



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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE DOCTORALE : RESSOURCES PROCÉDES PRODUITS ENVIRONNEMENT

LABORATOIRE REACTIONS ET GENIE DES PROCÉDES

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 11 Mars 2011

pour l'obtention du grade de Docteur de L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Phuc Tien NGUYEN

Contacteurs à membranes denses
pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés.
Application à la capture du CO₂ en post combustion.

Directeur de thèse : Denis ROIZARD, Directeur de Recherche (LRGP, Nancy)

Co-directeur de thèse : Eric FAVRE, Professeur (ENSIC, Nancy)

Composition du jury :

Président du jury : Laurent FALK, Directeur de Recherche (LRGP, Nancy)

Rapporteurs : Pierre AIMAR, Directeur de Recherche (LGC, Toulouse)

Alain GRASMICK, Professeur (Université de Montpellier II)

Examineur : Diane THOMAS, Chargée de cours (Faculté Polytechnique de Mons, Belgique)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes parents et mes sœurs pour leur amour et leur confiance. Pendant toutes ces années, vos encouragements et votre soutien m'ont permis de mener à bien tous mes projets. Je ne vous remercierai jamais assez pour tout ce que vous m'avez apporté et tout ce que vous me donnez au quotidien.

J'exprime ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse. Denis, merci pour tes conseils, ta disponibilité et ton écoute. Tu m'as consacré beaucoup de temps et tu as toujours su trouver les mots justes pour m'encourager. Eric, merci pour ton enthousiasme communicatif et ton exigence. Tu m'as énormément appris sur le plan scientifique tout en me faisant profiter de ton expérience. Je garderai le souvenir de trois belles années où tout semblait facile avec vous.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail. Vous avez apporté des éclairages importants sur le sujet et vos encouragements m'ont beaucoup touché.

Je remercie Danielle pour son aide précieuse et sa bonne humeur. Merci à Sabine, Jean-Pierre, Christine, Roda, Christophe et toutes les autres personnes qui m'ont fait partager un peu de leur savoir pour améliorer mon travail.

Merci à tous les thésards, stagiaires et post docs rencontrés au cours de ces années. Je pense en particulier à Wei², Jacques, Haïfa, Camel, Elodie, Alia, Clément, Nawel, Nadia, Ayman, Cédric, Sasha, Nastya... Je n'oublierai jamais tous les bons moments passés ensemble, les longues discussions, les confidences, les fous rires et l'entraide qu'il y avait entre nous.

Je souhaite aussi remercier tous les membres du laboratoire qui ont contribué à une ambiance amicale et joyeuse : les filles du secrétariat, les bibliothécaires, l'atelier, le service informatique, Franck, Hakim, Mathieu, les techniciens...

Je remercie Patrick, Marianne et Sigrid pour leur soutien et leurs encouragements.

Enfin, Bertrand, merci à toi mon compagnon de route depuis plus de 7 ans. Merci d'avoir partagé avec moi tous les instants heureux et les moments difficiles. Je te suis si reconnaissante d'avoir toujours cru en moi.

Sommaire

Remerciements	3
Principales notations.....	13
Listes des sigles des polymères	16
Listes des sigles des solvants.....	17
Introduction	21
1. Procédés de séparation par absorption	22
a. Cas des colonnes d'absorption	23
b. Cas des contacteurs membranaires gaz-liquide	25
i. Principe.....	25
ii. Avantages et inconvénients	26
2. Comparaison des performances des colonnes d'absorption et des contacteurs membranaires gaz-liquide	28
3. Le problème de mouillage des membranes microporeuses	29
4. Ambition du travail	33
5. Plan du manuscrit	35
I. Revue bibliographique : contexte, définitions de base, état de l'art et objectifs de l'étude	39
A. Le contexte de l'étude : la capture du CO ₂	39
1. Quelques données issues des rapports du GIEC et de l'AIE	39
a. Les sources d'émission de CO ₂	39
b. Les objectifs affichés et les mesures à prendre pour réduire les émissions de CO ₂	40
2. La capture du CO ₂ en post combustion	41
B. Les polymères.....	44
1. Généralités sur les polymères	44
2. Les différents types de membranes	45
3. Le transport des gaz dans les membranes polymères poreuses et denses.....	48
a. Transport des gaz dans les membranes poreuses.....	48
b. Transport des gaz dans les membranes denses	50
i. Modèle à l'échelle macroscopique.....	50

ii. Modèle à l'échelle microscopique	52
4. Matériaux polymères denses pour la réalisation de contacteurs membranaires gaz-liquide dans le cadre de la capture du CO ₂ en post combustion	56
1. Le polydiméthylsiloxane (PDMS).....	56
2. Le poly (1-(triméthylsilyl)-1-propyne) (PTMSP).....	57
3. Le poly(2,2-bis(trifluorométhyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroéthylène) (Téflon AF2400).....	58
C. Les contacteurs membranaires gaz-liquide.....	60
1. Choix de la géométrie.....	60
2. Transfert de matière dans un contacteur membranaire gaz-liquide à fibres creuses	61
a. Modèle des résistances en série ; détermination des coefficients individuels de transfert de matière	61
i. Expression du coefficient global de transfert de matière	63
ii. Transfert de matière dans la membrane.....	65
iii. Transfert de matière dans le gaz ou le liquide.....	66
b. Modèle du pseudo premier ordre.....	68
D. Etat de l'art de la capture du CO ₂ par contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses.	70
1. Mise en évidence du phénomène de mouillage	70
2. Recherche de matériaux résistants aux problèmes de mouillage des membranes	72
a. Les matériaux poreux super hydrophobes.....	72
b. Les matériaux denses.....	74
i. Les membranes denses autosupportées	74
ii. Les membranes asymétriques homogènes et hétérogènes.....	76
E. Les objectifs de la thèse.....	81
II. Matériels et méthodes.....	85
A. Matériels.....	85
1. Les polymères.....	85
a. Les membranes denses et les polymères employés pour réaliser la couche dense des fibres composites	85
b. Les matériaux poreux utilisés comme support des fibres composites	86

2. Les gaz.....	87
3. Le solvant chimique : la monoéthanolamine.....	87
B. Méthodes et montages expérimentaux	88
1. Réalisation de films polymères plans	88
2. Procédure de vieillissement des membranes et tests de gonflement	88
3. Détermination de la perméabilité de membranes planes par la méthode du temps retard.....	89
4. Fabrication des fibres creuses composites par enduction.....	92
5. Mesures de perméabilité des fibres creuses.....	93
a. La méthode frontale (« dead-end »)	93
b. La méthode par balayage d'azote.....	94
6. Montage d'absorption gaz-liquide par contacteurs membranaires	96
III. Sélection de matériaux et réalisation des fibres composites.....	101
1. Etude de la stabilité chimique et thermique du PTMSP et du Téflon AF2400 : tests de gonflement dans la MEA.....	101
2. Etude de la stabilité des propriétés de perméation des films plans de PTMSP et de Téflon AF2400.....	103
3. Investigations préliminaires sur l'utilisation du PTMSP et du Téflon AF2400 pour l'application des contacteurs membranaires à la capture du CO ₂ en pré combustion : tests d'immersion dans un solvant physique et mesures de perméabilité.....	105
4. Elaboration des fibres composites	108
5. Réalisation des modules à fibres creuses.....	110
6. Mesure de perméabilité au CO ₂ des fibres creuses.....	112
Conclusion du chapitre III.....	116
IV. Expériences d'absorption du CO ₂ avec réaction chimique dans une solution aqueuse de MEA par contacteurs membranaires à fibres creuses.....	119
A. Expériences effectuées sur les contacteurs à membranes fibres creuses PDMS et PP : cas de référence	119
1. Description des expériences réalisées	119
2. Etude de l'influence des différents paramètres opératoires	121
a. Influence de la vitesse du gaz.....	122

b.	Influence de la vitesse du liquide	124
c.	Influence de la concentration en CO ₂	126
d.	Influence de la concentration en MEA	127
e.	Influence de la circulation des fluides à contre ou co-courant	129
B.	Essais de répétabilité et de reproductibilité	130
1.	Essais de répétabilité	130
2.	Expériences de reproductibilité	131
C.	Performances des fibres composites et comparaison avec les fibres de référence	133
1.	Efficacité de capture des fibres composites	133
2.	Stabilité des performances des fibres composites dans le temps	135
3.	Exemple de test d'une fibre composite commerciale	135
	Conclusion du chapitre IV	137
V.	Modélisation mathématique du transfert de matière dans les contacteurs membranaires à fibres creuses microporeuses/denses ; application à la capture du CO ₂ par absorption gaz-liquide avec réaction chimique	141
A.	Modélisation du transport de CO ₂ dans un contacteur membranaire gaz-liquide à fibres creuses : hypothèses de travail, équations de transfert de matière et conditions aux limites	141
1.	Description du système (gaz-membrane-liquide) analysé	141
2.	Géométrie du système modélisé	144
3.	Les équations de transfert de matière	147
4.	Choix des conditions aux limites (interfaces gaz/membrane et liquide/membrane)	150
B.	Implémentation des équations du modèle dans le logiciel COMSOL	152
1.	Choix du logiciel de simulation	152
2.	Géométrie du système et maillage	152
3.	Bilans de matière dans le gaz, le liquide et la membrane pour différentes configurations .	153
a.	Transfert de matière dans la fibre et dans la calandre	153
b.	Transfert de matière dans la membrane	155
4.	Les conditions aux limites dans COMSOL	155
C.	Discussion de deux hypothèses majeures du modèle ; exemples de simulations réalisées sous COMSOL	158

1.	Mise en évidence de la nécessité d'un modèle 2D.....	158
a.	Remise en cause de la validité des hypothèses du modèle 1D dans le cadre de la capture du CO ₂ en post combustion par des contacteurs membranaires	158
b.	Calcul du critère de Hatta	159
c.	Détermination des profils de concentration du CO ₂ libre dans la phase liquide par simulation	161
2.	Influence de la température sur les performances d'absorption du CO ₂ des contacteurs membranaires à fibres creuses	163
a.	Peut-on négliger la résolution des bilans thermiques ?	163
i.	Bilan d'énergie sur la phase gazeuse	164
ii.	Bilan d'énergie sur la phase liquide	164
b.	Etude de l'effet de la température	165
	Conclusion du chapitre V	168
VI.	Validation expérimentale du modèle mathématique et étude de l'influence de quelques paramètres opératoires par simulations	171
A.	Validation du modèle mathématique par les expériences effectuées avec les membranes de référence (PDMS et PP)	171
1.	Cas des fibres PDMS : mise en évidence du caractère prédictif du modèle mathématique	171
2.	Cas des fibres PP : exemple illustratif du mouillage des fibres microporeuses	174
a.	Estimation du coefficient de transfert de matière dans les fibres PP.....	174
b.	Simulation des expériences d'absorption gaz-liquide effectuées avec le module à fibres microporeuses PP	178
B.	Simulation des performances des contacteurs membranaires à fibres composites à l'échelle laboratoire.....	182
1.	Modélisation du transfert de matière dans une membrane composite.....	182
a.	Approche globale.....	182
b.	Evaluation du coefficient global de transfert de matière dans les membranes composites	183
2.	Simulation des expériences d'absorption de CO ₂ avec réaction chimique dans une solution aqueuse de MEA réalisées avec les modules à fibres composites.....	184
a.	Paramètres utilisés pour les simulations.....	184

b. Résultats des simulations.....	186
3. Influence du coefficient de transfert de matière dans la membrane sur les profils de concentration du CO ₂	186
C. Etude de l'influence de quelques paramètres par simulations.....	191
1. Comparaison des performances des contacteurs membranaires lorsque le liquide circule à l'intérieur des fibres ou côté calandre	191
2. Influence du taux de charge de l'amine sur les performances des contacteurs membranaires	194
Conclusion du chapitre VI.....	197
VII. Simulation des performances des contacteurs à fibres creuses composites dans des conditions mimant la capture du CO ₂ en post combustion	201
1. Comparaison des conditions opératoires des colonnes garnies industrielles et des contacteurs membranaires à l'échelle laboratoire pour la capture du CO ₂ en post combustion.....	201
2. Les contraintes de perte de charge.....	203
3. Dimensionnement des modules pour la simulation des performances d'absorption du CO ₂ des fibres composites à grande échelle.....	204
4. Efficacité de capture et facteur d'intensification des contacteurs à fibres composites pour des conditions opératoires industrielles : prédictions du modèle mathématique	205
Conclusion du chapitre VII	209
Conclusion générale	213
1. Confrontation des résultats avec les objectifs affichés	213
a. Sélection des matériaux.....	213
b. Elaboration des fibres denses	214
c. Evaluation des performances des fibres composites à peau dense à l'échelle laboratoire	214
d. Modélisation du transfert de matière dans un contacteur membranaire à fibres creuses et prédiction des performances dans des conditions industrielles	216
2. Améliorations directes et perspectives pour la capture du CO ₂ en post combustion	216
3. Les perspectives dans d'autres domaines	218
Références bibliographiques	219

Annexe	227
Annexe 1 : Détermination de la résistance au transfert de matière dans une membrane microporeuse partiellement mouillée.....	227
Annexe 2 : Récapitulatif détaillé des essais expérimentaux réalisés pour les différents contacteurs membranaires de références (PDMS et PP)	230
Annexe 3 : Détermination des propriétés physico-chimiques du système : séparation CO ₂ /N ₂ par absorption chimique dans une solution aqueuse de MEA.....	233
Annexe 4 : Détermination de l'élévation maximale de température de la phase liquide lors des expériences d'absorption ; résolution des bilans d'énergie	235
Annexe 5 : Validation du modèle mathématique par les expériences d'absorption gaz-liquide réalisées avec les modules à fibres creuses de référence (PDMS et PP).....	238
1. Cas du module à fibres PDMS : expériences et prédictions pour la configuration où le liquide circule à l'extérieur des fibres	238
2. Cas du module à fibres PDMS : expériences et prédictions pour la configuration où le liquide circule à l'intérieur des fibres	242
3. Cas du module à fibres PP : expériences et simulations pour la configuration où le liquide circule à l'extérieur des fibres	245
4. Cas du module à fibres PP : expériences et simulations pour la configuration où le liquide circule à l'intérieur des fibres	249

Principales notations

a	aire interfaciale	$[m^2/m^3]$
A	surface d'échange	$[m^2]$
C	concentration (notation générale)	$[mol/m^3]$
C_g	concentration du gaz dans la phase gazeuse	$[mol/m^3]$
C_l	concentration du gaz dans la phase liquide	$[mol/m^3]$
C_m	concentration du gaz dans la membrane	$[mol/m^3]$
C_{MEA}	concentration de la MEA	$[mol/m^3]$
C_{pl}	capacité calorifique	$[kJ/(kg.°C)]$
ΔP_g	perte de charge côté gaz	$[Pa]$
ΔP_l	perte de charge côté liquide	$[Pa]$
d_{eq}	diamètre équivalent de la zone de fluide entourant chaque fibre	$[m]$
d_h	diamètre hydraulique	$[m]$
d_i	diamètre interne des fibres	$[m]$
d_{lm}	diamètre moyen logarithmique des fibres	$[m]$
d_e	diamètre externe des fibres	$[m]$
d_p	diamètre des pores	$[m]$
D_{in}	diamètre interne du module	$[m]$
D	coefficient de diffusion (notation générale)	$[m^2/s]$
D_{eff}	coefficient de diffusion effectif	$[m^2/s]$
D_g	coefficient de diffusion du gaz dans la phase gazeuse	$[m^2/s]$
D_k	coefficient diffusion par écoulement de Knudsen	$[m^2/s]$
D_l	coefficient de diffusion du gaz dans la phase liquide	$[m^2/s]$
D_m	coefficient de diffusion du gaz dans la membrane	$[m^2/s]$
D_{mol}	coefficient de diffusion moléculaire	$[m^2/s]$
D_{MEA}	coefficient de diffusion de la MEA dans la phase liquide	$[m^2/s]$
e	épaisseur de la membrane	$[m]$
E	facteur d'accélération	$[-]$
E_Y	module de Young	$[Pa]$
FFV	fraction de volume libre	$[-]$
Gr	nombre de Graetz	$[-]$
H	coefficient de Henry	$[Pa.m^3/mol]$
Ha	nombre de Hatta	$[-]$
J	flux molaire	$[mol/(m^2.s)]$
k	constante de réaction	$[m^3/(mol.s)]$
k_g	coefficient de transfert de matière dans le gaz	$[m/s]$

k_l	coefficient de transfert de matière dans le liquide	[m/s]
k_l^0	coefficient de transfert de matière dans le liquide sans réaction chimique	[m/s]
k_m	coefficient de transfert de matière dans le membrane	[m/s]
K	coefficient global de transfert de matière	[m/s]
l	longueur adimensionnelle	[-]
L	longueur effective des fibres dans le contacteur	[m]
m	coefficient de partage	[-]
M	masse molaire	[kg/mol]
n	nombre de fibres dans un contacteur	[-]
n_{gaz}	quantité de gaz	[mol]
P	pression	[Pa]
$P_{\text{percée}}$	pression de percée	[Pa]
Perm	perméabilité	[m ³ .m/(m ² .s.Pa)]
Q	débit volumique	[m ³ /s]
Q_m	débit massique	[kg/s]
r	coordonnée radiale	[m]
r_p	rayon des pores	[m]
R	constante des gaz parfaits	[J/(mol.K)]
R_1	rayon interne de la fibre	[m]
R_2	rayon externe de la fibre	[m]
R_3	rayon équivalent de la zone de fluide entourant chaque fibre	[m]
R_{adim}	rayon adimensionnel	[-]
R_{CO_2}	terme de réaction dans les bilans matière de la phase liquide	[mol/(m ³ .s)]
Re	nombre de Reynolds	[-]
R_g	résistance au transfert de matière dans le gaz	[s/m]
R_l	résistance au transfert de matière dans le liquide	[s/m]
R_m	résistance au transfert de matière dans la membrane	[s/m]
R_{MEA}	taux de conversion de la MEA	[-]
S	coefficient de solubilité	[mol/(m ³ .Pa)]
Sc	nombre de Schmidt	[-]
Sh	nombre de Sherwood	[-]
t	coordonnée temporelle	[s]
T	température	[K]
T_f	température de fusion	[K]
T_g	température de transition vitreuse	[K]
v_g	vitesse interstitielle du gaz	[m/s]
v_l	vitesse interstitielle du liquide	[m/s]

v_m	volume molaire du gaz	[m ³ /mol]
y	fraction massique de MEA	[-]
z	coordonnée spatiale	[m]
α	taux de charge	[-]
$\alpha_{A/B}$	sélectivité idéale de la membrane pour les composés A et B	[-]
β	fraction volumique des pores mouillés	[-]
ε	porosité de la membrane	[-]
ε_B	allongement relatif à la rupture	[-]
ε_E	allongement relatif à la limite d'élasticité	[-]
γ	tension de surface	[N/m]
κ	constante de Kozeny	[-]
λ	libre parcours moyen	[m]
η	efficacité de capture du module	[-]
τ	tortuosité de la membrane	[-]
ρ	masse volumique	[kg/m ³]
θ	angle de contact	[°]
σ	écart-type (pour la distribution de la taille des pores)	[m]
σ_B	contrainte à la rupture	[Pa]
σ_E	contrainte à la limite d'élasticité	[Pa]
μ	viscosité	[Pa.s]
ν	coefficient de stœchiométrie	[-]
Φ	taux de compacité ou taux de remplissage	[-]
Φ_q	flux d'énergie libéré par la réaction entre le CO ₂ et la MEA	[kJ/s]
$[CO_2]_l$	concentration de CO ₂ dans la phase liquide	[mol/m ³]
$[CO_2]_m$	concentration de CO ₂ dans la membrane	[mol/m ³]
$[CO_2]_g$	concentration de CO ₂ dans la phase gazeuse	[mol/m ³]
$[MEA]$	concentration de MEA	[mol/m ³]
ΔC	différence de concentration	[mol/m ³]
Δh_R	enthalpie spécifique de réaction	[kJ/kg]
ΔP	différence de pression	[Pa]
ΔT	différence de température	[K]

Listes des sigles des polymères

PDMS	polydiméthylsiloxane
PE	polyéthylène
PEI	polyétherimide
PES	polyéthersulfone
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PMP	poly(4-méthyl-1-pentène)
PP	polypropylène
PPO	poly phénylène oxide
PS	polystyrène
PSf	polysulfone
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PTMSP	poly(1-triméthylsilyl-1-propyne)
PVAm	polyvinylamine
PVC	polychlorure de vinyle
PVDF	polyfluorure de vinylidène
Téflon AF2400	poly(2,2-bis(trifluorométhyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tétrafluoroéthylène)

Listes des sigles des solvants

AMP	2-amino-2-méthyl-1-propanol
DEA	diéthanolamine
DIPA	diisopropanolamine
MDEA	N-méthyl-diéthanolamine
MEA	monoéthanolamine
PAMAM	polyamidoamine
PZ	piperazine

Introduction

Introduction

De nombreux procédés industriels font intervenir une étape d'absorption (ou de désorption) que l'on définit dans cette étude comme l'opération conduisant au passage d'une ou plusieurs espèces contenues dans un gaz vers une phase liquide (ou vice et versa). Ce transfert de composés a lieu dans un dispositif, appelé contacteur gaz-liquide, qui favorise la mise en contact des fluides et facilite l'échange de matière. On peut citer parmi les multiples exemples d'applications la désoxygénation de l'eau, la déshumidification de l'air, ou encore les procédés de purification des gaz.

Une application potentielle phare de ces dernières années est la capture du CO₂ émis par les procédés de combustion utilisant des sources d'énergie fossile. Malgré l'échec du sommet de Copenhague en 2010 dont on attendait un accord international visant à diviser de moitié les émissions de gaz à effet de serre du niveau de 1990 d'ici 2050, la réduction des rejets de CO₂ des effluents industriels reste un objectif majeur des politiques environnementales.

Dans le domaine du traitement du gaz naturel, la capture du CO₂ est déjà effectuée afin de valoriser le méthane. Le CO₂ étant un gaz acide corrosif, son élimination permet aussi de limiter les coûts liés à son transport par pipeline en prolongeant la durée de vie des équipements. La capture du CO₂ contenu dans le gaz naturel est réalisée dans des contacteurs gaz-liquide conventionnels, de type colonnes garnies, qui développent des surfaces d'échange importantes avec des garnissages structurés (de l'ordre de 500m²/m³) et de faibles résistances au transfert de matière. Avec un liquide absorbant de type solvant chimique, on passe facilement à l'échelle industrielle d'une concentration de l'ordre de 10% en volume de CO₂ dans le flux gazeux à une concentration d'environ 1 à 2% avec une efficacité de capture importante (> 90%) ; ce procédé est déjà en fonctionnement depuis une vingtaine d'années sur de nombreux sites d'extraction du gaz naturel. Dans le cas particulier de plateformes offshore, la taille et le poids des systèmes nécessaires sont un sérieux handicap pour cette technologie, et l'intensification du procédé est incontournable, comme cela est mentionné par Statoil (Norvège) pour son site de production de Sleipner¹ en mer du Nord, où le CO₂ capté (1Mt_{CO2}/an) est simultanément réinjecté en aquifère profond (Utsira).

Cette notion d'intensification des procédés correspond au développement de méthodes, techniques ou équipements innovants qui, comparés à ceux utilisés actuellement, permettent une diminution de la taille des unités en rapport avec leur volume de production, un abaissement des coûts (matières premières, appareillages, fonctionnement), une amélioration de la qualité des produits, une augmentation des rendements et/ou une plus grande flexibilité du fonctionnement des installations (Stankiewicz et Moulijn 2000). De plus, l'intensification des procédés s'inscrit dans une démarche de

¹ Site consulté le 29/01/2011 :

<http://www.statoil.com/en/technologyinnovation/protectingtheenvironment/carboncaptureandstorage/pages/carbondioxideinjectionsleipnervest.aspx>

développement durable car elle vise à une diminution de la consommation d'énergie et une réduction des déchets.

Ce manuscrit est une contribution directe à cette problématique d'intensification des procédés de séparation ; elle vise à étudier l'intérêt et la place des contacteurs membranaires gaz-liquide, microporeux ou denses, en évaluant leurs performances de transfert de matière et leur potentiel d'intensification comparativement aux colonnes d'absorption classiques. Le cas de la capture du CO₂ en post combustion sera pris comme un exemple d'applications industrielles. En effet, si les procédés membranaires d'ultrafiltration, de nanofiltration ou d'osmose inverse sont maintenant employés dans de nombreux domaines (cas du traitement de l'eau, des industries agro-alimentaires ou biomédicales), l'utilisation des contacteurs membranaires en séparation gaz-liquide pour la capture du CO₂ reste incertaine et controversée. Pourtant, ces opérations utilisent toutes des modules membranaires de technologie apparentée qui ont démontré leur efficacité, et qui sont reconnus pour leur compacité et leur flexibilité d'utilisation.

1. Procédés de séparation par absorption

Dans le cadre de la capture du CO₂ en post combustion, l'absorption avec réaction chimique dans une colonne à garnissage est généralement le procédé considéré en priorité dans la majorité des travaux rapportés dans la littérature ; en effet il s'agit d'une technologie déjà bien connue car précédemment développée pour le traitement du gaz naturel. Cependant la transposition directe d'une application à l'autre postulée par de nombreux auteurs n'est pas si évidente et elle ne doit pas couper court à l'évaluation de procédés alternatifs.

L'évaluation des performances d'un procédé de capture est complexe et de nombreux critères sont à prendre en compte, allant des prétraitements nécessaires, aux pertes de solvant,... à la « flexibilité » de la capture et au retour d'expérience sur la technologie. Cette étude ne pouvait considérer toutes ces facettes, et seuls les critères importants au premier ordre ont été retenus : le taux de transfert du CO₂, l'efficacité de capture, la capacité d'absorption ou encore la pureté du gaz capturé. Ces critères sont sommairement décrits ci-dessous.

- Le taux de transfert $K.a$, exprimé en s^{-1} , englobe le coefficient global de transfert de matière K [m/s] et l'aire interfaciale a , définie comme le rapport entre la surface d'échange et le volume du contacteur [m²/m³]. Des exemples de valeurs de $K.a$, selon l'application et le type de colonne, sont donnés dans le tableau 2, page 29. La valeur du coefficient K dépend du système considéré et des conditions opératoires.

- L'efficacité de capture η [-] correspond au rapport entre la quantité de CO_2 absorbée et la quantité de CO_2 initiale. L'objectif industriel pour l'efficacité de capture est souvent de l'ordre de 90% (Abu-Zahra et al. 2007).
- La capacité d'absorption est définie comme la quantité de CO_2 , en mole, absorbée par m^3 d'installation et par seconde. Dans un procédé de capture du CO_2 avec un solvant chimique tel que la MEA, la capacité d'absorption d'une colonne garnie est de l'ordre de $1 \text{ mol}/(\text{m}^3.\text{s})$ (Mangalapally et Hasse 2010).
- La pureté requise du flux de CO_2 capturé dépend des contraintes liées au transport ainsi que de la finalité du flux de CO_2 (réutilisation ou stockage). Les unités d'absorption du CO_2 avec réaction chimique dans un solvant peuvent conduire à des puretés supérieures à 99%.

Les principales caractéristiques de fonctionnement des contacteurs gaz-liquide utilisant des colonnes ou des systèmes membranaires sont rappelées succinctement ci-dessous pour mettre en relief les avantages et inconvénients respectifs de ces deux procédés.

a. Cas des colonnes d'absorption

Pour assurer l'absorption de la majeure partie du CO_2 dilué dans une fumée, un solvant réactif avec le CO_2 , appelé généralement solvant chimique, est préférable à un solvant physique car il favorise le transfert de matière en maintenant une grande force motrice. La monoéthanolamine (MEA)², qui est une amine primaire, a été largement étudiée car elle démontre une grande réactivité avec le CO_2 et permet d'assurer simultanément une force motrice importante et une forte capacité d'absorption, ce qui permet de limiter le volume de solvant nécessaire au fonctionnement du procédé.

Cependant, l'enthalpie spécifique de réaction de la MEA avec le CO_2 est élevée (1970 $\text{kJ/kg}_{\text{CO}_2}$) ce qui entraîne une grande consommation d'énergie pour la régénération. Par ailleurs, la forte pression de vapeur de la MEA induit des pertes de solvant non négligeables et son utilisation au contact de SO_2 , NO_2 ou O_2 conduit à la formation de produits de dégradation. La MEA est aussi plus corrosive que les autres amines ce qui nécessite l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion si la solution aqueuse de MEA est fortement concentrée. Néanmoins, la MEA est actuellement toujours le solvant de référence pour la capture du CO_2 .

Un schéma simplifié du procédé de capture du CO_2 par solvant chimique dans une colonne d'absorption accompagnée d'une unité de régénération du solvant est présenté à la figure 1.

² Une liste des sigles pour les solvants est disponible au début de ce manuscrit.

Après avoir été refroidi, le gaz de combustion est envoyé dans la colonne d'absorption où il est mis en contact à contre-courant avec le solvant chimique à une température comprise entre 40°C et 60°C. Une réaction chimique se produit et le solvant ayant piégé le CO₂ est ensuite pompé en haut de la colonne de régénération en passant par un échangeur de chaleur. La régénération se fait par une élévation de la température (entre 100°C et 120°C) grâce à l'injection de vapeur d'eau. Le CO₂ et la vapeur d'eau sont récupérés en sortie de la colonne de régénération et l'eau est condensée afin d'obtenir un flux de CO₂ pur et sec. Le solvant régénéré est alors renvoyé dans la colonne d'absorption via l'échangeur de chaleur pour être refroidi.

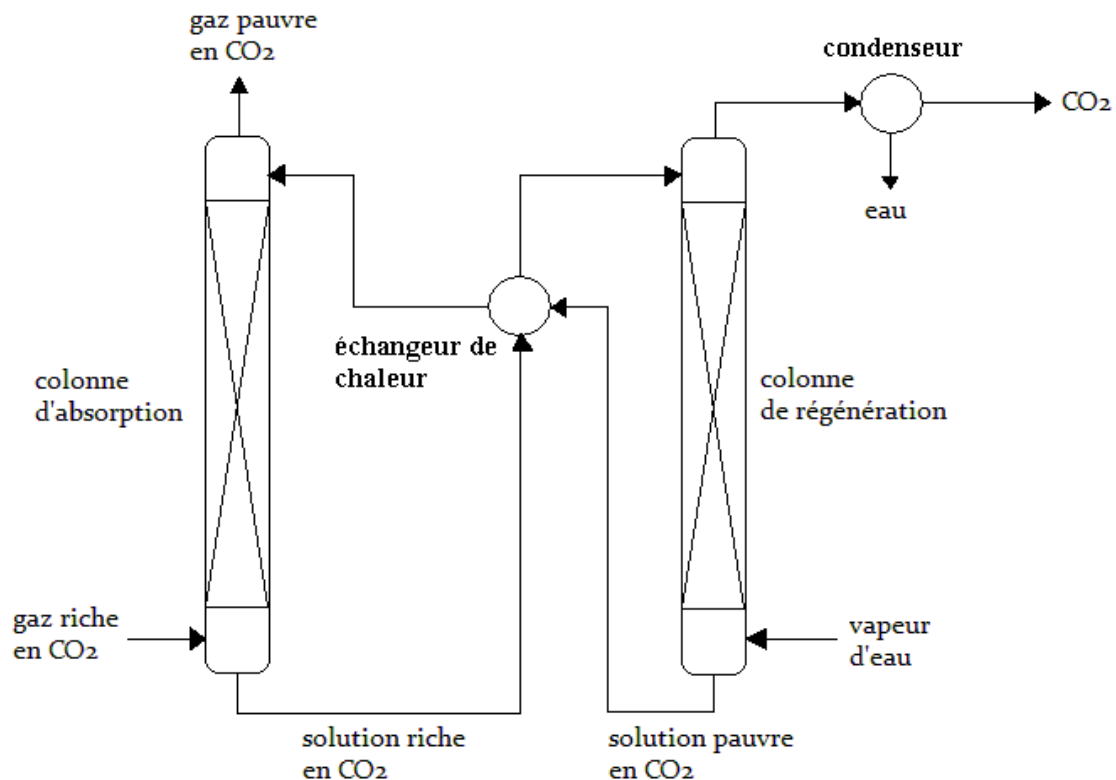


Figure 1 : Schéma simplifié du procédé de capture du CO₂ par solvant chimique

Fluor Daniel commercialise un procédé de ce type sous le nom d'ECONAMINE™, pouvant être employé pour le traitement des fumées de combustion car il utilise une solution aqueuse de MEA à 30% en masse avec des inhibiteurs pour résister à la corrosion et à l'action de l'oxygène (Steenefeldt et al. 2006).

Les colonnes d'absorption permettent d'obtenir de grandes efficacités de capture du CO₂ ainsi que des puretés élevées mais au prix de hauteurs de colonne très importantes. On peut citer par exemple, le procédé du projet conduit par l'ITC (International Test Centre for CO₂ capture, Canada) qui utilise une colonne de 10m de hauteur et de 0,3m de diamètre pour capturer 4t_{CO2} par jour. Le projet CO2CRC (The cooperative research centre for greenhouse gas technologies, Australie) permet de capturer 50t_{CO2} par jour mais nécessite une colonne de 28m de hauteur (Wang et al. 2010). En

outre, les équipements sont souvent coûteux à l'installation et en fonctionnement. Enfin, le contact direct entre les deux phases peut mener à des problèmes opérationnels comme le pleurage, l'entraînement, l'engorgement ou la formation de mousse.

b. Cas des contacteurs membranaires gaz-liquide

Les contacteurs membranaires gaz-liquide représentent une technologie hybride combinant les avantages de l'absorption avec réaction chimique et des techniques membranaires comme la compacité et la simplicité d'utilisation.

i. Principe

Dans un contacteur membranaire gaz-liquide, la membrane fonctionne comme une barrière entre la phase gazeuse et la phase liquide permettant ainsi une séparation physique : il n'y a pas de mélange des fluides qui peuvent donc être contrôlés de manière indépendante. Par ailleurs, une séparation de gaz peut avoir lieu car un (ou plusieurs) composé(s) de la phase gazeuse sont susceptibles de passer d'un fluide à l'autre sous l'effet d'un gradient de pression partielle à travers une aire interfaciale bien précise. Les membranes polymères microporeuses (dont les pores sont remplis de gaz) sont souvent employées car cette structure permet d'obtenir des flux de transfert de matière très importants. Néanmoins un contrôle précis des pressions est nécessaire pour maintenir une interface gaz/liquide stable à l'entrée des pores côté liquide (voir figure 2).

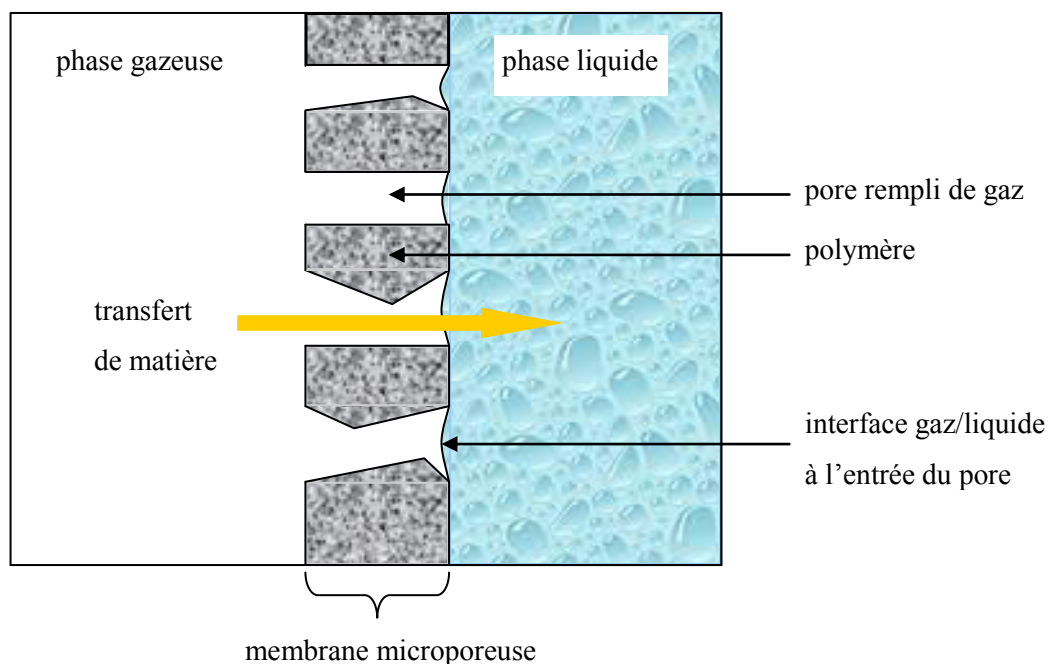


Figure 2 : Illustration du transfert de matière dans un contacteur gaz-liquide à membrane microporeuse

Dans la plupart des opérations gaz-liquide, l'utilisation des contacteurs membranaires ne nécessite pas que la membrane soit sélective. En effet, cette sélectivité est apportée par le solvant chimique (similaire à celui employé dans les colonnes d'absorption) circulant d'un côté de la membrane et ayant une forte affinité avec la molécule à extraire de la phase gazeuse. La membrane, quant à elle, assure le rôle de promoteur d'interface tout en maintenant les deux phases physiquement séparées.

