₃ dans l'eau (non chargée), -	0,05
Taux de charge du solvant riche, molCO ₂ /molNH ₃	0,67
Température du solvant riche (avant échangeur), °C	40
Taux de charge du solvant pauvre, molCO ₂ /molNH ₃	0,33
Débit de solvant, kmol/s	1,5
Procédé	
Pression de travail, bar	10
Pincement thermique à l'échangeur de chaleur, °C	10
Chaleur au bouilleur, kW	3 000
Température au condenseur, °C	25

IV.3.2. Contacteur membranaire

Les caractéristiques du module membranaire simulé sont représentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Paramètres du module membranaire utilisé pour le stripage

Membrane	
Matériau, -	PMP (Oxyplus®)
Coefficient de transfert de matière, m.s ⁻¹	1.10 ⁻⁵ -1.10 ⁻³
Epaisseur de la membrane, μm	90
Diamètre extérieur de la membrane, μm	380
Taux de remplissage du module, -	0,6
Perte de charge côté gaz, bar	0,05

Le taux de charge dans le contacteur du solvant varie de 0,67 en entrée de stripueur à 0,48 en sortie (Figure 52). Cette variation du taux de charge représente 56 % de la régénération du solvant. Les 44 % restant sont donc effectués par le bouilleur, ceci étant le cas quelle que soit la technologie.

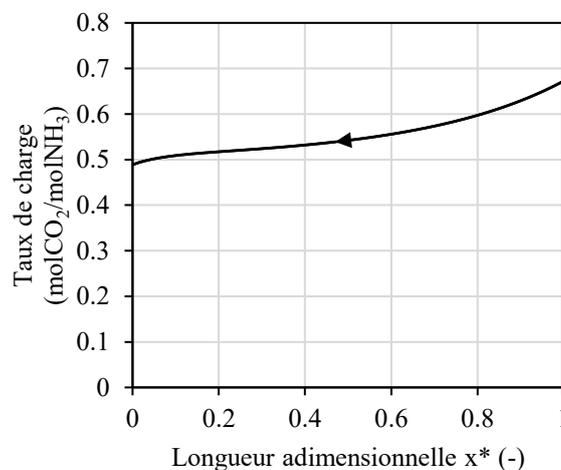


Figure 52: Taux de charge de la solution en fonction de la position dans le contacteur. . Le liquide circule de 1 vers 0 et le gaz, à contre-courant, de 0 vers 1.

Les profils de température et des fractions molaires en phase gaz sont représentés dans la Figure 53. Tout comme dans le cas de l'absorption avec un contacteur membranaire, il faut noter que les profils de température du gaz et du liquide sont très proches dénotant un très bon transfert de chaleur entre les deux phases (Figure 53 a)). Contrairement à l'absorption, l'écart de température entre l'entrée et la sortie est faible (3 contre 13 °C). Le gaz arrive chaud et saturé dans le stripeur. L'échange de chaleur entre les deux phases étant très rapide et le liquide étant plus froid que le gaz (123 contre 137 °C), une importante quantité d'eau se condense dans la première partie du contacteur menant à la diminution de la fraction molaire en eau observée dans la Figure 53 b)).

Les pressions partielles de NH_3 et CO_2 sont élevées le long du contacteur avec un maximum à l'entrée où P_{NH_3} vaut 1,2 bar et P_{CO_2} vaut 5,6 bars. Le produit des activités chimiques de ces espèces est donc de 6,72. La faculté de ces espèces à former des sels d'ammonium solides en phase gaz a été mise en avant dans le **Chapitre 2** et des constantes de formation ou dissociation de ces sels ont pu être calculés. Ainsi, il apparaît qu'à la température minimale relevée lors des simulations (122 °C), la constante de dissociation des sels est de 1450. Ainsi, les sels d'ammonium ne peuvent pas se former et venir boucher le lumen des fibres tel que ce qu'il fut observé dans le cas de l'absorption.

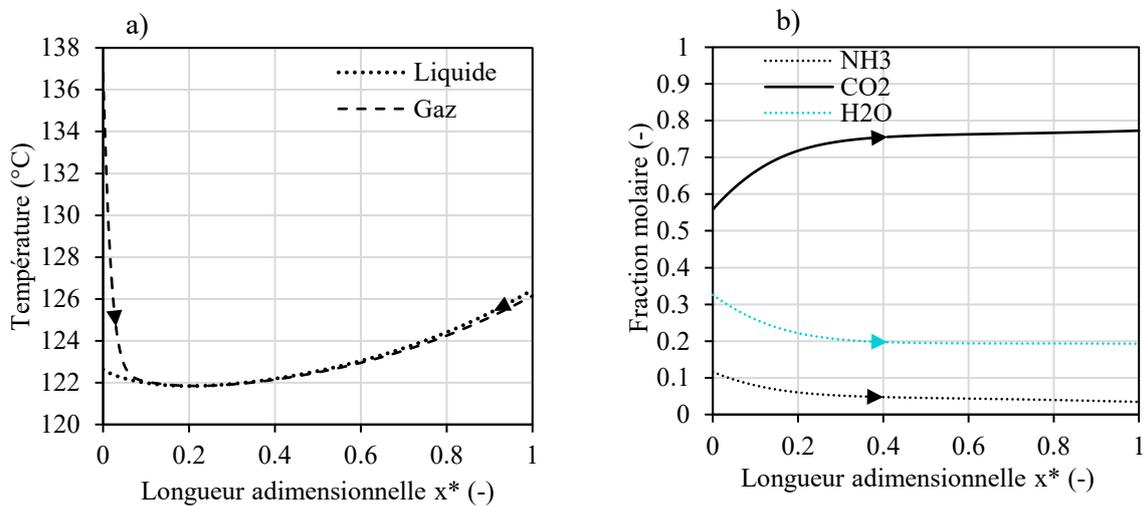


Figure 53: Température (a) et fractions molaires côté gaz (b) en fonction de la position dans le contacteur.

IV.3.3. Colonne à garnissage

Afin de faire une comparaison équitable des deux technologies, il convenait de disposer d'un code permettant de simuler la colonne à garnissage avec les mêmes modèles thermodynamique et cinétiques que le contacteur membranaire. Pour l'étape de stripage, les seuls résultats reportés pour une colonne à garnissage, issus du pilote de Munmorah en Australie [33,44], montrent que la colonne avait probablement été surdimensionnée compte-tenu des profils de concentration simulés dans ces études qui dévoilent que dans 60 % de la colonne les concentrations dans le liquide ne varient, pas ce qui suggère que la colonne a atteint l'équilibre dans cette portion. Les caractéristiques du garnissage retenu sont répertoriées dans le Tableau 13.

Tableau 13: Paramètres du garnissage (correspondant à un garnissage d'anneaux Pall 25 mm)

Garnissage	
Aire spécifique du garnissage, m^2/m^3	209
Facteur de garnissage, -	176
Dimension caractéristique, mm	25
Porosité, -	0,94

La géométrie de la colonne est estimée à partir des équations corrélations d'Eckert [140]. D'une part, le diamètre de la colonne est calculé de telle sorte à obtenir une vitesse de gaz u_G correspondant à 80 % de la vitesse à l'engorgement. D'autre part, la surface de transfert nécessaire A pour effectuer l'opération est calculée par simulation et permet de déduire le volume et la hauteur de la colonne après détermination de l'aire spécifique mouillée à l'aide des corrélations de Onda [102].

Dans les conditions simulées, les dimensions de la colonne obtenues sont répertoriées dans le Tableau 14.

Tableau 14: Dimensions de la colonne simulée

Colonne	
A, m^2	120
Diamètre de la colonne, m	0,86
Hauteur de la colonne, m	1,05
Volume de la colonne, m^3	0,61

IV.3.4. Evaluation du potentiel d'intensification volumique de la technologie

Le facteur de réduction volumique permise par le contacteur membranaire est calculé en faisant le rapport de la capacité volumique de désorption C_V du contacteur membranaire et de la colonne à garnissage. La capacité volumique de désorption est définie comme le flux de CO_2 désorbé dans le contacteur sur le volume de ce dernier avec pour la colonne V_{col} et pour le contacteur V_{cont} . V_{cont} est calculé en faisant le produit de l'aire interfaciale développée par le contacteur membranaire et la surface d'échange minimale nécessaire pour satisfaire l'opération de stripage, celle-ci étant déterminée par simulation.

La Section IV.2 a montré que pour un contacteur membranaire sur les deux testés au cours des expériences, les résultats du modèle surestimaient largement le flux de CO_2 mesuré. Ainsi, une des hypothèses était que le coefficient de transfert dans la membrane testée soit en réalité inférieur à celui utilisé pour les simulations à cause de différences liées à la morphologie de la membrane (porosité, taille des pores, ...). Afin de prendre en considération le fait que la membrane pourrait avoir un coefficient de transfert inférieur à celui déterminé avec les expériences d'absorption, l'intensification volumique permise par la technologie est calculée pour différents coefficients de transfert $k_{CO_2,M-p-ref}$ allant de 1.10^{-3} à $1.10^{-5} m.s^{-1}$ sachant que la valeur de référence est de $5,5.10^{-4} m.s^{-1}$ (valeur régressée avec les résultats des expériences d'absorption).

Les capacités volumiques simulées pour le contacteur membranaire et pour la colonne à garnissage (trait pointillé) sont affichées dans la Figure 54. Il apparaît que la capacité volumique du contacteur reste identique entre $1.10^{-3} m.s^{-1}$ et $1.10^{-4} m.s^{-1}$ à une valeur de $76 mol/m^3/s$ puis décroît drastiquement pour des valeurs inférieures. D'après les simulations, le transfert de matière du CO_2 pour des valeurs de $k_{CO_2,M}$.

k_{p-ref} entre $1.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ et $1.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ est contrôlé par la résistance au transfert côté liquide, c'est pourquoi l'intensification n'augmente pas pour des valeurs supérieures à $1.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Le coefficient d'accélération prédit par le modèle dans le cas de la désorption est en effet inférieur d'un ordre de grandeur au coefficient obtenu dans le cas de l'absorption, c'est pourquoi le transfert de matière est contrôlé par la résistance en phase liquide pour des coefficients de transfert plus petits pour la désorption que l'absorption. Pour $k_{CO_2,M-p-ref}$ inférieur à 10^{-4} m.s^{-1} , la résistance au transfert est dominée par la membrane et la diminution du coefficient de transfert associée entraîne une diminution de l'intensification permise. En effet, la résistance au transfert côté liquide représente 87 % de la résistance au transfert totale lorsque le $k_{CO_2,M-p-ref}$ vaut $5,5.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$. Cette prédominance de la résistance liquide sur la résistance totale au transfert a été calculée par d'autres auteurs [3,4,9,20].

Même s'il semble possible de réduire la taille du stripeur grâce au contacteur membranaire d'un facteur trois pour les coefficients de transfert de matière $k_{CO_2,M-p-ref}$ supérieurs à $1.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, il est important de remarquer que la colonne à garnissage simulée n'est pas optimisée et l'utilisation d'une colonne disposant d'un autre garnissage pourrait tout à fait réduire ce potentiel. Il convient aussi de noter que les capacités volumiques de désorption calculées sont supérieures de plus d'un ordre de grandeur ($76 \text{ mol/m}^3/\text{s}$) aux capacités volumiques d'absorption calculées dans le cas de l'absorption ($2.7 \text{ mol/m}^3/\text{s}$) ce qui se traduit par un volume de stripeur beaucoup plus petit que le volume de l'absorbeur.