Un contacteur membranaire peut être constitué simplement par un assemblage de membranes planes ou bien par des fibres creuses ; du point de vue procédé, ce second cas est de loin le plus favorable car il permet de démultiplier la surface d'échange entre les deux phases. Les schémas de la figure 3 illustrent ces deux types de configurations.

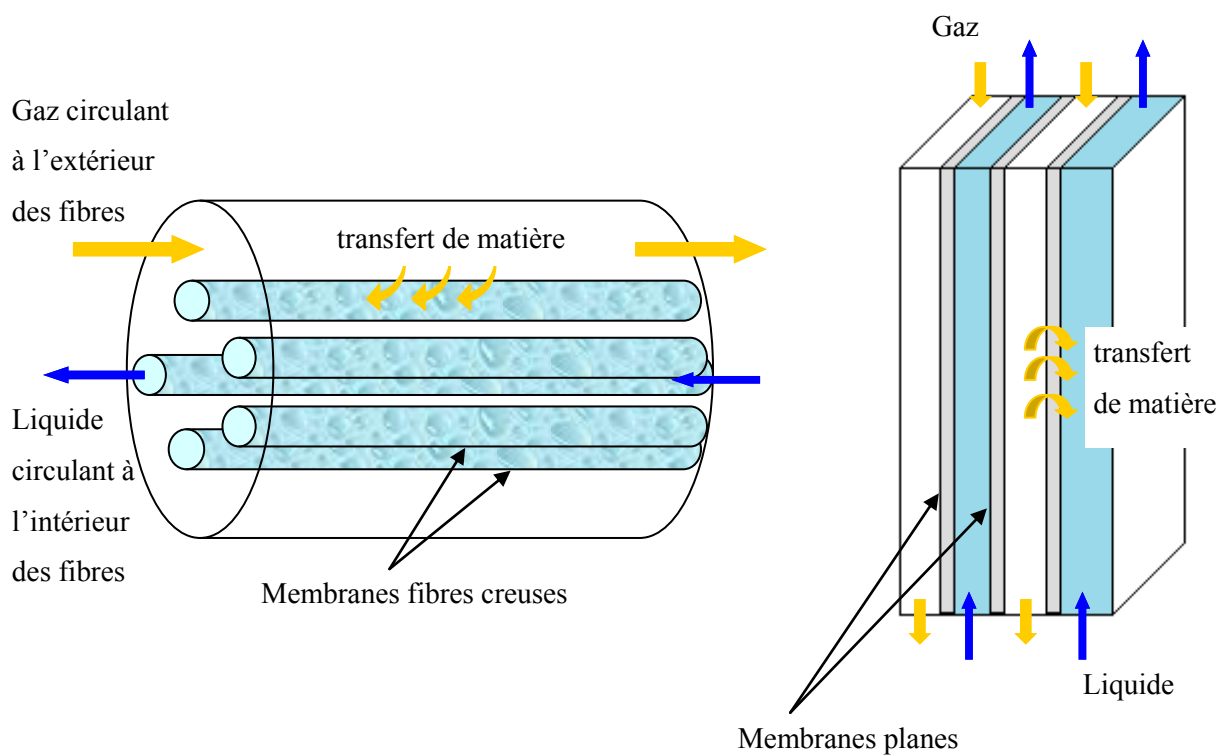


Figure 3 : Schémas de contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses (à gauche) et à membranes planes (à droite)

ii. Avantages et inconvénients

(Drioli et al. 2006) ou encore (Gabelman et Hwang 1999) ont répertorié les principaux avantages et inconvénients des contacteurs membranaires gaz-liquide dont voici les éléments les plus importants.

Par rapport aux colonnes d'absorption, la surface d'échange d'un contacteur membranaire est stable et l'absence de mélange entre les deux phases empêche certains problèmes tels que l'entraînement, le pleurage ou l'engorgement. Ainsi, les contacteurs membranaires bénéficient d'une grande flexibilité dans le choix des conditions opératoires, notamment pour les débits de gaz et de liquide. De plus, la mise à l'échelle industrielle est directe.

D'un point de vue intensification des procédés, l'aire interfaciale d'un contacteur membranaire peut être très élevée, avec des valeurs de l'ordre de 1000 à 5000 m²/m³ pour des modules à fibres creuses (Gabelman et Hwang 1999) comparées à 200 à 500 m²/m³ pour des colonnes garnies (Tobiesen et al. 2007). De plus, elle est constante et bien définie, ce qui permet une meilleure prédiction des performances. Par ailleurs, la compacité de ces systèmes donne lieu à une réduction du poids et de la taille de l'installation.

Cependant cette technologie a aussi ses limites. En effet, le principal inconvénient des contacteurs membranaires réside dans la résistance au transfert de matière supplémentaire induite par la présence de la membrane. Le tableau 1 présente quelques exemples de la littérature où les contributions respectives du liquide (R_l), de la membrane (R_m) et de la phase gazeuse (R_g) dans la résistance globale au transfert de matière ont été évaluées. Dans le tableau, sont aussi indiqués la nature et la forme de la membrane microporeuse considérée, le système gaz-liquide étudié et l'aire interfaciale développée (a).

Référence	Type de membrane ³	Système gaz/liquide	a (m ² /m ³)	R_l (%)	R_m (%)	R_g (%)
(Qi et Cussler 1985b)	Fibre creuse PP	NH ₃ /eau	2000	15	85	~0
(Qi et Cussler 1985b)	Fibre creuse PP	CO ₂ /MEA	2000	85	15	~0
(Rangwala 1996)	Fibre creuse PP	CO ₂ /NaOH	900	7	34	59
(Rangwala 1996)	Fibre creuse PP	CO ₂ /NaOH	2300	12	67	21
(Lin, Hsieh et al. 2009)	Fibre creuse PP	CO ₂ /MDEA	600	90	5	5
(Lin, Hsieh et al. 2009)	Fibre creuse PVDF	CO ₂ /PZ+AMP	300	20	20	60

Tableau 1 : Exemples de répartition des résistances au transfert de matière dans le liquide (R_l), la membrane (R_m) et le gaz (R_g) par rapport à la résistance globale, dans des contacteurs gaz-liquide à membranes microporeuses

³ Une liste des sigles pour les polymères est disponible au début de ce manuscrit.

On peut tout d'abord remarquer que des aires interfaciales supérieures à $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ sont réalisables, même avec des modules de laboratoire. D'autre part, la répartition des résistances dans un contacteur membranaire gaz-liquide dépend totalement du système considéré. Cependant, on peut noter que dans la plupart des cas répertoriés dans le tableau 1, la résistance dans la membrane (R_m) est loin d'être négligeable. De plus, le coefficient de transfert de matière dans le liquide est très élevé lorsqu'une réaction chimique a lieu (donc l'influence de R_l peut être faible), ce qui accentue la contrainte sur la résistance au transfert de matière dans la membrane. Néanmoins, on peut observer que dans le cadre de l'absorption de CO_2 dans une amine à travers une membrane microporeuse, la résistance de la membrane n'est pas dominante, comme par exemple dans l'étude de (Qi et Cussler 1985b) ($R_m = 15\%$) ou de (Lin, Hsieh et al. 2009) (R_m compris entre 5 et 20%). L'utilisation des contacteurs à membranes microporeuses semble donc adaptée à l'absorption de CO_2 dans la MEA.

2. Comparaison des performances des colonnes d'absorption et des contacteurs membranaires gaz-liquide

Des études ont été conduites afin de comparer les performances des contacteurs membranaires par rapport aux colonnes d'absorption et une revue bibliographique est présentée au tableau 2.

On note que dans tous les cas relevés dans le tableau 2, le taux de transfert dans un contacteur membranaire à fibres creuses microporeuses $(K.a)_m$ est supérieur à celui mesuré dans une colonne garnie $(K.a)_c$. Cette différence est principalement due à la grande aire interfaciale développée par les contacteurs membranaires car il a été montré que le coefficient global de transfert de matière K est généralement similaire dans les deux types de procédé (Qi et Cussler 1985b). Si on examine en particulier les travaux concernant l'absorption de CO_2 dans une amine, on observe un rapport $(K.a)_m$ sur $(K.a)_c$ compris entre 2 et 40. Cette large plage est probablement due à la difficulté de comparer les performances des colonnes et des contacteurs membranaires de manière exacte. En effet, (Nishikawa et al. 1995) ou encore (Rangwala 1996) ont comparé leurs résultats d'absorption du CO_2 dans des contacteurs membranaires avec des essais en colonne garnie réalisés par d'autres chercheurs : les conditions opératoires sont parfois très différentes. Seuls (deMontigny et al. 2005) ont effectué à la fois les expériences en colonne et par des contacteurs membranaires avec des paramètres de travail similaires. Néanmoins, on peut percevoir le potentiel des contacteurs membranaires dans la recherche de procédés intensifiés et en particulier pour la capture du CO_2 .

Référence	Application	Type de colonne	$(K.a)_c^*$ (s ⁻¹)	Contacteur membranaire à fibres creuses microporeuses	$(K.a)_m^{**}$ (s ⁻¹)	$\frac{(K.a)_m}{(K.a)_c}$
(Ding et al. 1992)	Mélange racémique de leucine	garnie	$5 \cdot 10^{-5}$	PP	$5 \cdot 10^{-2}$	1000
(Karoor et Sirkar 1993)	Absorption CO ₂ /eau	garnie (anneau Rashig céramique)	$3 \cdot 10^{-2}$	PP	10^{-1}	3
(Karoor et Sirkar 1993)	Absorption SO ₂ /eau	garnie (céramique)	10^{-2}	PP	10^{-1}	10
(Nishikawa et al. 1995)	Absorption CO ₂ /MEA	garnie (anneau acier et selle de Berl céramique)	$5 \cdot 10^{-1}$	PTFE et PE	2 à $2 \cdot 10^1$	4 à 40
(Rangwala 1996)	Absorption CO ₂ /DEA	garnie (anneau Rashig)	$5 \cdot 10^{-2}$	PP	10^{-1} à $4 \cdot 10^{-1}$	2 à 8
(deMontigny et al. 2005)	Absorption CO ₂ /MEA	garnissage structuré (DX Sulzer)	$8 \cdot 10^{-1}$	PTFE	3	4

* $(K.a)_c$: taux de transfert déterminé pour une colonne d'absorption

** $(K.a)_m$: taux de transfert déterminé pour un contacteur membranaire

Tableau 2 : Revue bibliographique des comparaisons des performances des colonnes d'absorption et des contacteurs membranaires à fibres creuses microporeuses

3. Le problème de mouillage des membranes microporeuses

Pour des applications d'absorption gaz-liquide, les membranes microporeuses sont généralement employées avec des pores remplis de gaz. Si le solvant pénètre dans les pores (voir figure 4), on parle alors de membrane mouillée, le transfert de matière est beaucoup plus faible car le coefficient de diffusion dans un liquide est de l'ordre de 10^{-9} m²/s alors qu'il est d'environ 10^{-5} m²/s dans un gaz.

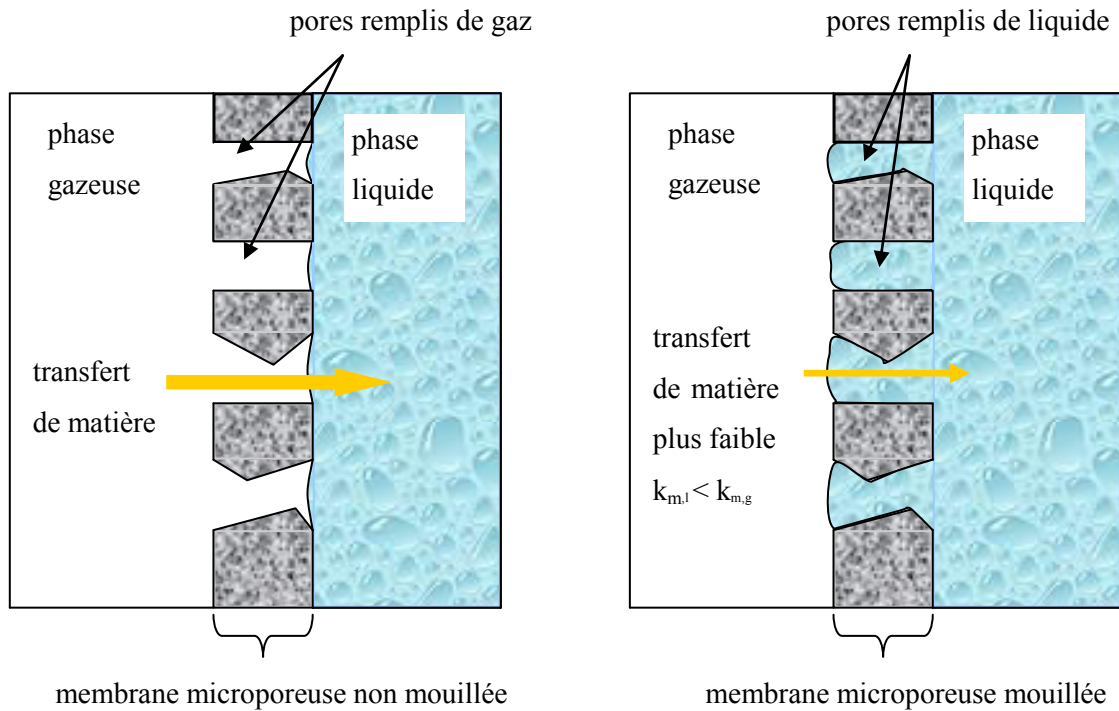


Figure 4 : Illustration du phénomène de mouillage des membranes microporeuses ($k_{m,g}$ et $k_{m,l}$ sont les coefficients de transfert de matière dans la membrane dont les pores sont remplis respectivement de gaz et de liquide)

Afin d'évaluer l'impact du mouillage des membranes sur les performances de transfert de matière, nous allons négliger, en première approche, la réaction chimique qui aurait lieu dans les pores d'une membrane microporeuse partiellement mouillée. Dans cette hypothèse, la résistance au transfert de matière dans la membrane peut s'écrire comme la somme des résistances dans les pores remplis de gaz et de liquide (voir démonstration en annexe 1) :

$$\frac{1}{k_m} = \frac{(1-\beta)\tau e}{D_g \varepsilon} + \frac{\beta \tau e}{m D_l \varepsilon} = \frac{\tau e}{\varepsilon} \left(\frac{(1-\beta)}{D_g} + \frac{\beta}{m D_l} \right) \quad (\text{équation 1})$$

Avec k_m : coefficient de transfert de matière dans la membrane [m/s]

β : fraction volumique des pores mouillés par le solvant [-]

D_g : coefficient de diffusion dans le gaz du composé transféré [m²/s]

D_l : coefficient de diffusion dans le liquide du composé transféré [m²/s]

τ : tortuosité de la membrane [-]

ε : porosité de la membrane [-]

e : épaisseur de la membrane [m]

m : coefficient de partage entre le liquide et le gaz [-]

D'après l'équation 1, la résistance au transfert de matière dans une membrane mouillée est fonction de la fraction volumique des pores mouillés, du coefficient de partage entre la phase gazeuse et le liquide et des coefficients de diffusion dans le gaz et dans le liquide. On peut prendre à titre d'exemple : $\tau = 2$, $\varepsilon = 0,6$ et $e = 50\mu\text{m}$, qui sont des valeurs classiquement rencontrées dans la littérature. La figure 5 représente l'évolution du coefficient de transfert de matière dans la membrane en fonction du pourcentage volumique des pores mouillés.

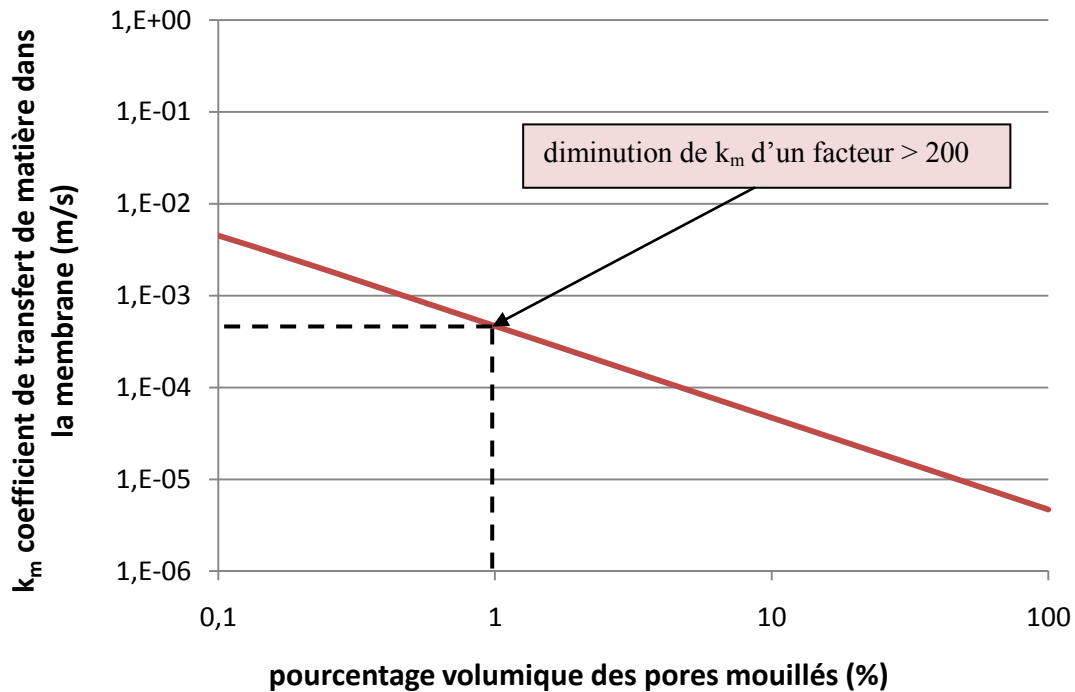


Figure 5 : Evolution de la valeur du coefficient de transfert de matière dans la membrane en fonction du pourcentage volumique des pores mouillés par le solvant ($D_g = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, coefficient de diffusion du CO_2 dans un mélange gazeux à 15% vol. de CO_2 et 85% vol. de N_2 ; $D_l = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA à 30% mass. ; $m = 0,6$, coefficient de partage entre le mélange gazeux et la solution aqueuse de MEA, température de 313K ;

$$\tau = 2 ; \varepsilon = 0,6 \text{ et } e = 50\mu\text{m})$$

Il existe un rapport de 20 000 entre le coefficient de transfert de matière dans une membrane microporeuse non mouillée et celui d'une membrane microporeuses dont les pores sont complètement remplis de liquide. D'après la figure 5, la diminution du coefficient de transfert de matière dans la membrane (k_m) à cause du mouillage est extrêmement rapide. En effet, si le solvant pénètre dans un volume correspondant à seulement 1% du volume total des pores, on observe une diminution de k_m de plus d'un facteur 200 par rapport à une membrane non mouillée ($\beta = 0$). Ainsi, il est indispensable de maintenir des conditions de non mouillage pour assurer la stabilité du système, préserver des flux transférés importants et empêcher le mélange des phases. Un contrôle minutieux de la pression

transmembranaire et des conditions aux interfaces est donc nécessaire. Celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$\Delta P = P_l - P_g \quad (\text{équation 2})$$

Avec ΔP : pression transmembranaire [Pa]

P_l : pression de la phase liquide [Pa]

P_g : pression de la phase gazeuse [Pa]

Il est important que la pression côté liquide soit légèrement supérieure à la pression côté gaz (ΔP strictement positif) afin d'éviter l'apparition de bulles dans le système.

Le critère de non mouillage est donné par la pression transmembranaire de percée que l'on calcule par la loi de Laplace :

$$\Delta P_{perc\ e} = - \frac{2\gamma_l \cos\theta}{r_{p,max}} \quad (\text{équation 3})$$

Avec γ_l : tension de surface du liquide [N/m]

θ : angle de contact entre le liquide et la membrane [°]

$r_{p,max}$: rayon du pore le plus grand [m]

D'après cette expression, $\Delta P_{perc\ e}$ est positif pour des angles de contact supérieurs à 90° et il est alors possible de travailler dans des conditions de non mouillage. Lorsque ΔP est inférieur à $\Delta P_{perc\ e}$, le liquide est maintenu à l'entrée des pores et ne pénètre pas dans la membrane. Il est donc préférable pour des questions de flexibilité du réglage des pressions, de travailler avec des valeurs de $\Delta P_{perc\ e}$ importantes. Pour cela, l'angle de contact, qui est spécifique à un couple matériau/liquide, doit être élevé. Parmi les matériaux hydrophobes classiquement utilisés dans les contacteurs membranaires gaz-liquide, le polypropylène présente un angle de contact avec l'eau de 120°. Le polysulfone, qui est hydrophile, a un angle de contact avec l'eau de 81° (De Bartolo et al. 2002). De plus, les solvants aqueux utilisés dans les procédés de capture du CO₂ présentent une forte tension de surface (pour l'eau en contact avec de l'air à 20°C, $\gamma_l = 73$ mN/m) bien que celle-ci diminue avec une augmentation de la concentration en amine (Vazquez et al. 1997). De même, la taille des pores joue un rôle primordial et on privilégiera les membranes avec des pores de faible diamètre.

Il est donc possible, dans des conditions précises, de maintenir des conditions de non mouillage. Cependant, les membranes microporeuses ne sont pas protégées des à-coups de pression et une pénétration, même très faible, du solvant dans les pores entraîne une diminution extrêmement importante des performances de transfert de matière.

4. Ambition du travail

Dans le cadre de la capture du CO₂, les colonnes d'absorption ont démontré leurs performances en termes d'efficacité de capture et de pureté. Toutefois, l'avancée de la recherche sur les technologies membranaires a permis le développement de contacteurs gaz-liquide à membranes microporeuses. Ceux-ci sont susceptibles de pallier les problèmes liés aux conditions opératoires rencontrés dans les colonnes garnies tout en laissant envisager une intensification du procédé par une éventuelle augmentation de la capacité d'absorption couplée à une réduction de la taille des équipements. Cependant, le développement de ces contacteurs membranaires à grande échelle est freiné par le problème de mouillage de la membrane conduisant à une diminution importante du transfert de matière.

Notre but premier a été de concevoir un contacteur membranaire qui empêche toute pénétration du liquide, assurant ainsi la stabilité du système, et d'évaluer les performances de capture associées à ce nouveau dispositif. Dans cet objectif, seule l'utilisation de membranes denses offre une barrière réelle entre les fluides et élimine ainsi le problème de mouillage (voir figure 6). Cependant pour assurer l'efficacité de ce nouveau contacteur, il était aussi fondamental d'identifier des matériaux membranaires dont le coefficient de transfert de matière est très grand, c'est à dire similaire ou supérieur à celui d'une membrane microporeuse.

$$k_m = \frac{PermRT}{v_m e} \quad (\text{équation 4})$$

Avec Perm : perméabilité de la membrane dense [m³.m/(m².s.Pa)]

R : constante des gaz parfaits [J/(mol.K)]

T : température [K]

v_m : volume molaire du gaz [m³/mol]

Cette relation montre que le coefficient de transfert de matière dans une membrane dense est proportionnel à la perméabilité au CO₂ du matériau et inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane.

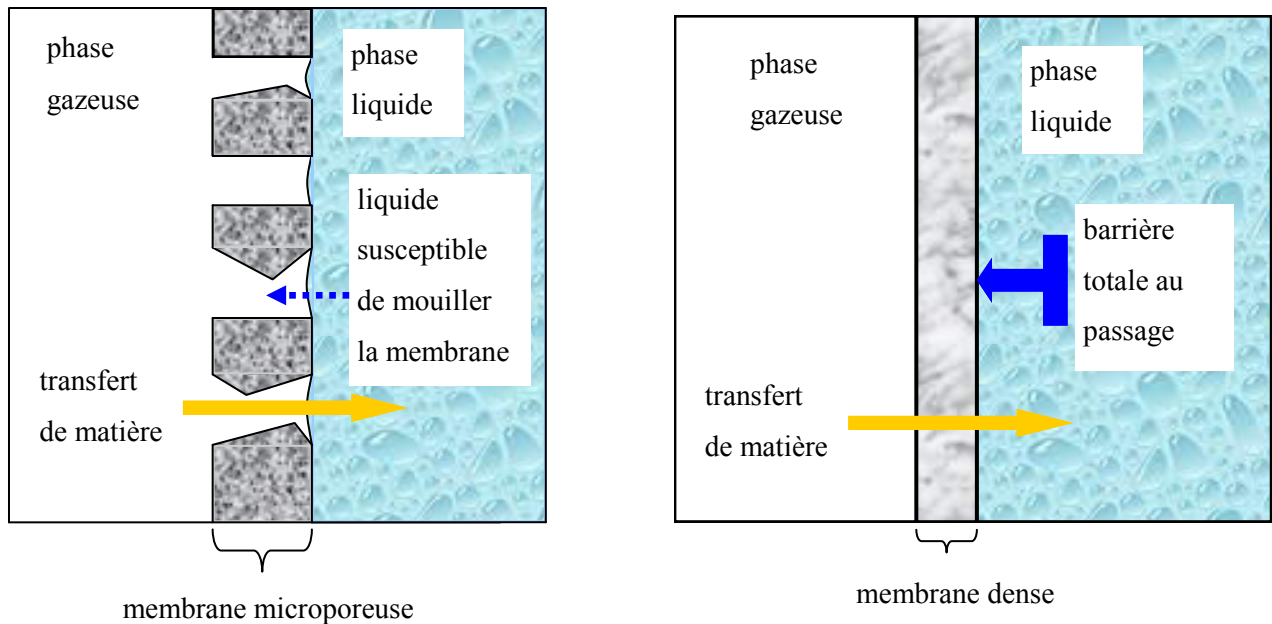


Figure 6 : Illustration de la différence entre l'utilisation d'une membrane microporeuse et d'une membrane dense dans un contacteur gaz-liquide

Le développement de contacteurs innovants à peaux denses pour la capture du CO_2 impliquait d'examiner les questions suivantes.

Existe-il des polymères, compatibles avec le solvant (MEA), que l'on peut mettre sous forme de membranes denses très fines et présentant une perméabilité au CO_2 suffisamment élevée pour être compétitifs par rapport aux membranes microporeuses ?

Dans le cadre d'expériences d'absorption gaz-liquide à l'échelle laboratoire, un contacteur à membranes denses permet-il d'obtenir une efficacité de capture du CO_2 similaire à celle des colonnes garnies en maintenant des conditions de non-mouillage sur une période de temps prolongée ?

Pour des conditions opératoires plus proches de celles rencontrées en industrie, quelle valeur du facteur d'intensification peut-on prévoir pour un contacteur gaz-liquide à membranes denses appliqué à la capture du CO_2 ? Est-il nécessaire pour cela de développer un modèle mathématique ? Si oui, quel niveau de complexité doit-on lui apporter et quel degré de précision peut-on espérer ?

Les principaux critères de sélection d'une membrane pour la réalisation de contacteurs membranaires gaz-liquide sont présentés à la figure 7.

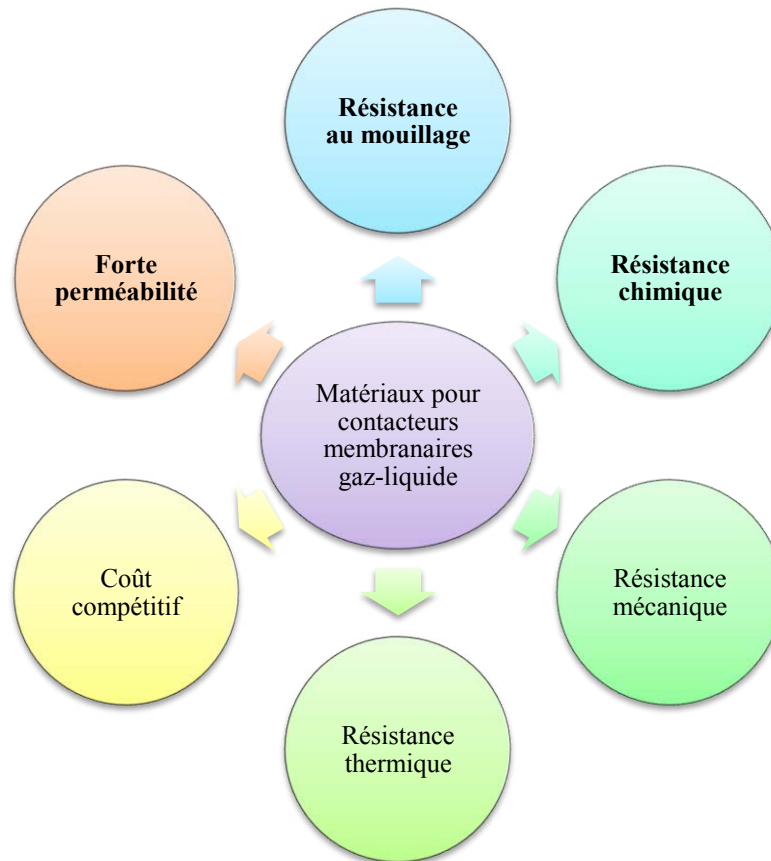


Figure 7 : Récapitulatif des critères de sélection d'une membrane pour la réalisation de contacteurs membranaires gaz-liquide

5. Plan du manuscrit

Le premier chapitre correspond à l'état de l'art ; il situe le contexte de l'étude et définit les notions de base nécessaires à la compréhension des travaux rapportés. A l'issue de ce chapitre les enjeux de la thèse sont explicités.

Le chapitre II décrit les matériels et méthodes utilisés.

Le chapitre III présente les résultats ayant conduit au choix des matériaux adaptés à la réalisation de contacteurs membranaires gaz-liquide pour la capture du CO₂.

Les résultats des expériences d'absorption gaz-liquide sont discutés au chapitre IV.

Le chapitre V décrit le modèle mathématique développé et sa validation expérimentale est étudiée au chapitre VI.

Enfin, la simulation des performances des contacteurs membranaires dans des conditions industrielles fait l'objet du dernier chapitre.

Chapitre I

I. Revue bibliographique : contexte, définitions de base, état de l'art et objectifs de l'étude

A. Le contexte de l'étude : la capture du CO₂

1. Quelques données issues des rapports du GIEC et de l'AIE

Le CO₂ est l'un des principaux gaz à effet de serre comme la vapeur d'eau, le méthane, le protoxyde d'azote ou encore l'ozone. Les rapports du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) (Metz 2005) et de l'AIE (Agence Internationale de l'Energie) mettent clairement en cause les émissions de CO₂ anthropiques (générées par les activités humaines) dans le réchauffement de la planète (augmentation de température de 0,74°C depuis le début de l'ère industrielle). En 2001⁴, ces rejets de CO₂ anthropiques se sont élevés à 24Gt. La réduction des émissions de CO₂ à grande échelle représente donc un enjeu environnemental mais il s'agit également d'un défi technologique et économique.

a. Les sources d'émission de CO₂

Le diagramme de la figure I.1 décrit la répartition des émissions de CO₂ par secteur au niveau mondial. On peut noter que plus de 60% des émissions de CO₂ sont dues aux activités de production d'électricité et à l'industrie. De plus, le transport est responsable à lui seul de près d'un tiers des rejets de CO₂ et le secteur résidentiel compte pour 10% de ces émissions.

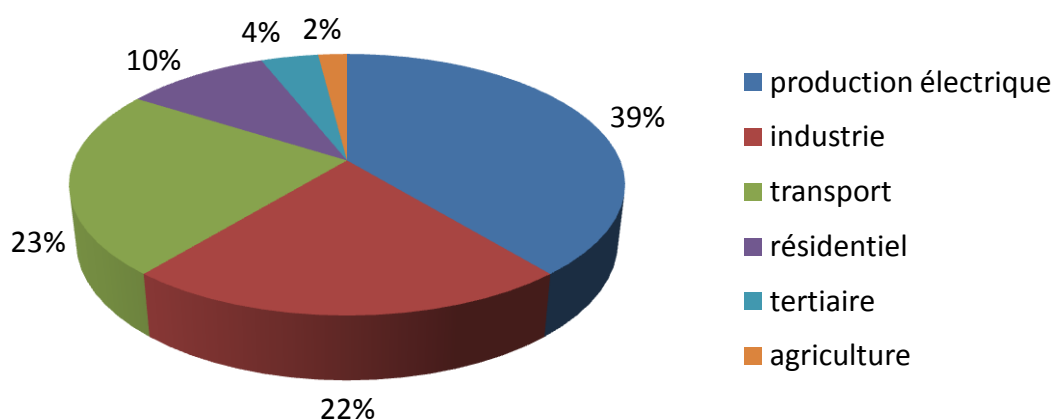


Figure I.1 : Répartition des émissions de CO₂ par secteur en 2001 au niveau mondial

⁴ Il existe des données plus récentes mais celles de 2001 et les rapports du GIEC de 2005 constituent une référence pour la capture et le stockage du CO₂ et peu d'améliorations ont été constatées depuis.

La principale source de CO₂ est la production d'énergie électrique, qui peut se faire avec différentes ressources dont la répartition mondiale est donnée dans le diagramme de la figure I.2. On remarque que le charbon est le principal combustible pour la production d'électricité et tend à le devenir de plus en plus notamment en Europe car il est géographiquement mieux réparti sur la planète que le pétrole et reste moins coûteux que le gaz naturel (facteur 3 (Kanniche et al. 2010)). Cependant, la combustion du charbon dégage environ 2 fois plus de CO₂ que l'utilisation du gaz naturel.

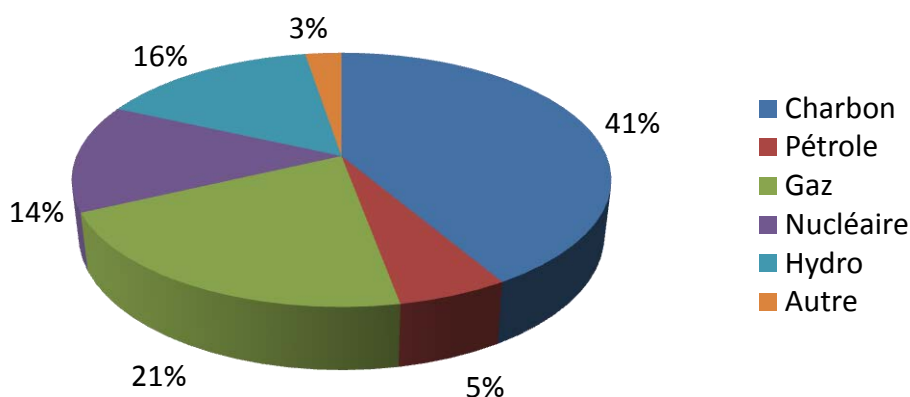


Figure I.2 : Représentation des différentes ressources employées pour la production d'électricité mondiale en 2007

b. Les objectifs affichés et les mesures à prendre pour réduire les émissions de CO₂

Face à des prévisions alarmantes pour les prochaines années, les pays de l'Union Européenne se sont engagés pour la période 2008-2012 à réduire de 8% en moyenne les rejets de CO₂ par rapport au niveau de 1990. En 2005, la France a annoncé l'objectif de diviser par un facteur 4 les émissions nationales de gaz à effet de serre du niveau de 1990 d'ici 2050.

Pour freiner ces émissions considérables de CO₂, les dispositions à prendre sont de natures diverses et ont des impacts différents sur des échelles de temps variables ; elles doivent donc être menées en parallèle. L'utilisation du CO₂ peut s'avérer être une solution efficace même si elle ne représente qu'un faible volume. Par exemple, le CO₂ est déjà employé dans l'industrie agro-alimentaire et dans les procédés de récupération assistée du pétrole EOR (Enhanced Oil Recovery) : aux USA, 33Mt_{CO2} sont employées chaque année pour cette application (Aresta 2003).

Par ailleurs, pour réduire les rejets de CO₂, on peut envisager le développement des énergies renouvelables ou non fossiles mais ceci ne peut se faire qu'à long terme. Sur une échelle de temps plus courte, on peut songer à la mise en place de la chaîne CCS (CO₂ Capture transport and Storage). Cette chaîne est composée d'une étape de capture du CO₂ puis de compression pour le transport et enfin d'une phase de stockage.

La capture représente 60 à 80% du coût total de la chaîne CCS, c'est donc le point crucial en termes économique et le procédé doit être choisi et développé avec précaution.

Le transport de fluide par pipeline ou bateau est déjà connu et facilement adaptable. En effet, on achemine déjà le CO₂ dans l'ouest des USA des sites de production de gaz naturel, où le CO₂ est capturé, vers les sites d'EOR. Le gaz doit être sec, avoir une qualité définie et les lignes de transport doivent être protégées des à-coups de pression et des risques de fuite.

Enfin, il existe plusieurs possibilités pour le stockage souterrain du CO₂ dans les réservoirs naturels qui sont des anciens puits de pétrole, des mines de charbon non exploitables ou des aquifères salins qui sont des réservoirs d'eau saline non transformable en eau potable. Ces réservoirs représentent un très grand volume (capacité de stockage dans des formations géologiques d'au moins 2000Gt à l'échelle de la planète (Metz 2005)) mais nécessitent un contrôle très strict pour éviter tout risque de fuite.

L'implantation d'une chaîne CCS dans un procédé nécessite une étude rigoureuse de la faisabilité technique et économique. Cependant, l'estimation des coûts s'avère difficile car elle dépend de nombreux paramètres comme l'échelle de l'usine et ses caractéristiques technologiques, le pourcentage de CO₂ capturé, le taux de pureté visé, les caractéristiques des sites de stockage et la distance de transport nécessaire. De plus, le prix de la capture doit tenir compte de la compression avant envoi pour transport et d'un séchage si nécessaire. Diverses études ont ainsi tenté de chiffrer le coût de la capture mais sont pour la plupart appliquées à des exemples particuliers (Riemer et Ormerod 1995).

2. La capture du CO₂ en post combustion

Il existe trois schémas de capture du CO₂ dans les procédés de production d'énergie, appelés pré combustion, post combustion et oxy combustion (voir figure I.3).

En pré combustion, le combustible est gazéifié avec de l'air, de l'oxygène ou de la vapeur d'eau afin d'obtenir un mélange de CO et de H₂. Ce gaz est ensuite amené dans un réacteur catalytique qui permet la formation d'un mélange à environ 30% de CO₂ et 70% de H₂. Il s'en suit alors l'étape de capture du CO₂. La combustion se fait ensuite avec de l'hydrogène pur.

En post combustion, la capture du CO₂ se fait en fin de procédé. En effet, le combustible qui peut être du charbon, du gaz naturel ou de la biomasse est brûlé avec de l'air. Le flux de gaz en sortie est alors composé en grande partie de N₂ et de CO₂.

En oxy combustion, une séparation préalable de l'air est effectuée pour brûler le combustible avec de l'oxygène pur. On obtient alors un flux composé de CO₂ et de vapeur d'eau que l'on peut refroidir pour condenser l'eau et récupérer le CO₂.

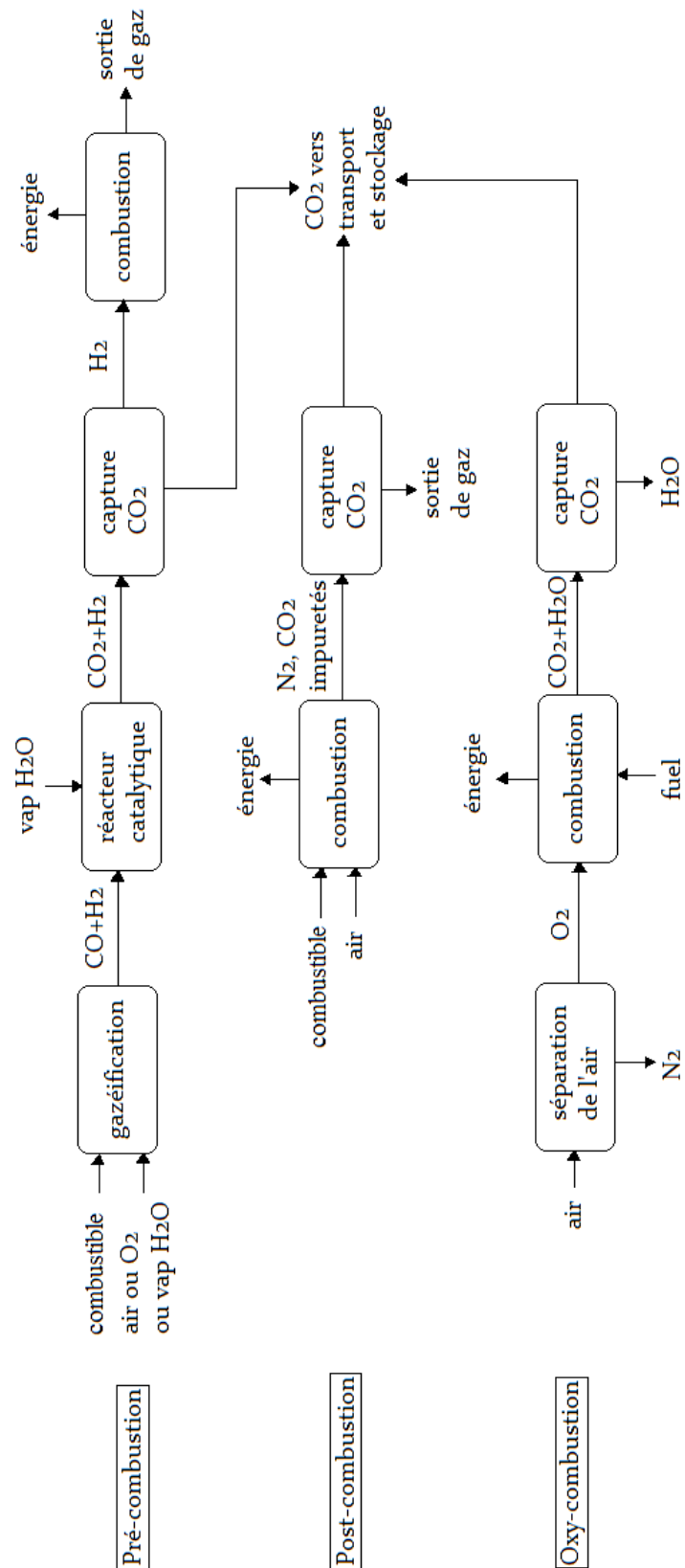


Figure I.3 : Différents schémas simplifiés de capture du CO₂ dans les procédés de production d'énergie

Nous nous intéresserons aux situations où la capture du CO_2 se fait par absorption gaz-liquide et nous considérerons en priorité le cas de la capture en post combustion. Dans ce cas précis, les fumées sont souvent à pression atmosphérique et contiennent 3 à 15% de CO_2 dilué dans N_2 ainsi qu'une quantité non négligeable de O_2 (autour de 5%) et de H_2O (entre 5 et 12%). Par ailleurs, on notera aussi la présence d'autres gaz en faible proportion comme les SO_x et NO_x , ainsi que des particules de poussière (carbone et minéraux), HCl , HF , du mercure, des métaux, des composés organiques et inorganiques et des contaminants. La capture du CO_2 en post combustion est souvent envisagée par des procédés d'absorption gaz-liquide avec réaction chimique dans un solvant aqueux de type mélange eau/amine.

En pré combustion, la pression des flux de gaz à traiter est généralement élevée et la concentration de CO_2 est importante (de l'ordre de 30%), ce qui facilite la capture du CO_2 qui peut être réalisée par absorption physique dans un solvant organique.

B. Les polymères

Nous avons envisagé en introduction, l'utilisation de contacteurs membranaires gaz-liquide pour la capture du CO₂. Ce paragraphe a pour but de fournir les notions de base des membranes polymères.

1. Généralités sur les polymères

Notre étude se restreindra aux matériaux polymères organiques synthétiques qui dominent largement le marché industriel car ils présentent de nombreux avantages en plus d'être commercialement disponibles sous différentes formes (film plan, spiralée, fibre creuse...), avec un large choix de structure (homogène, composite, poreuse, dense).

Les polymères sont constitués de molécules ayant des chaînes atomiques très longues et une masse moléculaire élevée, que l'on appelle aussi macromolécules. Il est communément admis qu'à partir d'une masse moléculaire de 25 000 g/mol, le matériau est appelé polymère.

Il existe deux types d'organisations des réseaux macromoléculaires, donnant lieu à des polymères de propriétés très différentes. Dans les matériaux cristallins, les chaînes de molécules développent une structure physique très régulière et peuvent s'arranger les unes à côté des autres de façon répétitive et de manière assez proche pour créer des réseaux compacts organisés. Par opposition, les matériaux amorphes ne présentent pas d'organisation particulière. En effet, le matériau ressemble plutôt à un enchevêtrement désordonné de macromolécules. De nombreux polymères se trouvent sous la forme amorphe comme par exemple le polyméthacrylate de méthyle appelé PMMA et plus connu sous le nom commercial de Plexiglas®. Mais les polymères sont le plus généralement composés à la fois de zones ordonnées cristallines et de zones amorphes sans organisation, on les appelle les polymères semi-cristallins.

Un paramètre important des polymères est la température de transition vitreuse T_g (pour glass transition en anglais) qui caractérise le passage d'un matériau amorphe d'un état vitreux à un état caoutchouteux. La transition vitreuse détermine le début du mouvement coordonné des motifs répétitifs de la chaîne polymère. En effet, à faible température, seuls les mouvements de vibration autour d'une position initiale sont possibles et le polymère est souvent dur, vitreux et cassable ; on parle alors d'état "solide" ou encore de "liquide figé". Aux environs de la T_g, le matériau devient souple car les liaisons faibles ont été cassées mais l'enchevêtrement des molécules est tel que le matériau ne s'écoule pas, il a un comportement de "liquide visqueux". Le passage de cette température

n'est donc pas un changement d'état ni de structure mais une augmentation de la facilité et de la vitesse des mouvements moléculaires.

Pour les polymères semi-cristallins, lorsque l'on élève la température et que l'on atteint la T_g , les liaisons faibles des parties amorphes sont rompues. Si l'on augmente encore la température, il existe une température de fusion T_f au delà de laquelle les liaisons faibles des parties cristallines sont brisées et le polymère devient alors liquide visqueux. En effet, les liaisons des parties cristallines nécessitent davantage d'énergie pour être cassées et il est donc évident que T_f est toujours supérieure à T_g .

Le PDMS et le caoutchouc naturel, qui ont des températures de transition vitreuse très faibles (voir tableau I.1), sont à l'état élastomère à température ambiante et sont donc souples et résistants aux chocs. Les autres polymères indiqués dans le tableau I.1 sont sous forme vitreuse à température ambiante et se caractérisent par un aspect cassant et une certaine dureté.

Polymère	Sigle usuel	T_g (°C)	Référence
polydiméthylsiloxane	PDMS	-127	(Freeman et Pinnau 1999)
caoutchouc naturel		-72	(Sperling 2001)
polychlorure de vinyle	PVC	87	(Carrega 2000)
polystyrène	PS	100	(Sperling 2001)
polyméthacrylate de méthyle	PMMA	105	(Carrega 2000), (Sperling 2001)
polyfluorure de vinylidène	PVDF	172	(Carrega 2000)
polysulfone	PSf	186	(Freeman et Pinnau 1999)
poly(1-triméthylsilyl-1-propyne)	PTMSP	> 250	(Freeman et Pinnau 1999)
polytétrafluoréthylène	PTFE	327	(Carrega 2000)

Tableau I.1 : Quelques exemples de polymères avec leur T_g

2. Les différents types de membranes

Une membrane est une barrière, qui dans notre cas est organique, séparant deux fluides et susceptible de permettre un transfert de matière. Il existe deux familles de membranes (figure I.4) :

- les membranes symétriques qui peuvent être poreuses ou denses.
- les membranes asymétriques, parmi lesquelles on distingue les membranes homogènes et les membranes composites.

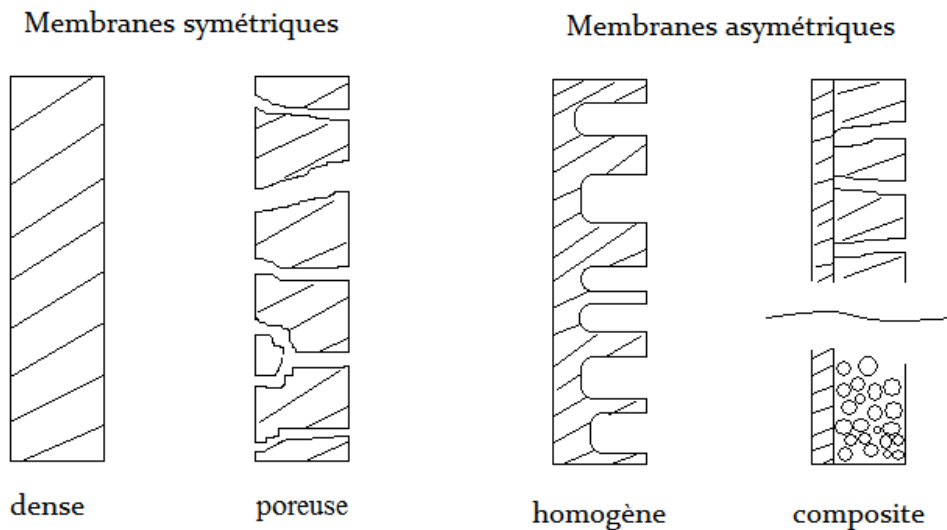


Figure I.4 : Schémas des différents types de membranes

Une membrane poreuse est une structure rigide présentant de nombreuses cavités ouvertes appelées pores. De par sa structure et sa fonction, une membrane poreuse ressemble fortement à un filtre conventionnel. Plusieurs techniques peuvent être employées pour la fabrication de membranes poreuses (Brun 1988) :

- par étirement de films polymères, on conçoit une structure fortement poreuse et une bonne distribution des diamètres de pores. Par exemple, le PTFE (voir figure I.5) est très perméable aux gaz et à la vapeur d'eau mais reste imperméable à l'eau grâce à son caractère hydrophobe.

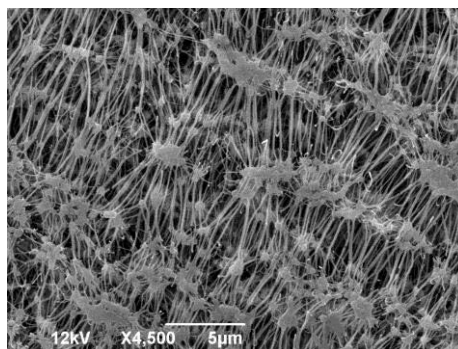


Figure I.5 : Exemple de photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) de surface de PTFE commercialisé par GE Water et obtenu par étirement

- en irradiant un film mince de polymère avec un flux important de particules à haute énergie (procédé qui contrôle la porosité) puis en le soumettant à une attaque chimique (méthode qui agit sur la taille des pores).

- par inversion de phase : un polymère dissout dans un solvant approprié est précipité par refroidissement ou addition d'un non-solvant (voir figure I.6). On obtient un matériau dont la porosité et les propriétés physico-chimiques sont inhérentes à la méthode de préparation.

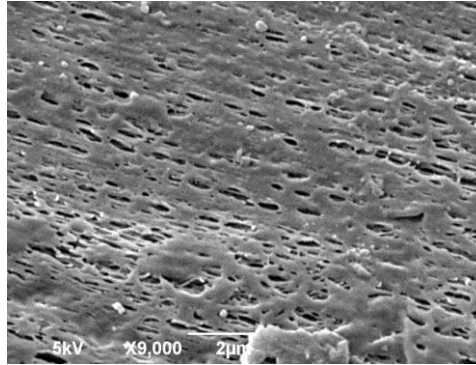


Figure I.6 : Exemple de photo MEB de surface de PP commercialisé par Membrana et obtenu par inversion de phase

Les membranes denses sont obtenues à partir d'une solution de polymère dissout dans un solvant, qui est coulée en un film liquide dans un moule adapté. La membrane formée est ensuite séchée par évaporation du solvant. La notion de membrane dense est un peu ambiguë car à l'échelle moléculaire, des cavités appelées volumes libres existent et permettent le transport des gaz dans ces membranes. La fraction de volume libre FFV est définie par :

$$FFV = \frac{v_f}{v_{sp}} \quad (\text{équation I.1})$$

Avec v_f : volume libre [cm^3/g]

v_{sp} : volume spécifique (qui est l'inverse de la densité) [cm^3/g]

D'après la méthode de Bondi, v_f peut se calculer de la manière suivante :

$$v_f = v_{sp} - 1,3v_w \quad (\text{équation I.2})$$

Avec v_w : volume de van der Waals de l'unité répétitive du polymère [cm^3/g]

Polymère	FFV	Référence
PMP	0,28	(Nunes et Peinemann 2001)
PDMS	0,19	(Prabhakar et al. 2004)
PTMSP	0,34	(Wang et al. 2008)
Téflon AF2400	0,33	(Pinnau et Toy 1996)

Tableau I.2 : Exemples de polymères présentant de fortes fractions de volumes libres

Par ailleurs, des combinaisons de membranes denses et poreuses sont réalisables et sont appelées membranes asymétriques, les premières ayant été conçues par Loeb et Sourirajan en 1960 pour des applications en osmose inverse. Parmi les membranes asymétriques, on retrouve les membranes homogènes qui sont constituées d'un seul et même polymère présentant deux structures différentes : une partie poreuse et une partie dense (voir figure I.7). Les membranes composites sont caractérisées par le recouvrement d'un support poreux avec une couche dense d'un autre polymère.

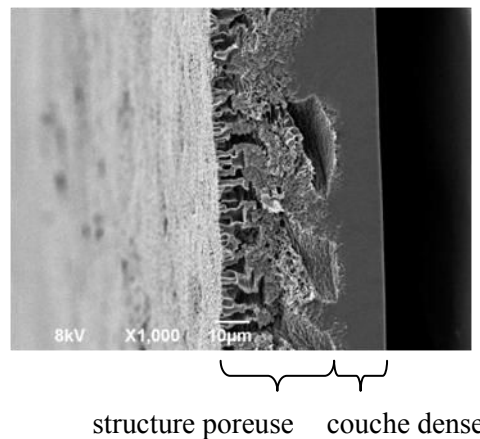


Figure I.7 : Coupe transversale (photo MEB) d'une membrane asymétrique homogène en PEI synthétisée dans l'équipe EMSP du LRGP (on peut observer une couche dense épaisse d'environ 12µm côté droit et une structure poreuse côté gauche)

3. Le transport des gaz dans les membranes polymères poreuses et denses

Nous allons à présent étudier le transport des gaz dans les membranes poreuses et denses en distinguant pour le dernier cas de figure, le transport dans les élastomères et les polymères vitreux.

a. Transport des gaz dans les membranes poreuses

Le transfert de matière dans une membrane poreuse est principalement déterminé par les caractéristiques des perméants et de la membrane comme la taille des pores et la distribution de tailles des pores. Les différents types de diffusion sont représentés à la figure I.8 et sont les suivants : diffusion moléculaire, écoulement de Knudsen et séparation par tamis moléculaire.

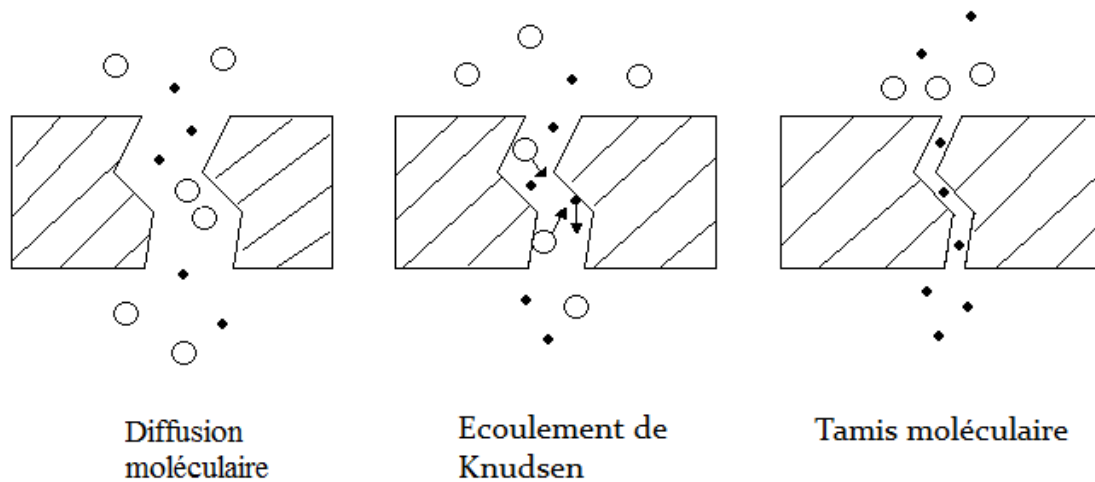


Figure I.8 : Illustration des divers types de diffusion dans les membranes poreuses

Le type d'écoulement dépend du rayon des pores r_p et du libre parcours moyen λ qui est la distance moyenne parcourue par la molécule entre deux collisions en phase gazeuse :

$$\lambda = \frac{3\mu}{2P} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}} \quad (\text{équation I.3})$$

Avec λ : libre parcours moyen [m]

μ : viscosité du gaz [Pa.s]

R : constante des gaz parfaits [J/(mol.K)]

T : température [K]

M : masse molaire du gaz [kg/mol]

P : pression [Pa]

On peut noter que λ est proportionnel à la température et inversement proportionnel à la pression et dépend donc des conditions opératoires. Par exemple, le libre parcours moyen du CO_2 à une température de 298K et une pression de 10^5 Pa est de $0,09\mu\text{m}$.

Si $\lambda/r_p \ll 1$, la diffusion moléculaire domine car la taille des pores est suffisamment élevée pour qu'il y ait davantage de collisions entre les molécules que de collisions molécule/paroi. Dans ce cas, on ne peut séparer les différents constituants d'un mélange gazeux.

Si $\lambda/r_p \gg 1$, c'est-à-dire si les pores sont petits ou si le libre parcours moyen est élevé (par exemple en diminuant la pression) alors il y a plus de collisions avec les parois des pores qu'entre les molécules de gaz et c'est l'écoulement de Knudsen qui prédomine et une sélectivité peut être obtenue.

Par ailleurs, on observe souvent ces deux types d'écoulement simultanément dans une membrane poreuse car on a en général une large distribution de tailles des pores.

Concernant le transport par tamis moléculaire, la taille des pores doit se situer entre la taille des molécules à séparer. En réalité ceci est assez difficile à obtenir car les pores doivent être très homogènes avec une taille précise.

b. Transport des gaz dans les membranes denses

(Stanley 1987) ainsi que (Favre 2004) ont présenté un historique des premières observations de la diffusion des gaz dans des membranes denses. Il semblerait que les premiers travaux de séparation gazeuse aient été réalisés par Mitchell en 1831 puis par Graham en 1866. Ce dernier observa une perméation préférentielle de l'oxygène de l'air à travers une membrane caoutchouteuse naturelle et décrivit une ébauche du modèle de solution-diffusion que nous expliquerons ultérieurement.

En première approche, on peut dire que les membranes denses se caractérisent par des flux de perméation faibles mais présentent généralement une forte sélectivité. En effet, une propriété importante des membranes denses est que des molécules de taille similaire peuvent être séparées si leurs solubilités sont différentes.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le transport des gaz dans les membranes denses (Stern 1994). A l'échelle macroscopique, le modèle de solution-diffusion est couramment admis. A l'échelle microscopique, les modèles de transport sont basés sur la théorie du volume libre, ce qui permet de distinguer le transfert de matière dans les membranes élastomères et les polymères vitreux.

i. Modèle à l'échelle macroscopique

Le modèle de solution-diffusion décrit le transport des gaz dans une membrane dense sous l'effet d'une force motrice qui peut être un gradient de concentration ou de pression. Les différentes étapes sont les suivantes :

- absorption du gaz dans le polymère par la face amont
- diffusion dans la membrane
- désorption puis évaporation ou évacuation par un autre mécanisme par la face aval

Ce modèle est soumis à plusieurs hypothèses, vérifiées par (Wijmans et Baker 1995), dont l'existence d'un équilibre thermodynamique de partage à l'interface, d'un gradient de concentration continu entre les deux faces de la membrane et d'une pression uniforme dans la membrane. De plus,

l'absorption et la désorption sont considérées comme des événements rapides dont la cinétique est extrêmement élevée par rapport à la diffusion.

Le phénomène de diffusion est régi par les lois de Fick (1855). En effet, d'après la première loi de Fick, le flux de gaz en régime permanent qui traverse la membrane est proportionnel au gradient de concentration :

$$J = -D_m \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{équation I.4})$$

Avec J : flux de gaz [mol/(m².s)]

C : concentration du gaz [mol/m³]

D_m : coefficient de diffusion du gaz dans la membrane [m²/s]

La seconde loi de Fick traduit l'évolution de la concentration en régime transitoire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_m \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (\text{équation I.5})$$

Dans tout ce qui suit, nous considérerons le cas idéal où la membrane est isotrope et où le coefficient de diffusion est indépendant de la distance, du temps et de la concentration. Dans ce cas simple, on peut intégrer la première loi de Fick :

$$J = \frac{D_m \Delta C}{e} \quad (\text{équation I.6})$$

Avec ΔC : différence de concentration de part et d'autre de la membrane [mol/m³]

e : épaisseur de la membrane [m] (voir figure I.9)

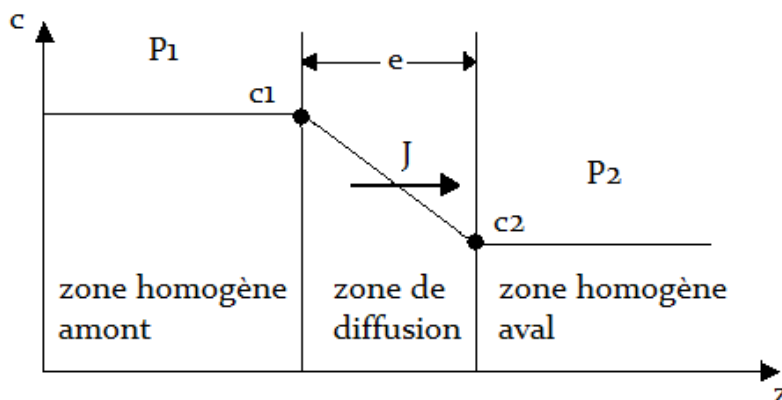


Figure I.9 : Schéma du profil de concentration d'un gaz de part et d'autre et dans la membrane (P_1 et P_2 sont respectivement les pressions amont et aval, C_1 et C_2 sont respectivement les concentrations amont et aval du gaz, e est l'épaisseur de la membrane et J est le flux de gaz transféré)

La sorption des gaz dans les élastomères est généralement très faible et peut être décrite par une relation de type loi de Henry :

$$C = SP \quad (\text{équation I.7})$$

Avec C : concentration du gaz [mol/m^3]

P : pression du gaz [Pa]

S : coefficient de solubilité [$\text{mol}/(\text{m}^3.\text{Pa})$]

On peut donc écrire d'après les équations I.6 et I.7 :

$$J = \frac{D_m S \Delta P}{e} = \frac{Perm \Delta P}{e} \quad (\text{équation I.8})$$

Avec ΔP : différence de pression de part et d'autre de la membrane [Pa]

$Perm$: perméabilité [$\text{m}^3.\text{m}/(\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa})$] (ou encore [$\text{mol}.\text{m}/(\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa})$]), qui est définie par :

$$Perm = D_m S \quad (\text{équation I.9})$$

La perméabilité d'un gaz dans un matériau est donc une combinaison de la diffusion et de la solubilité. Le coefficient de diffusion représente la vitesse du perméant à travers la membrane, c'est donc un coefficient de transport. La solubilité, qui dépend de la nature chimique du polymère et du gaz, indique quelle quantité de perméant est présente dans la membrane ; c'est une propriété d'équilibre.

Afin d'obtenir une bonne séparation des gaz, une différence de perméabilité entre les composants est nécessaire et ceci est caractérisé par une sélectivité idéale $\alpha_{A/B}$ définie comme suit :

$$\alpha_{A/B} = \frac{Perm_A}{Perm_B} = \left(\frac{D_{mA}}{D_{mB}} \right) \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \quad (\text{équation I.10})$$

Avec $Perm_A$, la perméabilité du gaz le plus perméable et $Perm_B$, celle du moins perméable.

ii. Modèle à l'échelle microscopique

A l'échelle microscopique, les membranes denses présentent des volumes libres ou espaces de diffusion qui sont nécessaires au transport des molécules de gaz. Lorsqu'une différence de concentration de part et d'autre de la membrane existe, les mouvements aléatoires des macromolécules du polymère favorisent le transport des perméants afin de tendre vers une égalité des potentiels chimiques.

Ainsi, la perméabilité dépend fortement de la fraction de volume libre, de la mobilité des chaînes ainsi que de nombreux autres paramètres comme :

- la polarité : les groupements polaires induisent en effet des forces de cohésion fortes entre les chaînes du polymère entraînant ainsi une diminution de la mobilité
- la cristallinité : l'influence de ce paramètre sera détaillée dans la comparaison du transport dans les élastomères et les polymères vitreux
- la masse moléculaire : (Berens et Hopfenberg 1982) ont mesuré la diffusion de vapeurs organiques dans des échantillons de polystyrène de masse moléculaire allant de 16 100 à 310 000 g/mol et ont trouvé que le coefficient de diffusion augmentait significativement quand la masse molaire diminuait. En effet, plus la masse moléculaire est faible, plus les chaînes sont courtes, et plus les bouts de chaînes sont nombreux. Ces bouts de chaînes sont des discontinuités qui constituent des sites disponibles pour la sorption des molécules
- la température : elle augmente la mobilité des molécules du polymère et souvent diminue les interactions
- la plastification : l'introduction de plastifiant peut améliorer la diffusion en créant des vides supplémentaires (gonflement) ou bien en diminuant la T_g
- la pression : elle peut augmenter la perméabilité s'il y a plastification mais peut aussi entraîner un phénomène de compaction.

De nombreux travaux ont visé à prédire la perméabilité d'un matériau en fonction de sa structure chimique. Ces modèles, basés sur la théorie du volume libre, proposent des expressions pour calculer le coefficient de diffusion ou la perméabilité d'une espèce dans un polymère mais celles-ci contiennent souvent un ou plusieurs paramètres à déterminer expérimentalement. De plus, les phénomènes de transport sont différents selon que l'on considère un élastomère ou un polymère vitreux et ne sont pas encore entièrement compris.

Les élastomères se caractérisent par une faible T_g et une fraction de volume libre importante. De plus, la flexibilité de la structure chimique et la bonne mobilité des chaînes permettent un transport rapide et une diffusion facilitée. Dans ces polymères caoutchouteux, la sorption des gaz est définie par une loi de Henry (voir figure I.10).

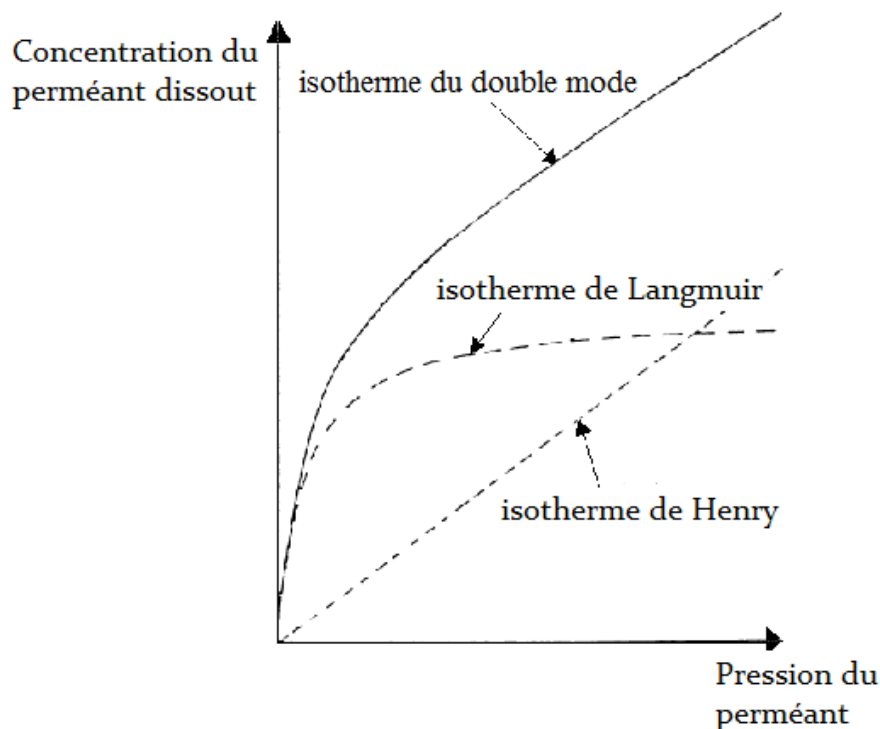


Figure I.10 : Illustration d'une isotherme de Henry (polymère lastomère) et d'une isotherme du double mode (polymère vitreux)

Les polymères vitreux sont souvent composés de nombreuses parties cristallines dues à une structure plutôt régulière. De manière très simplifiée, cette forte cristallinité induit une perméabilité faible car cette structure ordonnée et plus compacte offre moins de volume libre pour le passage du gaz et force le perméant à contourner les domaines cristallins ou à emprunter des chemins tortueux. Ainsi, la diffusion dépend non seulement du volume des zones cristallines mais aussi de leurs tailles et de leurs formes et la solubilité est difficile dans ces parties. D'autre part, la mobilité dans ces polymères est réduite car les mouvements des chaînes sont relativement restreints : seules les vibrations et les rotations sur des segments courts sont possibles.

Les polymères vitreux ne correspondent pas à un état d'équilibre thermodynamique mais plutôt à un état métastable. Ainsi les molécules de gaz peuvent circuler dans les volumes libres ou entre les chaînes avec des mobilités diffusionnelles très différentes. L'isotherme de sorption d'un polymère vitreux est définie par le modèle du double mode, à l'origine décrit par (Barrer et al. 1958). Comme on peut le voir à la figure I.10, cette isotherme est la combinaison de deux isothermes. La première est une isotherme de Henry valable pour l'absorption d'un perméant dans la matrice polymère où celui-ci se dissout normalement et est libre de diffuser. La seconde est une isotherme de Langmuir, adaptée lors de la présence de sites de sorption : une partie des molécules peut s'adsorber sur des sites prédéfinis.

On peut alors définir le coefficient de solubilité selon :

$$S_a = S_d + \frac{C_v b}{1 + bP} \quad (\text{équation I.11})$$

Avec S_a : solubilité apparente du milieu [mol/(m³.Pa)]

S_d : solubilité dans la partie dense [mol/(m³.Pa)]

C_v : concentration de gaz dans les vides (sites de sorption) lorsqu'ils sont saturés [mol/m³]

b : constante d'affinité des vides [Pa⁻¹]

P : pression [Pa]

On peut associer à l'équation I.11 des coefficients de diffusion D_d pour la partie dense et D_v pour les sites de sorption en m²/s avec D_v toujours inférieur à D_d ou nul. On a donc :

$$Perm = D_d S_d + \frac{D_v C_v b}{1 + bP} \quad (\text{équation I.12})$$

Ce modèle a été confirmé par des expériences et représente bien la dépendance de la solubilité, de la diffusion et de la perméabilité à la pression du perméant ou à sa concentration dans le polymère pour une large gamme de valeurs mais uniquement s'il n'y a pas de plastification.