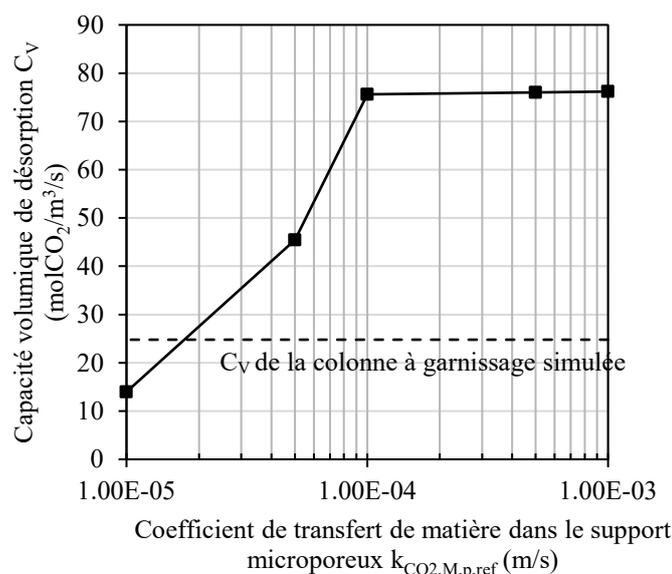


Figure 54: Capacité volumique de désorption, calculée par simulation, du contacteur membranaire en fonction du coefficient de transfert dans le support microporeux

Il faut noter qu'aucun dispositif de dégazage n'a été ajouté au niveau de l'entrée liquide dans le contacteur. Ainsi, du solvant saturé (ou bouillant) a pu être envoyé dans ce dernier. Envoyer un liquide bouillant dans une colonne à garnissage n'a pas d'impact compte tenu que les deux phases ne sont pas séparées. En revanche, pour le contacteur membranaire, la formation de bulle côté liquide pourrait survenir et entraîner des contraintes hydrodynamiques mais aussi de transfert de matière comme observées expérimentalement (Section III.2.2). Il conviendrait donc éventuellement d'effectuer ces simulations avec un dispositif de dégazage au niveau de l'entrée liquide.

V. Bilan

La régénération de solvants ammoniacaux chargés en CO_2 à l'aide de contacteurs membranaires a été envisagée dans ce chapitre. D'après les études de vieillissement des matériaux, la membrane composite Oxyplus® semble disposer d'une résistance mécanique suffisante pour pouvoir envisager sa mise en faisceau dans des modules membranaires soumis aux conditions sévères de la désorption à haute température. Les essais de régénération menés au laboratoire ont mis en avant certaines difficultés liées à la technologie. En effet, il a été constaté qu'une partie du CO_2 se désorbe côté liquide formant une phase vapeur dans la calandre du contacteur où circule le liquide. Cette vapeur est transportée par le liquide vers la sortie du contacteur. La concentration en CO_2 dans le liquide en contact avec la membrane est inférieure à la concentration dans le liquide avant chauffage. Afin de confiner le CO_2 en solution, une augmentation de la pression côté liquide est nécessaire.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés a montré une grande disparité entre les résultats particulièrement pour un contacteur testé. Compte tenu des problèmes de confinement du CO_2 en solution, il conviendrait de revoir la conception du pilote de laboratoire afin de connaître avec précision la concentration de CO_2 dans le liquide qui entre dans le contacteur, donnée essentielle pour effectuer les simulations.

Les simulations dans les conditions industrielles ont montré que le contacteur ne devrait pas souffrir de problèmes de bouchage lié à la formation de sels solides d'ammonium. Les simulations révèlent une réduction volumique d'un facteur trois par rapport à la technologie de référence.

Chapitre 4.: Evaluation de la technologie dans un contexte industriel : pilote C2B

Résumé :

*Dans le cadre du projet C2B, un pilote dédié à l'absorption et à la désorption du CO₂ a été installé sur le site de Solvay à Dombasle. Le CO₂ est issu des fumées d'une centrale thermique fonctionnant sur site. L'étape d'absorption est réalisée à l'aide d'un contacteur membranaire et la désorption dans un réacteur dédié. Un premier contacteur, de taille industrielle et disposant de fibres composites Oxyphan[®] recouvertes de Teflon AF[®], a été assemblé conjointement par le LGC et Polymem. 28 essais, dont deux avec des fumées réelles, ont été réalisés au cours d'une période de 6 mois. Le contacteur n'a pas montré de signe de vieillissements malgré qu'un seul lavage ait été effectué au cours de la période. La mise en route et l'utilisation du contacteur membranaire ont été appréciés par l'industriel du fait de leur facilité. L'utilisation d'une fumée saturée en eau, comme conseillée suite aux expériences présentées dans le **Chapitre 2**, a conduit à des performances, dans l'ensemble, stables. L'efficacité de captage avec des fumées réelles s'est révélée identique à l'efficacité de captage de fumées synthétiques dans les mêmes conditions malgré une augmentation de la perte de charge côté gaz due éventuellement à une obstruction du lumen des fibres par des poussières. Les résultats du modèle se sont révélés être globalement en accord avec les résultats mesurés en termes d'efficacité de captage. Un deuxième contacteur a été dimensionné et assemblé, il sera testé prochainement et permettra de remplir l'ensemble des objectifs fixés par le projet et d'affiner la compréhension du procédé.*

I. Introduction

Le développement d'un pilote à l'échelle pré-industrielle a été réalisé sur le site Solvay de Dombasle. Ce pilote a pour but de tester les contacteurs membranaires dans des conditions réelles et de confirmer les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire. Ainsi, à la différence des expériences réalisées en laboratoire, la fumée à traiter contient notamment des poussières, des NOx, et des SOx. Les fumées sont prélevées à la sortie d'une centrale thermique à charbon. Ces fumées ont, au préalable, été traitées pour respecter les normes avant rejets (400 mgNOx/Nm³, 400 mgSOx/Nm³ et 20 mg/Nm³ de poussières). Avant d'entrer dans le contacteur, les fumées prélevées subissent un dernier pré-traitement. Un laveur avec circulation d'eau liquide à contre-courant (wet scrubber) est utilisé pour refroidir les fumées et diminuer la concentration en poussières. Le Tableau 15 présente la composition des fumées à la sortie de la centrale thermique avec le laveur.

Tableau 15 : Composition des fumées de la centrale thermique de l'usine de Solvay à Dombasle le 12/06/2017

Température collecteur, °C	74.1
Pression collecteur, mbar	5.5
H ₂ O, % (base humide)	10.0
O ₂ , % (base sèche)	10.6
CO ₂ , % (base sèche)	8.8
SO ₂ , mg/Nm ³ sec	293.9
NOx, mg/Nm ³ sec	160.7
CO, mg/Nm ³ sec	82.9
NH ₃ , mg/Nm ³ sec	14.6
Poussières collecteur, mg/Nm ³ sec	1.4

Les objectifs fixés pour ce pilote sont de capturer entre 70 et 95 % du CO₂ contenu dans les fumées réelles et de pouvoir récupérer environ 2 kg/h de CO₂ purifié. Pour cela, deux contacteurs membranaires sont testés au cours de ce projet. Seuls les résultats du premier contacteur sont présentés ici compte-tenu que le second contacteur n'est pas encore installé sur site lors de la rédaction de ce manuscrit.

II. Contacteur membranaire n°1 : spécifications et fabrication

Le contacteur présenté dans ce manuscrit est constitué de fibres membranaires microporeuses de polypropylène (Oxyphan[®], Membrana 3M) recouvertes d'une couche de Teflon AF2400X[®]. Le support a été acheté à 3M et le recouvrement a été effectué conjointement par le LGC et Polymem à l'aide d'une chaîne de production continue installée au LGC. Il était prévu que ce premier contacteur développe une surface membranaire externe de 10 m².

La chaîne de production de la fibre composite est constituée d'un système de bobines qui assurent le débobinage et le rembobinage de la fibre selon une vitesse fixée permettant de contrôler l'épaisseur de la couche dense. La fibre microporeuse native est ainsi envoyée de façon continue vers un bain contenant le polymère dissous dans un solvant fluoré et ce, à température ambiante. La solution va former un film à la surface de la fibre. Le solvant est ensuite évaporé après passage de la fibre dans des sécheurs infrarouges [141]. Lors de la réalisation de ces fibres, des échantillons ont été récupérés et analysés régulièrement pour s'assurer de l'homogénéité de la couche dense à la surface des fibres.

L'ensemble des fibres ainsi obtenu ont ensuite été coupées et mises en faisceaux. Elles ont ensuite été empotées dans le carter dédié avec une colle Epoxy par Polymem. L'absence de fuite et la bonne étanchéité du contacteur ont ensuite été vérifiées par ce dernier par mesure de l'étanchéité à l'eau. Les caractéristiques géométriques du contacteur (clichés Figure 55), pour lequel 7 km de fibres ont été nécessaires, sont répertoriées dans le Tableau 16.



Figure 55: Clichés Polymem du contacteur n°1 installé sur le pilote C2B

Tableau 16: Caractéristiques géométriques du contacteur n°1

Longueur totale, <i>m</i>	1,175
Longueur utile, <i>m</i>	0,78
Diamètre extérieur carter, <i>cm</i>	5
Diamètre intérieur carter, <i>cm</i>	3,98
Taux de remplissage du contacteur, %	65
Nombre de fibre, -	6792
Surface externe, <i>m</i> ²	6,32

III. Résultats des essais menés sur le contacteur n°1

III.1. Description du pilote et des essais effectués

Un surpresseur envoie les fumées vers le contacteur. Un débitmètre permet de mesurer le débit de gaz en entrée de contacteur et ainsi, d'adapter la puissance du surpresseur afin d'obtenir le débit désiré. Des mesures de pression amont-aval côté gaz permettent de déterminer la perte de charge dans le lumen des fibres du contacteur. Le solvant est pompé dans le contacteur à un débit fixé et circule côté calandre.

III.1.1. Conditions opératoires testées

28 essais ont été réalisés par Solvay avec le contacteur n°1 de juin 2016 à février 2017. Tous ces essais ont été réalisés en boucle ouverte, c'est-à-dire sans régénération du solvant. Comme l'atteste le Tableau

17, les essais ont été menés avec différents débits de gaz et de liquide, taux de charge de la solution entrante, concentrations d'ammoniacque et températures.