Généralement, on observe que les perméabilités les plus fortes sont mesurées pour les élastomères et les plus faibles pour les polymères semi-cristallins mais des exceptions sont possibles comme dans le cas des polymères super vitreux. Dans ces polymères particuliers, la fraction de volume libre est très importante (plus de 30%, voir tableau I.2) et induit des interconnexions qui permettent un transport aisé et rapide des perméants. Cependant, l'effet de la taille des pénétrants est peu marqué conduisant ainsi à des sélectivités faibles. Le polymère super vitreux le plus connu est le poly(1-triméthylsilyl-1-propyne) car il semble être aujourd'hui le polymère synthétique le plus perméable au CO₂.

Quelque soit le choix de la membrane (poreuse ou dense), une bonne résistance thermique, mécanique et chimique est nécessaire. Pour les membranes poreuses, on cherchera par ailleurs à assurer une bonne stabilité de la forme et de la taille des pores avec une résistance à la compaction. Concernant les membranes denses, la connaissance de la T_g est impérative ainsi que de la structure chimique et de la quantité de volumes libres afin d'anticiper le transfert de matière dans ces membranes.

4. Matériaux polymères denses pour la réalisation de contacteurs membranaires gaz-liquide dans le cadre de la capture du CO₂ en post combustion

Parmi les critères de sélection de polymères denses adaptés à la fabrication de contacteurs membranaires pour l'absorption de CO₂, la forte perméabilité au CO₂ est indispensable ainsi que la compatibilité chimique du matériau avec le solvant. On rappelle qu'une sélectivité CO₂/N₂ élevée n'est pas primordiale car celle-ci est apportée par le solvant.

Le tableau I.3 présente des exemples de polymères que l'on peut mettre sous forme de membranes denses avec leur perméabilité au CO₂ en Barrer⁵. On remarque que les matériaux les plus perméables au CO₂ de cette liste sont le PTMSP, le PDMS et le Téflon AF2400, nous allons les étudier plus en détail.

Référence	Polymère	Perméabilité au CO ₂ (Barrer)	Température (°C)
(Takada et al. 1985)	PTMSP	18000	25
(Li et Teo 1998)	PDMS	4300	25
(Pinnau et Toy 1996)	Téflon AF2400	3900	25
(Mohr et al. 1991)	PMP	111	35
(Hamad, Khulbe, et Matsuura 2005)	PPO	92	20
(Kumazawa et al. 1993)	PES	2	30

Tableau I.3 : Exemples de polymères et leur perméabilité au CO₂

1. Le polydiméthylsiloxane (PDMS)

Le PDMS est un polymère couramment employé car il présente une forte perméabilité au CO₂ et il est relativement bon marché.

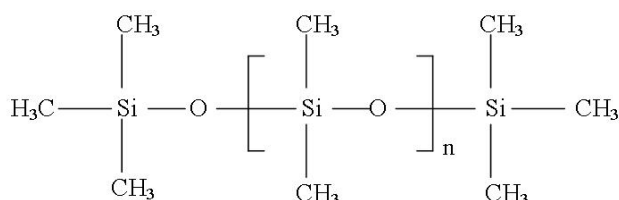


Figure I.11 : Structure chimique du PDMS

⁵ 1 Barrer = 7,5 10⁻¹⁸ m³.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹

Le Barrer est une unité de perméabilité habituellement utilisée dans le domaine des matériaux.

C'est un élastomère qui, comme on peut le voir à la figure I.11, se caractérise par des liaisons silicium-carbone mais aussi par des liaisons silicium-oxygène. L'enchaînement –Si-O-Si- offre une très bonne stabilité thermique, une excellente inertie chimique et une tenue au vieillissement grâce à la force de ces liaisons. La flexibilité et la mobilité des chaînes sont accrues par le grand angle de valence de la liaison Si-O-Si et se traduisent par une très faible température de transition vitreuse de -123°C. Le PDMS a donc un comportement de type élastique et présente une solubilité et une perméabilité pour les gaz relativement élevées. Le point faible des silicones réside dans des propriétés mécaniques limitées (déchirement facile, aucune dureté) (Carette et Pouchol 1995). Le PDMS est l'un des polymères synthétiques les plus perméables aux gaz grâce à une fraction de volume libre importante et à la flexibilité des liaisons Si-O. Le tableau I.4 ci-dessous rassemble des valeurs de perméabilité pour le CO₂.

Référence	Perméabilité au CO ₂ (Barrer)	T (°C)
(Stern et al. 1987)	4550	35
(Stern et Bhide 1989)	3490	35
(Robeson 1999)	4550	35
(Li et Teo 1998)	4300	25

Tableau I.4 : Perméabilité au CO₂ du PDMS

D'après le tableau I.4, la perméabilité au CO₂ du PDMS varie entre 3490 et 4550 Barrer, selon la référence considérée. Ces divergences s'expliquent en partie par la différence de température lors des expériences mais aussi par le type de PDMS qui peut différer largement par le taux de silice introduit dans le réseau ou le taux de réticulation.

2. Le poly (1-(triméthylsilyl)-1-propyne) (PTMSP)

(Masuda et al. 1983) ont été les premiers à synthétiser le PTMSP, un polyacétylène dont les extraordinaires propriétés en termes de perméation de gaz ont donné lieu à de nombreuses études et à une revue bibliographique complète par (Nagai et al. 2001).

Le PTMSP fait partie des polymères que l'on qualifie de super vitreux. En effet, c'est un polymère amorphe qui se caractérise par une très forte Tg (> 250°C) et une masse moléculaire élevée (qui peut être supérieure à 1 million de g/mol). De plus, les doubles liaisons et les groupements Si(CH₃)₃ très encombrants, rendent le PTMSP rigide et conduisent à une fraction de volume libre extrêmement élevée (FFV = 0,34 voir tableau I.2) expliquant les très grandes perméabilités aux gaz.

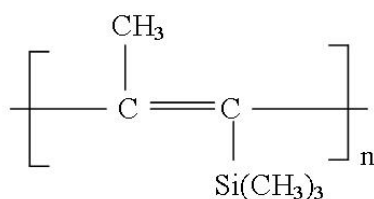


Figure I.12 : Structure chimique du PTMSP (exemple de configuration trans)

Les macromolécules polyacétyléniques se distinguent par la présence de doubles liaisons carbone-carbone avec des configurations cis ou trans et dont le ratio dépend des conditions de synthèse, notamment du catalyseur employé. En effet, l'utilisation du catalyseur NbCl₅ conduit à davantage de configurations cis que le catalyseur TaCl₅. Le PTMSP enrichi en structures cis est plus flexible et plus régulier. Si la configuration trans est majoritaire, alors le polymère est plus désordonné, la perméabilité est plus élevée mais la sélectivité est plus faible (Khotimsky et al. 2003).

Le PTMSP est le polymère le plus perméable au CO₂ actuellement connu. Le tableau I.5 indique les valeurs de perméabilité au CO₂ mesurées dans divers travaux.

Référence	Perméabilité au CO ₂ (Barrer)	T (°C)
(Takada et al. 1985)	18000	25
(Ichiraku et al. 1987)	28000	30
(Mulder 1991)	33100	-
(Robeson 1999)	37000	25

Tableau I.5 : Perméabilité au CO₂ du PTMSP

On observe une variation de la perméabilité au CO₂ entre 18000 et 37000 Barrer, ce qui est à priori étonnant et anormal. Cependant il est admis que les valeurs de perméabilité du PTMSP peuvent varier sur une large gamme, en raison des différentes conditions de préparation, des masses moléculaires variables et surtout du vieillissement du polymère. En effet, le PTMSP est à l'état vitreux c'est-à-dire métastable et hors équilibre ; il est ainsi susceptible de subir des réarrangements moléculaires lents et plus ou moins aléatoires qui font chuter la fraction de volume libre et entraînent une diminution de la perméabilité.

3. Le poly(2,2-bis(trifluorométhyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroéthylène) (Téflon AF2400)

Le Téflon AF2400 est composé de 13% mol. de tetrafluoroéthylène et de 87% mol. de 2,2-bis(trifluorométhyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole (voir figure I.13). Comme les autres fluoropolymères, il

présente une grande stabilité chimique et de très bonnes propriétés de perméation grâce à une fraction de volume libre importante (FFV = 0,33 voir tableau I.2). Les fluoropolymères ne sont solubles que dans très peu de solvants mais une fois mis en forme, ils sont inertes et très stables dans le temps, ce qui leur assure un temps de vie plus long (Alentiev et al. 2002), (Merkel, Bondar, Nagai, Freeman et Yampolskii 1999).

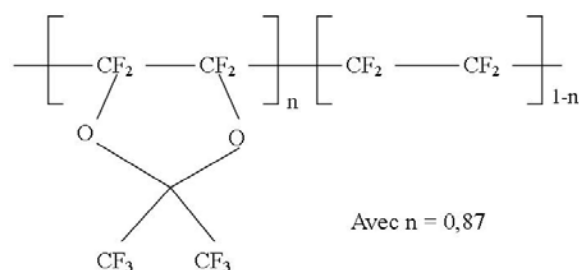


Figure I.13 : Structure chimique du Téflon AF2400

D'après le tableau I.6, on peut noter que les perméabilités au CO₂ du Téflon AF2400 sont plus faibles que celles mesurées pour le PTMSP (facteur d'environ 9). Cependant, ces perméabilités restent élevées, de l'ordre de celles obtenues pour le PDMS, avec l'avantage pour le Téflon AF2400 d'une excellente stabilité chimique, thermique et mécanique.

Référence	Perméabilité au CO ₂ (Barrer)	T (°C)
(Pinnau et Toy 1996)	3600-3900	25
(Merkel, Bondar, Nagai, Freeman et Yampolskii 1999)	2200	35

Tableau I.6 : Perméabilité au CO₂ du Téflon AF2400

En termes de solubilité, (Merkel, Bondar, Nagai et Freeman 1999) ont comparé le PDMS, le PTMSP ainsi que le Téflon AF2400. Ils ont montré que les isothermes de sorption sont linéaires pour le PDMS alors qu'elles présentent des formes concaves typiques du double mode pour les polymères super vitreux comme le PTMSP et le Téflon AF2400.

Nous pouvons donc constater, par ces différents exemples, l'existence de polymères super vitreux très perméables au CO₂, que l'on peut mettre sous forme de membranes denses. On peut s'interroger quant à la géométrie et l'épaisseur requises pour permettre à ces membranes denses d'être aussi performantes que les membranes microporeuses. De plus, d'autres questions restent en suspens. Les propriétés mécaniques de ces membranes seront-elles suffisantes pour être assemblées en contacteur et résister à une pression même modérée ? Qu'en est-il des risques de vieillissement, notamment pour le PTMSP ? Ces polymères sont-ils compatibles avec la MEA ?

C. Les contacteurs membranaires gaz-liquide

1. Choix de la géométrie

Dans un contacteur, les membranes peuvent se trouver sous la forme de films plans ou bien de fibres creuses. Pour des essais de laboratoire, les modules à membranes planes sont plus simples à réaliser et permettent un changement facile des membranes. Cependant, ils ne développent qu'une faible aire interfaciale (voir tableau I.7). Pour améliorer ce paramètre, on peut avoir recours à un module spiralé où les membranes planes sont enroulées dans un tube ; l'aire interfaciale peut être jusqu'à dix fois plus grande. Toutefois, ce sont les contacteurs membranaires à fibres creuses qui présentent les aires interfaciales les plus élevées (1000 à 5000 m^2/m^3), ce qui s'avère être un atout majeur pour l'intensification des procédés. De plus, les modules à fibres creuses offrent une grande flexibilité dans la circulation des fluides : liquide intérieur ou extérieur et contre ou co-courant. Nous privilégierons ainsi cette géométrie.

Type de contacteur membranaire	Aire interfaciale (m^2/m^3)	Référence
Module à membranes planes	100-400	(Mulder 1991)
Module à membranes planes spiralées	300-1000	(Mulder 1991)
Module à fibres creuses	1000-5000	(Gabelman et Hwang 1999)

Tableau I.7 : Comparaison des aires interfaciales développées par différents contacteurs membranaires

On peut observer à la figure I.14, un exemple de contacteur membranaire à fibres creuses de laboratoire, qui est semblable à un échangeur de chaleur tubulaire.

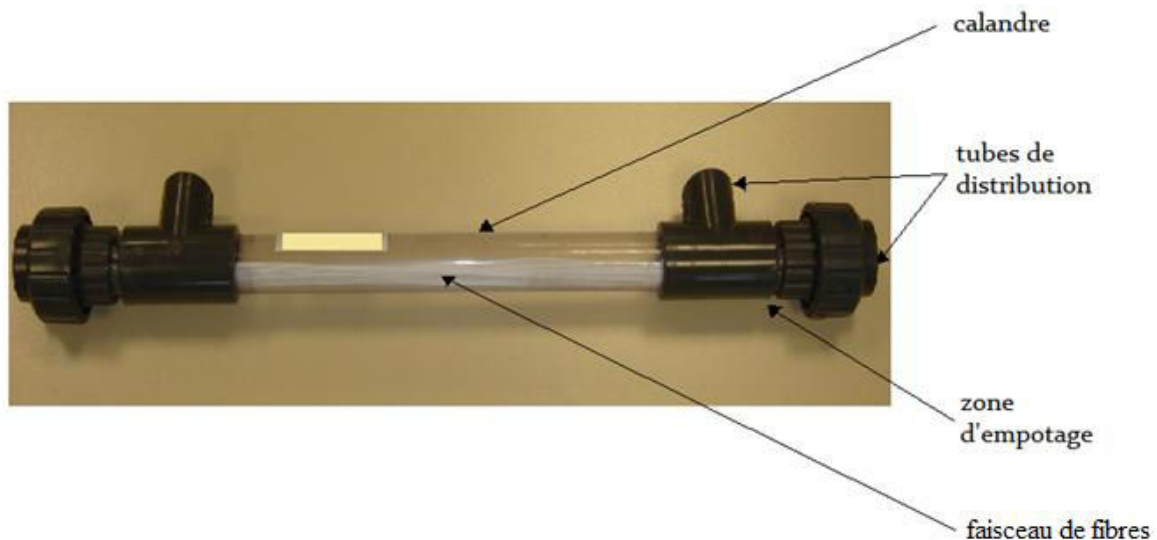


Figure I.14 : Exemple de contacteur membranaire gaz-liquide à fibres creuses de laboratoire (longueur totale du module : 30cm)

Un module est constitué d'une cartouche (calandre) résistante à la pression et en matériau inerte comme le verre ou le plastique, avec des tubes de distribution pour les entrées et les sorties. Les fibres creuses sont assemblées en un faisceau et maintenues par une colle d'empotage qui doit être étanche, compatible avec les fibres et chimiquement résistante.

Généralement un seul module ne suffit pas pour atteindre les performances souhaitées. On peut donc envisager d'utiliser plusieurs modules, soit placés en série (l'efficacité de séparation est considérablement améliorée mais la perte de charge augmente également) soit en parallèle (l'efficacité de chaque module est la même mais on augmente la capacité de traitement des gaz).

2. Transfert de matière dans un contacteur membranaire gaz-liquide à fibres creuses

Le transfert de matière dans un contacteur membranaire gaz-liquide a successivement lieu dans trois phases différentes : le gaz, la membrane et le liquide. Dans une première partie, nous détaillerons le calcul précis des coefficients de transfert de matière dans chacune des phases puis dans une seconde partie, un modèle simple, appelé modèle du pseudo premier ordre, permettant la détermination du coefficient global de transfert de matière sera présenté.

a. Modèle des résistances en série; détermination des coefficients individuels de transfert de matière

Le schéma de la figure I.15, illustre le gradient de concentration du composé capturé par le solvant dans les différentes phases.

On notera :

C_g : concentration dans la phase gazeuse du composé transféré [mol/m^3]

C_{gm} : concentration côté gaz à l'interface gaz-membrane [mol/m^3]

C_{mg} : concentration côté membrane à l'interface gaz-membrane [mol/m^3]

C_{ml} : concentration côté membrane à l'interface liquide-membrane [mol/m^3]

C_{lm} : concentration côté liquide à l'interface liquide-membrane [mol/m^3]

C_l : concentration dans la phase liquide du composé transféré [mol/m^3]

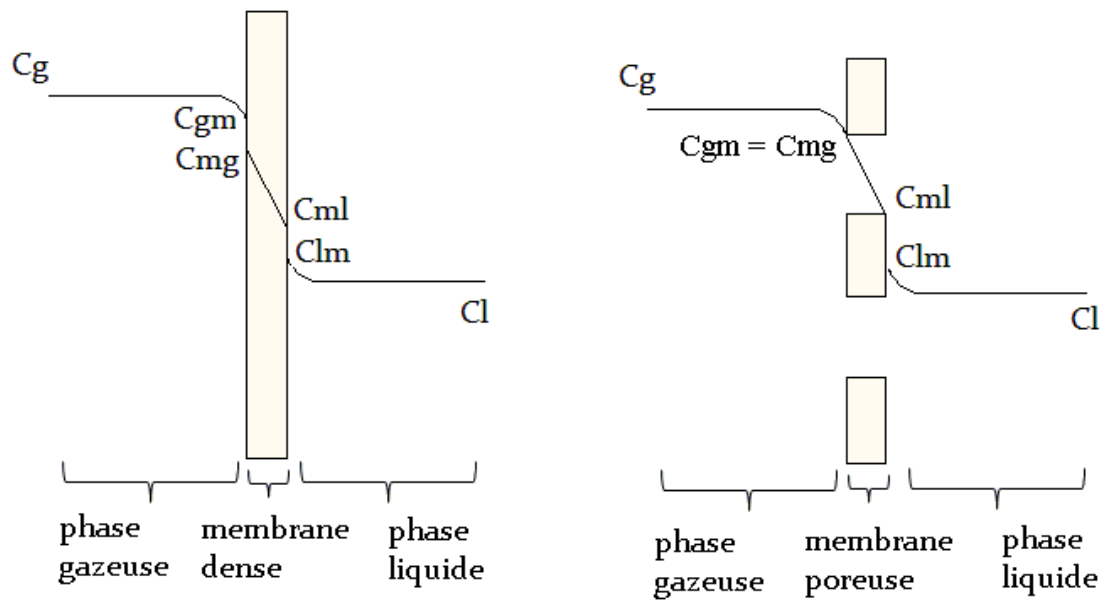


Figure I.15 : Gradient de concentration du perméant dans un contacteur membranaire gaz-liquide
(cas d'une membrane dense et d'une membrane poreuse non mouillée)

Il est possible de relier les concentrations aux interfaces en supposant la présence d'un équilibre thermodynamique. On appliquera la loi de Henry pour représenter l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide et on utilisera le coefficient de solubilité à l'interface gaz-membrane dans le cas d'un matériau dense. Si le matériau est poreux et non mouillé, on supposera que l'aire d'échange est égale à l'aire géométrique (Hoff et al. 2003) et comme les pores sont remplis de gaz, il n'y a pas de discontinuité à l'interface gaz-membrane. Les conditions aux interfaces sont récapitulées au tableau I.8.

Interface gaz/membrane		Interface liquide/membrane	
membrane dense	membrane poreuse	membrane dense	membrane poreuse
$C_{gm} = \frac{C_{mg}}{SRT}$	$C_{gm} = C_{mg}$	$C_{lm} = \frac{C_{ml}}{SH}$	$C_{lm} = \frac{RT}{H} C_{ml}$

Tableau I.8 : Conditions aux interfaces gaz/membrane et liquide/membrane pour des matériaux denses et poreux

Avec S : coefficient de solubilité [mol/(m³.Pa)]
H : coefficient de Henry [Pa.m³/mol]
R : constante des gaz parfaits [J/(mol.K)]
T : température [K]

i. Expression du coefficient global de transfert de matière

On peut écrire une expression générale du flux transféré en régime permanent :

$$J = K \Delta C \quad (\text{équation I.13})$$

Avec J : flux molaire transféré [mol/(m².s)]

K : coefficient global de transfert de matière [m/s]

ΔC : différence de concentration de part et d'autre de la membrane [mol/m³]

Le coefficient global de transfert de matière K peut être déterminé en calculant les coefficients individuels de transfert de matière qui le compose, en utilisant le modèle des résistances en série. On peut ainsi écrire en géométrie cylindrique :

- si on prend comme référence la phase liquide circulant à l'extérieur des fibres

$$\frac{1}{K_L} = \frac{d_e}{d_i} \frac{1}{H_{adim} k_g} + \frac{d_e}{d_{lm}} \frac{1}{H_{adim} k_m} + \frac{1}{k_l} \quad (\text{équation I.14})$$

- si on prend comme référence la phase gazeuse circulant à l'intérieur des fibres

$$\frac{1}{K_G} = \frac{d_e}{d_i} \frac{1}{k_g} + \frac{d_e}{d_{lm}} \frac{1}{k_m} + \frac{H_{adim}}{k_l} \quad (\text{équation I.15})$$

Avec K_L : coefficient de transfert de matière global par rapport à la phase liquide [m/s]

K_G : coefficient de transfert de matière global par rapport à la phase gazeuse [m/s]

k_g : coefficient de transfert de matière dans le gaz [m/s]

k_m : coefficient de transfert de matière dans la membrane [m/s]

k_l : coefficient de transfert de matière dans le liquide [m/s] ($k_l = k_l^0$ dans le cas d'une absorption sans réaction chimique)

d_e : diamètre externe de la fibre [m]

d_i : diamètre interne de la fibre [m]

d_{lm} : diamètre moyen logarithmique de la fibre [m] calculé de la manière suivante :

$$d_{lm} = \frac{(d_e - d_i)}{\ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right)} \quad (\text{équation I.16})$$

H_{adim} : constante de Henry adimensionnelle définie par :

$$H_{adim} = \frac{H}{RT} \quad (\text{équation I.17})$$

Dans le cas où une réaction chimique a lieu dans la phase liquide, le coefficient de transfert de matière dans le liquide s'écrit :

$$k_l = Ek_l^0 \quad (\text{équation I.18})$$

Avec k_l^0 : coefficient de transfert de matière dans le liquide sans réaction chimique [m/s]

E : facteur d'accélération [-], défini par :

$$E = \frac{J_{avec\ r\ action}}{J_{sans\ r\ action}} \quad (\text{équation I.19})$$

Pour déterminer E dans le cas d'une réaction irréversible du second ordre dont le terme de réaction est égal à $kC_A C_B$ entre A, le composé transféré qui réagit avec B présent dans le liquide, on commence par calculer le nombre de Hatta noté Ha :

$$Ha = \frac{\sqrt{D_A k C_{B0}}}{k_l} \quad (\text{équation I.20})$$

Avec D_A : coefficient de diffusion du composé transféré A dans la phase liquide [m²/s]

k : constante de réaction [m³/mol.s]

C_{B0} : concentration initiale du composé B de la phase liquide [mol/m³]

k_l : coefficient de transfert de matière dans la phase liquide [m/s]

Ce critère de Hatta est très important pour le transfert de matière avec réaction chimique car il permet de savoir si la réaction a lieu au sein même de la phase liquide ($Ha < 0,3$) ou bien alors totalement dans la couche limite ($Ha > 3$). Si $0,3 < Ha < 3$ alors le régime est intermédiaire et les réactions au sein du liquide et dans la couche limite sont toutes les deux importantes.

Puis on calcule le facteur d'accélération comme suit :

$$E = \left(\left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{1/3} + \frac{C_B}{\nu C_{A,int}} \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{-2/3} \right) \quad (\text{équation I.21})$$

$$E = \frac{Ha \sqrt{(E - E)/(E - 1)}}{\tanh(Ha \sqrt{(E - E)/(E - 1)})} \quad (\text{équation I.22})$$

Avec D_B : coefficient de diffusion du composé B dans la phase liquide [m²/s]

$C_{A,int}$: concentration du composé transféré A à l'interface [mol/m³]

C_B : concentration du composé B [mol/m³]

ν : coefficient de stœchiométrie

ii. Transfert de matière dans la membrane

1) Calcul de k_m [m/s] pour une membrane poreuse dont les pores sont remplis de gaz (condition de non mouillage)

Il est couramment admis que le coefficient de transfert de matière dans une membrane poreuse non mouillée s'écrit (Drioli et al. 2006) :

$$k_m = \frac{D_g \varepsilon}{\tau e} \quad (\text{équation I.23})$$

Avec D_g : coefficient de diffusion du composé transféré dans le gaz [m²/s]
 ε : porosité de la membrane [-]
 τ : tortuosité de la membrane [-]
 e : épaisseur de la membrane [m]

2) Calcul de k_m [m/s] pour une membrane dense

Le coefficient de transfert de matière dans une membrane dense peut s'exprimer de la manière suivante :

$$k_m = \frac{D_{effm}}{e} \quad (\text{équation I.24})$$

Avec D_{effm} : coefficient de diffusion effectif dans la membrane [m²/s]
 e : épaisseur de la membrane [m]

Pour déterminer D_{effm} , il est nécessaire d'écrire le flux molaire J en mol/(m².s) :

– par la loi de Fick :

$$J = D_{effm} \frac{\Delta C}{e} \quad (\text{équation I.25})$$

Avec D_{effm} : coefficient de diffusion effectif dans la membrane [m²/s]
 ΔC : différence de concentration de part et d'autre de la membrane [mol/m³]
 e : épaisseur de la membrane [m]

– en faisant intervenir la perméabilité :

$$J = \frac{Perm \Delta P}{v_m e} \quad (\text{équation I.26})$$

Avec Perm : perméabilité de la membrane [$\text{m}^3 \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]

ΔP : différence de pression [Pa]

v_m : volume molaire [m^3 / mol]

e : épaisseur de la membrane [m]

En égalisant les flux en en utilisant la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$D_{effm} = \frac{PermRT}{v_m} \quad (\text{équation I.27})$$

D'où :

$$k_m = \frac{PermRT}{v_m e} \quad (\text{équation I.28})$$

iii. Transfert de matière dans le gaz ou le liquide

Pour calculer le coefficient de transfert de matière dans le gaz ou le liquide, des corrélations sont utilisées, dépendant du nombre de Sherwood (Sh), de Schmidt (Sc) et de Reynolds (Re) (tableau I.9) :

	Cas où le liquide circule à l'intérieur des fibres et le gaz circule côté calandre	Cas où le gaz circule à l'intérieur des fibres et le liquide circule côté calandre
liquide	$Sh_l = \frac{k_l d_i}{D_l}, Sc_l = \frac{\mu_l}{\rho_l D_l}, Re_l = \frac{\rho_l v_l d_i}{\mu_l}$	$Sh_l = \frac{k_l d_h}{D_l}, Sc_l = \frac{\mu_l}{\rho_l D_l}, Re_l = \frac{\rho_l v_l d_h}{\mu_l}$
gaz	$Sh_g = \frac{k_g d_h}{D_g}, Sc_g = \frac{\mu_g}{\rho_g D_g}, Re_g = \frac{\rho_g v_g d_h}{\mu_g}$	$Sh_g = \frac{k_g d_i}{D_g}, Sc_g = \frac{\mu_g}{\rho_g D_g}, Re_g = \frac{\rho_g v_g d_i}{\mu_g}$

Tableau I.9 : Nombres de Sherwood Sh, de Schmidt Sc et de Reynolds Re pour le gaz et le liquide pour différentes configurations

Avec k_g, k_l : coefficients de transfert de matière respectivement dans le gaz et dans le liquide [m/s]

d_i : diamètre interne des fibres [m]

d_h : diamètre hydraulique [m] défini comme étant :

$$d_h = \frac{4 \times \text{Section de passage}}{\text{Périmètre mouillé}} \quad (\text{équation I.29})$$

D_g, D_l : coefficients de diffusion du composé transféré respectivement dans le gaz et le liquide [m²/s]

μ_g, μ_l : viscosités du gaz et du liquide [Pa.s]

ρ_g, ρ_l : masses volumiques du gaz et du liquide [kg/m³]

v_g, v_l : vitesses du gaz et du liquide [m/s]

- Pour le fluide circulant à l'intérieur des fibres, l'équation de Lévêque est classiquement admise :

$$Sh_{g \text{ ou } l} = 1,62 \left(\frac{d_i^2 (v_{g \text{ ou } l})}{L(D_{g \text{ ou } l})} \right)^{1/3} \quad (\text{équation I.30})$$

- Pour le côté calandre, il n'existe pas de corrélation générale qui permet de décrire le transfert de matière. En effet, différentes compacités, une disposition non uniforme ou une déformation des fibres peuvent entraîner la présence de chemins préférentiels, de zones stagnantes, de division et de remélangeage du fluide. Par ailleurs, le régime est souvent laminaire mais il peut y avoir des zones de turbulence localisées. Généralement les corrélations s'écrivent sous la forme :

$$Sh = a_1 Re^{a_2} Sc^{a_3} \quad (\text{équation I.31})$$

Avec a_1, a_2 et a_3 étant des constantes qui dépendent du type d'écoulement (parallèle ou tangentiel), du taux de compacité (défini comme le rapport du volume occupé par les fibres par celui du contacteur), du régime d'écoulement...

Une revue bibliographique complète des différentes corrélations proposées pour de nombreux cas de figure a été réalisée par (Gabelman et Hwang 1999). Nous ne détaillerons pas toutes ces corrélations mais il est important de comprendre qu'à l'heure actuelle chaque module et chaque condition opératoire testée mènent à une corrélation différente. Par ailleurs, il a été montré que ces corrélations peuvent différer grandement. En effet, (Li et Teo 1996) ont testé trois corrélations, de la forme : $Sh = a_1 Re^{a_2} Sc^{a_3}$, sur leurs expériences de capture du CO₂ via des membranes fibres creuses. Ils ont observé une différence sur la valeur de Sh pouvant aller jusqu'à un facteur 10 selon la corrélation utilisée.

b. Modèle du pseudo premier ordre

Le calcul du coefficient global de transfert de matière K exprimé en m/s peut s'avérer délicat. En effet, la détermination des coefficients individuels de transfert de matière nécessite la connaissance précise de nombreux paramètres comme la taille et la distribution de tailles des pores, la porosité et la tortuosité pour les membranes microporeuses et la perméabilité pour les membranes denses. Par ailleurs, les corrélations traduisant le transfert de matière dans la calandre restent dédiées à des cas particuliers et induisent une grande incertitude.

Une méthode simple pour déterminer le coefficient K peut être utilisée si le jeu d'hypothèses suivant est vérifié :

- la réaction chimique entre le composé à séparer du mélange gazeux et le liquide est du pseudo premier ordre. Cela signifie que soit la réaction est du premier ordre, soit le réactif dans le liquide est largement en excès et que sa concentration peut être considérée comme constante.
- $K.a$ est le taux de transfert exprimé en s^{-1} . C'est un paramètre global qui regroupe les différents coefficients individuels de transfert de matière (m/s) ainsi que l'aire interfaciale (m^2/m^3). Dans ce cas particulier où on ne considère que la phase gazeuse, l'aire interfaciale est définie comme étant le rapport entre la surface d'échange gaz/membrane et le volume du gaz.
- le régime d'écoulement du gaz est piston.

On peut alors résoudre le bilan de matière suivant :

$$v_g \frac{dC}{dz} = -KaC \quad (\text{équation I.32})$$

La vitesse du gaz (v_g exprimée en m/s) étant supposée constante, le débit volumique d'entrée Q_{in} qui est égal au débit de sortie Q_{out} (m^3/s) (voir figure I.16).

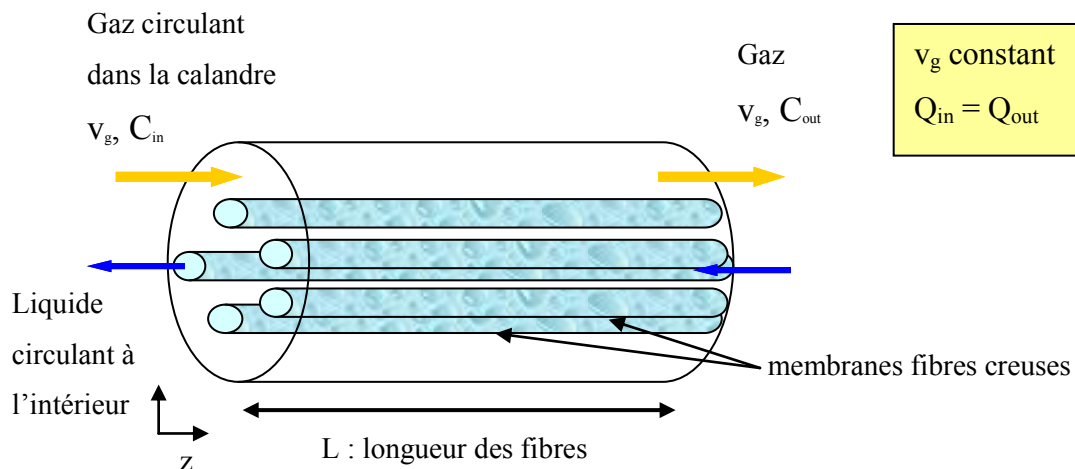


Figure I.16 : Schéma de la circulation des fluides dans un contacteur membranaire à fibres creuses ; hypothèse d'un débit de gaz constant

De plus, l'efficacité de capture η est définie comme :

$$\eta = \frac{\text{flux de } CO_2 \text{ absorbé}}{\text{flux de } CO_2 \text{ en entrée}} = \frac{Q_{in}C_{in} - Q_{out}C_{out}}{Q_{in}C_{in}} = 1 - \frac{C_{out}}{C_{in}} \quad (\text{équation I.33})$$

Avec η : efficacité de capture [-]

C_{in} : concentration à l'entrée du composé à transférer [mol/m³]

C_{out} : concentration à la sortie du composé à transférer [mol/m³]

Q_{in} : débit volumique de gaz à l'entrée du contacteur [m³/s]

Q_{out} : débit volumique de gaz à la sortie du contacteur [m³/s]

Or le débit volumique de gaz est supposé constant, on a donc :

$$\eta = 1 - \frac{C_{out}}{C_{in}} \quad (\text{équation I.34})$$

On obtient alors :

$$K.a = -\frac{v_g}{L} \ln(1 - \eta) \quad (\text{équation I.35})$$

Avec L : longueur des fibres [m]

Le taux de transfert K.a peut être déterminé expérimentalement en mesurant l'efficacité de capture. On trace alors $\ln(1-\eta)$ en fonction de la vitesse de gaz v_g et K.a est obtenu par la pente. Si on connaît la valeur de l'aire interfaciale a, le coefficient global de transfert de matière K peut être déduit.

Cette démarche, facile à réaliser, a souvent été adoptée par Cussler (Qi et Cussler 1985a) et ses collaborateurs notamment par (Wickramasinghe et al. 1993) pour comparer différents modules commerciaux et ceux réalisés par leur laboratoire dans le cadre du transfert de l'oxygène de l'eau dans un courant d'azote. (Bottino et al. 2008) on choisi cette expression comme modèle mathématique pour décrire les performances de modules à membranes en PP pour la séparation d'un mélange CO₂/N₂ avec une solution aqueuse de MEA.

Cette manière de déterminer le coefficient K permet une évaluation rapide des performances d'un contacteur. Cependant les hypothèses sont assez restrictives. En effet, l'hydrodynamique côté liquide n'est pas prise en compte. Par ailleurs, on suppose que la réaction est du pseudo premier ordre ce qui n'est pas vérifié lorsque les conditions opératoires se rapprochent des conditions industrielles avec des taux de conversion (quantité de réactif consommé divisée par la quantité initiale) élevés pour le liquide. De plus, on suppose que la vitesse du gaz est constante c'est-à-dire que soit le composé à transférer est très dilué dans le gaz soit que l'efficacité de capture est relativement faible, ce qui dans tous les cas s'éloigne de la réalité. C'est donc un modèle à utiliser en première approche ou alors pour des cas bien précis où ses hypothèses sont validées.

D. Etat de l'art de la capture du CO₂ par contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses

Ce paragraphe présente une étude bibliographique, qui se veut la plus complète possible sans pouvoir être exhaustive étant donné le nombre important de publications dédiées à la capture du CO₂ par contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses.

1. Mise en évidence du phénomène de mouillage

Dans les années 80, Qi et Cussler ont étudié l'absorption de différents gaz (CO₂, SO₂, NH₃ et H₂S) dans l'eau, NaOH et H₂SO₄ via des contacteurs membranaires à fibres creuses microporeuses (Qi et Cussler 1985a), (Qi et Cussler 1985b). La membrane induit une résistance au transfert de matière supplémentaire par rapport aux colonnes d'absorption classiques. Mais ils ont montré que cet inconvénient pouvait, dans certains cas, être contre balancé par une plus grande aire interfaciale et par la suppression des problèmes causés par les conditions opératoires (pleurage, engorgement et entraînement).

Par la suite, les fibres microporeuses ont été largement étudiées. Cependant, il a été démontré que ces membranes pouvaient être mouillées par le solvant, ce qui induit une très forte diminution du transfert de matière. Le tableau I.10 ci-dessous rassemble les informations de la littérature liées à l'étude du mouillage ou à l'observation de ce phénomène lors d'expériences de capture du CO₂.

Référence	Matériau	Solvant	Temps	Observations
(Karoer et Sirkar 1993)	PP	eau	court	augmentation de la résistance au transfert de matière si mouillage
(Barbe et al. 2000)	PP	eau	3j	modification des pores
(Feron et Jansen 2002)	PP	CORAL amino-acide	120j	pas de mouillage, pas de dégradation du solvant
(Kumar et al. 2002)	PP	amino-acide	3j	diminution de 6% des flux puis stabilisation
	PTFE			pas de mouillage
(Dindore, Brilman, Feron et al. 2004)	PP	carbonate de propylène	14j	diminution continue des performances
(Dindore, Brilman, Geuzebroek et al. 2004)	PP, PTFE, PVDF, PES, PSf	8 solvants physiques	court	seuls PP et PTFE ne mouillent pas
(Falk-Pedersen et Dannström 1997)	PP	MEA	quelques heures	mouillage
	PES+PDMS		après 6j	mouillage
	PP+PDMS		après 7j	mouillage
	PTFE		long	pas de mouillage

(deMontigny et al. 2006)	PP	MEA	3,5j	baisse de 30% de l'efficacité
	PTFE	MEA, AMP		pas de mouillage
(Nishikawa et al. 1995)	PE traité par plasma	MEA	42j	diminution des performances
	PTFE		275j	pas de mouillage
(Mavroudi et al. 2003)	PP	DEA	court	mouillage de 1,5 à 7%
(Wang, Li, Zhou et al. 2004)	PP	DEA	3j, 10j et 30j	mouillage, élargissement des pores
(Wang et al. 2005)	PP	DEA	110j	baisse du flux en 4 jours puis stabilisation
(Rangwala 1996)	PP	NaOH, DEA	court	2% de mouillage pour NaOH et 1% pour DEA
(Yeon et al. 2005)	PVDF	MEA	3j	baisse de l'efficacité de 90% à 75% en 8h puis stabilisation
(Kreulen et al. 1993)	PP	MDEA	court	mouillage
(Lu et al. 2008)	PP	MDEA	immersion 10h	diminution des performances de 12,5%
(Kosaraju et al. 2005)	PP	PAMAM	55j	pas de mouillage
	PMP	MEA	80j	baisse des performances après 55 jours puis stabilisation
(Lin, Tung et al. 2009)	PP PVDF	AMP	30j	baisse de 30% des performances de PP après 85h puis stabilisation
(Lin, Hsieh et al. 2009)	PP PVDF	MDEA+PZ AMP+PZ	court	mouillage faible 0,1%
(Atchariyawut et al. 2007)	PVDF	eau	15j	pas de mouillage
		NaOH	3j	diminution de 15% des performances
		MEA	15j	diminution de 43% des performances
(Lin et al. 2008)	PVDF	AMP+PZ	court	entre 3 et 6% de mouillage
(Khaisri et al. 2009)	PVDF	MEA	2,5j	baisse de 40% des performances
	PTFE			pas de mouillage

Tableau I.10 : Revue bibliographique d'expériences de capture du CO₂ par contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses : mise en évidence du phénomène de mouillage

Le tableau I.10 résume les matériaux et les solvants étudiés, le temps des expériences, les principales observations ainsi que les références correspondantes. Les polymères sous forme de fibres creuses les plus étudiés sont le PP, PTFE, PES, PSf et PVDF car ils sont commercialement disponibles. Dans le cadre de la capture du CO₂, les solvants les plus testés sont les amines classiques (MEA, DEA, MDEA, AMP) ainsi que des mélanges d'amines avec des activateurs comme PZ. Par

ailleurs, de nombreux chercheurs ont travaillé avec des solvants physiques comme l'eau ou le carbonate de propylène (Dindore, Brilman, Feron et al. 2004) ou encore des solutions d'amino-acides (Feron et Jansen 2002) et (Kumar et al. 2002). Les temps d'étude sont très différents et vont de la durée de l'expérience (soit environ 30 min) à plusieurs mois de test.

A partir de ce tableau, on peut conclure que le mouillage des membranes microporeuses n'est pas un fait isolé. En effet, tous les travaux d'absorption du CO₂ dans une amine via un contacteur à membranes microporeuses en PVDF ont conduit à une pénétration du liquide dans les pores. De même, sur les onze études ayant testé des membranes microporeuses en PP avec une solution aqueuse d'amine, une seule a montré le maintien des conditions de non mouillage (Kosaraju et al. 2005). (Wang, Li, Zhou et al. 2004) ont même observé un élargissement des pores après quelques jours de contact entre des membranes en PP et une solution aqueuse de DEA. On remarque aussi que parmi les matériaux testés, seul le PTFE semble résister à la pénétration du liquide dans les pores de par son caractère fortement hydrophobe.

Par ailleurs, même si le mouillage n'est pas quantitativement très important (mouillage évalué de 0,1% à 7% du volume des pores), les conséquences sur le transfert de matière sont considérables. En effet, on peut observer des diminutions de performance drastiques allant jusqu'à 43% (Atchariyawut et al. 2007).

On notera que quelques travaux s'orientent vers la recherche d'alternatives aux amines, comme les solvants à base d'amino-acides, afin de limiter la dégradation des matériaux en polyoléfine au contact prolongé du solvant (Feron et Jansen 2002).

2. Recherche de matériaux résistants aux problèmes de mouillage des membranes

a. Les matériaux poreux super hydrophobes

D'après le tableau I.10, les fibres PTFE ne subissent pas de mouillage et constitueraient donc un bon candidat pour la fabrication de contacteurs membranaires à fibres creuses pour la capture du CO₂. Ainsi de nombreux auteurs ont testé ce matériau et le tableau I.11 permet de faire le point sur les travaux menés.

Référence	Application	PTFE		Observations
		de (mm)	di (mm)	
(Nii et Takeuchi 1994)	séparation CO ₂ +SO ₂ /N ₂ avec Na ₂ SO ₃	1,8	1	pas de mouillage
(Nishikawa et al. 1995)	séparation CO ₂ /N ₂ /O ₂ humide avec MEA	1,7	1	pas de mouillage
(Kim et Yang 2000)	séparation CO ₂ /N ₂ avec AMP, MEA et MDEA	2	0,9	pas de mouillage

(Yeon et al. 2003)	séparation CO ₂ /N ₂ avec MEA	1,9	1	meilleur transfert de matière que dans PVDF asymétrique
(Dindore, Brilman, Geuzebroek et al. 2004)	tests d'immersion dans solvants physiques	2	1	PES, PSf et PVDF mouillage mais pas PTFE et PP
(Hoff et al. 2004)	séparation CO ₂ /N ₂ avec MEA	3,5	3	procédé Kvaerner
(deMontigny et al. 2006)	séparation CO ₂ /air avec MEA et AMP	2	1	pas de mouillage par rapport à PP, prix élevé des fibres
		3	2	
		4	3	
(Xu et al. 2008)	absorption CO ₂ pur dans eau	2	1	même performance que PVDF asymétrique
(Khaisri et al. 2009)	séparation CO ₂ /air avec MEA	2	1	PTFE ne mouille pas par rapport à PP et PVDF mais beaucoup plus cher
(Rajabzadeh et al. 2009)	absorption CO ₂ pur avec MEA	2	1	PVDF asymétriques meilleurs mais pas de test de stabilité

Tableau I.11 : Revue bibliographique d'expériences de capture du CO₂ par contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses en PTFE (de et di sont respectivement le diamètre externe et le diamètre interne de la fibre)

Le tableau I.11 indique les applications étudiées, les dimensions des fibres PTFE (diamètres externe et interne) ainsi que les principales observations et les références. On peut tout d'abord remarquer que les fibres PTFE sont très résistantes au mouillage. Seuls (Yeon et al. 2003) ont évoqué la possibilité d'un mouillage du PTFE du fait de la taille élevée des pores (1µm) et donc d'une faible pression de percée. Par ailleurs, les performances des fibres PTFE en termes de transfert de matière sont bonnes et similaires à celles des autres fibres polymères microporeuses (Nishikawa et al. 1995), (Yeon et al. 2003), (deMontigny et al. 2006) et (Khaisri et al. 2009).

Cependant, le développement à l'échelle industrielle des contacteurs membranaires à fibres creuses en PTFE pour la capture du CO₂ n'est pas évident : il est très difficile de fabriquer des fibres fines avec de petits diamètres car ce polymère est insoluble dans la plupart des solvants. Le diamètre interne minimal des fibres PTFE est d'environ 1mm et l'épaisseur moyenne est de l'ordre de 500µm. En comparaison, les fibres microporeuses en PP commercialisées par Membrana ont un diamètre interne de 280µm et une épaisseur de 50µm. Or on sait que le coefficient de transfert de matière dans une membrane est inversement proportionnel à l'épaisseur. Il est donc nécessaire de réaliser des fibres PTFE plus fines afin de limiter la résistance au transfert de matière. De plus, (Wickramasinghe et al. 1991) ont estimé un optimum dans le diamètre des fibres autour de 100 à 200µm pour permettre le développement de grandes aires interfaciales et la limitation des pertes de charge. La taille moyenne des fibres PTFE est très supérieure à cet optimum.

Par ailleurs, le PTFE est extrêmement cher. En effet (deMontigny et al. 2006) et (Khaisri et al. 2009) ont comparé les prix de différentes fibres microporeuses : les fibres PTFE coûtent entre 11,5 \$ et 23 \$ par mètre alors que les fibres PVDF coûtent 0,36 \$/m et les fibres PP seulement 0,01 \$/m.

Quelques membranes microporeuses originales ont été développées comme par exemple des fibres en PE traitées par plasma pour augmenter l'hydrophobicité (Nishikawa et al. 1995). Il s'est avéré que le traitement n'était pas suffisant puisque qu'une baisse des performances a été observée après 55 jours d'expérimentation avec de la MEA. De même, (Lin, Tung et al. 2009) ont mis au point des fibres creuses en PP dont l'hydrophobicité a été améliorée par un traitement plasma au CF₄. Ils ont mesuré des angles de contact de 143° pour le PP traité alors que le PP simple n'a un angle de contact que de 115°. Ils ont de plus montré une stabilité des performances sur 30 jours avec AMP mais ce traitement par plasma est relativement coûteux et encore peu pratiqué à grande échelle.

b. Les matériaux denses

i. Les membranes denses autosupportées

Dans le cadre de l'élimination du problème de mouillage, les membranes denses sont très intéressantes puisqu'elles constituent une réelle barrière au passage du solvant. Le développement de contacteurs gaz-liquide à membranes denses pour la capture du CO₂ implique que le coefficient de transfert de matière dans la membrane soit au moins égal à celui d'une membrane microporeuse. Le tableau I.12 présente différentes valeurs mesurées du coefficient de transfert de matière dans des membranes microporeuses en PP (k_m PP), qui est un matériau hydrophobe couramment employé. Les mesures se situent entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $4,6 \cdot 10^{-2}$ m/s et cette forte variation est probablement liée à des différences de matériaux (porosité, tortuosité), de méthodes de détermination ainsi qu'à la possibilité d'un mouillage partiel non détecté.

Référence	k_m PP (m/s)
(Qi et Cussler 1985b)	$5,1 \cdot 10^{-3}$
(Rangwala 1996)	10^{-2}
(Kumar et al. 2003)	$4,6 \cdot 10^{-2}$
(Lin, Hsieh et al. 2009)	$4 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$
(Lin, Tung et al. 2009)	$6,2 \cdot 10^{-4}$

Tableau I.12 : Coefficients de transfert de matière dans des membranes microporeuses en PP

Le coefficient de transfert de matière (k_m) dans une membrane dense est calculé de la manière suivante (voir démonstration p.65) :

$$k_m = \frac{PermRT}{v_m e} \quad (\text{équation I.36})$$

Avec Perm : perméabilité de la membrane dense [$\text{m}^3 \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]

R : constante des gaz parfaits [$\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$]

T : température [K]

v_m : volume molaire du gaz [m^3 / mol]

La figure I.17 indique les variations du coefficient de transfert de matière (k_m) d'une membrane dense en fonction de l'épaisseur. Les polymères PDMS, PTMSP et Téflon AF2400 sont pris comme exemple car ils présentent une très forte perméabilité au CO_2 (voir tableau I.3). Les bornes hautes et basses du coefficient de transfert de matière d'une membrane microporeuse en PP sont également indiquées.

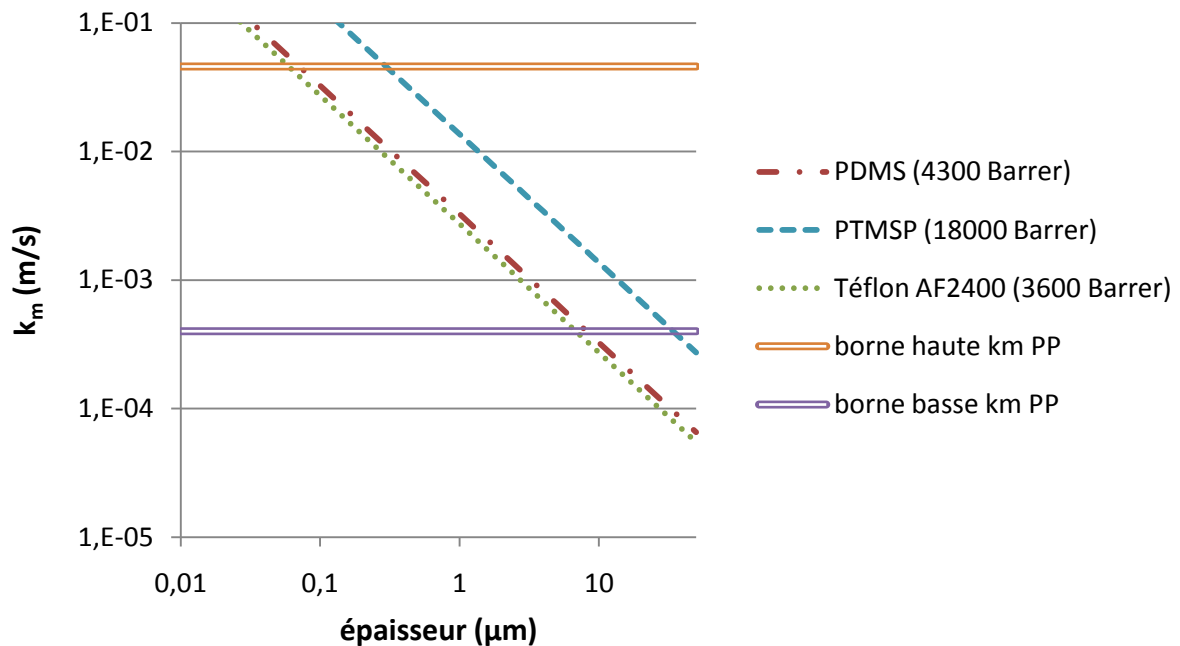


Figure I.17 : Variations du coefficient de transfert de matière d'une membrane dense en PDMS, PTMSP ou Téflon AF2400 avec l' épaisseur. Comparaison avec les membranes microporeuses en PP (borne haute $k_m \text{ PP} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$, borne basse $k_m \text{ PP} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$, température 298K)

On peut voir que des membranes en PDMS ou Téflon AF2400 de $8 \mu\text{m}$ d'épaisseur ou une membrane en PTMSP de $35 \mu\text{m}$ d'épaisseur suffisent pour atteindre les performances des membranes microporeuses en PP présentant un faible k_m de $4 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$. Cependant pour obtenir un coefficient de transfert de matière similaire à celui des membranes microporeuses PP les plus performantes,

l'épaisseur d'une membrane en PDMS ou en Téflon AF2400 doit être de l'ordre de $0,1\mu\text{m}$ et celle d'une membrane en PTMSP doit mesurée environ $0,3\mu\text{m}$.

Le tableau I.13 fournit quelques exemples de fibres creuses denses autosupportées disponibles commercialement.

Polymère	Fournisseur	d_i (μm)	d_e (μm)	e (μm)	Perméabilité (Barrer)	k_m (m/s)
PDMS	Sedat	305	635	165	4300 (Li et Teo 1998)	$2 \cdot 10^{-5}$
PDMS	Sedat	1000	1500	250	4300 (Li et Teo 1998)	$1 \cdot 10^{-5}$
PDMS	Sedat	1981	3175	597	4300 (Li et Teo 1998)	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Téflon AF2400	Biogeneral Inc.	610	814	102	3600 (Pinnau et Toy 1996)	$3 \cdot 10^{-5}$

Tableau I.13 : Fibres creuses denses commercialement disponibles (d_i : diamètre interne des fibres, d_e : diamètre externe des fibres, e : épaisseur, k_m : coefficient de transfert de matière dans la membrane)

On peut tout d'abord remarquer qu'il n'existe pas à notre connaissance de fibres creuses en PTMSP, probablement à cause du coût élevé de ce polymère et de la difficulté de fabrication. Par ailleurs, on voit que les fibres denses commerciales sont très épaisses ($e > 100\mu\text{m}$) et présentent des coefficients de transfert de matière beaucoup trop faibles par rapport aux membranes microporeuses (k_m PP compris entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $4,6 \cdot 10^{-2}$ m/s). Ces observations sont confirmées par la littérature : (Li et Teo 1998) et (Al-Saffar et al. 1997) ont testé des fibres creuses en PDMS et ont montré des performances très inférieures à celles des membranes microporeuses.

L'impossibilité de réaliser des fibres creuses denses autosupportées très fines est due à la technique de fabrication (généralement par extrusion) et aux faibles propriétés mécaniques de ces membranes. Il semble alors difficile d'envisager la réalisation de contacteurs à fibres denses autosupportées suffisamment performants pour être compétitif par rapport aux contacteurs à fibres microporeuses.

ii. Les membranes asymétriques homogènes et hétérogènes

Dans cette étude, nous appellerons membranes asymétriques les membranes asymétriques homogènes (constituées d'un seul matériau présentant une structure poreuse et une couche dense) et membranes composites, les membranes asymétriques hétérogènes (support poreux recouvert d'une couche dense d'un autre matériau) (voir figure I.18).

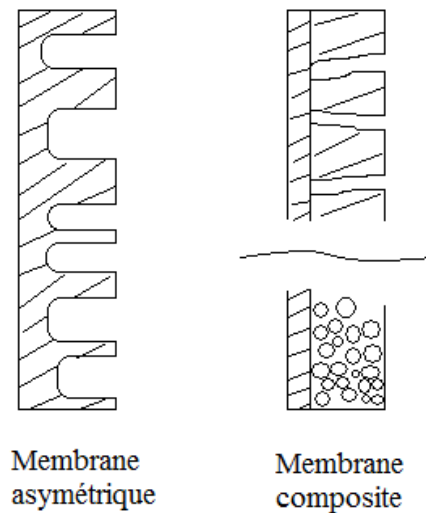


Figure I.18 : Schéma de membranes asymétriques et composites

Le concept de peau dense est très avantageux car il s'agit d'une barrière physique entre les phases qui empêche toute pénétration du liquide dans la membrane mais dont la faible épaisseur permet de limiter la résistance au transfert de matière.

Le tableau I.14 présente une revue bibliographique des études concernant l'absorption de CO₂ dans des contacteurs membranaires à fibres creuses asymétriques ou composites.

Référence	Application	Membrane dense	Membrane microporeuse de référence	Observations
(Xu et al. 2008)	Absorption de CO ₂ dans eau	PVDF asymétrique	PTFE	Performance similaire à PTFE, prix plus faible
(Rajabzadeh et al. 2009)	Absorption de CO ₂ dans MEA	PVDF asymétrique	PTFE	Performance similaire à PTFE, pas de test à long terme
(Kosaraju et al. 2005)	Séparation CO ₂ / N ₂ avec MEA	PMP asymétrique	PP	Pénétration du liquide dans la membrane PMP
(Li et Teo 1996)	Séparation CO ₂ /O ₂ /N ₂ avec NaOH	PES asymétrique ($k_m = 3 \cdot 10^{-5}$ m/s)	PP	Résistance plus élevée mais pas de mouillage et possibilité de travailler à plus forte pression
(Al-Marzouqi et al. 2009)	Séparation CO ₂ /CH ₄ avec MEA et NaOH	PP asymétrique (Membrana)	PP	Performance PP asymétrique plus faible que PP microporeux, pas de test à long terme
(Simons et al. 2009)	Séparation CO ₂ /CH ₄ avec MEA	PPO asymétrique ($k_m = 5 \cdot 10^{-4}$ m/s)	PP	Productivité et sélectivité inférieure pour la membrane PPO mais résistance au mouillage et aux à-coups de pression

(Kreulen et al. 1993)	Absorption de H ₂ S, CO ₂ et N ₂ O dans NaOH	Support poreux+PDMS composite	-	Pas de mouillage, pas de résistance supplémentaire
(Falk-Pedersen et Dannström 1997)	Absorption de CO ₂ dans MEA	PP+PDMS et PES+PDMS composite	PTFE	Mouillage des fibres composites

Tableau I.14 : Revue bibliographique d'expériences de capture du CO₂ par contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses : tests de membranes asymétriques et composites

Finalement, peu d'études ont été réalisées sur les membranes denses, que ce soit de type asymétrique ou composite, probablement à cause de la difficulté de fabriquer de telles fibres creuses.

- Cas des membranes asymétriques

Parmi les six études concernant l'absorption de CO₂ dans des contacteurs à membranes asymétriques :

- une a été consacrée à des membranes asymétriques en PMP mais (Kosaraju et al. 2005) ont observé une pénétration du liquide dans la membrane.
- cinq ont présenté des résultats satisfaisants pour la résolution du problème de mouillage mais des tests à long terme n'ont pas été réalisés.

Des membranes asymétriques en PVDF (Xu et al. 2008), (Rajabzadeh et al. 2009), PES (Li et Teo 1996), PP (Al-Marzouqi et al. 2009) et PPO (Simons et al. 2009) ont montré une résistance au mouillage et aux à-coups de pression et permettent ainsi de travailler avec des pressions plus fortes. Cependant, les résistances au transfert de matière sont supérieures à celles des membranes microporeuses car les matériaux utilisés sont très peu perméables au CO₂ (voir tableau I.3).

La figure I.19 montre les variations du coefficient de transfert de matière dans une membrane dense en fonction de l'épaisseur. Pour des matériaux dont la perméabilité au CO₂ est d'environ 100 Barrer comme le PPO ou le PMP, une épaisseur théorique de 20nm est requise pour atteindre les performances des fibres microporeuses PP dont la valeur de k_m est de $4 \cdot 10^{-4}$ m/s. De même, pour obtenir une valeur de k_m similaire à la borne haute des fibres PP, des épaisseurs de l'ordre de 1nm seraient nécessaires. Etant donné que les peaux denses des membranes asymétriques ne peuvent pas être aussi fines et que la résistance de la partie poreuse doit aussi être prise en compte, il est très difficile d'envisager l'utilisation de ces matériaux pour le développement de contacteurs gaz-liquide pour la capture du CO₂.

Pour des matériaux tels que le PES qui présentent des perméabilités au CO₂ extrêmement faibles, il n'est pas possible en pratique de fabriquer des fibres pouvant concurrencer les membranes microporeuses.

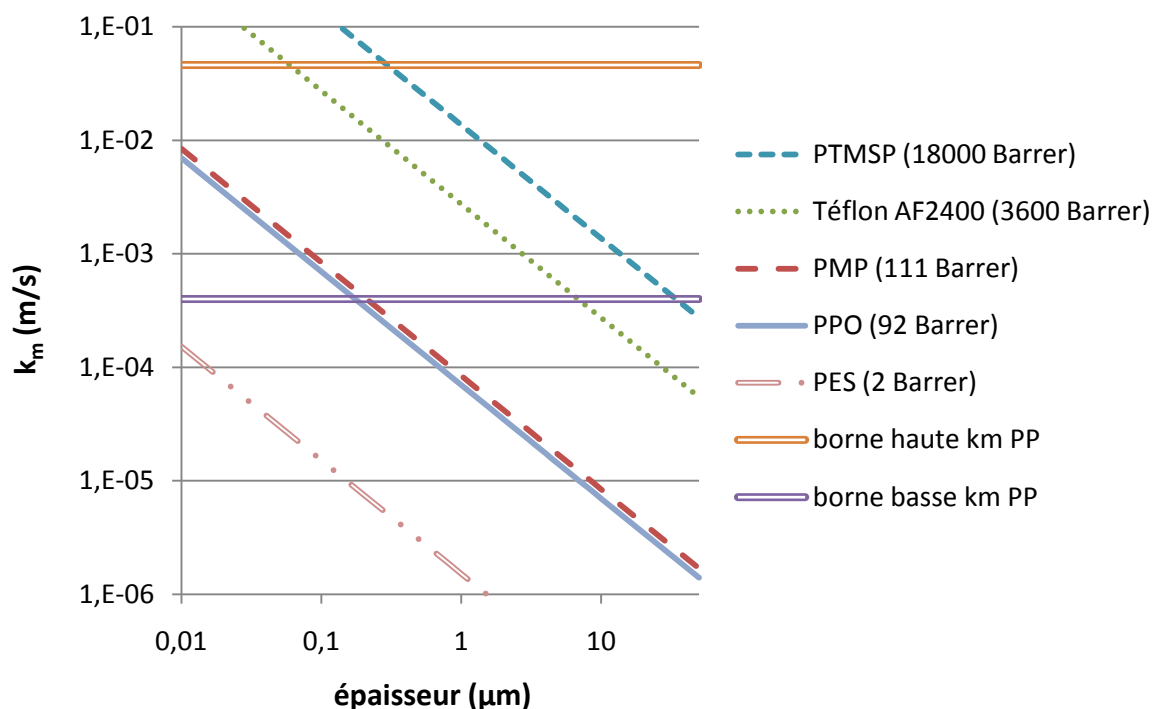


Figure I.19 : Variations du coefficient de transfert de matière de membranes denses avec l'épaisseur. Comparaison avec les membranes microporeuses en PP (borne haute $k_m PP = 4,6 \cdot 10^{-2}$ m/s, borne basse $k_m PP = 4 \cdot 10^{-4}$ m/s)

- Cas des membranes composites

Dans un cadre différent de notre étude, (Sandru et al. 2010) ont fabriqué des membranes composites pour la perméation de CO_2 en PSf et PPO avec une couche dense externe en PVAm et ont trouvé des résultats très prometteurs. Cependant, les objectifs en perméation gazeuse, qui sont une bonne sélectivité et une grande résistance mécanique, sont très éloignés de ceux visés en absorption gaz-liquide.

D'après notre revue bibliographique, il semblerait que seuls (Kreulen et al. 1993) et (Falk-Pedersen et Dannström 1997) aient testé des membranes composites pour la capture du CO_2 par absorption.

(Kreulen et al. 1993) ont utilisé une fibre composée d'un support poreux et d'une couche de PDMS interne de 0,7 μm. Ils en ont conclu que la résistance au transfert de matière additionnelle due à la couche de PDMS restait faible par rapport à la résistance dans la phase liquide. En effet, cette épaisseur est de l'ordre de celle que nous avons estimé pour atteindre les performances des fibres microporeuses PP les plus perméables. Cependant, des tests à long terme n'ont pas été mentionnés.

(Falk-Pedersen et Dannström 1997) ont testé des fibres composites en PES et PP recouvertes d'une couche de PDMS mais ont observé une pénétration de la solution de MEA au bout de quelques jours. On peut supposer que la cause est liée à la présence de défauts dans la peau dense (pores non

recouverts, fissures, décollements...). Ceci montre que l'élaboration de fibres composites n'est pas un procédé aisé et maîtrisé.

Depuis ces travaux, aucun article ou brevet n'a rapporté d'autres études probantes à ce sujet.

Bien que ces études n'aient pas toutes été concluantes, elles sont tout à fait encourageantes au vu des bénéfices apportés par la peau dense. Les fibres asymétriques avec une couche dense très fine nécessitent des étapes de fabrication complexes et ne sont pour l'instant développées qu'à l'échelle laboratoire pour notre application. Contrairement aux membranes asymétriques, les différentes couches d'une membrane composite peuvent être modulées et optimisées indépendamment pour obtenir les propriétés voulues. De plus, le support poreux est souvent peu cher et si la couche dense est très fine, l'utilisation de polymère coûteux est limitée. Nous nous intéresserons donc à la fabrication de fibres composites comme alternative aux membranes denses autosupportées afin de réaliser des matériaux résistants au mouillage et fortement perméable au CO₂.

E. Les objectifs de la thèse

Les contacteurs membranaires à fibres creuses constituent un nouveau type de contacteur gaz-liquide présentant des caractéristiques de fonctionnement très différentes de celles des contacteurs conventionnels à colonnes. En effet, ils permettent de maintenir une séparation physique complète entre les deux phases et d'atteindre une aire interfaciale 5 à 10 fois supérieure à celle des meilleures colonnes à garnissage structuré. Ce potentiel, très séduisant et innovant, induit actuellement la publication d'un grand nombre de travaux concernant l'application des contacteurs membranaires dans de nombreux secteurs.

Cependant dans le cadre de l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA, l'examen de la littérature fait apparaître un doute sur la stabilité des propriétés des contacteurs membranaires ; en effet, plusieurs articles mentionnent la dégradation des performances de transfert due à une attaque chimique du polymère par le solvant d'absorption et au mouillage progressif des pores. La pénétration de liquide, même de façon très partielle, a pour conséquence de générer une résistance supplémentaire et de provoquer une forte diminution du transfert de matière. Ainsi ce problème de mouillage constitue un frein au développement des contacteurs membranaires gaz-liquide.

D'après la littérature, ce sont les contacteurs à base de fibres de PTFE qui s'avèrent être les plus fiables. Cela s'explique par l'inertie chimique bien connue de ce polymère fluoré et, d'autre part, par l'hydrophobie plus grande de ce matériau qui peut donc supporter des pressions de percée supérieures au PP. Toutefois, la constance des performances à long terme n'est pas garantie car les conditions de non mouillage (loi de Laplace) peuvent ne plus être satisfaites sous l'effet d'à-coups de pression pouvant se produire dans le procédé de séparation.

Les objectifs et les interrogations de notre étude sont les suivants.

1) Comme la structure microporeuse est à la source des pertes de performances des contacteurs membranaires actuels en absorption gaz-liquide, la question qui se pose est de savoir si l'on peut concevoir et réaliser des contacteurs membranaires à fibres denses et notamment composites avec une fine peau dense ($\sim 1\mu\text{m}$), qui auraient un coefficient de transfert de matière analogue aux contacteurs microporeux. En effet, cette démarche permettrait de lever le principal verrou des contacteurs membranaires en empêchant physiquement le mouillage de la membrane par une barrière dense, seule garantie de performances stables.

Bien évidemment cette question pose le problème de l'existence de membranes polymères extrêmement perméables au CO_2 par rapport aux membranes classiquement utilisées comme la cellulose, le PTFE ou les polyimides. Or il existe justement deux types de matériaux qui n'ont encore été qu'assez peu testés dans le domaine des contacteurs membranaires gaz-liquide ; il s'agit d'une part des élastomères, connus pour leur grande perméabilité comme le PDMS, mais aussi pour leurs

mauvaises propriétés mécaniques, et d'autre part des polymères dits « supervitreux » à la fois très perméables et mécaniquement résistants. Il reste à savoir si ces polymères présentent une bonne résistance chimique au contact prolongé d'une solution aqueuse de MEA.

2) Evaluer de façon comparée les performances des fibres microporeuses et denses, homogènes ou composites, avec un mélange binaire CO_2/N_2 comme modèle simple d'une fumée de post combustion.

Des tests comparatifs de perméabilité de films plans et de fibres creuses devront être réalisés afin de savoir si les propriétés de perméation au CO_2 des fibres sont maintenues par rapport à des membranes planes de plus grandes épaisseurs.

L'absorption de CO_2 dans la MEA sera mise en œuvre avec des mini-modules constitués de fibres microporeuses ou de fibres denses afin de comparer les performances des différents types de contacteurs dans des conditions opératoires identiques. Les questions auxquelles on s'efforcera de répondre sont :

- est-ce que les fibres non poreuses développées sont intéressantes en situation d'absorption gaz-liquide malgré la résistance au transfert de matière de la structure dense et, si oui, dans quelles conditions et plage de fonctionnement?
- quel est le degré d'efficacité de capture que l'on peut obtenir avec ce type de modules à l'échelle laboratoire ?
- ces fibres creuses non poreuses assurent-elles des performances stables à long terme ?

3) Développer un outil mathématique pour prédire les performances des fibres et des modules qui soit applicable aux contacteurs poreux ou denses, dans des conditions proches de celles rencontrées en industrie.

Dans les logiciels de simulation de procédés, tels que Pro II ou Aspen, il n'existe pas de module de simulation prédéfini pour les contacteurs membranaires. Il est donc nécessaire de choisir un outil de calcul et de l'adapter à l'absorption gaz-liquide via des contacteurs membranaires. Alors que de nombreux modèles mathématiques sont en partie empiriques, nous souhaitons développer un modèle prédictif, sans paramètres ajustables, basé sur une description précise des processus élémentaires de transfert de matière. Seule cette approche peut permettre de réaliser des simulations réalistes pour dimensionner un module de taille industrielle. Enfin une question primordiale pour un opérateur industriel, est celle du facteur d'intensification que l'on peut prédire pour le captage du CO_2 avec des modules membranaires comparativement à des contacteurs à colonnes.

Notre travail est une étude complète qui nécessite plusieurs étapes, allant du choix de matériaux originaux à l'estimation du facteur d'intensification par le biais de simulation. A notre connaissance, une telle analyse n'a encore jamais été effectuée et constitue un projet original.

Chapitre II

II. Matériels et méthodes

A. Matériels

1. Les polymères

a. Les membranes denses et les polymères employés pour réaliser la couche dense des fibres composites

- Le PDMS

Des films plans ainsi que des fibres creuses en PDMS ont été testés. Les films plans, achetés chez Perouse Plastie, sous la forme de plaques rectangulaires Perthese® de 15cm x 20cm et de 125µm d'épaisseur, ont été utilisés pour les mesures de perméabilité. Les fibres creuses (diamètre interne : 305µm et épaisseur : 165µm), fournies par Sedat sous la forme de bobines de 15m, ont servi pour les mesures de perméabilité et comme membrane dense de référence pour les expériences d'absorption gaz-liquide.

- Le PTMSP

Le PTMSP est fourni par ABCR GmbH & CO. KG sous forme de particules de couleur jaune. Cette coloration indique que le PTMSP n'a probablement pas été assez purifié et contient encore des traces de catalyseur⁶. Une étape de purification par dissolution et reprecipitation dans le méthanol est donc nécessaire avant toute utilisation. Le PTMSP purifié a été coulé en films plans pour les mesures de perméabilité et a permis l'enduction des supports poreux pour fabriquer les fibres composites (étape réalisée au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) dans le cadre du programme ANR).

- Le Téflon AF2400

L'achat de Téflon AF2400 est soumis à une obligation de licence à obtenir auprès de DuPont Fluoropolymer Solutions. De plus, les quantités que l'on peut acquérir sont limitées à 300mL de solution. Le polymère est directement fourni sous la forme d'une solution à 1% en masse (solvant perfluoré) que l'on coule en films plans pour les mesures de perméabilité ou que l'on utilise pour réaliser la peau dense des fibres composites.

⁶ Communication personnelle de V. Khotimsky

b. Les matériaux poreux utilisés comme support des fibres composites

- Le PP

Le polypropylène, obtenu par la polymérisation du propylène et dont la structure chimique est représentée à la figure II.1, est un des polymères les plus répandus. La Tg du PP est d'environ 5°C et le matériau ne fond pas en dessous de 160°C ; le polymère est très rigide et présente une excellente résistance chimique (Duval 2004).