Tableau 17: Récapitulatifs des conditions testées sur le pilote C2B

Fumée	
Débit de gaz, Nm^3/h	2-6
Fraction molaire de CO_2 , -	0,09 - 0,15
Humidité relative du gaz entrant dans le contacteur, %	100
Température de la fumée, °C	10-50
Type de fumée	Synthétique (26 essais) Réelles (2 essais)
Liquide	
Débit de liquide, L/h	25 ;50
Fraction massique de NH_3 , %	4,5 – 5,5
Taux de charge de la solution pauvre, $molCO_2/molNH_3$	0 – 0,35
Température de la solution, °C	10-30

III.1.2. Analyse des phases gaz et liquide

Le gaz est analysé, en continu, en entrée et en sortie, afin de mesurer la fraction molaire de CO_2 . La solution d'ammoniacque à la sortie du contacteur est analysée toutes les 30 minutes par titrage pour déterminer les concentrations d'ammoniacque et de dioxyde de carbone (sous forme de carbonate, bicarbonate et carbamate) en solution. A partir de ces analyses, il est possible de déterminer la quantité de CO_2 absorbé par bilan matière sur la phase gaz et par bilan matière sur la phase liquide. S'il n'y a pas d'erreurs sur les mesures, les deux bilans matières devraient donner des valeurs similaires. Néanmoins, l'erreur entre les deux quantités de CO_2 absorbées déterminées par ces bilans matière s'élève à 37 % en moyenne ce qui reflète une erreur aléatoire puisqu'elle varie de 1% à 160 % avec pour moitié une surestimation côté gaz et inversement. Il a notamment été remarqué, sur la prise d'échantillon côté gaz, des phénomènes de cristallisation qui perturbaient la mesure. Afin d'éviter ces problèmes, pour les futurs essais, la tuyauterie d'échantillonnage côté gaz sera chauffée à l'aide de cordons chauffants pour éviter la formation de sels solides.

III.2. Résultats du pilote et discussion

III.2.1. Vieillessement du contacteur

La Figure 56 représente la chronologie d'utilisation du contacteur n°1. Quatre essais ont été effectués en juin 2016. Le contacteur a ensuite été laissé en l'état sans nettoyage d'aucune sorte et baignant dans la solution d'ammoniacque. Après redémarrage du contacteur en janvier 2017, aucune détérioration des performances n'a été observée suggérant que le contacteur membranaire n'a été affecté ni par des phénomènes de mouillage, ni par une altération du matériau membranaire. Les différents essais ont été menés pendant plusieurs heures (de 2 à 11h). Un seul lavage du contacteur a été effectué après le 19^{ème} essai et plus de 60 heures de fonctionnement discontinu, suite à une suspicion de bouchage des fibres.

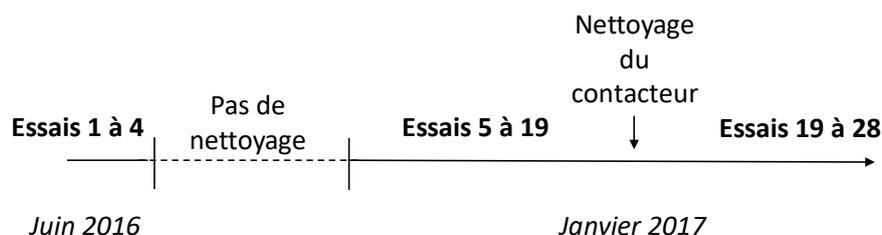


Figure 56: Chronologie de l'utilisation du contacteur n°1

III.2.2. Utilisation du contacteur – stabilité des performances

Il convient de noter que la facilité d'utilisation du contacteur a été très appréciée tout le long des essais par l'industriel. En effet, la membrane permettant de séparer les deux phases, il n'y a pas de phénomènes d'engorgement comme dans les colonnes à garnissage, la mise en route s'en trouve donc grandement facilitée. Pour la même raison, il est possible de faire varier les débits de gaz et de liquide librement.

Au cours de chaque essai, la perte de charge et le débit de gaz sont restés constants suggérant que le lumen des fibres n'a pas été bouché par une quelconque formation de sels solides d'ammonium. L'ensemble de ces essais ont été réalisés avec des fumées synthétiques ou réelles saturées en vapeur d'eau. Ainsi, ces résultats confirment les résultats expérimentaux décrits dans le **Chapitre 2** qui ont montré que des performances stables pouvaient être obtenues lors de l'utilisation d'un gaz saturé en eau.

III.2.3. Résultats des essais avec des fumées réelles :

Les Essais 15 et 27 ont été réalisés avec des fumées réelles. Les Essais 15 et 16 ont été réalisés avec les mêmes conditions opératoires, ainsi que les Essais 26 et 27. Ces conditions sont reportées dans le Tableau 18.

Tableau 18: Conditions opératoires des Essais 15, 16, 26, et 27

	Essai 15 – Essai 16	Essai 26 – Essai 27
Fraction molaire de CO ₂ , -	0,1	0,095
Débit de gaz, Nm ³ /h	4,5	5
Température de la fumée, °C	13	30
Débit de liquide, L/h	50	50
Taux de charge de la solution pauvre, molCO ₂ /molNH ₃	0,256	0
Température de la solution, °C	12	12

La Figure 57 a) reporte les efficacités de captage, calculées par bilan matière sur la phase gaz, des Essais 15, 16, 26 et 27 au cours du temps. L'efficacité de captage pour les fumées réelles et les fumées synthétiques sont sensiblement identiques. Pour les Essais 15 et 16, l'efficacité de captage se situe autour de 25 % et pour les Essais 26 et 27 autour de 60 %. Le taux de charge de la solution pauvre pour les Essais 15 et 16 étaient de 0,256 molCO₂/molNH₃ contre 0 molCO₂/molNH₃ pour les Essais 26 et 27. La force motrice pour le transfert du CO₂ est donc plus faible pour les Essais 15 et 16, ce qui explique qu'une plus faible efficacité de captage ait été obtenue. Lors de ces essais, les fumées réelles n'ont donc pas eu d'effet notable sur l'efficacité de captage.

La Figure 57 b) reporte les pertes de charge côté gaz des Essais 15, 16, 26 et 27 au cours du temps. La perte de charge avec les fumées réelles est supérieure à la perte de charge avec les fumées synthétiques.

La régulation de débit est réalisée différemment dans le cas des fumées réelles. La fumée est envoyée vers le contacteur grâce à une pompe dont le débit minimal de consigne était légèrement supérieur au débit désiré. Il se peut donc que le débit envoyé au contacteur était supérieur aux essais effectués avec des fumées synthétiques entraînant une perte de charge plus importante.

Dans tous les cas, fumées réelles comme synthétiques, la perte de charge mesurée était très supérieure à la perte de charge calculée par l'équation de Poiseuille qui suppose un écoulement monophasique. L'ensemble des essais ont été réalisés avec un gaz saturé en vapeur d'eau plus chaud que la solution favorisant ainsi la condensation d'eau dans le lumen des fibres entraînant la formation d'un écoulement diphasique pour lequel les pertes de charges sont plus élevées (voir **Chapitre 2**).

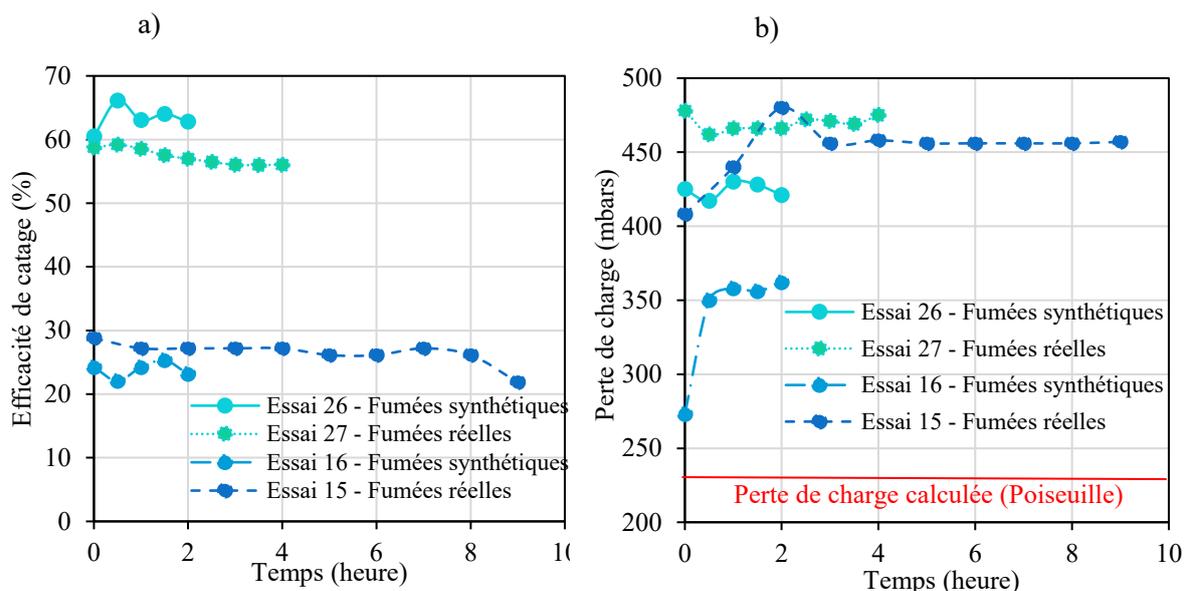


Figure 57: Comparaison des essais avec des fumées réelles et synthétiques quant à a) l'efficacité de captage au cours du temps b) la perte de charge au cours du temps.

III.2.4. Comparaison des résultats mesurés avec les résultats du modèle

La Figure 58 représente l'efficacité de captage simulée en fonction de l'efficacité de captage mesurée. Les Essais 9, 12, 13, 14, 21, et 25 ne sont pas représentés car les résultats du pilote montraient des incohérences par rapport aux essais précédemment effectués. L'ensemble des simulations ont été réalisées avec le coefficient de transfert du support microporeux régressé à partir des résultats expérimentaux de [64] (voir **Chapitre 2**) soit $k_{CO_2, M-p-ref} = 5.10^{-4} m/s$. La Figure 58 montre une bonne adéquation entre les prédictions du modèle et les résultats du pilote pour les expériences réalisées avec des taux de charge nuls et de $0,12 molCO_2/molNH_3$. Pour les essais menés avec des taux de charge supérieurs, les résultats du modèle semblent surestimer les résultats de certains essais néanmoins, compte tenu de l'incertitude sur les mesures réalisées, il est difficile d'avancer des conclusions sur ces différences entre mesures et simulations.

Les essais 2 et 3, et, 26 et 27, espacés de 6 mois et réalisés avec un taux de charge nul de la solution ammoniacale, ont pu être prédits à l'aide du modèle avec un écart relatif inférieur à 10 %, et ce, avec le même coefficient de transfert du support microporeux (soit $k_{CO_2, M-p-ref} = 5.10^{-4} m/s$). Ces résultats confirment donc que la membrane n'a pas été mouillée pendant les essais et que le polymère n'a pas été altéré.

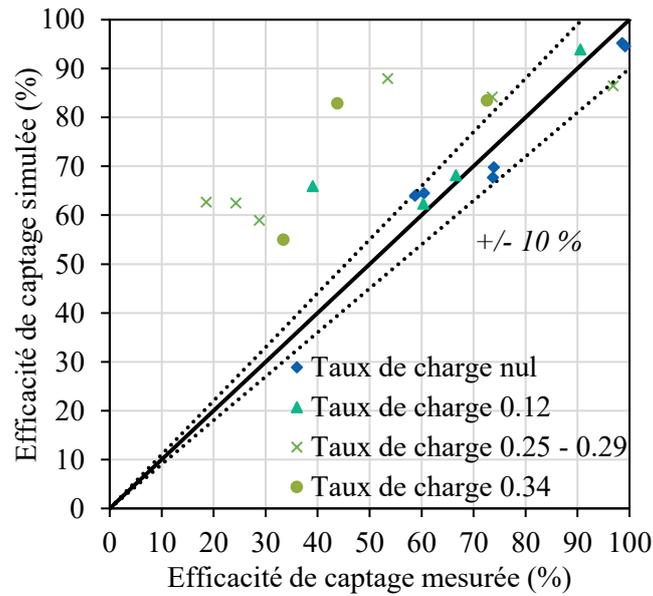


Figure 58: Graphe de parité basé sur les résultats obtenus avec le pilote C2B : efficacité de captage

La Figure 59 représente la différence de température du liquide entre l'entrée et la sortie du contacteur simulée en fonction de la différence de température mesurée. La réaction d'absorption du CO_2 étant exothermique, la température de la solution doit augmenter le long du contacteur, ce que prévoit le modèle. Néanmoins, les mesures révèlent que, pour la plupart des essais, le liquide est plus froid en sortie qu'en entrée (différence de température inférieure à zéro). Il convient de rappeler que la plupart des essais ont été réalisés en hiver et donc, ces résultats peuvent être expliqués par des pertes thermiques importantes du contacteur vers l'extérieur.

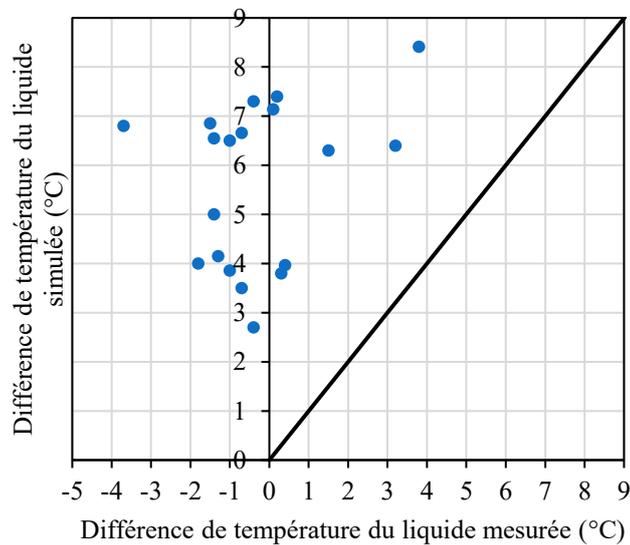


Figure 59: Graphe de parité basé sur les résultats obtenus avec le pilote C2B : Différence de température

IV. Deuxième contacteur

Afin de pouvoir remplir les objectifs initiaux fixés dans le cadre du projet C2B, c'est-à-dire absorber 75 à 90 % du CO_2 contenu dans les fumées de telle sorte à pouvoir récupérer 2 kg/h de CO_2 pur, un

deuxième contacteur a été dimensionné. En effet, avec le contacteur n°1, les objectifs de captage ont été atteints mais seulement 1 kg/h de CO₂ a pu être absorbé.

Les résultats de simulation du **Chapitre 2** ont montré que les couches denses sélectives fines ne jouaient pas un rôle prépondérant dans la limitation des fuites d'ammoniac. Ainsi, il a été proposé d'utiliser les fibres creuses composites commerciales Oxyplus pour le deuxième contacteur. Le modèle développé et présenté dans le **Chapitre 2** a démontré une bonne adéquation entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux et du pilote. De fait, il a été utilisé afin de déterminer la surface de contact nécessaire, et donc la longueur de fibres nécessaires, pour le contacteur n°2.

Par simulation, il a été trouvé que pour traiter 17 Nm³/h de fumées, et pour un taux de charge de la solution variant de 0,2 à 0,41 molCO₂/molNH₃ entre l'entrée et la sortie du contacteur, une surface de contact de 66 m² était nécessaire. Les contraintes de perte de charge (perte de charge maximale de 300 mbars) ont ainsi conduit à dimensionner le contacteur n°2 comme présenté dans le Tableau19.

Tableau19: Caractéristiques géométriques du contacteur n°2

Longueur utile, <i>m</i>	0,93
Taux de remplissage du contacteur, %	65
Nombre de fibre, -	61 866
Surface externe, <i>m</i> ²	68,7

Plusieurs piquages ont été réalisés sur le contacteur (une dizaine) afin de mesurer la température du liquide localement dans le contacteur. Ces mesures permettront de connaître les profils de température dans le contacteur en fonction des différents essais et de les comparer aux profils simulés.

V. Bilan

Le contacteur membranaire, contacteur n°1, a pu être testé dans des conditions d'utilisation industrielles. Les avantages du contacteur membranaire en termes de modularité et de facilité d'utilisation ont été confirmés. Les résultats à l'échelle pilote ont attesté les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire pour les performances en termes d'efficacité de captage mais aussi quant à la stabilité des résultats obtenus. Les différents essais effectués ont permis d'effectuer une validation supplémentaire du modèle développé au cours de cette thèse. Ce contacteur a permis de remplir l'objectif fixé dans le cadre du projet C2B en termes d'efficacité de captage, soit une efficacité supérieure ou égale à 75 % néanmoins son dimensionnement ne permet pas de remplir le second objectif, à savoir une quantité de CO₂ absorbée de 2 kg/h.

Le contacteur n°2 devra donc remplir les objectifs fixés pour le projet C2B. Il a, pour cela, été dimensionné à l'aide du modèle développé pendant la thèse. Les essais menés sur ce second contacteur devront aussi permettre d'étudier les profils de températures dans ce dernier. Les essais seront effectués en boucle fermée avec régénération du solvant dans un réacteur dédié.

Conclusions

Ces travaux de thèse ont eu pour but d'étudier et d'évaluer l'intérêt de contacteurs membranaires à fibres composites pour le captage du CO₂ par absorption chimique dans une solution d'ammoniac, en considérant successivement les étapes d'absorption et de régénération avec un gaz sec et humide.

Au cours de l'absorption chimique du CO₂ dans l'ammoniac, l'utilisation d'un contacteur membranaire a révélé d'importantes chutes de performances au cours du temps lors du traitement d'un gaz sec, principalement à cause de la précipitation de sels côté gaz entraînant un bouchage des fibres. Toutefois, lorsque le gaz est saturé en vapeur d'eau, ce qui est le cas des fumées industrielles, les essais réalisés à l'échelle du laboratoire ont montré que des performances stables pouvaient être obtenues (brevet n°17174652.2 et article en cours de soumission [85]). Ces résultats ont, par la suite, été confirmés avec les essais réalisés sur le pilote développé dans le cadre du projet C2B. Les expériences au laboratoire ont aussi montré qu'une solution aqueuse formée côté gaz contenait la majorité de l'ammoniac ayant traversé la membrane. Comme il est facile de recycler cette solution, il est possible de réduire les coûts liés à la « fuite d'ammoniac » en traitement ou en appoint par rapport à une colonne à garnissage ; néanmoins, ces résultats devront être confirmés dans des conditions d'intérêt industriel.

Un modèle du contacteur membranaire a été développé sur Aspen Custom Modeler[®]. L'approche choisie repose sur une modélisation monodimensionnelle, multi-constituants, et adiabatique. Cette approche a été validée grâce aux résultats expérimentaux de cette étude et issus de thèses précédentes mais aussi avec les résultats du pilote C2B. Les simulations réalisées avec le modèle développé ont montré que les membranes composites actuellement étudiées ne permettent pas de limiter la fuite d'ammoniac de façon significative et confirment les résultats expérimentaux obtenus pendant la thèse précédente. Des analyses de sensibilité sur les caractéristiques de la membrane (épaisseur de la couche dense, sélectivité de la couche dense, transfert de matière dans le support microporeux) ont été menées (article en cours de soumission [112]). Il en ressort principalement qu'une analyse économique devra être réalisée afin de trouver le compromis entre volume du contacteur (CAPEX) et réduction des fuites d'ammoniac (OPEX). L'approche développée dans cette étude peut être adaptée à d'autres cas où l'on cherche à limiter les fuites d'autres solvants volatils. Il serait intéressant de développer une approche plus générique afin de déterminer, pour un support microporeux et une épaisseur de couche dense donnés, la sélectivité à atteindre pour limiter les fuites de solvant aux valeurs des fuites du solvant de référence.

Les fibres creuses composites disposent d'une couche dense côté liquide. Cette couche dense permet d'éviter la pénétration de liquide dans les pores de la membrane. Néanmoins, le support microporeux est toujours vulnérable au mouillage par condensation. Dans le cadre de l'absorption du CO₂ dans un solvant chimique dans des conditions d'intérêt industriel, il a été montré que la condensation d'eau a lieu dans une grande partie du dispositif. Afin d'étudier l'impact de cette condensation sur le procédé, une étude couplant expériences et simulations a été menée. Il a ainsi été mis en évidence que la condensation de l'eau n'avait pas lieu dans les pores de la membrane mais directement dans le lumen des fibres où circule le gaz. Cette condensation n'a donc pas d'impact direct sur le transfert de matière dans le contacteur. Cependant, le passage d'un écoulement monophasique à un écoulement diphasique, dû à la condensation d'eau liquide en phase gaz, entraîne une augmentation significative de la perte de charge (article en cours de soumission [142]). Il pourrait être envisagé de réaliser une étude dédiée aux écoulements diphasiques dans le lumen des fibres afin de pouvoir déterminer des corrélations permettant de prédire les pertes de charge attendues et d'ainsi, affiner le dimensionnement du contacteur. De plus,

la condensation de l'eau côté gaz indique qu'il faudra adapter le procédé afin de pouvoir récupérer cette eau et la réinjecter dans la boucle du solvant.

Le contacteur membranaire composite a été testé dans le cadre de la désorption du CO₂ depuis une solution ammoniacale chargée. Les expériences ont montré que la désorption à haute température ne peut être effectuée avec un contacteur membranaire sans dégazage préalable de la solution riche ou sans compression du liquide. En effet, dans le cas contraire, une partie du CO₂ se désorbe de la solution et reste côté calandre, où le liquide circule, avant d'être évacué par ce dernier. Ce CO₂ ne peut donc pas être récupéré côté gaz. Les résultats du modèle se sont révélés très différents des résultats expérimentaux. Compte tenu des problèmes de confinement du CO₂ en solution, il conviendrait de revoir la conception du pilote de laboratoire afin de connaître avec précision la concentration de CO₂ dans le liquide qui entre dans le contacteur, donnée essentielle pour effectuer les simulations. Les simulations effectuées dans les conditions industrielles révèlent toutefois une réduction volumique d'un facteur trois par rapport à la technologie de référence.

Les essais menés à l'échelle industrielle avec le contacteur n°1 se sont révélés encourageants quant à la facilité de mise en œuvre du module et de son efficacité, proche de celle attendue. Comme l'ensemble des technologies membranaires, il a été montré qu'il n'y avait pas de problèmes de facteur d'échelle et les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire ont pu être confirmés. Aucune détérioration des performances, pendant la période de 6 mois pendant laquelle le contacteur a été testé de façon discontinue, n'a été observée. Les essais utilisant le contacteur n°2 devront être effectués dans des conditions d'intérêt industriel, c'est-à-dire avec un taux de conversion de l'ammoniaque élevée, afin de comparer les résultats aux simulations réalisées avec le modèle.