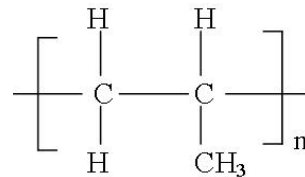


Figure II.1 : Structure chimique du PP

Les fibres creuses en PP testées ont été fournies par Membrana sous le nom d'Oxyphan®. Ce sont des fibres hydrophobes microporeuses, avec une grande porosité et une distribution spatiale des pores uniforme. Le diamètre interne des fibres est de 280µm et leur épaisseur est de 50µm. Elles ont été employées en situation d'absorption sans traitement particulier, comme référence des membranes microporeuses. Elles ont par ailleurs servi de support pour les membranes composites en étant enduites d'une couche de polymère dense.

- Le PES

Le polyéthersulfone est un polymère amorphe, transparent et résistant aux hautes températures. De plus, les membranes en PES résistent à de nombreux produits chimiques comme les acides, les alcools, les huiles et les détergents. Par contre, elles sont solubles dans les solvants polaires.

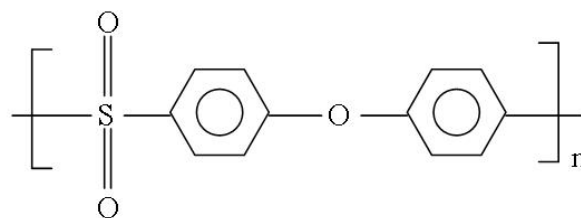


Figure II.2 : Structure chimique du PES

Les fibres creuses en PES ont été fournies par Membrana sous le nom commercial de DIAPES® (diamètre interne = 300µm et épaisseur = 100µm). Elles ont été utilisées comme support des fibres composites.

2. Les gaz

Afin de simplifier le travail expérimental, seuls les deux composés majoritaires des fumées issues de la post combustion seront séparés à savoir N_2 et CO_2 . Les gaz utilisés ont été fournis par Messer sous forme de CO_2 pur ($\geq 99,995\%$) et de N_2 pur ($> 99,99\%$).

3. Le solvant chimique : la monoéthanolamine

Etant donné sa large utilisation et ses nombreux avantages, la MEA est souvent considérée comme le solvant de référence pour la capture du CO_2 . Le tableau II.1 fournit quelques propriétés physico-chimiques de ce composé. La MEA que nous avons employée, a été achetée chez Sigma-Aldrich, de qualité ReagentPlus à plus de 99 % de pureté et utilisée sans purification ou traitement supplémentaire.

Masse moléculaire	61,08 g/mol
Température d'ébullition à 760 mmHg	170,4 °C
Viscosité à 20°C	24,1 cP
Solubilité dans l'eau à 20°C	infinie
Pression de vapeur à 20°C	< 1 mmHg

*Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques de la MEA
(données issues des fiches techniques de Dow Chemical Company)*

Concernant le protocole de préparation des solutions d'absorption, la quantité désirée de MEA est mesurée par pesée puis diluée dans de l'eau distillée. Les solutions sont simplement agitées pour obtenir un mélange homogène, sans filtration ou traitement complémentaire, puis sont stockées dans un réservoir qui alimente le banc d'essai. Le solvant chargé issu des expériences de capture du CO_2 n'est ni réutilisé ni recyclé.

B. Méthodes et montages expérimentaux

1. Réalisation de films polymères plans

Pour les mesures de perméabilité de films plans, des membranes en PTMSP et en Téflon AF2400 ont été réalisées.

Le PTMSP commercial a subi une première étape de purification. En effet, le polymère a été dissous dans du toluène (CHROMASOLV[®] pour HPLC 99,9%, Sigma-Aldrich) à environ 1% massique afin que la solution ne soit pas trop visqueuse. Celle-ci a ensuite été purifiée dans du méthanol (CHROMASOLV[®] pour HPLC $\geq$ 99,9%, Sigma-Aldrich) en effectuant une précipitation goutte-à-goutte. Les billes de polymère obtenues ont ensuite été lavées plusieurs fois au méthanol avant d'être séchées à l'air libre puis sous vide jusqu'à atteindre une masse constante. Le PTMSP purifié est ensuite dissous dans du toluène à raison de solutions à 1-2% en masse. Les solutions obtenues sont ensuite coulées dans des boîtes de Pétri en verre et lentement séchées à l'air ambiant pendant une semaine. Les membranes sont ensuite placées sous vide et régulièrement pesées jusqu'à obtenir une masse stable.

Les membranes en Téflon AF2400 ont directement été coulées à partir des solutions commerciales de la même manière que pour les solutions de PTMSP purifié. L'étape de séchage a été réalisée de façon similaire.

En ce qui concerne les membranes planes de PDMS commerciales, elles ont été lavées à l'eau distillée puis séchées sous vide avant utilisation.

2. Procédure de vieillissement des membranes et tests de gonflement

Afin de tester la stabilité des membranes PTMSP et Téflon AF2400 au contact des amines pendant des périodes de temps représentatives, des expériences de vieillissement et des mesures de gonflement ont été réalisées.

Les membranes ont été immergées dans des solutions aqueuses de MEA à 50% en masse et soumises à des cycles de température : les échantillons ont été placés 12 heures à température ambiante et 12 heures dans un four à 80°C. Ces conditions opératoires (très forte concentration de l'amine et variations brusques et élevées de température) ne sont pas caractéristiques des conditions réelles de travail mais permettent de soumettre les polymères à des situations éprouvantes pouvant accélérer leur vieillissement.

Le gonflement des membranes a été évalué quotidiennement en pesant les échantillons après essuyage du surplus de liquide, et d'éventuels changements macroscopiques comme des changements de couleur ou des modifications de la résistance mécanique (craquelure ou déchirement) ont été surveillés.

3. Détermination de la perméabilité de membranes planes par la méthode du temps retard

Afin de s'assurer de la stabilité des performances des matériaux polymères après la procédure de vieillissement décrite auparavant, des mesures de perméabilité sont nécessaires avant et après traitement. Les valeurs de perméabilité sont obtenues par la méthode dite du temps retard (time-lag).

Cette méthode a initialement été proposée par Daynes en 1920 puis améliorée par Barrer en 1939. L'appareillage, présenté en figure II.3, est constitué d'une cellule, divisée en deux compartiments séparés par un fritté sur lequel est placée la membrane. La surface du fritté définit l'aire de la membrane disponible pour le passage du gaz (voir figure II.4). Par ailleurs, des capteurs de pression sont reliés au compartiment amont (Baratron, gamme 0-100 psia, précision 1% de la pleine échelle) et aval (Baratron, gamme 0-100 mbar, précision 0,25% de la pleine échelle). Une entrée de gaz est contrôlée par une vanne automatique qui permet l'introduction d'un échelon de gaz au compartiment amont. Enfin, les deux compartiments sont également connectés à une pompe à vide (pompe à palettes Adixen Série Pascal SD).

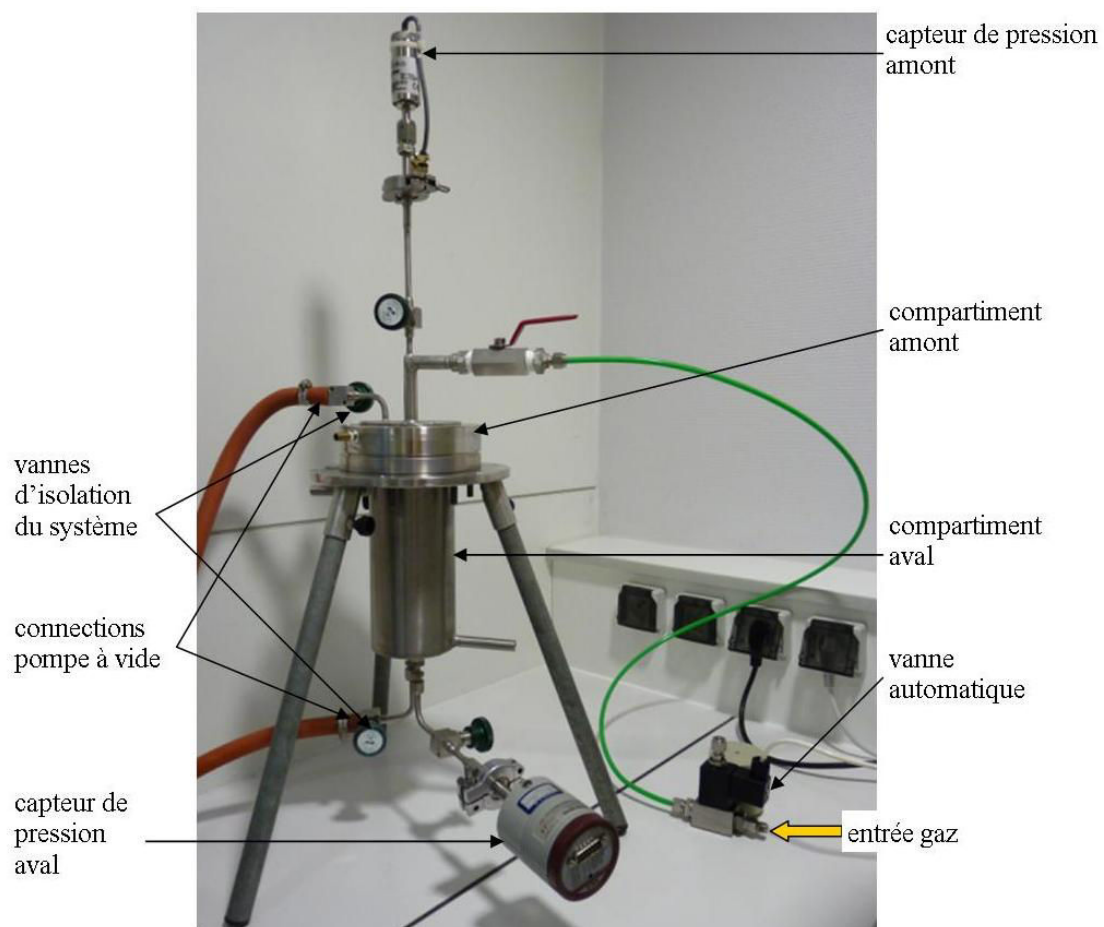


Figure II.3 : Montage expérimental pour les mesures de perméabilité suivant la méthode du temps retard



Figure II.4 : Photos de frittés de 2cm et de 5cm de diamètre

Au départ, le vide est établi dans tout le système et la membrane est dégazée. Après avoir vérifié que le taux de fuite est suffisamment négligeable (environ $5 \cdot 10^{-4}$ mbar/s) et que le vide a atteint une valeur assez basse et stable (environ 0,1 mbar), des vannes permettent d'isoler le système.

L'expérience de temps retard est initiée par l'introduction d'un échelon de pression en amont de la membrane. La quantité de gaz pénétrant dans le compartiment aval peut être calculée en intégrant la loi de Fick en régime transitoire et est donnée par la relation suivante :

$$\frac{n_{gaz}}{AeC} = \frac{D_m t}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi} \sum \frac{(-1)^i}{i^2} \exp \left[\frac{-D_m i^2 \pi^2 t}{e^2} \right] \quad (\text{équation II.1})$$

Avec n_{gaz} : quantité de gaz pénétrant dans le compartiment aval [mol]

A : surface d'échange [m²]

e : épaisseur de la membrane [m]

C : concentration du gaz dans le compartiment amont [mol/m³]

D_m : coefficient de diffusion du gaz dans la membrane, supposé constant [m²/s]

t : temps [s]

i est un entier

Lorsque le temps est suffisamment long, le terme exponentiel devient négligeable et on aboutit à l'expression suivante :

$$\frac{n_{gaz}}{A} = \frac{D_m C}{e} \left(t - \frac{e^2}{6D_m} \right) \quad (\text{équation II.2})$$

Les mesures expérimentales fournissent la pression en aval mais on peut facilement calculer la quantité en mole par la loi des gaz parfaits et en connaissant le volume du compartiment aval. On peut ainsi tracer l'évolution de la quantité de gaz en aval divisée par la surface d'échange en fonction du temps (voir figure II.5) :

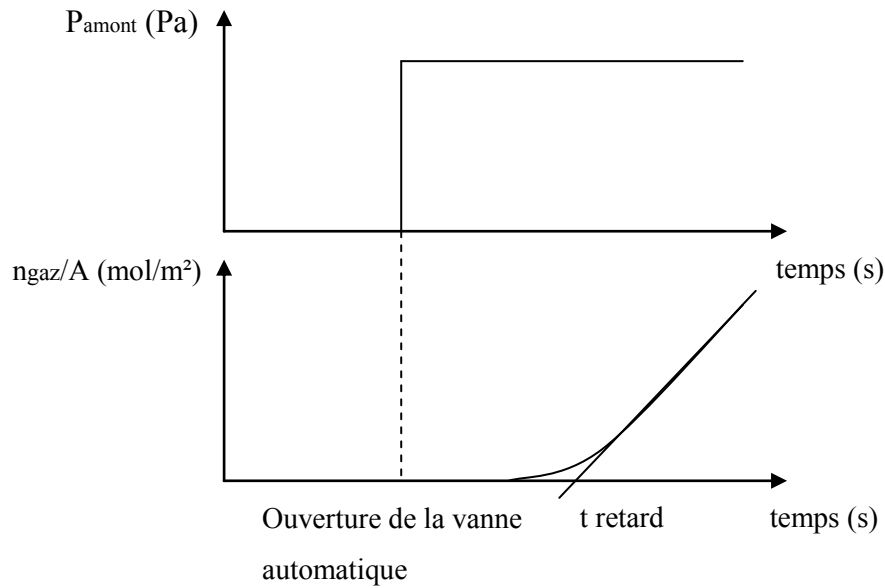


Figure II.5 : Résultats caractéristiques d'une mesure de perméabilité par la méthode du temps retard. Echelon de pression amont et évolution de la quantité de gaz en aval divisée par la surface d'échange en fonction du temps

L'intersection entre la droite décrivant la partie linéaire de l'évolution de n_{gaz}/A en fonction du temps et l'axe des abscisses permet de déterminer le temps retard défini pour un échantillon plan par :

$$t_{\text{retard}} = \frac{e^2}{6D_m} \quad (\text{équation II.3})$$

Cette expression permet d'en déduire le coefficient de diffusion du gaz dans la membrane D_m et la pente de la partie linéaire permet de calculer la perméabilité en $\text{mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ suivant :

$$Perm = \frac{n_{\text{gaz}}e}{At(P_{\text{amont}} - P_{\text{aval}})} \quad (\text{équation II.4})$$

Ensuite, la solubilité S en $\text{mol}/(\text{m}^3.\text{Pa})$ se déduit de :

$$Perm = D_m \times S \quad (\text{équation II.5})$$

Les mesures de perméabilité ont été effectuées sur les membranes natives et après deux mois d'immersion dans la solution de MEA avec les cycles thermiques. En ce qui concerne les membranes vieilles, elles ont été lavées à l'eau distillée puis dissoutes dans du toluène et coulées pour réaliser de nouvelles membranes. Ceci permettant d'observer d'éventuelles modifications chimiques du polymère se répercutant sur la perméabilité des membranes.

4. Fabrication des fibres creuses composites par enduction

La fabrication des fibres creuses composites ainsi que leurs assemblages en modules ont été réalisés par le LGC et ne seront donc que sommairement décrits dans ce paragraphe.

Parallèlement aux tests de vieillissement et de vérification de la stabilité des propriétés de perméation des films de PTMSP et de Téflon AF2400, le LGC a effectué des tests de sélection du support microporeux. Ainsi, deux types de fibres support ont été sélectionnés pour leur stabilité dans une solution aqueuse de MEA et leurs bonnes propriétés mécaniques : le PP et le PES.

Le procédé d'enduction est schématiquement représenté à la figure II.6.

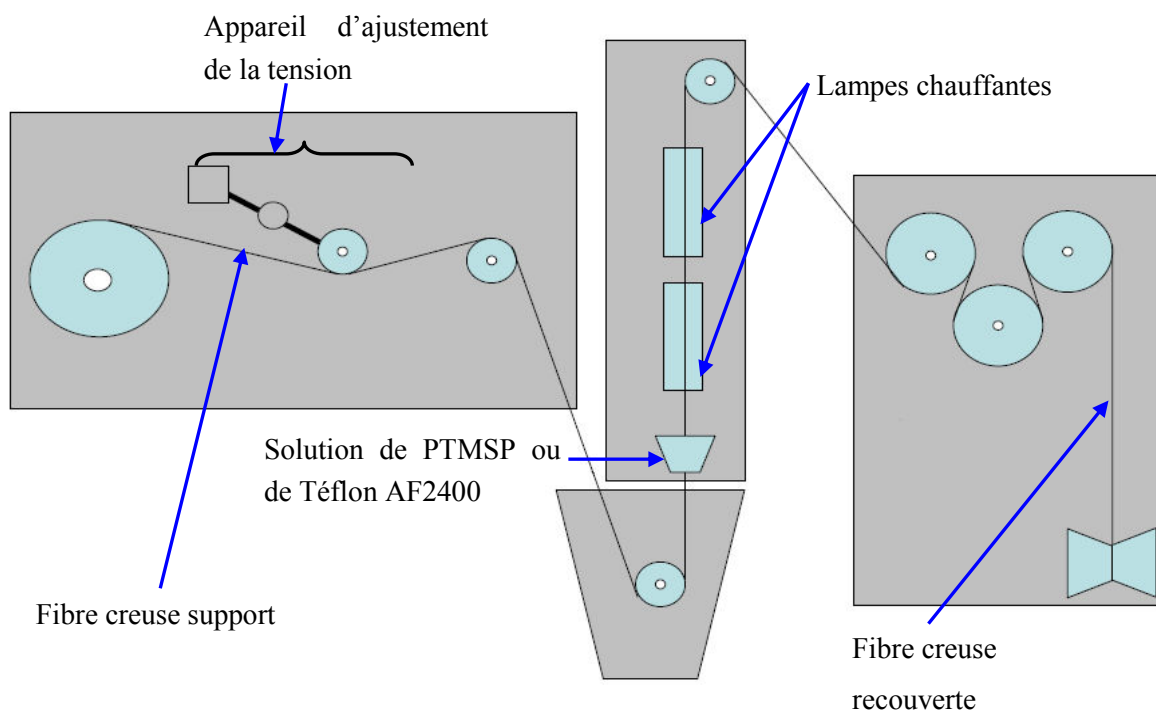


Figure II.6 : Schéma du procédé d'enduction des fibres creuses pour la réalisation de membranes composites

La figure II.6 indique que la fibre creuse microporeuse servant de support est installée dans un appareil permettant de régler la tension de la fibre. Celle-ci passe ensuite dans un petit récipient contenant la solution de polymère (PTMSP ou Téflon AF2400) pour être enduite en externe. Le procédé étant continu, la fibre est immédiatement séchée par des lampes chauffantes. Divers paramètres peuvent être modulés pour contrôler l'épaisseur et la qualité de la peau dense comme par exemple la vitesse de défilement de la fibre, la concentration de la solution de polymère ou encore l'intensité des lampes chauffantes.

On notera que ce procédé ne permet pas de réaliser une enduction interne des fibres supports compte tenu de leur diamètre interne faible (280 μm pour les fibres PP et 300 μm pour les fibres PES).

5. Mesures de perméabilité des fibres creuses

Deux méthodes ont été utilisées afin de mesurer la perméabilité au CO₂ des fibres creuses : la méthode frontale, dite «dead-end» et la méthode par balayage d'azote.

a. La méthode frontale (« dead-end »)

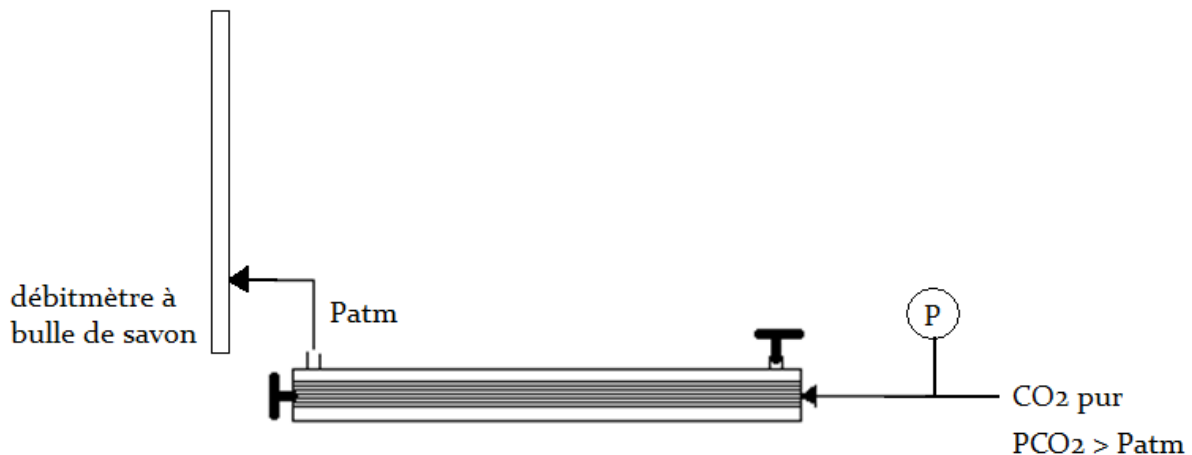


Figure II.7 : Schéma du montage de mesure de perméabilité des fibres creuses par méthode frontale

Cette méthode met en jeu une force motrice qui est la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur des fibres. Elle est dite « dead-end » car le dispositif expérimental ne dispose que d'une seule entrée et d'une seule sortie (voir figure II.7). Du CO₂ pur est injecté à l'intérieur des fibres à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Cette pression est contrôlée par un manodétendeur fixé à la bouteille de CO₂ et indiquée par un capteur de pression de type Leo 2 de la marque Keller, placé à l'entrée du contacteur. La sortie côté fibre est obturée par un bouchon, de même que l'une des ouvertures côté calandre. Ainsi la pression à l'intérieur des fibres est maintenue constante et le perméat est évacué par la seule sortie du module, à pression atmosphérique. Le débit de CO₂ perméé est ensuite mesuré par un débitmètre à bulle de savon. De plus, on fait varier la pression de CO₂ à l'intérieur des fibres afin d'obtenir plusieurs points expérimentaux.

La perméabilité est ensuite calculée de la manière suivante :

$$Perm = \frac{Q_{CO_2} e}{\Delta P A_{in}} \quad (\text{équation II.6})$$

Avec Perm : perméabilité de la membrane au CO₂ [m³.m/(m².s.Pa)]

Q_{CO₂} : débit volumique de CO₂ [m³/s]

e : épaisseur de la membrane [m]

ΔP : différence de pression transmembranaire [Pa]

A_{in} : surface interne des fibres [m²]

Dans le cas d'une membrane dense, on peut calculer le coefficient de transfert de matière dans la membrane k_m à partir de la perméabilité en utilisant la relation suivante :

$$k_m = \frac{PermRT}{v_{me}} \quad (\text{équation II.7})$$

Avec Perm : perméabilité de la membrane dense [m³.m/(m².s.Pa)]

R : constante des gaz parfaits [J/(mol.K)]

T : température [K]

v_m : volume molaire du gaz [m³/mol]

b. La méthode par balayage d'azote

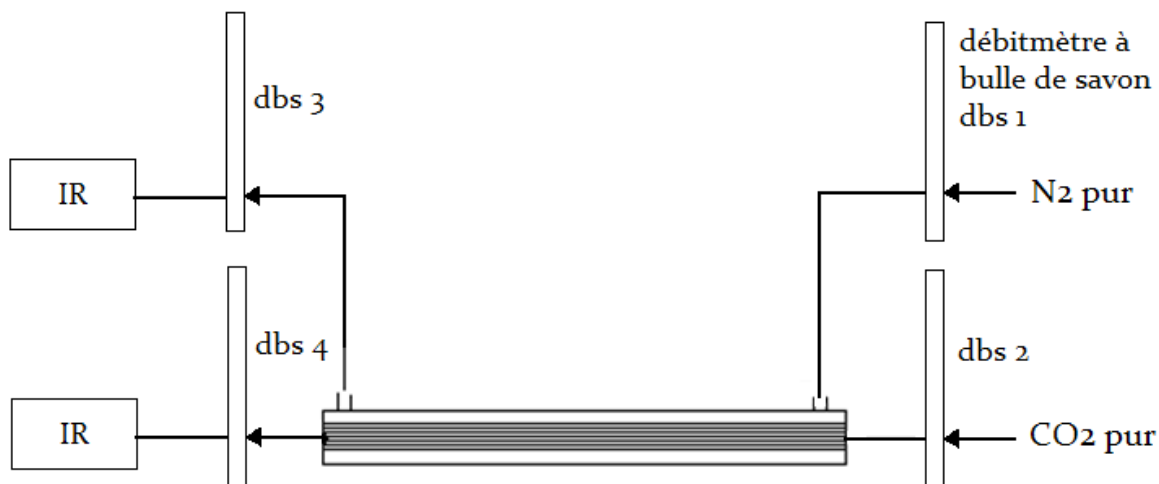


Figure II.8 : Schéma du montage de mesure de perméabilité des fibres creuses par méthode balayage d'azote

Avec cette méthode, la force motrice est une différence de concentration. En effet du CO₂ pur est envoyé à l'intérieur des fibres à 1 bar et le débit à l'entrée est mesuré par un débitmètre à bulle de savon (noté dbs sur la figure II.8). De même un balayage est établi dans la calandre en imposant un débit important d'azote pur à 1 bar qui circule à co-courant avec le CO₂. Les débits de gaz aux sorties côté fibre et côté calandre sont mesurés et les mélanges gazeux sont caractérisés par un analyseur infrarouge noté IR. Ainsi les débits et compositions de toutes les entrées et sorties sont connus et il est donc possible de vérifier le bilan matière. De plus, différents débits de CO₂ et de N₂ sont testés afin de réaliser plusieurs mesures.

Cependant, en appliquant un balayage d'azote côté calandre, l'azote peut lui aussi traverser la membrane. On obtient alors un mélange gazeux CO_2/N_2 à la fois en sortie calandre mais également en sortie fibre. En sortie calandre, le mélange sera pauvre en CO_2 car celui-ci est dilué dans l'azote alors que la sortie fibre est très riche en CO_2 . Lorsque la membrane est très perméable (à la fois pour CO_2 et pour N_2), la concentration et donc la pression partielle de CO_2 varie fortement entre l'entrée et la sortie.

La figure II.9 illustre les variations de pression partielle en CO_2 dans le contacteur, côté fibre et dans la calandre.

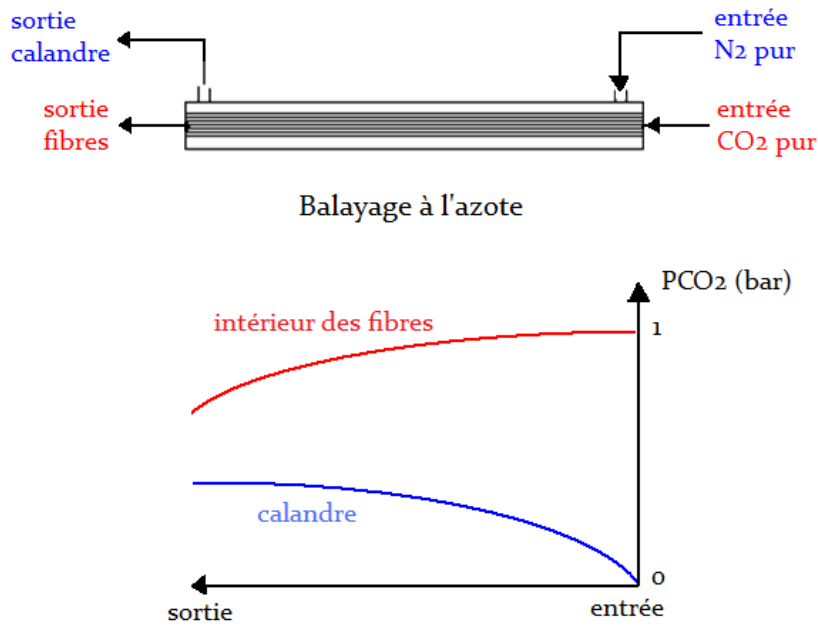


Figure II.9 : Evolution de la pression partielle de CO_2 dans le contacteur avec la méthode balayage d'azote

La force motrice $\Delta P_{\text{CO}_2, \text{ml}}$ peut être calculée de la manière suivante :

$$\Delta P_{\text{CO}_2, \text{ml}} = \frac{(P_{\text{CO}_2, \text{fibre in}} - P_{\text{CO}_2, \text{calandre in}}) - (P_{\text{CO}_2, \text{fibre out}} - P_{\text{CO}_2, \text{calandre out}})}{\ln\left(\frac{P_{\text{CO}_2, \text{fibre in}} - P_{\text{CO}_2, \text{calandre in}}}{P_{\text{CO}_2, \text{fibre out}} - P_{\text{CO}_2, \text{calandre out}}}\right)} \quad (\text{équation II.8})$$

Avec $P_{\text{CO}_2, \text{fibre in}}$: pression partielle de CO_2 à l'entrée des fibres [Pa]

$P_{\text{CO}_2, \text{fibre out}}$: pression partielle de CO_2 à la sortie des fibres [Pa]

$P_{\text{CO}_2, \text{calandre in}}$: pression partielle de CO_2 à l'entrée de la calandre [Pa]

$P_{\text{CO}_2, \text{calandre out}}$: pression partielle de CO_2 à la sortie de la calandre [Pa]

Connaissant la quantité de CO₂ qui a traversé la membrane et qui est transportée avec le gaz de balayage, on peut déterminer le débit de CO₂ au perméat et en déduire la perméabilité :

$$Perm = \frac{Q_{CO_2e}}{\Delta P_{CO_2,ml} A_{in}} \quad (\text{équation II.9})$$

Enfin, la valeur de k_m d'une membrane dense est calculée de la même manière que précédemment avec l'équation II.7.

6. Montage d'absorption gaz-liquide par contacteurs membranaires

Les différents contacteurs membranaires ont été testés à l'aide du dispositif expérimental suivant :

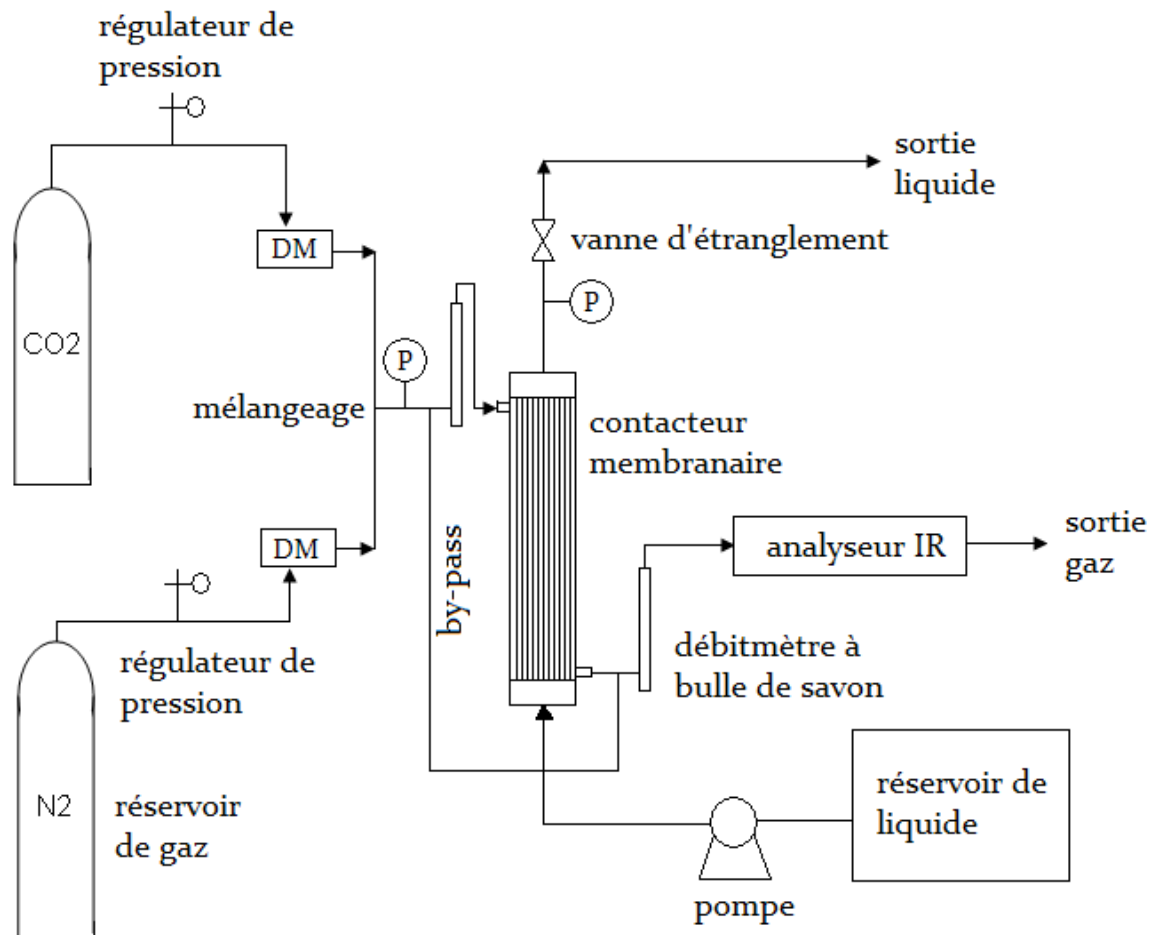


Figure II.10 : Schéma du montage d'absorption gaz-liquide (cas du gaz circulant côté calandre)

DM : débitmètre massique, P : capteur de pression

Le mélange gazeux testé est un mélange de CO₂ et de N₂ dont on peut faire varier la composition entre 1 et 35 % en volume de CO₂. La pression des gaz est contrôlée par des manodétendeurs fixés aux bouteilles réservoirs et les débits sont régulés par des débitmètres massiques à effet thermique, modèle 5800S de marque Brooks. Pour toutes les expériences, le mélange gazeux envoyé dans le contacteur est à 1 bar de pression (pression indiquée par un capteur de type Leo 2 de la marque Keller situé à l'entrée du contacteur), sec et sans impureté. Des débitmètres à bulle de savon permettent de mesurer le débit du mélange gazeux à l'entrée et à la sortie du module et un analyseur infrarouge, modèle MGA-3000 Multi-gas analyzer de marque ADC, permet de déterminer la composition des gaz avec une précision de 0,2% pour le CO₂. Cet analyseur est placé à la fin de la ligne gaz mais un by-pass permet de déterminer la composition du mélange gazeux à l'entrée du module. Par ailleurs, les données fournies par l'analyseur infrarouge sont enregistrées par un ordinateur, ce qui permet de suivre l'évolution des concentrations et donc de vérifier que le régime permanent est bien atteint par l'observation d'un palier de concentration.

Côté liquide, un réservoir de solution aqueuse de MEA alimente le contacteur. La MEA est diluée dans de l'eau distillée pour atteindre la concentration désirée (entre 10 et 30 % de MEA en masse) sans purification supplémentaire. Cette solution est utilisée fraîche et est envoyée dans le module par une pompe à membrane de type gamma 4-I/W (RS) de Prominent pour les débits importants (de 10 à 60 mL/min) et par une pompe HPLC de type 515 de chez Waters pour les débits faibles (de 1 à 10 mL/min). Un capteur de pression est placé en sortie du contacteur et une vanne d'étranglement permet de réguler la pression côté liquide. Le solvant chimique n'est pas régénéré et la sortie liquide est évacuée.

Dans le schéma de la figure II.10, le liquide circule à l'intérieur des fibres, à contre-courant avec le mélange gazeux qui circule dans la calandre. Néanmoins, toutes les autres configurations ont été testées : gaz à l'intérieur des fibres et liquide côté calandre et expériences à co-courant.

A la figure II.11, on peut voir des photos du banc d'essai avec les principaux éléments décrits précédemment.