Bibliographie :

- [1] Ministère de l'Écologie, Chiffres clés du climat France et monde - édition 2015, Serv. L'observation Des Stat. (2015) 52.
- [2] World Meteorological Organization, WMO Greenhouse Gas Bulletin, 12 (2016) 1–8. doi:ISSN 2078-0796.
- [3] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Technical Summary, Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang. (2014) 33–107. doi:10.1103/PhysRevD.70.106002.
- [4] IEA, Energy, Climate Change & Environment - 2016 Insights, (2016) 131.
- [5] International Energy Agency, Technology Roadmap, SpringerReference. (2013) 59. doi:10.1007/SpringerReference_7300.
- [6] N. Thybaud, D. Lebain, Panorama des voies de valorisation du CO₂, Alcimed. (2010) 190.
- [7] R.M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts, J. CO₂ Util. 9 (2015) 82–102. doi:10.1016/j.jcou.2014.12.001.
- [8] L. Forti, F. Fosse, La valorisation chimique du CO₂, IFP Energies Nouv. (2016).
- [9] C.H. Huang, C.S. Tan, A review: CO₂ utilization, Aerosol Air Qual. Res. 14 (2014) 480–499. doi:10.4209/aaqr.2013.10.0326.
- [10] E. Favre, H.F. Svendsen, Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption processes, J. Memb. Sci. 407–408 (2012) 1–7. doi:10.1016/j.memsci.2012.03.019.
- [11] A.A. Olajire, Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes, J. CO₂ Util. 3–4 (2013) 74–92. doi:10.1016/j.jcou.2013.10.004.
- [12] Global CCS Institute, Accelerating the Uptake of CCS : Industrial Use of Captured Carbon Dioxide, Technology. (2011).
- [13] La banque Mondiale, Emissions mondiales de CO₂ [consulté le 21/04/2017]: <http://donnees.banquemondiale.org/indicateur/EN.ATM.CO2E.KT?end=2013&start=1960&view=chart>, (2013).
- [14] C. Breton, Carbonate de sodium Procédé Solvay à l'ammoniac, Tech. L'ingénieur. 33 (2002) pp: J6195.
- [15] J.T. Yeh, K.P. Resnik, K. Rygle, H.W. Pennline, Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia, Fuel Process. Technol. 86 (2005) 1533–1546. doi:10.1016/j.fuproc.2005.01.015.
- [16] F. Qin, S. Wang, I. Kim, H.F. Svendsen, C. Chen, Study of the Heat of Absorption of CO₂ in Aqueous Ammonia: Comparison between Experimental Data and Model Predictions, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 3776–3784. doi:10.1021/ie901869j.
- [17] I. Kim, H.F. Svendsen, Comparative study of the heats of absorption of post-combustion CO₂ absorbents, Int. J. Greenh. Gas Control. 5 (2011) 390–395. doi:10.1016/j.ijggc.2010.05.003.

- [18] H. Bai, A.C. Yeh, Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2490–2493. doi:10.1021/ie960748j.
- [19] A.C. Yeh, H. Bai, Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions, *Sci. Total Environ.* 228 (1999) 121–133. doi:10.1016/S0048-9697(99)00025-X.
- [20] B. Zhao, Y. Su, W. Tao, L. Li, Y. Peng, Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 9 (2012) 355–371. doi:10.1016/j.ijggc.2012.05.006.
- [21] G. Schnitkey, Anhydrous Ammonia, Corn, and Natural Gas Prices Over Time, *Farmdoc Dly.* 6 (2016) 112. <http://farmdocdaily.illinois.edu/2016/06/anhydrous-ammonia-corn-and-natural-gas-prices.html>.
- [22] F. Qin, S. Wang, A. Hartono, H.F. Svendsen, C. Chen, Kinetics of CO₂ absorption in aqueous ammonia solution, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 4 (2010) 729–738. doi:10.1016/j.ijggc.2010.04.010.
- [23] G. Puxty, R. Rowland, M. Attalla, Comparison of the rate of CO₂ absorption into aqueous ammonia and monoethanolamine, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 915–922. doi:10.1016/j.ces.2009.09.042.
- [24] D. Sutter, M. Gazzani, M. Mazzotti, Formation of solids in ammonia-based CO₂ capture processes - Identification of criticalities through thermodynamic analysis of the CO₂-NH₃-H₂O system, *Chem. Eng. Sci.* 133 (2014) 170–180. doi:10.1016/j.ces.2014.12.064.
- [25] X. Li, E. Hagaman, C. Tsouris, J.W. Lee, Removal of carbon dioxide from flue gas by ammonia carbonation in the gas phase, *Energy and Fuels.* 17 (2003) 69–74. doi:10.1021/ef020120n.
- [26] E. Gal, Ultra Cleaning of Combustion Gas Including the Removal of CO₂, 2008. doi:US 2008/0072762 A1.
- [27] G. Lombardo, R. Agarwal, J. Askander, Chilled Ammonia Process at Technology Center Mongstad – First Results, *Energy Procedia.* 51 (2014) 31–39. doi:10.1016/j.egypro.2014.07.004.
- [28] General Electric, Improvement of GE Power 's Chilled Ammonia Process using Membrane Technology, (2016).
- [29] F. Kozak, V. Telikapalli, R. Hiwale, R. Bollinger, CCS Project: Chilled Ammonia Process at the AEP Mountaineer Plant, *Coal-Gen Conf. Exhib.* (2011) 19.
- [30] V. Telikapalli, F. Kozak, J.F. Leandri, B. Sherrick, J. Black, D. Muraskin, M. Cage, M. Hammond, G. Spitznogle, CCS with the alstom chilled ammonia process development program-Field pilot results, *Energy Procedia.* 4 (2011) 273–281. doi:10.1016/j.egypro.2011.01.052.
- [31] R. Agarwal, J. Luk, S. Lanka, R. Hiwale, K. Mccarley, M. Pontbriand, G. Lombardo, Chilled Ammonia Process at Technology Center Mongstad- First Results, *Energy Procedia.* 51 (2014) 31–39. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.004>.
- [32] H. Yu, S. Morgan, A. Allport, A. Cottrell, T. Do, J. McGregor, L. Wardhaugh, P. Feron, Results from trialling aqueous NH₃ based post-combustion capture in a pilot plant at Munmorah power station: Absorption, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 1204–1215. doi:10.1016/j.cherd.2011.02.036.
- [33] H. Yu, G. Qi, S. Wang, S. Morgan, A. Allport, A. Cottrell, T. Do, J. McGregor, L. Wardhaugh, P. Feron, Results from trialling aqueous ammonia-based post-combustion capture in a pilot plant at Munmorah Power Station: Gas purity and solid precipitation in the stripper, *Int. J. Greenh.*

- Gas Control. 10 (2012) 15–25. doi:10.1016/j.ijggc.2012.04.014.
- [34] K. Han, C.K. Ahn, M.S. Lee, Performance of an ammonia-based CO₂ capture pilot facility in iron and steel industry, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 27 (2014) 239–246. doi:10.1016/j.ijggc.2014.05.014.
- [35] C.H. Rhee, J.Y. Kim, K. Han, C.K. Ahn, H.D. Chun, Process analysis for ammonia-based CO₂ capture in ironmaking industry, *Energy Procedia*. 4 (2011) 1486–1493. doi:10.1016/j.egypro.2011.02.015.
- [36] K. Han, C.K. Ahn, M.S. Lee, C.H. Rhee, J.Y. Kim, H.D. Chun, Current status and challenges of the ammonia-based CO₂ capture technologies toward commercialization, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 14 (2013) 270–281. doi:10.1016/j.ijggc.2013.01.007.
- [37] P. Versteeg, E.S. Rubin, A technical and economic assessment of ammonia-based post-combustion CO₂ capture at coal-fired power plants, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 5 (2011) 1596–1605. doi:10.1016/j.ijggc.2011.09.006.
- [38] H. Yu, S. Morgan, A. Allport, A. Cottrell, T. Do, J. McGregor, P. Feron, Results from trialling aqueous ammonia based post combustion capture in a pilot plant at Munmorah, *Energy Procedia*. 4 (2011) 1294–1302. doi:10.1016/j.egypro.2011.01.186.
- [39] Q. Zeng, Y. Guo, N. Zhenqi, W. Lin, Mass Transfer Coefficients for CO₂ Absorption into Aqueous Ammonia Solution Using a Packed Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 10168–10175. doi:10.1021/ie101821b.
- [40] V. Darde, K. Thomsen, W.J.M. van Well, E.H. Stenby, Chilled ammonia process for CO₂ capture, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 4 (2010) 131–136. doi:10.1016/j.ijggc.2009.10.005.
- [41] Z. Niu, Y. Guo, Q. Zeng, W. Lin, Experimental studies and rate-based process simulations of CO₂ absorption with aqueous ammonia solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 5309–5319. doi:10.1021/ie2030536.
- [42] H. Que, C.-C. Chen, Thermodynamic Modeling of the NH₃–CO₂–H₂O System with Electrolyte NRTL Model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 11406–11421. doi:10.1021/ie201276m.
- [43] G. Qi, S. Wang, H. Yu, L. Wardhaugh, P. Feron, C. Chen, Development of a rate-based model for CO₂ absorption using aqueous NH₃ in a packed column, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 17 (2013) 450–461. doi:10.1016/j.ijggc.2013.05.027.
- [44] J. Yu, S. Wang, H. Yu, L. Wardhaugh, P. Feron, Rate-based modelling of CO₂ regeneration in ammonia based CO₂ capture process, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 28 (2014) 203–215. doi:10.1016/j.ijggc.2014.06.032.
- [45] C. Roizard, G. Wild, J.-C. Charpentier, *Absorption avec réaction chimique*, (1997).
- [46] J.C. Etchells, Process Intensification, *Process Saf. Environ. Prot.* 83 (2005) 85–89. doi:10.1205/psep.04241.
- [47] S. Mosadegh-Sedghi, D. Rodrigue, J. Brisson, M.C. Iliuta, Wetting phenomenon in membrane contactors - Causes and prevention, *J. Memb. Sci.* 452 (2014) 332–353. doi:10.1016/j.memsci.2013.09.055.
- [48] A.C.M. Franken, J.A.M. Nolten, M.H. V Mulder, D. Bargeman, C.A. Smolders, Wetting criteria for the applicability of membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 33 (1987) 315–328. doi:10.1016/S0376-7388(00)80288-4.
- [49] B.S. Kim, P. Harriott, Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes, *J. Colloid*