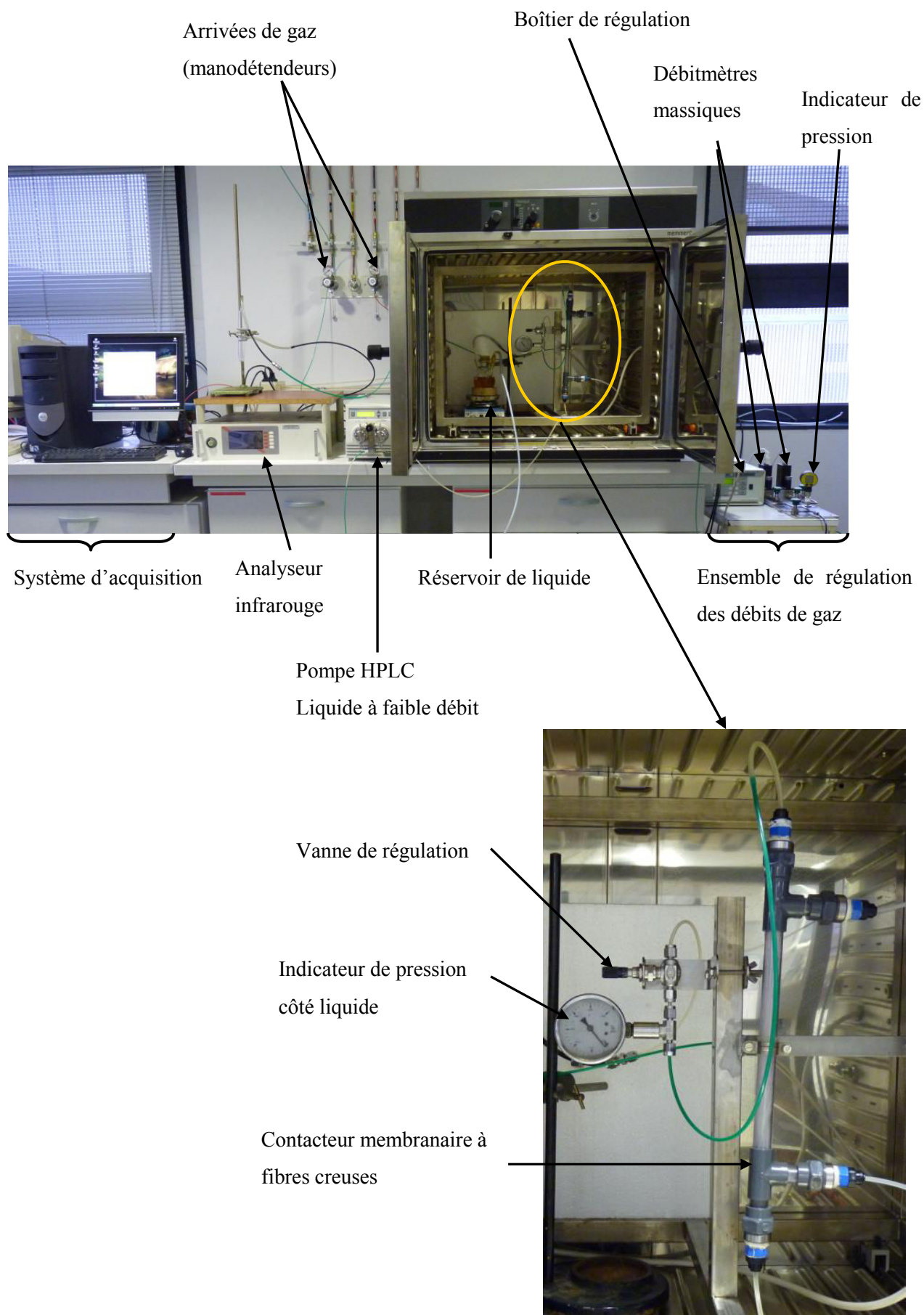


Figure II.11 : Photos du montage d'absorption gaz-liquide

Chapitre III

III. Sélection de matériaux et réalisation des fibres composites

Des polymères super vitreux ont été pré sélectionnés au chapitre I pour leur forte perméabilité au CO₂. Ce chapitre vise à confirmer expérimentalement ces propriétés de perméation et à tester la stabilité chimique et thermique de ces matériaux au contact d'une solution aqueuse de MEA. Les polymères répondant aux critères de sélection seront employés pour la fabrication de fibres composites.

1. Etude de la stabilité chimique et thermique du PTMSP et du Téflon AF2400 : tests de gonflement dans la MEA

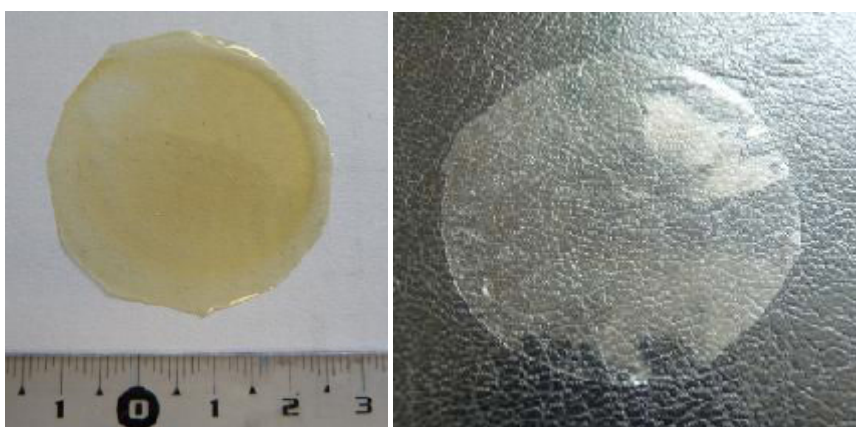


Figure III.1 : Membranes en PTMSP (photo de gauche) et Téflon AF2400 (photo de droite)

La figure III.1 montre des exemples de membranes planes en PTMSP et en Téflon AF2400. L'épaisseur des films varie entre 50 et 150 μm et la masse des échantillons se situe entre 30 et 200mg.

Afin d'évaluer la stabilité chimique de ces matériaux, des films de PTMSP et de Téflon AF2400 ont été immergés dans une solution aqueuse de MEA à 50% mass. et des variations importantes de température (de l'ambiante à 80°C) ont été imposées pour accélérer le vieillissement (voir chapitre II). Les échantillons ont été pesés régulièrement afin de suivre l'évolution de la masse au cours du temps.

La figure III.2 présente le gonflement des polymères au cours des tests d'immersion, exprimé en variation relative de la masse par rapport à la masse de départ et mesuré avec une précision de $\pm 3\%$. Cette incertitude est liée à l'essuyage parfois difficile du solvant qui est visqueux, à la possibilité de déchirer les membranes notamment sur les bords (pouvant induire des pertes de matière) et à la très faible masse de certains échantillons (de l'ordre de 35 mg). Les valeurs finales du gonflement à l'issue des deux mois d'expérience sont également indiquées.

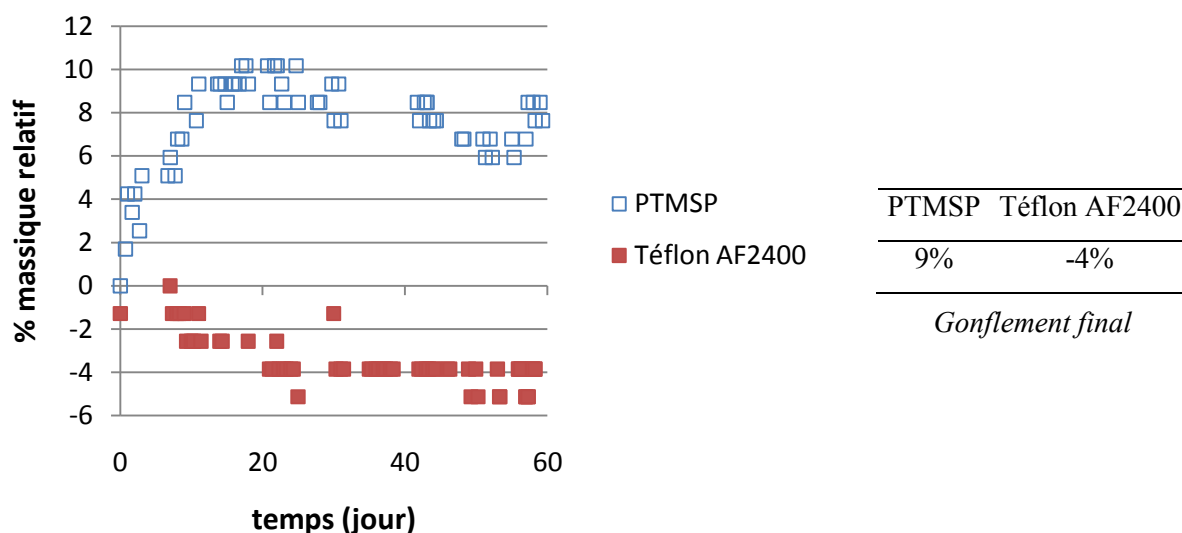


Figure III.2 : Résultats des tests de gonflement du PTMSP et du Téflon AF2400 dans une solution aqueuse de MEA à 50% mass., avec cycles thermiques. Evolution du pourcentage massique relatif en fonction du temps et gonflement final.

On observe un gonflement final du PTMSP dans la solution de MEA de l'ordre de 9%, ce qui est supérieur à l'incertitude de mesure. L'augmentation graduelle de la masse au cours du temps montre une sorption non négligeable de l'eau et/ou de la MEA dans le polymère. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour confirmer les contributions respectives de sorption des solvants dans le PTMSP.

L'échantillon de Téflon AF2400 ne présente aucun gonflement. Au contraire, on constate une perte mineure de matière qui peut s'expliquer par le processus d'essuyage du liquide avant pesée. En effet, les membranes sont essuyées avec du papier absorbant et comme elles sont relativement fragiles et fines (épaisseur d'environ 50 μ m), les bords ont pu être cassés et perdus.

Dans tous les cas, aucune dégradation macroscopique, telle qu'un changement de couleur ou une fragilisation des membranes, signes d'une modification des propriétés mécaniques des échantillons, n'a été notée.

Il semble donc que ces deux polymères soient stables au contact prolongé d'une solution de MEA et résistants aux changements de température dans ce milieu.

2. Etude de la stabilité des propriétés de perméation des films plans de PTMSP et de Téflon AF2400

Les perméabilités au CO₂ de membranes planes en PTMSP et Téflon AF2400 ont été déterminées par la méthode du temps retard. Ces expériences ont pour but de mettre en évidence d'éventuelles modifications des propriétés de perméation suite aux tests d'immersion dans la solution de MEA et aux cycles thermiques. Les perméabilités ont donc été mesurées avant les essais de gonflement puis les échantillons testés ont été lavés, dissous puis recoulés avant une nouvelle série de mesures.

Concernant les conditions opératoires des expériences de temps retard, le gaz est envoyé dans le compartiment amont à une pression comprise entre 1,5 et 2,5bar. Le vide de départ est de l'ordre de 0,1mbar et le taux de fuite est d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ mbar/s, ce qui est attesté de la bonne étanchéité du système.

Pour chaque mesure de perméabilité, on effectue trois à cinq expériences identiques pour vérifier la répétabilité des essais. Les figures III.3 et III.4 donnent des exemples de résultats obtenus pour des membranes en PTMSP native (avant les tests d'immersion) et vieillie.

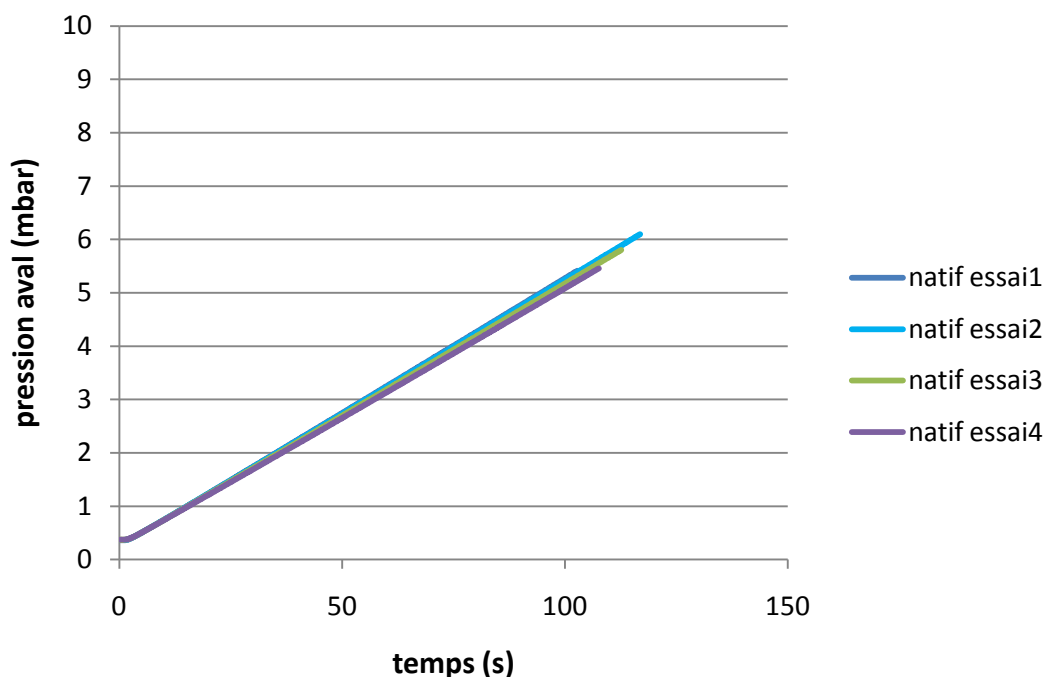


Figure III.3 : Répétabilité des mesures de perméabilité par la méthode du temps retard pour un échantillon de PTMSP natif. Evolution de la pression aval en fonction du temps. (pression amont 1,5bar ; taux de fuite $5 \cdot 10^{-4}$ mbar/s ; vide de départ 0,1mbar)

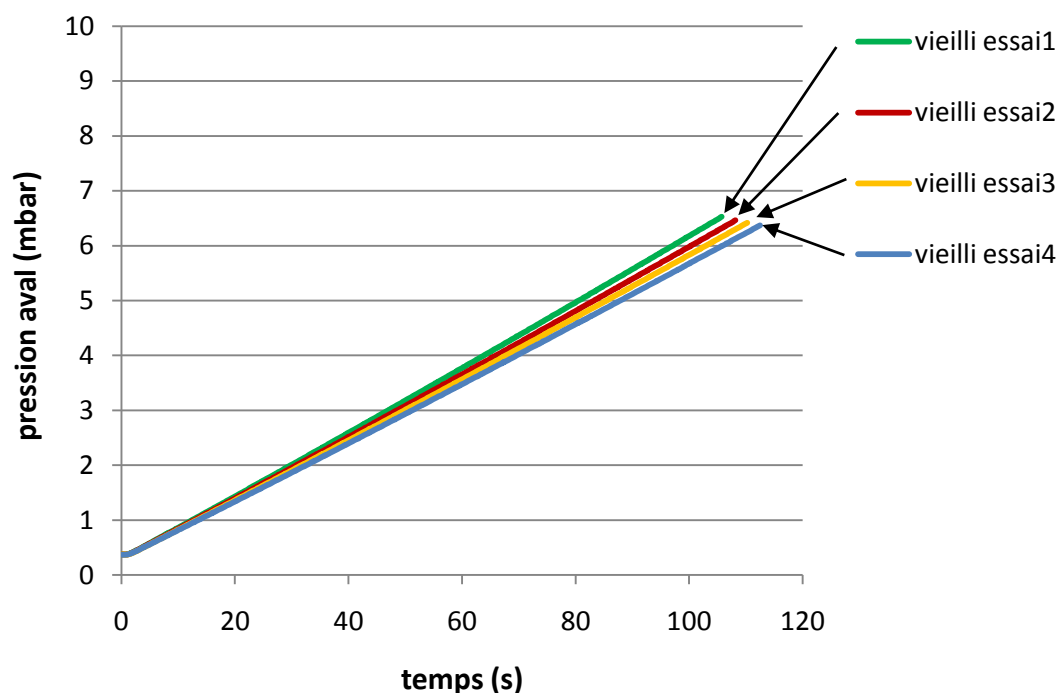


Figure III.4 : Répétabilité des mesures de perméabilité par la méthode du temps retard pour un échantillon de PTMSP vieilli par immersion dans une solution aqueuse de MEA à 50% mass. et cycles thermiques pendant deux mois. Evolution de la pression aval en fonction du temps. (pression amont 1,5bar ; taux de fuite $5 \cdot 10^{-4}$ mbar/s ; vide de départ 0,1mbar)

Les courbes représentent la montée en pression dans le compartiment aval lorsque l'on applique un échelon de gaz en amont au temps $t = 0$ s. On peut voir que pour les essais réalisés sur l'échantillon de PTMSP natif (figure III.3), les courbes se superposent, ce qui montre la bonne répétabilité de ces mesures. Concernant l'échantillon vieilli, c'est-à-dire ayant subi les tests d'immersion avec cycles thermiques, puis lavé et recoulé, les pentes des courbes diminuent légèrement au fur et à mesure des essais (figure III.4). Ceci peut s'expliquer par la présence de traces de solvant qui plastifient le polymère et augmentent les perméabilités. En effet, malgré un contrôle minutieux de l'évaporation du solvant par pesée jusqu'à obtention d'une masse constante, une faible quantité de solvant peut subsister dans la membrane. Le vide appliqué après essai, élimine partiellement ce solvant, ce qui diminue le phénomène de plastification et entraîne une baisse des pentes.

	PTMSP natif	PTMSP vieilli	Téflon AF2400 natif	Téflon AF2400 vieilli
Perméabilité au CO_2 (Barrer)	40800	21200	6800	6300

Tableau III.1 : Perméabilité au CO_2 des films de PTMSP et de Téflon AF2400 natifs et vieillis

D'après le tableau III.1, le film natif de PTMSP présente une très forte perméabilité au CO₂, de plus de 40000 Barrer, correspondant à l'ordre de grandeur de certaines mesures de la littérature (Robeson 1999). Cependant, après l'immersion dans la solution aqueuse de MEA et les cycles de température, la perméabilité du polymère est diminuée de moitié. Il est difficile à ce stade de corréler directement le léger gonflement observé avec la dégradation des propriétés de perméation. En effet, nous n'avons pas réalisé d'analyses complémentaires qui démontreraient une modification chimique du PTMSP par la MEA. De même, un changement dans la structure, dû à la pénétration du solvant et conduisant à un transport moins aisé des gaz, n'a pas été démontré. Néanmoins, nous savons que le PTMSP est sujet au vieillissement même à l'état sec et peut subir une compaction des volumes libres entraînant une baisse de la perméabilité (Platé et al. 1991), (Nagai et Nakagawa 1995).

Malgré tout, la perméabilité au CO₂ du PTMSP après vieillissement est de 21200 Barrer. Cette valeur reste largement supérieure à la perméabilité au CO₂ mesurée pour tous les autres polymères (voir tableau I.3). On peut donc dire que même après vieillissement, le PTMSP conserve des propriétés de perméation très élevées et reste un matériau privilégié pour la conception des peaux denses des fibres composites.

Concernant le Téflon AF2400, la perméabilité au CO₂ avant et après immersion reste relativement constante (voir tableau III.1). La différence d'environ 5% observée provient probablement de l'incertitude de la mesure (faible surface d'échange de la membrane et incertitude sur l'épaisseur).

Les fortes perméabilités au CO₂ des polymères super vitreux sont maintenues malgré un contact prolongé avec une solution aqueuse de MEA et des fortes variations de température. Ils peuvent donc être utilisés pour l'élaboration des fibres creuses.

3. Investigations préliminaires sur l'utilisation du PTMSP et du Téflon AF2400 pour l'application des contacteurs membranaires à la capture du CO₂ en pré combustion : tests d'immersion dans un solvant physique et mesures de perméabilité

Dans le cadre de la pré combustion, le flux gazeux à traiter est composé majoritairement de CO₂ et de H₂. La composition en CO₂ peut varier de 15 à 60% en volume et la pression du gaz est de l'ordre de 20 à 70 bar. La pression partielle en CO₂ est donc très élevée et le procédé de capture par solvant physique peut être tout à fait adapté. L'absorption sans réaction chimique se fait donc sous pression et la régénération est réalisée par diminution de la pression.

Les solvants physiques utilisés pour la capture du CO₂ en pré combustion sont du type poly(éthylène glycol) diméthyl éther (PEGDE), comme le Selexol commercialisé par Union Carbide ou encore le Genosorb fourni par Clariant GmbH, car la solubilité du CO₂ dans ces solvants est élevée (solubilité de 0,027 mol_{CO2}/mol_{PEGDE} soit 5,16 g_{CO2}/L_{PEGDE} pour le PEGDE (Gainar et Anitescu 1995)). La structure chimique du PEGDE est donnée à la figure III.5.

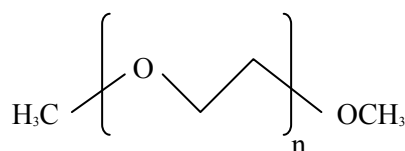


Figure III.5 : Structure chimique du PEGDE

L'application des contacteurs membranaires pour la capture du CO₂ en pré combustion entraîne les mêmes problèmes de mouillage observés en post combustion. Nous avons donc voulu tester la compatibilité chimique du PTMSP et du Téflon AF2400 avec le Genosorb ainsi que la stabilité des perméabilités après immersion, pour une éventuelle utilisation des contacteurs à membranes denses pour l'absorption de CO₂ en pré combustion.

Des films de PTMSP et de Téflon AF2400 ont été immergés à température ambiante dans du Genosorb pour une durée d'environ 12 jours. La figure III.6 indique l'évolution de la masse relative au cours du temps ainsi que le gonflement final mesuré.

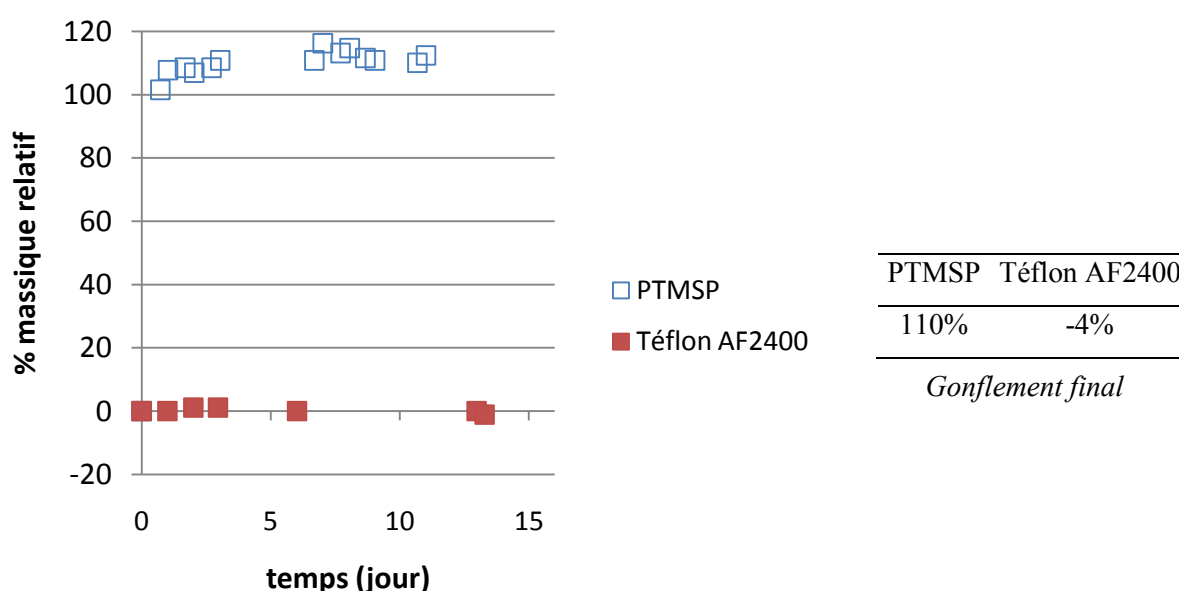


Figure III.6 : Résultats des tests de gonflement du PTMSP et du Téflon AF2400 dans le Genosorb, à température ambiante. Evolution du pourcentage massique relatif en fonction du temps et gonflement final.

On constate que le PTMSP gonfle très rapidement et de manière importante puisque qu'une augmentation de 110% de la masse par rapport à la masse de départ a été observée. L'absorption du Genosorb dans la membrane en PTMSP compromet son utilisation en pré combustion car elle peut induire des changements de propriétés mécaniques (déformation, déchirement) ainsi que des modifications des propriétés de perméation.

L'échantillon de Téflon AF2400 ne présente pas de gonflement. On a seulement noté une légère perte de matière (-4%). Les tests d'immersion ont été poussés pendant 60 jours supplémentaires et des cycles thermiques (température ambiante/80°C) ont été appliqués. A l'issu de ces tests le gonflement final est toujours de -4% ce qui prouve l'excellente stabilité de ce polymère dans le Genosorb.

De plus, des mesures de perméabilité au CO₂ ont été effectuées sur l'échantillon de Téflon AF2400 vieilli dans le Genosorb pour une durée totale de 72 jours. Le tableau III.2 indique une perméabilité au CO₂ du film de Téflon AF2400 vieilli de 6700 Barrer soit une différence très faible d'environ 1,5% avec la membrane native. Les résultats pour la membrane de Téflon AF2400 vieillie dans la MEA sont rappelés à titre de comparaison.

	Téflon AF2400 natif	Téflon AF2400 vieilli dans Genosorb	Téflon AF2400 vieilli dans MEA (50% mass.)
Perméabilité au CO ₂ (Barrer)	6800	6700	6300

Tableau III.2 : Perméabilité au CO₂ des films de Téflon AF2400 natifs et vieillis dans le Genosorb et la MEA

Il apparaît donc que, contrairement au PTMSP, le Téflon AF2400 est très stable dans le Genosorb. Bien que les essais avec solvant physique n'aient pas été poursuivis, le Téflon AF2400 reste un candidat potentiellement intéressant pour la capture du CO₂ en pré combustion de par sa bonne résistance chimique et le maintien des fortes perméabilités après un contact prolongé avec le solvant.

4. Elaboration des fibres composites

Tous les résultats présentés dans ce paragraphe et le suivant, proviennent des travaux du LGC dans le cadre d'un programme ANR.

Les fibres composites, constituées d'un support microporeux en PP et d'une peau dense en PTMSP ou Téflon AF2400, ont été fabriquées par un procédé d'enduction. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau III.3 :

Fibre composite	% mass. dans la solution d'enduction	Vitesse de défilement (m/min)	Puissance de séchage (%)
PP+Téflon AF2400	1	14,5	100
PP+PTMSP	1	6,8	65

Tableau III.3 : Conditions opératoires pour l'élaboration de fibres creuses composites par enduction

La figure III.7 donne un exemple de photo MEB d'une fibre creuse composite constituée d'un support poreux en PP et d'une peau dense en PTMSP présentant une épaisseur de 1,8 μm . On peut voir que la couche dense n'est pas parfaite notamment à sa surface externe. Cependant, on peut remarquer que le support microporeux est totalement recouvert et qu'il existe bien une peau dense au contact du support.

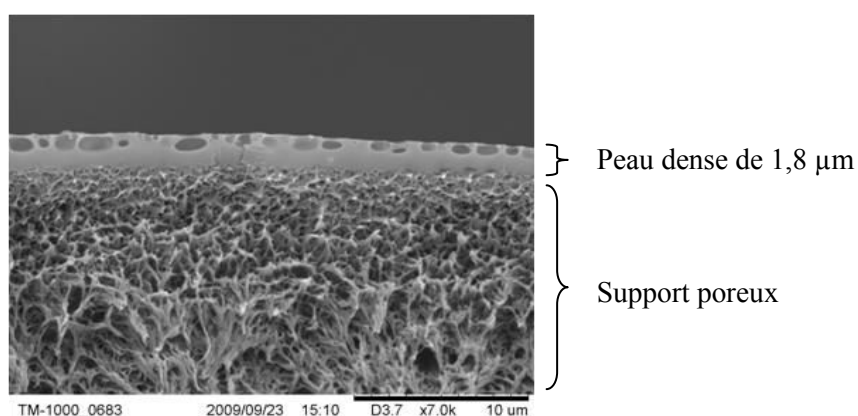


Figure III.7 : Photo MEB d'une coupe transversale de fibre composite PP avec couche dense de PTMSP

On peut observer à la figure III.8 un autre exemple de fibre composite formée d'un support en PP et d'une couche dense en Téflon AF2400. On constate que l'épaisseur de la peau est plus petite (1,1 μm) mais qu'elle présente également des défauts, notamment sur la surface externe.

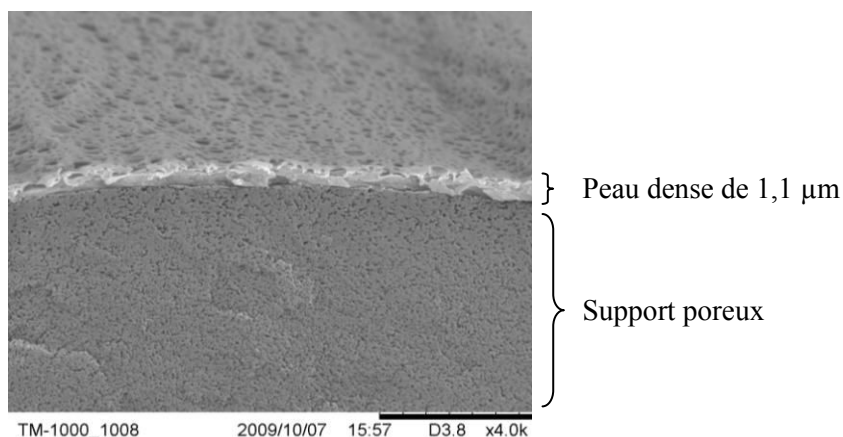


Figure III.8 : Photo MEB d'une coupe transversale de fibre composite PP avec couche dense de Téflon AF2400

La qualité de la peau dense tient au recouvrement de tous les pores du support et à l'absence de défauts tels que des craquelures ou des décollements. Pour vérifier l'étanchéité des fibres composites, des expériences de perméabilité à l'eau ont été effectuées. Pour cela, des modules en PVC contenant 1 à 4 fibres ont été fabriqués. De l'eau distillée est introduite dans la calandre et la pression côté liquide est augmentée par intervalle de 0,5bar jusqu'à atteindre une pression de 2bar. Chaque pression est maintenue pendant un temps assez long pour détecter la pénétration ou non du liquide à travers la membrane.

La perméabilité à l'eau de la fibre support en PP est de 110 L/(h.m².bar). Concernant les fibres composites, aucune perméabilité à l'eau n'a été observée. Nous pouvons donc en conclure que les fibres creuses en PP+Téflon AF2400 et PP+PTMSP semblent résister aux problèmes de mouillage grâce à la peau dense.

Des fibres composites avec un support en PES ont été réalisées. Mais malgré des épaisseurs de peau en PTMSP et Téflon AF2400 assez importantes (d'environ 2,5μm), les expériences de perméabilité à l'eau ont conduit à une percée du liquide en quelques minutes. Ceci peut être lié à une mauvaise adhérence entre la fibre support et la peau dense ou à un matériau support non adapté (taille des pores trop élevée par exemple). On constate donc que la fabrication des fibres composites est relativement complexe.

Des tests mécaniques ont été effectués sur les fibres composites imperméables à l'eau et les résultats sont présentés au tableau III.4.

Fibre	épaisseur de la peau dense (μm)	ϵ_B (%)	σ_B (MPa)	ϵ_E (%)	σ_E (MPa)	E_Y (MPa)
PP	-	887	39,9	4,3	11,6	270
PP+Téflon AF2400	1,15	766	32,7	4,4	11,4	260
PP+PTMSP	1,9	497	26,8	5,2	13,7	260

ϵ_B, ϵ_E : allongement relatif à la rupture et à la limite d'élasticité

σ_B, σ_E : contrainte à la rupture et à la limite d'élasticité

E_Y : module de Young

Tableau III.4 : Résultats des tests mécaniques

(appareillage : INSTRON 3342 ; longueur initiale des échantillons : 70mm)

On peut constater que l'allongement relatif et la contrainte à la rupture sont plus faibles pour les fibres composites que pour la fibre support seule. Néanmoins, l'allongement relatif et la contrainte à la limite d'élasticité ainsi que le module de Young sont similaires. Il n'y a donc pas de dégradation majeure des propriétés mécaniques des fibres creuses après le processus d'enduction. On peut alors envisager l'assemblage des fibres composites dans un module.

5. Réalisation des modules à fibres creuses

Les modules testés ont été assemblés au LGC et sont constitués d'une cartouche transparente et de raccords en PVC (voir figure III.9). Les fibres creuses sont empotées dans le contacteur membranaire à l'aide de colle Epoxy (voir figure III.10).

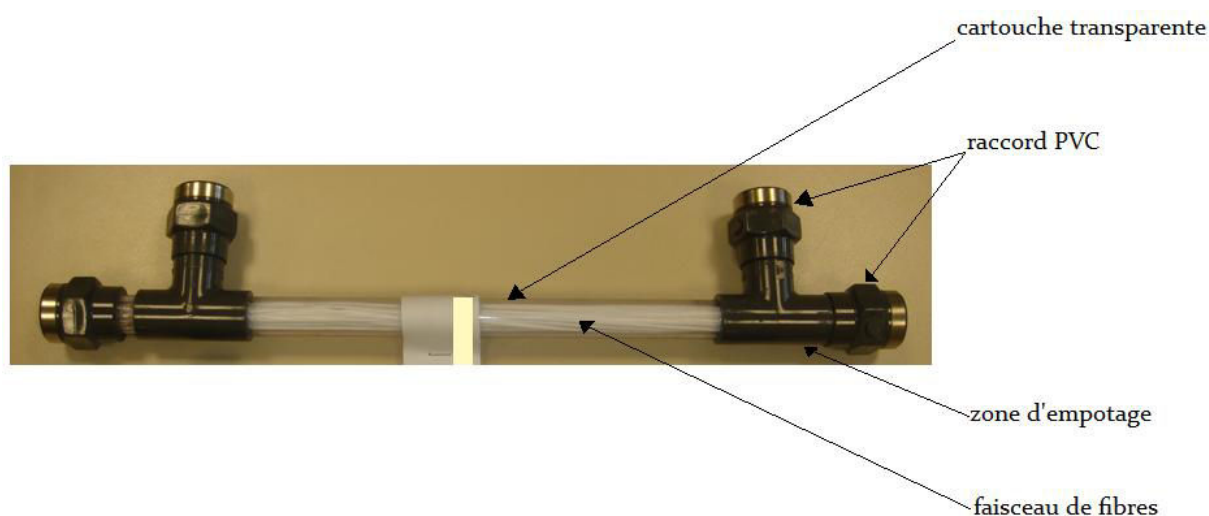


Figure III.9 : Eléments principaux d'un contacteur membranaire à fibres creuses

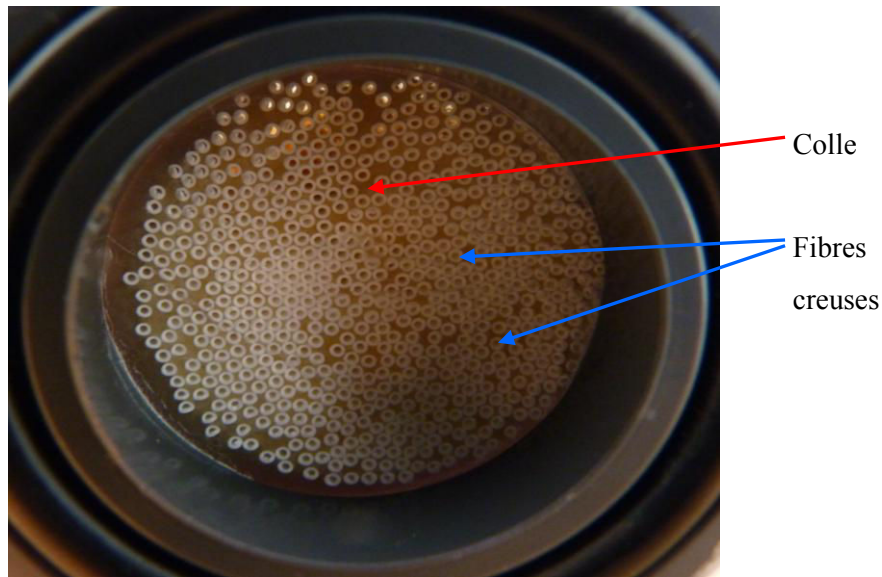


Figure III.10 : Zoom au niveau de la colle d'empotage des fibres creuses d'un contacteur membranaire

Le tableau III.5 indique les dimensions des modules utilisés pour les expériences ainsi que celles des fibres creuses. Quelques paramètres caractéristiques ont été calculés comme l'aire interfaciale par rapport à la surface externe en m^2/m^3 ou encore le taux de remplissage :

$$\text{aire interfaciale} = \frac{\text{surface externe des fibres}}{\text{volume du module}} \quad (\text{équation III.1})$$

$$\text{taux de remplissage} = \frac{\text{volume des fibres}}{\text{volume du module}} \quad (\text{équation III.2})$$

Fibre	PDMS	PDMS	PDMS	PP	PP+PTMSP	PP+Téflon AF2400
Diamètre interne du module (m)	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013
Nombre de fibres	54	76	124	54	54	54
Diamètre interne des fibres (μm)	305	305	305	280	280	280
Epaisseur totale de la fibre (μm)	165	165	165	50	51,9	51,15
Epaisseur de la peau dense des fibres composites (μm)	-	-	-	-	1,9	1,15
Longueur (m)	0,24	0,19	0,26	0,24	0,26	0,26
Surface externe des fibres (cm^2)	260	290	640	155	170	170
Aire interfaciale (m^2/m^3)	810	1140	1860	490	490	490
Taux de remplissage (%)	13	18	30	5	5	5

Tableau III.5 : Dimensions des modules et des fibres creuses

Avant toute expérience, des tests d'étanchéité sont effectués au niveau de tous les raccords, joints, connexions ainsi que des zones de collage. Le test consiste à faire circuler de l'azote à 1bar à l'intérieur des fibres et dans la calandre. On utilise ensuite un spray spécifique pour détecter les éventuelles fuites. Seuls les modules ne présentant aucune fuite sont utilisés pour la suite.