- Interface Sci. 115 (1987) 1–8. doi:10.1016/0021-9797(87)90002-6.
- [50] S.H. Yeon, K.S. Lee, B. Sea, Y.I. Park, K.H. Lee, Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas, *J. Memb. Sci.* 257 (2005) 156–160. doi:10.1016/j.memsci.2004.08.037.
- [51] M. Vogta, R. Goldschmidt, D. Bathen, B. Epp, H. Fahlenkamp, Comparison of membrane contactor and structured packings for CO₂ absorption, *Energy Procedia.* 4 (2011) 1471–1477. doi:10.1016/j.egypro.2011.02.013.
- [52] D. Albarracin Zaidiza, B. Belaissaoui, S. Rode, T. Neveux, C. Makhloufi, C. Castel, D. Roizard, E. Favre, Adiabatic modelling of CO₂ capture by amine solvents using membrane contactors, *J. Memb. Sci.* 493 (2015) 106–119. doi:10.1016/j.memsci.2015.06.015.
- [53] C. a. Scholes, A. Qader, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Membrane gas-solvent contactor pilot plant trials of CO₂ absorption from flue gas, *Sep. Sci. Technol.* 6395 (2014) 140731131036000. doi:10.1080/01496395.2014.937499.
- [54] Y. Lv, X. Yu, S.T. Tu, J. Yan, E. Dahlquist, Wetting of polypropylene hollow fiber membrane contactors, *J. Memb. Sci.* 362 (2010) 444–452. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.067.
- [55] E. Chabanon, D. Roizard, E. Favre, Membrane contactors for postcombustion carbon dioxide capture: A comparative study of wetting resistance on long time scales, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 8237–8244. doi:10.1021/ie200704h.
- [56] E. Chabanon, Contacteurs à membranes composites et contacteurs microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO₂ en post-combustion: Expérimentation et Modélisation, Thèse de l'ENM Paris. (2011).
- [57] C. Makhloufi, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé de captage du CO₂ en postcombustion par l'ammoniac à l'aide de contacteurs membranaires: du matériau à l'évaluation de l'intensification de l'absorption., 2013.
- [58] P.T. Nguyen, Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés. Application à la capture du CO₂ en post combustion, Thèse de L'université de Lorraine. (2011).
- [59] J.G. Wijmans, R.W. Baker, the Solution-Diffusion Model - a Review, *J. Memb. Sci.* 107 (1995) 1–21. doi:10.1016/0376-7388(95)00102-i.
- [60] P.H.M. Feron, A.E. Jansen, CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: Performances and prospects, *Sep. Purif. Technol.* 27 (2002) 231–242. doi:10.1016/S1383-5866(01)00207-6.
- [61] E. Chabanon, E. Kimball, E. Favre, O. Lorain, E. Goetheer, D. Ferre, A. Gomez, P. Broutin, Hollow Fiber Membrane Contactors for Post-Combustion CO₂ Capture: A Scale-Up Study from Laboratory to Pilot Plant, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d'IFP Energies Nouv.* 69 (2014) 1035–1045. doi:10.2516/ogst/2012046.
- [62] S. Yan, M. Fang, W. Zhang, W. Zhong, Z. Luo, K. Cen, Comparative analysis of CO₂ separation from flue gas by membrane gas absorption technology and chemical absorption technology in China, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 3188–3197. doi:10.1016/j.enconman.2008.05.027.
- [63] Z. Cui, D. deMontigny, Experimental study of carbon dioxide absorption into aqueous ammonia with a hollow fiber membrane contactor, *J. Memb. Sci.* 540 (2017) 297–306. doi:10.1016/j.memsci.2017.06.013.
- [64] C. Makhloufi, E. Lasseguette, J.C. Remigy, B. Belaissaoui, D. Roizard, E. Favre, Ammonia

- based CO₂ capture process using hollow fiber membrane contactors, *J. Memb. Sci.* 455 (2014) 236–246. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.063.
- [65] C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre, Reverse selective NH₃/CO₂ permeation in fluorinated polymers using membrane gas separation, *J. Memb. Sci.* 441 (2013) 63–72. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.048.
- [66] A. McLeod, P. Buzatu, O. Autin, B. Jefferson, E. McAdam, Controlling shell-side crystal nucleation in a gas-liquid membrane contactor for simultaneous ammonium bicarbonate recovery and biogas upgrading, *J. Memb. Sci.* 473 (2015) 146–156. doi:10.1016/j.memsci.2014.07.063.
- [67] A. McLeod, B. Jefferson, E.J. McAdam, Biogas upgrading by chemical absorption using ammonia rich absorbents derived from wastewater, *Water Res.* 67 (2014) 175–186. doi:10.1016/j.watres.2014.09.010.
- [68] M. Mehdipour, P. Keshavarz, A. Seraji, S. Masoumi, Performance analysis of ammonia solution for CO₂ capture using microporous membrane contactors, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 31 (2014) 16–24. doi:10.1016/j.ijggc.2014.09.017.
- [69] D.W. Brek, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, n.d.
- [70] T.C. Merket, L.G. Toy, Comparison of hydrogen sulfide transport properties in fluorinated and nonfluorinated polymers, *Macromolecules.* 39 (2006) 7591–7600. doi:10.1021/ma061072z.
- [71] P.T. Nguyen, E. Lasseguette, Y. Medina-Gonzalez, J.C. Remigy, D. Roizard, E. Favre, A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 261–272. doi:10.1016/j.memsci.2011.05.003.
- [72] Procédé et dispositif de purification d'un flux gazeux au moyen de contacteur(s) membranaire(s) à fibres creuses, (2013). <https://www.google.com/patents/WO2014020019A1?cl=fr> (accessed April 19, 2017).
- [73] Process and device for purifying a gas stream by means of hollow-fibre membrane contactor(s), (2013). <https://www.google.com/patents/WO2014020019A1?cl=en> (accessed April 19, 2017).
- [74] World Meteorological Organization, The state of greenhouse gases in the atmosphere based on global observations, *Greenh. Gas Bull.* (2014) 1–17. doi:ISSN 2078-0796.
- [75] A.S. Bhowan, B.C. Freeman, Analysis and status of post-combustion carbon dioxide capture technologies, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 8624–8632. doi:10.1021/es104291d.
- [76] P. Corp, P. Corp, I. Drive, Testing of Ammonia Based CO₂ Capture with Multi- Pollutant Control Technology, (2008).
- [77] A. Gabelman, S.-T. Hwang, Hollow fiber membrane contactors, *J. Memb. Sci.* 159 (1999) 61–106. doi:10.1016/S0376-7388(99)00040-X.
- [78] R. Wang, H.Y. Zhang, P.H.M. Feron, D.T. Liang, Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors, *Sep. Purif. Technol.* 46 (2005) 33–40. doi:10.1016/j.seppur.2005.04.007.
- [79] Kirk_Othmer, Kirk_Othmer encyclopedia of chemical Engineering - Fourth edition, 1992.
- [80] Ullmann, Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, 1985.
- [81] E.P. Egan, J.E. Potts, G.D. Potts, Dissociation Pressure of Ammonium Carbamate, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 454–456. doi:10.1021/ie50436a027.

- [82] M.J. Joncich, B.H. Solka, J.E. Bower, Thermodynamic Properties of Ammonium Carbamate, *J. Chem. Ed.* 44 (1967) 598.
- [83] A. Hasanoğlu, J. Romero, B. Pérez, A. Plaza, Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 530–537. doi:10.1016/j.cej.2010.03.064.
- [84] D. Albarracin, Modelling of Hollow Fibre Membrane Contactors: Application to Post-combustion Carbon Dioxide Capture, Thèse de L'université de Lorraine. (2016).
- [85] K. Villeneuve, D. Roizard, S. Rode, CO₂ capture by aqueous ammonia with hollow fiber membrane contactors: gas phase reactions and performance stability, *J. Sep. Purif. Technol.* (2017) (submitted).
- [86] V. Darde, B. Maribo-Mogensen, W.J.M. van Well, E.H. Stenby, K. Thomsen, Process simulation of CO₂ capture with aqueous ammonia using the Extended UNIQUAC model, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 10 (2012) 74–87. doi:10.1016/j.ijggc.2012.05.017.
- [87] D. Albarracin Zaidiza, J. Billaud, B. Belaïssaoui, S. Rode, D. Roizard, E. Favre, Modeling of CO₂ post-combustion capture using membrane contactors, comparison between one- and two-dimensional approaches, *J. Memb. Sci.* 455 (2014) 64–74. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.012.
- [88] V. Darde, W.J.M. Van Well, E.H. Stenby, K. Thomsen, Modeling of Carbon Dioxide Absorption by Aqueous Ammonia Solutions Using the Extended UNIQUAC Model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 12663–12674. doi:10.1021/ie1009519.
- [89] U. Lichtfers, Spektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung von Speziesverteilungen im System Ammoniak - Kohlendioxid - Wasser, 2000.
- [90] D.W. van Krevelen, P.J. Hoftijzer, F.J. Huntjens, Composition and vapour pressures of aqueous solutions of ammonia, carbon dioxide and hydrogen sulphide, *Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas.* 68 (1949) 191–216. doi:10.1002/recl.19490680213.
- [91] B.R.W. Pinsent, L. Pearson, F.J.W. Roughton, The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 1512. doi:10.1039/tf9565201512.
- [92] H. Yu, Z. Tan, J. Thé, X. Feng, E. Croiset, W.A. Anderson, Kinetics of the Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Ammonia Solutions, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 62 (2016) 3673–3684. doi:DOI 10.1002/aic.15296.
- [93] P.W.J. Derks, G.F. Versteeg, Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia solutions, *Energy Procedia.* 1 (2009) 1139–1146. doi:10.1016/j.egypro.2009.01.150.
- [94] V.Y. Dindore, D.W.F. Brilman, G.F. Versteeg, Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 467–479. doi:10.1016/j.ces.2004.07.129.
- [95] S. Rode, P.T. Nguyen, D. Roizard, R. Bounaceur, C. Castel, E. Favre, Evaluating the intensification potential of membrane contactors for gas absorption in a chemical solvent: A generic one-dimensional methodology and its application to CO₂ absorption in monoethanolamine, *J. Memb. Sci.* 389 (2012) 1–16. doi:10.1016/j.memsci.2011.09.042.
- [96] A. Lévêque, Les Lois de la transmission de chaleur par convection, Dunod, 1928. <https://books.google.fr/books?id=tcIjHQAACAAJ>.
- [97] T.H. Chilton, A.P. Colburn, Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction, *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 1183–1187. doi:10.1021/ie50299a012.

- [98] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2004. doi:10.1016/S0376-7388(00)83139-7.
- [99] C.A. Scholes, S. Kanehashi, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Water permeability and competitive permeation with CO₂ and CH₄ in perfluorinated polymeric membranes, *Sep. Purif. Technol.* 147 (2015) 203–209. doi:10.1016/j.seppur.2015.04.023.
- [100] J. Phattaranawik, R. Jiraratananon, A.G. Fane, Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 177–193.
- [101] E. Chabanon, D. Roizard, E. Favre, Modeling strategies of membrane contactors for post-combustion carbon capture: A critical comparative study, *Chem. Eng. Sci.* 87 (2013) 393–407. doi:10.1016/j.ces.2012.09.011.
- [102] K. ONDA, H. TAKEUCHI, Y. OKUMOTO, Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns, *J. Chem. Eng. Japan.* 1 (1968) 56–62. doi:10.1252/jcej.1.56.
- [103] H. Kreulen, C.A. Smolders, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij, Microporous hollow fibre membrane modules as gas-liquid contactors Part 2. Mass transfer with chemical reaction, *J. Memb. Sci.* 78 (1993) 217–238. doi:10.1016/0376-7388(93)80002-F.
- [104] S. Zhao, P.H.M. Feron, L. Deng, E. Favre, E. Chabanon, S. Yan, J. Hou, V. Chen, H. Qi, Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments, *J. Memb. Sci.* 511 (2016) 180–206. doi:10.1016/j.memsci.2016.03.051.
- [105] J.G. Lu, Y.F. Zheng, M.D. Cheng, Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption, *J. Memb. Sci.* 308 (2008) 180–190. doi:10.1016/j.memsci.2007.09.051.
- [106] Y. Lv, X. Yu, J. Jia, S.-T. Tu, J. Yan, E. Dahlquist, Fabrication and characterization of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membranes for carbon dioxide absorption, *Appl. Energy.* 90 (2012) 167–174. doi:10.1016/j.apenergy.2010.12.038.
- [107] R. Wang, H.Y. Zhang, P.H.M. Feron, D.T. Liang, Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors, *Sep. Purif. Technol.* 46 (2005) 33–40. doi:10.1016/j.seppur.2005.04.007.
- [108] Z. Wang, M. Fang, Q. Ma, H. Yu, C.C. Wei, Z. Luo, Investigation of membrane wetting in different absorbents at elevated temperature for carbon dioxide capture, *J. Memb. Sci.* 455 (2014) 219–228. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.057.
- [109] N. Nishikawa, M. Ishibashi, H. Ohta, N. Akutsu, H. Matsumoto, T. Kamata, H. Kitamura, CO₂ removal by hollow-fiber gas-liquid contactor, *Energy Convers. Manag.* 36 (1995) 415–418. doi:10.1016/0196-8904(95)00033-A.
- [110] D. Albarracin Zaidiza, B. Belaissaoui, S. Rode, T. Neveux, C. Makhoulfi, C. Castel, D. Roizard, E. Favre, Adiabatic modelling of CO₂ capture by amine solvents using membrane contactors, *J. Memb. Sci.* 493 (2015) 106–119. doi:10.1016/j.memsci.2015.06.015.
- [111] M. Simioni, S.E. Kentish, G.W. Stevens, Membrane stripping: Desorption of carbon dioxide from alkali solvents, *J. Memb. Sci.* 378 (2011) 18–27. doi:10.1016/j.memsci.2010.12.046.
- [112] K. Villeneuve, D. Albarracin Zaidida, D. Roizard, S. Rode, Modeling and simulation of CO₂ capture in aqueous ammonia with hollow fiber composite membrane contactors using a selective dense layer, *Chem. Eng. Sci.* (2017) (submitted).
- [113] H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, M. Honda, The kinetics of reactions of carbon dioxide with

- monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method, *Chem. Eng. J.* 13 (1977) 7–12. doi:10.1016/0300-9467(77)80002-6.
- [114] S. Saisorn, S. Wongwises, A review of two-phase gas-liquid adiabatic flow characteristics in micro-channels, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 824–838. doi:10.1016/j.rser.2006.10.012.
- [115] D. Lizeth, M. Mendez, C. Lemaitre, C. Castel, M. Ferrari, H. Simonaire, E. Favre, Membrane contactors for process intensification of gas absorption into physical solvents : Impact of dean vortices, *J. Memb. Sci.* 530 (2017) 20–32. doi:10.1016/j.memsci.2017.02.016.
- [116] K. Li, H. Yu, P. Feron, M. Tade, L. Wardhaugh, Technical and Energy Performance of an Advanced, Aqueous Ammonia-Based CO₂ Capture Technology for a 500 MW Coal-Fired Power Station, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10243–10252. doi:10.1021/acs.est.5b02258.
- [117] G. a. Dibrov, V.V. Volkov, V.P. Vasilevsky, a. a. Shutova, S.D. Bazhenov, V.S. Khotimsky, a. van de Runstraat, E.L.V. Goetheer, a. V. Volkov, Robust high-permeance PTMSP composite membranes for CO₂ membrane gas desorption at elevated temperatures and pressures, *J. Memb. Sci.* 470 (2014) 439–450. doi:10.1016/j.memsci.2014.07.056.
- [118] C.A. Scholes, S.E. Kentish, G.W. Stevens, D. deMontigny, Asymmetric composite PDMS membrane contactors for desorption of CO₂ from monoethanolamine, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 55 (2016) 195–201. doi:10.1016/j.ijggc.2016.10.008.
- [119] M. Fang, Z. Wang, S. Yan, Q. Cen, Z. Luo, CO₂ desorption from rich alkanolamine solution by using membrane vacuum regeneration technology, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 9 (2012) 507–521. doi:10.1016/j.ijggc.2012.05.013.
- [120] Z. Wang, M. Fang, H. Yu, Q. Ma, Z. Luo, Modeling of CO₂ Stripping in a Hollow Fiber Membrane Contactor for CO₂ Capture, *Energy Fuels.* 27 (2013). doi:10.1021/ef401488c.
- [121] J. Oexmann, A. Kather, Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 4 (2010) 36–43. doi:10.1016/j.ijggc.2009.09.010.
- [122] P. Kosaraju, a. S. Kovvali, A. Korikov, K.K. Sirkar, Hollow Fiber Membrane Contactor Based CO₂ Absorption–Stripping Using Novel Solvents and Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 1250–1258. doi:10.1021/ie0495630.
- [123] S. Koonaphapdeelert, Z. Wu, K. Li, Carbon dioxide stripping in ceramic hollow fibre membrane contactors, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 1–8. doi:10.1016/j.ces.2008.09.010.
- [124] A. Trusov, S. Legkov, L.J.P. Van Den Broeke, E. Goetheer, V. Khotimsky, A. Volkov, Gas/liquid membrane contactors based on disubstituted polyacetylene for CO₂ absorption liquid regeneration at high pressure and temperature, *J. Memb. Sci.* 383 (2011) 241–249. doi:10.1016/j.memsci.2011.08.058.
- [125] S. Khaisri, D. deMontigny, P. Tontiwachwuthikul, R. Jiraratananon, CO₂ stripping from monoethanolamine using a membrane contactor, *J. Memb. Sci.* 376 (2011) 110–118. doi:10.1016/j.memsci.2011.04.005.
- [126] a. Mansourizadeh, a. F. Ismail, CO₂ stripping from water through porous PVDF hollow fiber membrane contactor, *Desalination.* 273 (2011) 386–390. doi:10.1016/j.desal.2011.01.055.
- [127] M. Rahbari-Sisakht, a. F. Ismail, D. Rana, T. Matsuura, Carbon dioxide stripping from diethanolamine solution through porous surface modified PVDF hollow fiber membrane contactor, *J. Memb. Sci.* 427 (2013) 270–275. doi:10.1016/j.memsci.2012.09.060.

- [128] H. Ahn, J. Kim, J.H. Kim, Low-temperature vacuum stripping of CO₂ from aqueous amine solutions using thin-film silicalite-filled PDMS composite membranes, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 18 (2013) 165–172. doi:10.1016/j.ijggc.2013.07.004.
- [129] F. Korminouri, M. Rahbari-Sisakht, D. Rana, T. Matsuura, a. F. Ismail, Study on the effect of air-gap length on properties and performance of surface modified polysulfone hollow fiber membrane contactor for carbon dioxide absorption, *Sep. Purif. Technol.* 132 (2014) 601–609. doi:10.1016/j.seppur.2014.06.017.
- [130] a. a. Shutova, a. N. Trusov, M.V. Bermeshev, S. a. Legkov, M.L. Gringolts, E.S. Finkelstein, G.N. Bondarenko, a. V. Volkov, Regeneration of Alkanolamine Solutions in Membrane Contactor Based on Novel Polynorborene, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d’IFP Energies Nouv.* 69 (2013) 1–10. doi:10.2516/ogst/2013156.
- [131] R. Naim, a. F. Ismail, N.B. Cheer, M.S. Abdullah, Polyvinylidene fluoride and polyetherimide hollow fiber membranes for CO₂ stripping in membrane contactor, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 1391–1398. doi:10.1016/j.cherd.2013.12.001.
- [132] T. Mulukutla, G. Obuskovic, K.K. Sirkar, Novel scrubbing system for post-combustion CO₂ capture and recovery: Experimental studies, *J. Memb. Sci.* 471 (2014) 16–26. doi:10.1016/j.memsci.2014.07.037.
- [133] M. Rahbari-Sisakht, D. Rana, T. Matsuura, D. Emadzadeh, M. Padaki, a. F. Ismail, Study on CO₂ stripping from water through novel surface modified PVDF hollow fiber membrane contactor, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 306–310. doi:10.1016/j.cej.2014.02.082.
- [134] C. a Scholes, S.E. Kentish, G.W. Stevens, J. Jin, D. DeMontigny, Thin-film composite Membrane Contactors for desorption of CO₂ from Monoethanolamine at elevated temperatures, *Sep. Purif. Technol.* (2015). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.010.
- [135] M.R. DashtArzhandi, a. F. Ismail, T. Matsuura, Carbon dioxide stripping through water by porous PVDF/montmorillonite hollow fiber mixed matrix membranes in a membrane contactor, *RSC Adv.* 5 (2015) 21916–21924. doi:10.1039/C5RA00998G.
- [136] R.H. Weiland, M. Rawal, R.G. Rice, Stripping of carbon dioxide from monoethanolamine solutions in a packed column, *AIChE J.* 28 (1982) 963–973. doi:10.1002/aic.690280611.
- [137] D. Sutter, M. Gazzani, M. Mazzotti, Kinetics of solid formation in the chilled ammonia system and implications for a 2nd generation process, *Energy Procedia.* 63 (2014) 1957–1962. doi:10.1016/j.egypro.2014.11.207.
- [138] K. Li, H. Yu, P. Feron, L. Wardhaugh, M. Tade, Techno-economic assessment of stripping modifications in an ammonia-based post-combustion capture process, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 53 (2016) 319–327. doi:10.1016/j.ijggc.2016.08.016.
- [139] V. Darde, K. Thomsen, W.J.M. van Well, D. Bonalumi, G. Valenti, E. Macchi, Comparison of two electrolyte models for the carbon capture with aqueous ammonia, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 8 (2012) 61–72. doi:10.1016/j.ijggc.2012.02.002.
- [140] S. Piche, F. Larachi, B.P.A. Grandjean, Loading capacity in packed towers - Database, correlations and analysis, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 373–380. doi:10.1002/1521-4125(200104)24:4<373::AID-CEAT373>3.0.CO;2-0.
- [141] E. Lasseguette, J.C. Rouch, J.C. Remigy, Hollow-fiber coating: Application to preparation of composite hollow-fiber membrane for gas separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 13146–13158. doi:10.1021/ie401874m.
- [142] K. Villeneuve, A.A. Torres Hernandez, D. Albarracin Zaidida, D. Roizard, S. Rode, Effects of

water condensation on hollow fiber membrane contactor performance for CO₂ capture by absorption into a chemical solvent, *J. Memb. Sci.* (2017) (en cours de soumission).

- [143] F. Kurz, B. Rumpf, G. Maurer, Vapor-liquid-solid equilibria in the system NH₃-CO₂-H₂O from around 310 to 470 K: New experimental data and modeling, *Fluid Phase Equilib.* 104 (1995) 261–275. doi:10.1016/0378-3812(94)02653-I.

Annexes :

Annexe A : Validation du modèle thermodynamique - Spéciation chimique

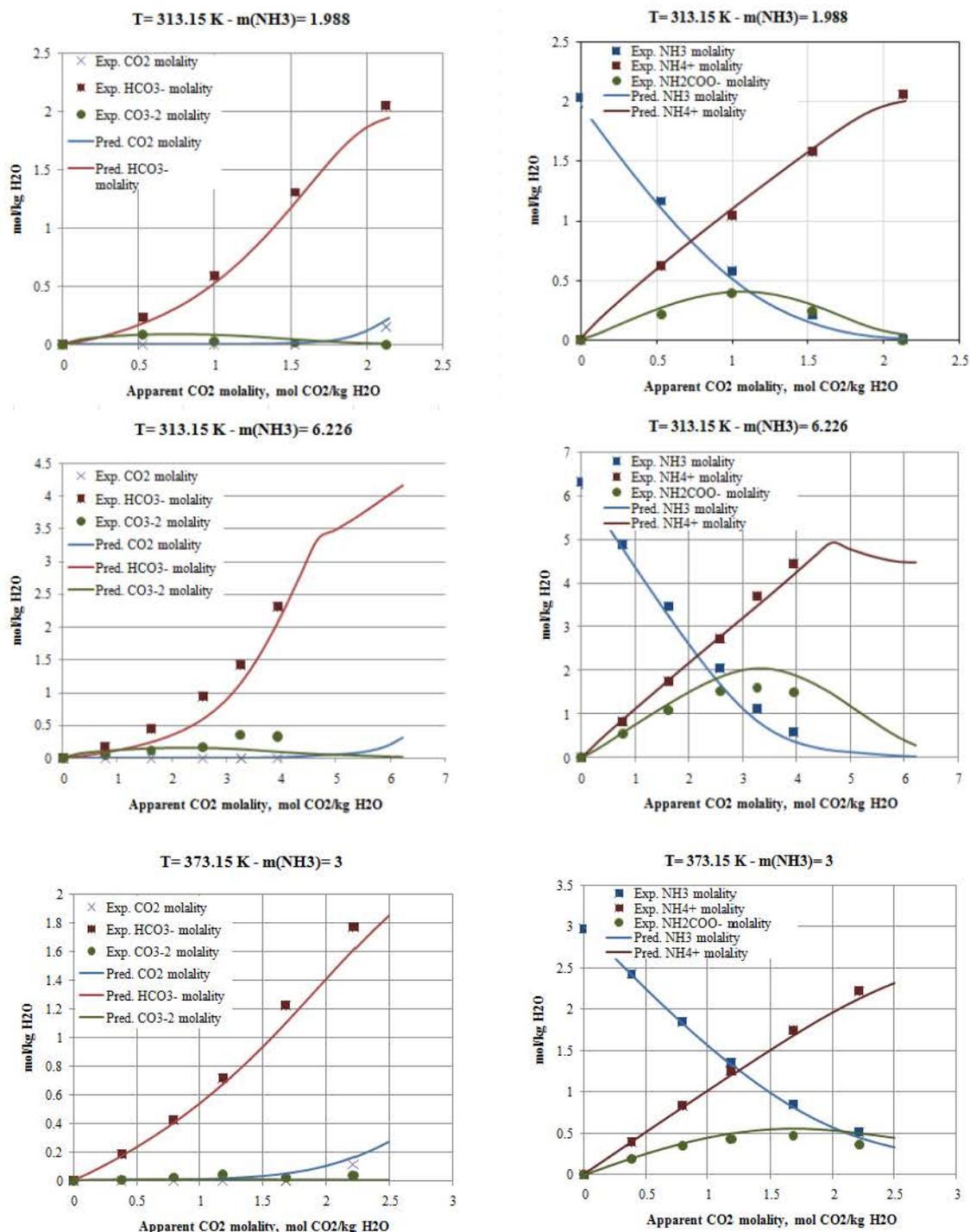


Figure 60 : Comparaison des résultats du modèle thermodynamique en termes de spéciation avec les données expérimentales [89]

Annexe B : Validation du modèle thermodynamique – Equilibres Liquide-Vapeur

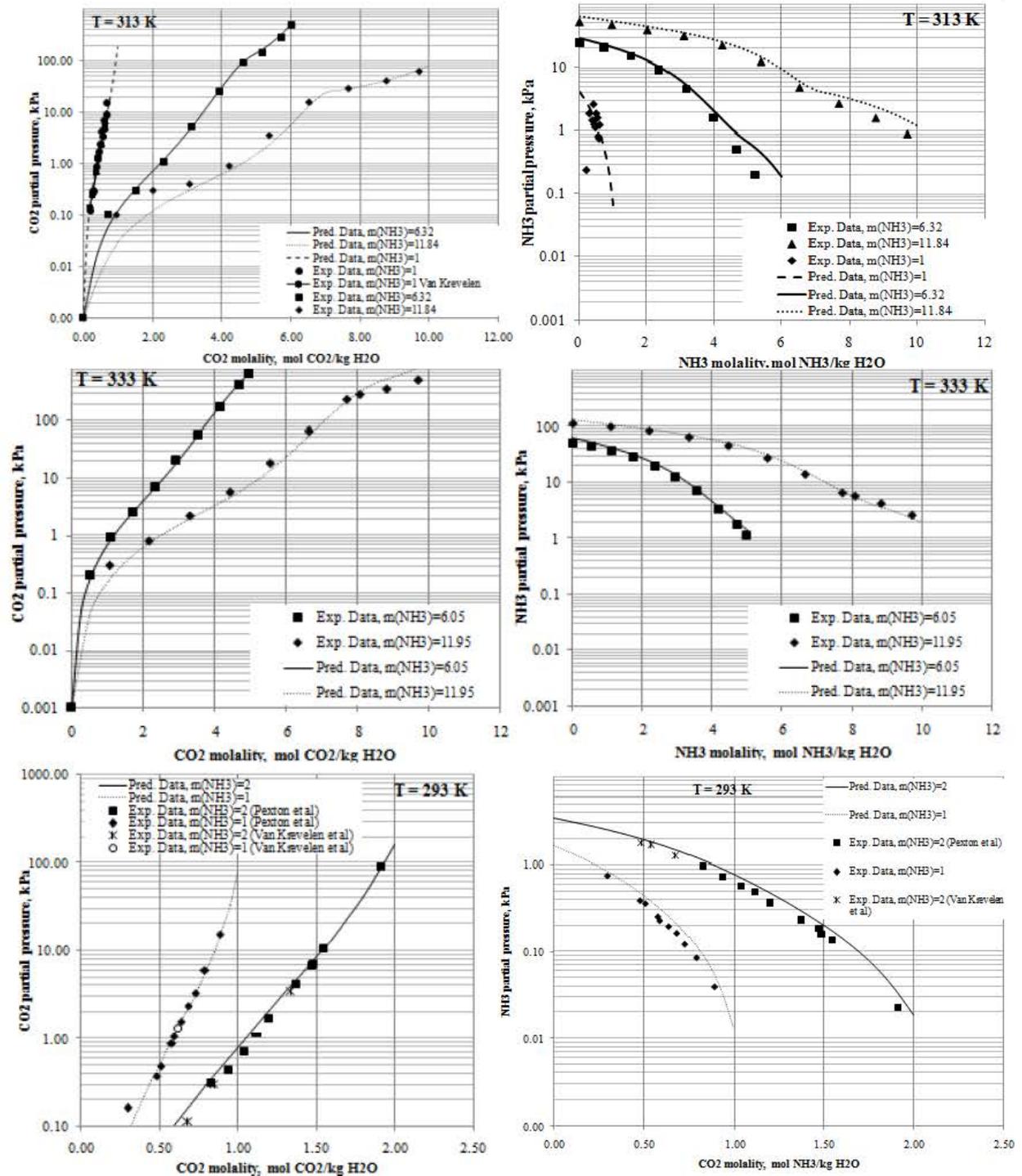


Figure 61 : Comparaison des résultats du modèle thermodynamique en termes d'équilibres liquide-vapeur avec les données expérimentales [90,143]

RESUME :

L'objectif de ces travaux vise à évaluer les performances d'un contacteur membranaire à fibres creuses utilisé pour réaliser l'absorption chimique du CO₂ dans une solution ammoniacale ainsi que la régénération de cette dernière. Les membranes utilisées sont composites, c'est-à-dire composées d'une fine couche dense recouverte sur un support microporeux, la couche dense permettant d'éviter le mouillage par pénétration de liquide dans la membrane. Pour réaliser ces études, une approche combinant expérimentation et modélisation a été adoptée. Lors de la réalisation de l'absorption chimique avec un contacteur membranaire, des chutes importantes d'efficacité de captage du CO₂ au cours du temps ont été observées et confirment les résultats obtenus lors de travaux ultérieurs. Cette baisse des performances est attribuée à la précipitation de sels d'ammonium en phase gaz. Lors de l'utilisation d'un gaz saturé en vapeur d'eau, comme le seraient les fumées industrielles, les performances du procédé se sont révélées stables. Un modèle 1D multi-composant adiabatique du contacteur a été développé sur Aspen Custom Modeler® et validé à partir des résultats expérimentaux. Les simulations réalisées avec ce modèle ont confirmé le potentiel d'intensification volumique de la technologie, toutefois, la réduction des pertes de NH₃, grâce à l'utilisation d'une couche dense sélective moins perméable à NH₃ qu'au CO₂, n'a pas été satisfaisante. Les phénomènes de condensation dans les contacteurs membranaires ont été étudiés par expérimentation et modélisation. Il a ainsi été montré que le mouillage par condensation de la membrane ne devrait pas survenir, par contre, la condensation dans le lumen des fibres creuses entraîne une augmentation importante de la perte de charge pouvant conduire à des coûts de compression des gaz à traiter plus élevés. Des expériences et des simulations sur la régénération de solutions ammoniacales chargées avec des contacteurs membranaires ont été effectuées et des disparités importantes ont été trouvées entre les flux de CO₂ mesurés et simulés. Une réduction volumique de trois par rapport à la colonne à garnissage a pu être calculée laissant entrevoir un potentiel intéressant de la technologie pour l'étape de régénération. En collaboration avec les partenaires du projet C2B, dans lequel s'intègre cette thèse, des essais d'absorption de CO₂ ont été réalisés sur site avec un contacteur de taille industrielle. Les résultats de ce pilote sont conformes aux résultats obtenus au laboratoire et encourageants quant au transfert de la technologie vers l'échelle industrielle.

Mots-clés : captage du CO₂, contacteur membranaire, absorption, désorption, ammoniacale, modélisation

ABSTRACT:

This work aims to evaluate the performances of hollow fiber membrane contactors used for the CO₂ absorption in aqueous ammonia and the regeneration of the latter within the frame of post-combustion CO₂ capture. Fibers are made of a thin dense layer coated on a microporous support, the dense layer prevent membrane wetting by liquid penetration. Both experiment and modelling were done. During absorption experiments, important decrease of the CO₂ capture efficiency was observed due to ammonium salts precipitation in the gas-side corroborating results from previous works. Experiments with CO₂/N₂ mixture saturated with water vapor, as would be the case for flue gas, interestingly, showed stable performances of the process. A one-dimensional multi-component adiabatic transfer model for CO₂ absorption in NH₃ has been implemented in Aspen Custom Modeler® and validated with experimental results. The simulations performed with the model confirmed the volumetric intensification potential of the technology, however, the NH₃ slip reduction expected, because of the use of a dense layer more permeable to CO₂ than NH₃, wasn't satisfying. Water condensation phenomenon in membrane contactors were studied with both experiments and simulations. It was thus showed that membrane pore wetting by condensation should not happened but gas-side condensation led to an important increase of the pressure drop with the potential of increasing compression costs. Experiments and simulations of the desorption of CO₂ from a loaded aqueous ammonia solution with a membrane contactor were performed and important disparities were found between CO₂ flux measured and simulated. A volumetric reduction of the membrane contactor when compared to the packed column was calculated highlighting the potential of the technology for the stripping step. In collaboration with the partners of the C2B project, in which this thesis is integrated, CO₂ absorption essays were carried out on site with an industrial scale membrane contactor. The results of this pilot are consistent with laboratory results and encourages the transfer of technology to the industrial scale.

Key words: CO₂ capture, Membrane contactor, absorption, desorption, aqueous ammonia, modeling