6. Mesure de perméabilité au CO₂ des fibres creuses

Les perméabilités au CO₂ des fibres creuses en PDMS et composites ont été mesurées par la méthode frontale (dite « dead-end ») et par la méthode à balayage d'azote, décrites au chapitre II. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients et sont complémentaires dans l'estimation précise de la perméabilité.

Les dimensions des modules et des fibres utilisés pour ces expériences sont rappelées dans le tableau III.6.

Polymère	PDMS	PDMS	PDMS	PP+PTMSP	PP+Téflon AF2400
Diamètre interne du module (m)	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013
Nombre de fibres	54	76	124	54	54
Diamètre interne des fibres (µm)	305	305	305	280	280
Epaisseur totale de la fibre (µm)	165	165	165	51,9	51,15
Epaisseur de la couche dense (µm)	-	-	-	1,9	1,15
Longueur (m)	0,24	0,19	0,26	0,26	0,26

Tableau III.6 : Dimensions des modules et des fibres utilisés pour les mesures de perméabilité au CO₂

Dans le tableau III.7, sont indiquées les perméabilités des fibres creuses déterminées par la méthode frontale (« dead-end ») et à balayage d'azote. De plus, les perméabilités des films plans, mesurées par la méthode du temps retard ainsi que des données de la littérature sont fournies à titre de comparaison. Les perméances correspondent à la perméabilité divisée par l'épaisseur totale des membranes PDMS ou par l'épaisseur de la peau dense des membranes composites. On supposera en effet que l'essentiel de la résistance au transfert de matière des fibres composites est due à cette couche dense. L'analyse des perméances permet une comparaison directe entre les fibres denses et les fibres composites.

Méthode	Perméance [m ³ /(m ² .s.Pa)]		Perméabilité [Barrer]			
	dead- end	balayage N ₂	dead- end	balayage N ₂	temps retard (film plan)	littérature
PDMS 54	2,2 10 ⁻¹⁰	1,3 10 ⁻¹⁰	4900	2900	3100	4300 (Li et Teo 1998)
PDMS 76	2,0 10 ⁻¹⁰	1,8 10 ⁻¹⁰	4400	3900	3100	4300 (Li et Teo 1998)
PDMS 124	1,9 10 ⁻¹⁰	2,0 10 ⁻¹⁰	4300	4300	3100	4300 (Li et Teo 1998)
PP+PTMSP	3,3 10 ⁻⁹	3,0 10 ⁻⁹	840	760	40800	18000 (Takada et al. 1985)
PP+ Téflon AF2400	2,9 10 ⁻⁸	-	4500	-	6800	3900 (Pinnau et Toy 1996)

Tableau III.7 : Perméances et perméabilités au CO₂ des fibres denses ou couches denses des fibres composites par la méthode « dead-end » et balayage d'azote.

Les chiffres PDMS x, correspondent au nombre de fibres dans les modules.

1) Comparaison des méthodes de mesure de la perméabilité des fibres creuses

En comparant les résultats obtenus par les deux méthodes, on peut voir que dans la plupart des cas, les perméabilités mesurées par la méthode frontale sont supérieures à celles obtenues par la méthode à balayage d'azote.

Ceci peut s'expliquer, pour des matériaux souples et élastiques comme le PDMS, par la forte pression appliquée à l'intérieur des fibres en méthode frontale. Cette surpression engendre un étirement des fibres et conduit à une diminution de l'épaisseur réelle de la membrane. Ce phénomène induit une surestimation de la perméabilité car l'épaisseur réelle est inférieure à l'épaisseur utilisée dans les calculs. Cependant, on a veillé à ne pas dépasser une différence de pression de 1,7bar afin de limiter cette déformation des fibres et de ne pas endommager les membranes.

Concernant les membranes composites, les débits de gaz perméé en mode frontal sont très importants et donc difficiles à mesurer précisément avec un débitmètre à bulle de savon, ce qui entraîne une grande incertitude.

Par la méthode à balayage d'azote, la pression totale est la même de part et d'autre de la membrane, ce qui n'entraîne pas de déformation des fibres. Cependant, une rétrodiffusion du gaz de balayage dans le sens calandre/fibre peut aussi se produire et provoque ainsi une diminution de la perméabilité du CO₂.

2) Reproductibilité des essais

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures de perméabilité, trois modules avec fibres creuses en PDMS ont été testés. Ceux-ci diffèrent par le nombre et la longueur effective des fibres (voir tableau III.6). En comparant les résultats des différents modules, on relève un écart maximal de 12% pour les expériences en « dead-end » et de 30% pour celles par balayage d'azote. Ceci montre que l'incertitude de la mesure n'est pas négligeable mais que la reproductibilité des essais reste acceptable.

3) Comparaison des perméances des différentes fibres creuses

Les perméances des fibres composites sont très supérieures (un à deux ordres de grandeur) à celles obtenues pour le PDMS, principalement car les épaisseurs des fibres composites sont beaucoup plus petites (voir tableau III.6). En effet, le PDMS est très épais (165 μ m) comparé aux peaux denses des fibres composites qui ont une épaisseur d'environ 1 à 2 μ m.

4) Comparaison des perméabilités des fibres creuses avec les mesures sur films plans et la littérature

Si on compare les perméabilités au CO₂ mesurées pour les trois modules en PDMS et les films plans, on constate une bonne concordance des résultats avec les données de la littérature (Stern et al. 1987), (Li et Teo 1998).

Lorsque l'on calcule les perméabilités des peaux denses, on note une bonne adéquation entre ces résultats, les mesures de perméabilité par la méthode du temps retard sur des films plans et les données de la littérature pour le Téflon AF2400.

La perméabilité au CO₂ de la peau dense en PTMSP est quant à elle anormalement faible, ce qui peut être la conséquence d'un mauvais séchage lors du procédé continu de fabrication des fibres composites. En effet, lors de l'enduction des supports microporeux par le PTMSP, la fibre recouverte passe sous une lampe chauffante pour être immédiatement séchée. Or il a été démontré que pour obtenir des perméabilités élevées, le PTMSP nécessite un séchage lent (Nagai et al. 2001). Par ailleurs, il est possible que dans les conditions opératoires appliquées, la solution de polymère ait pénétré en partie et de manière irrégulière dans les pores les plus gros du support en PP. Cette imprégnation du support a pour conséquence une augmentation de l'épaisseur effective de la couche dense qu'il est difficile de quantifier et un accroissement de la résistance au transfert de matière.

5) Absence de mesure pour les fibres microporeuses

Il n'a pas été possible de mesurer la perméabilité au CO_2 des fibres creuses en PP. En effet, par la méthode frontale, la forte pression de CO_2 entraîne des débits de gaz à travers la membrane microporeuse trop importants pour être mesurés au débitmètre à bulle de savon. De plus, la surpression induit un transport convectif du gaz dans les pores alors qu'en situation d'absorption gaz-liquide, le transport est de type diffusif et donc normalement moins élevé. Enfin, la méthode à balayage d'azote est également inapplicable car la rétrodiffusion de l'azote diminue fortement la perméabilité du CO_2 et entraîne une sous estimation de cette valeur.

Conclusion du chapitre III

Nous avons observé une bonne compatibilité chimique du PTMSP et du Téflon AF2400 avec une solution aqueuse de MEA, se traduisant par des gonflements limités. Les fortes perméabilités au CO₂ des polymères super vitreux ont été maintenues après les essais d'immersion et les cycles thermiques. Même si une diminution de la perméabilité au CO₂ du PTMSP a été constatée, celui-ci reste le polymère le plus perméable au CO₂. Ces matériaux sont donc appropriés pour des situations d'absorption de CO₂ dans une solution aqueuse de MEA et doivent en principe rester stables à des températures de 40 à 60°C, classiquement appliquées en industrie.

Le LGC a mis en place un procédé de fabrication de fibres composites par enduction. Bien que leur élaboration ne soit pas aisée, des fibres creuses constituées d'un support poreux en PP et de fines peaux denses externes en PTMSP ou Téflon AF2400 ont été réalisées. Les faibles épaisseurs des couches denses (1 à 2 μm) permettent de limiter la résistance au transfert de matière. De plus, les fibres composites se sont révélées imperméables à l'eau, malgré les défauts en surface, et peuvent donc maintenir des conditions de non mouillage et résister à des à-coups de pression. Elles ont également présenté des propriétés mécaniques suffisamment bonnes pour être assemblées en module.

Par ailleurs, des mesures de perméabilité au CO₂ ont permis de constater que la fine peau dense en Téflon AF2400 possède des propriétés de perméation similaires à celles des films plans épais. Cependant, la fibre composite avec couche dense de PTMSP a démontré une très faible perméabilité, probablement à cause des problèmes de vieillissement, de séchage ou encore d'imprégnation du support microporeux.

Au vu d'une reproductibilité des essais correcte et de la conformité des résultats par rapport à la littérature pour le Téflon AF2400 et le PDMS, ces mesures de perméabilité seront utilisées pour prédire les performances des contacteurs membranaires dans des situations d'absorption de gaz avec réaction chimique. Les résultats obtenus par la méthode à balayage d'azote seront privilégiés car les conditions opératoires (1 bar de part et d'autre de la membrane) sont plus proches de celles appliquées lors des expériences d'absorption gaz-liquide.

Il s'agit à présent d'évaluer les performances de ces fibres composites en situation d'absorption gaz-liquide et de vérifier leur stabilité dans le temps.

Chapitre IV

IV. Expériences d'absorption du CO₂ avec réaction chimique dans une solution aqueuse de MEA par contacteurs membranaires à fibres creuses

A. Expériences effectuées sur les contacteurs à membranes fibres creuses PDMS et PP : cas de référence

1. Description des expériences réalisées

Dans le cadre des expériences de capture du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA, deux types de fibres creuses ont été testés à titre de référence.

En effet, le PDMS a été choisi comme matériau dense de référence et représente le cas où la résistance au transfert de matière dans la membrane est très importante. Les mesures de perméabilité au CO₂ des fibres creuses ont permis d'estimer un coefficient de transfert de matière dans les fibres de PDMS de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-5}$ m/s (2900 Barrer).

Le PP est le matériau microporeux hydrophobe de référence : les fibres PP sont commercialement disponibles à un prix peu élevé et la littérature indique des coefficients de transfert de matière dans la membrane de $4 \cdot 10^{-4}$ à $4,6 \cdot 10^{-2}$ m/s (voir tableau I.12), soit 30 à plus de 3000 fois supérieurs à celui des membranes en PDMS.

Les caractéristiques des contacteurs à fibres creuses en PDMS et PP, utilisés pour les expériences d'absorption gaz-liquide, sont données dans le tableau IV.1.

Polymère	PDMS	PP
Diamètre interne du module (m)	0,013	0,013
Nombre de fibres	54	54
Diamètre interne des fibres (μm)	305	280
Epaisseur de la fibre (μm)	165	50
Longueur (m)	0,24	0,24

Tableau IV.1 : Dimensions des modules et des fibres de référence

Les essais sur les contacteurs membranaires de référence ont été menés pour un grand nombre de configurations et l'influence de plusieurs paramètres et conditions opératoires a été étudiée. Les cas où le liquide circule à l'intérieur ou à l'extérieur des fibres ont tous les deux été traités. Pour chacune de ces configurations, l'influence de la vitesse du gaz, de la vitesse du liquide et des concentrations en CO₂ et en MEA sur l'efficacité de capture ont été examinées. Dans la plupart des cas, les fluides circulent à contre-courant mais quelques tests à co-courant ont aussi été effectués. La figure IV.1 récapitule les expériences réalisées, à température ambiante et pour une pression d'entrée du gaz et du liquide de 1bar. Le détail des essais est fourni en annexe 2.

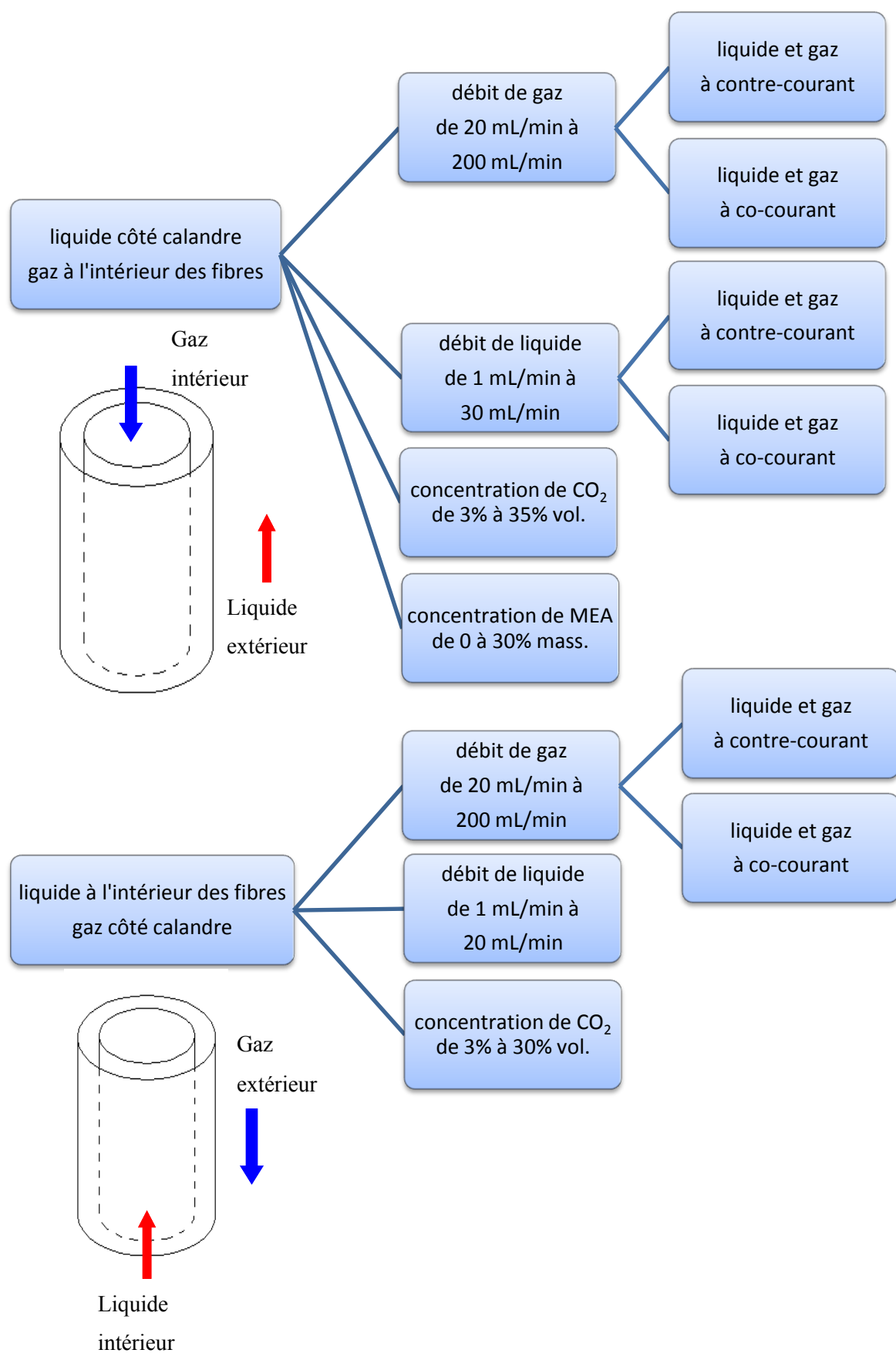


Figure IV.1 : Récapitulatif des essais d'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA, réalisés sur les modules à fibres creuses en PDMS et PP

Les objectifs de cette partie expérimentale sont les suivants :

- tester et valider le montage expérimental (expériences de reproductibilité et de répétabilité)
- établir une comparaison directe des performances des fibres denses (PDMS) et microporeuses (PP)
- étudier l'influence de différents paramètres opératoires
- définir les limites en termes de performance des membranes composites (le module avec fibres PDMS indique la limite basse et le module avec fibres PP correspond à la limite haute des efficacités réalisables par les fibres composites développées au laboratoire)
- mesurer les efficacités de capture des modules à fibres composites
- évaluer la stabilité des performances des fibres composites

Pour chaque expérience, on calcule l'efficacité de capture du CO₂ η selon :

$$\eta = \frac{Q_{in}C_{in} - Q_{out}C_{out}}{Q_{in}C_{in}} \quad (\text{équation IV.1})$$

Avec Q_{in} , Q_{out} : débits volumiques de gaz respectivement à l'entrée et à la sortie [m³/s]

C_{in} , C_{out} : concentrations en CO₂ respectivement à l'entrée et à la sortie du gaz [mol/m³]

Etant donné que les fibres sont assemblées dans des modules similaires et testées dans des conditions opératoires identiques, l'efficacité de capture permet une comparaison simple et immédiate des différentes membranes tout en fournissant une indication directe sur les performances de capture.

Par ailleurs, on peut aussi déterminer le taux de conversion de la MEA suivant la relation :

$$R_{MEA} = \frac{\text{flux de MEA ayant réagi}}{\text{flux de MEA total}} = \frac{2(Q_{in}C_{in} - Q_{out}C_{out})}{Q_{MEA}C_{MEA}} \quad (\text{équation IV.2})$$

Avec Q_{in} , Q_{out} : débits volumiques de gaz respectivement à l'entrée et à la sortie [m³/s]

C_{in} , C_{out} : concentrations en CO₂ respectivement à l'entrée et à la sortie du gaz [mol/m³]

Q_{MEA} : débit volumique de la solution aqueuse de MEA [m³/s]

C_{MEA} : concentration totale en MEA [mol/m³]

Le facteur 2 correspond à la stœchiométrie.

2. Etude de l'influence des différents paramètres opératoires

Ce paragraphe a pour but d'analyser l'influence des conditions opératoires sur l'efficacité de capture du CO₂ des modules à fibres creuses en PDMS et PP.

a. Influence de la vitesse du gaz

Les figures IV.2 et IV.3 présentent l'influence de la vitesse du gaz sur l'efficacité de capture du CO₂.

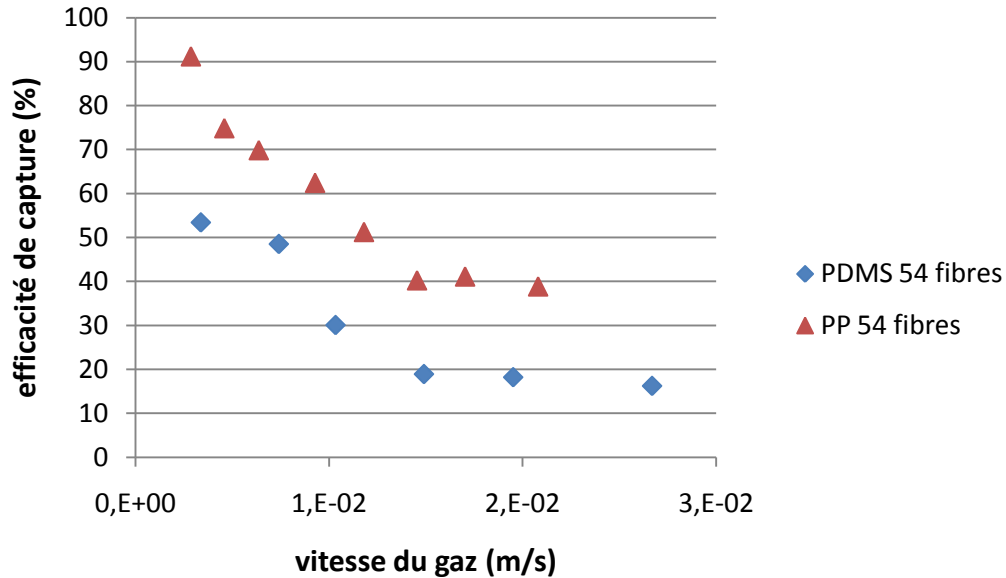


Figure IV.2 : Etude de l'influence de la vitesse du gaz (circulant côté calandre) sur l'efficacité de capture du CO₂. Conditions opératoires : vitesse du liquide = $3,1 \cdot 10^{-2}$ m/s (liquide à l'intérieur des fibres), 30% vol. CO₂, 20% mass. MEA, contre-courant.

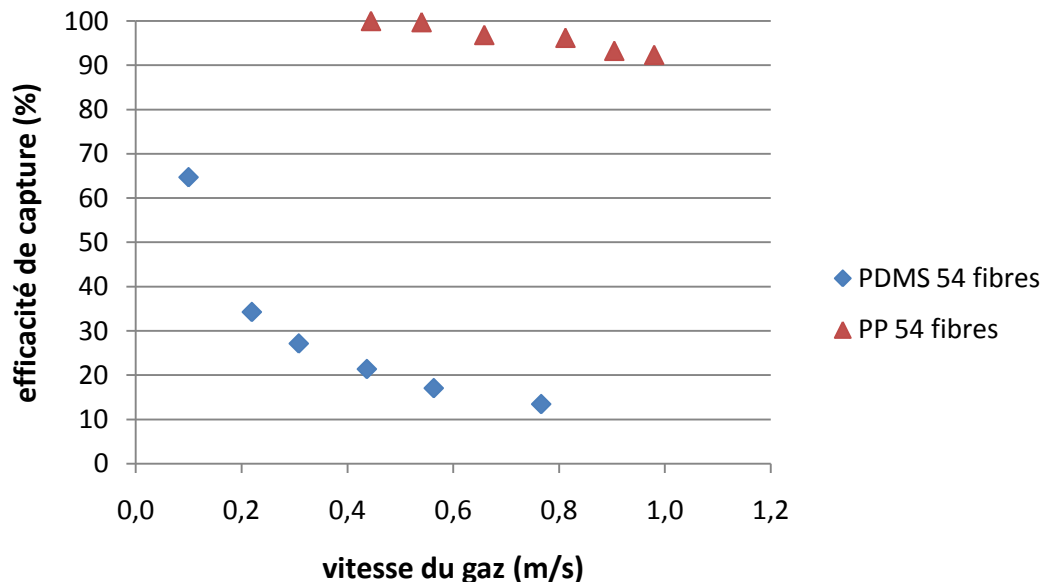


Figure IV.3 : Etude de l'influence de la vitesse du gaz (circulant à l'intérieur des fibres) sur l'efficacité de capture du CO₂. Conditions opératoires : vitesse du liquide = $1,9 \cdot 10^{-3}$ m/s (liquide à l'extérieur des fibres), 30% vol. CO₂, 20% mass. MEA, contre-courant.

On constate que l'augmentation de la vitesse du gaz entraîne une diminution de l'efficacité de capture. En effet, à forte vitesse de gaz, le temps de contact est plus court.

Par ailleurs, on remarque que les efficacités de capture obtenues avec les membranes microporeuses PP sont plus élevées que celles mesurées pour les fibres PDMS. Ceci est vérifié pour toutes les expériences car le coefficient de transfert de matière des membranes PP est beaucoup plus important que celui des membranes PDMS (facteur 30 à 3000). L'efficacité maximale du module PP est de 100% mais celle du module PDMS n'est que de 65%. Néanmoins, on notera que la conception des modules de laboratoire est loin d'être optimisée (diamètre du module, nombre de fibres, longueur) et que les conditions opératoires sont différentes de celles appliquées en industrie.

Dans notre cas, il est difficile de comparer les performances obtenues pour les configurations où le liquide circule à l'intérieur des fibres et dans la calandre. En effet, les taux de compacité étant faibles (13% pour le module à fibres PDMS et 5% pour le module à fibres PP), les sections de passage à l'intérieur des fibres et côté calandre sont très différentes. Ceci implique pour des plages de débit identiques, des vitesses très variables et des temps de contact très éloignés, d'où une comparaison immédiate délicate. Néanmoins, comme les débits de gaz sont similaires, nous pouvons tenter une interprétation des résultats.

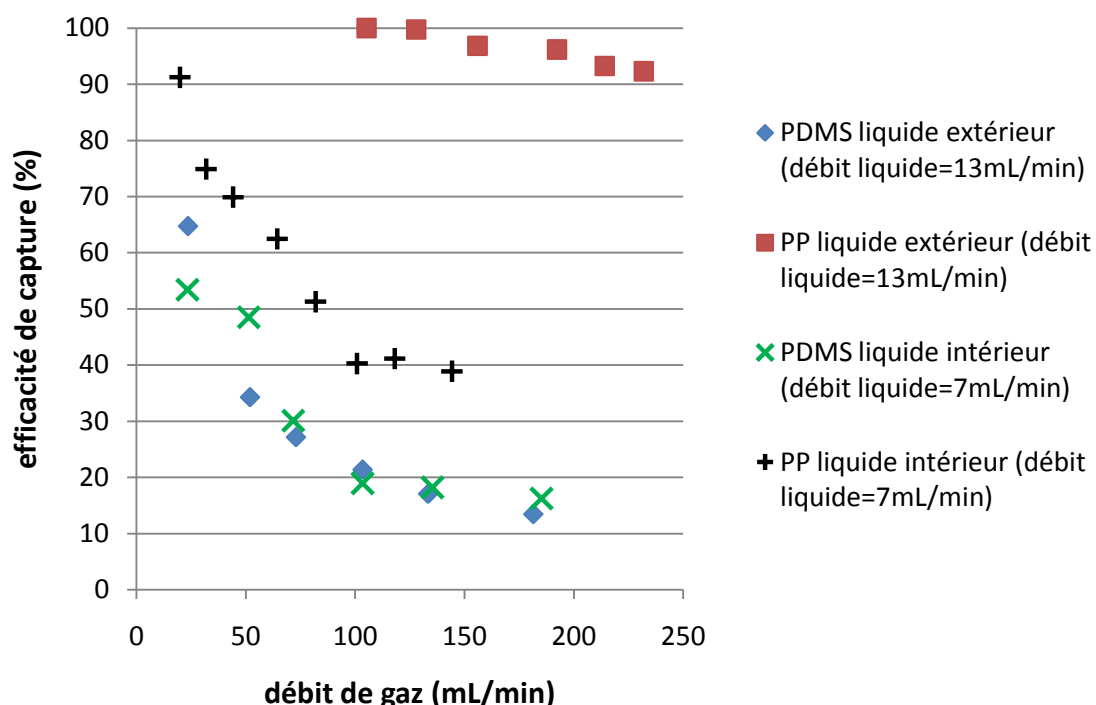


Figure IV.4 : Comparaison des configurations liquide intérieur/liquide extérieur.

Conditions opératoires : 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

Concernant le module à fibres PDMS, les efficacités de capture en fonction du débit de gaz sont identiques dans les deux configurations étudiées (voir figure V.4). On peut donc conclure que les effets de l'hydrodynamique côté gaz et côté liquide sont négligeables devant la résistance au transfert de matière dans la membrane.

Pour les fibres PP, les résultats sont totalement différents. Les efficacités obtenues lorsque le liquide circule dans la calandre sont environ deux fois plus élevées que lorsque le liquide circule à l'intérieur des fibres. Cela signifie que les résistances au transfert de matière dans le liquide et le gaz ne sont pas négligeables par rapport à celle de la membrane et que l'hydrodynamique joue un rôle important (épaisseur de la couche limite, temps de contact, effet de dispersion). De plus, on peut penser que lorsque le gaz circule dans la calandre et que le taux de compacité est faible, seule une quantité limitée de CO₂ est au contact de la membrane et est susceptible d'être absorbée par la MEA. Mais lorsque le liquide circule dans la calandre, la quantité de MEA libre disponible aux alentours de chaque fibre est largement en excès et l'absorption de CO₂ n'est pas limitée, ce qui expliquerait les efficacités de capture plus élevées. Par ailleurs, les fibres étant microporeuses, un mouillage partiel de la membrane PP ne peut être exclu. Une étude plus approfondie, notamment avec des simulations mathématiques, est nécessaire pour comprendre plus en détail la contribution de chacun de ces éléments.

L'influence de la circulation du liquide à l'intérieur ou à l'extérieur des fibres sera rediscutée ultérieurement.

b. Influence de la vitesse du liquide

Lorsque la vitesse du liquide augmente, on peut voir d'après les figures IV.5 et IV.6 que l'efficacité de capture du module PDMS reste relativement constante et peu élevée. La vitesse du gaz étant fixée pour chaque série de mesures, la quantité de CO₂ qui arrive dans la phase liquide est la même en chaque point expérimental. De plus, nous avons vu que la résistance au transfert de matière dans la membrane PDMS est très importante, ce qui limite fortement les flux de CO₂ transférés et l'efficacité de capture. L'amine reste donc en large excès (taux de conversion < 20%) quelque soit la vitesse de liquide qui n'a ainsi pas d'influence sur les performances de capture.

Pour le contacteur à fibres PP, on observe une légère augmentation de l'efficacité de capture avec la vitesse de liquide. En effet, à très faible vitesse, le taux de conversion de la MEA peut atteindre des valeurs de 60 à 70%, diminuant ainsi les capacités d'absorption du CO₂. Dans le cas de l'utilisation de membranes microporeuses, la résistance au transfert de matière est négligeable et le transfert de CO₂ est élevé. En augmentant la vitesse de liquide, le solvant est renouvelé (le taux de conversion diminue) et la force motrice augmente, permettant ainsi une meilleure efficacité de capture.

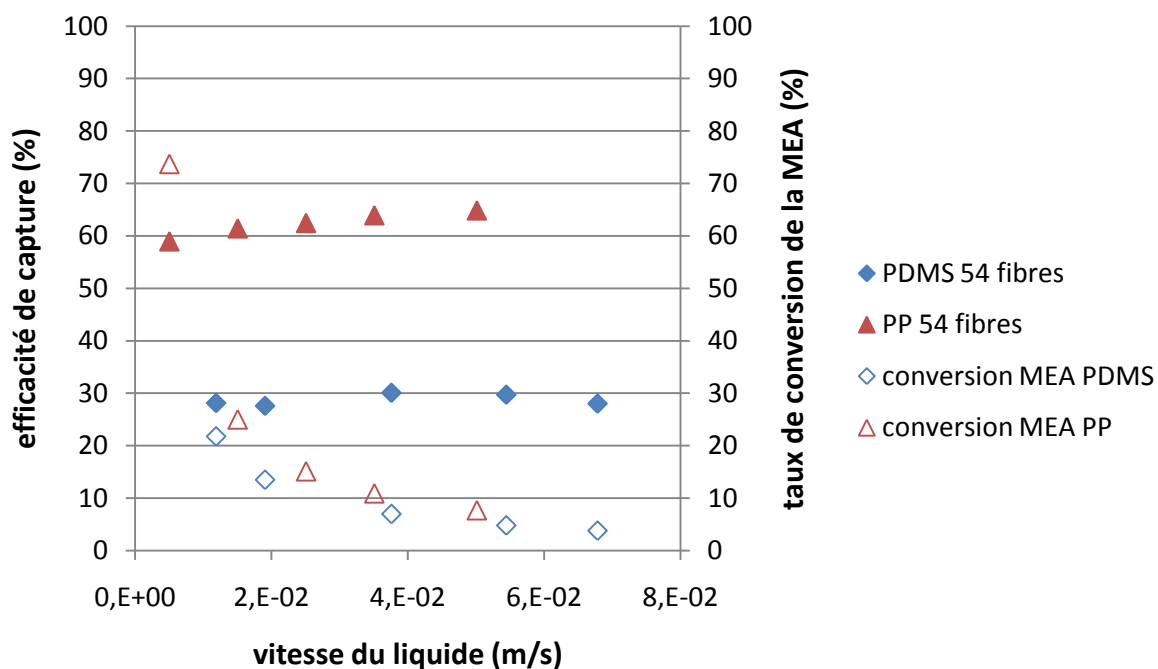


Figure IV.5 : Etude de l'influence de la vitesse du liquide (circulant à l'intérieur des fibres) sur l'efficacité de capture du CO_2 et le taux de conversion de la MEA. Conditions opératoires : vitesse du gaz = 10^{-2} m/s (côté calandre), 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

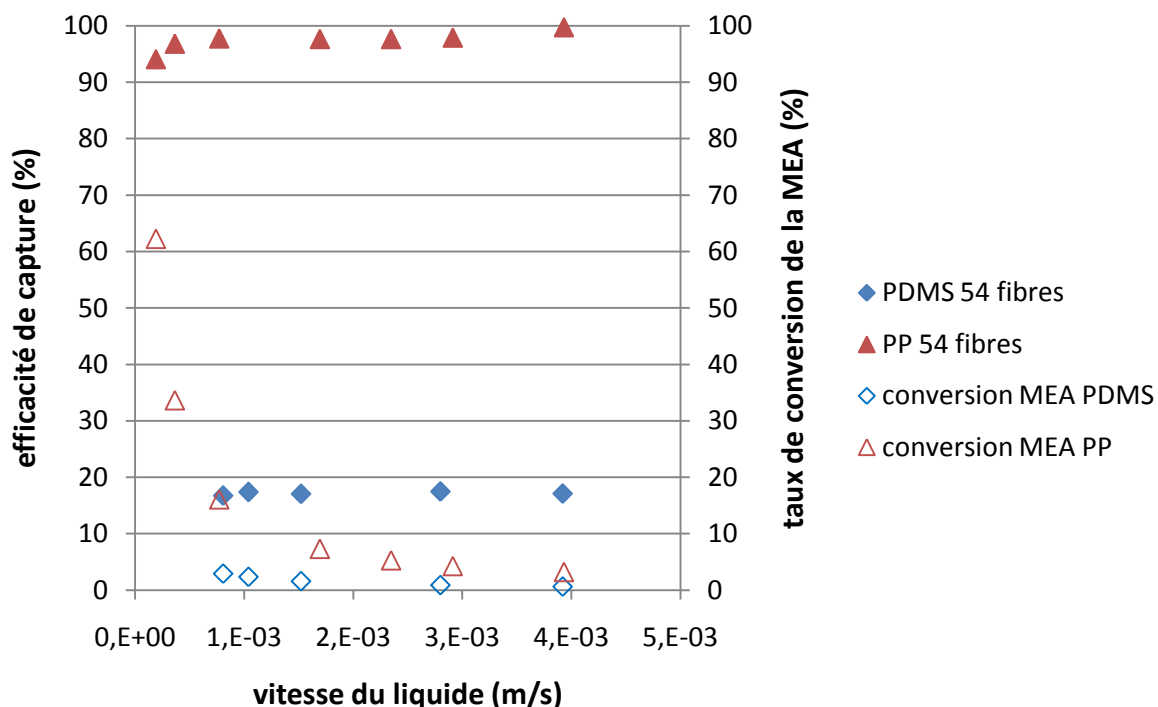


Figure IV.6 : Etude de l'influence de la vitesse du liquide (circulant côté calandre) sur l'efficacité de capture du CO_2 et le taux de conversion de la MEA. Conditions opératoires : vitesse du gaz = $6,3 \cdot 10^{-1}$ m/s (à l'intérieur des fibres), 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

c. Influence de la concentration en CO₂

On remarque d'après les figures IV.7 et IV.8 que pour les fibres PDMS et PP, les efficacités de capture sont relativement constantes lorsque l'on fait varier la concentration en CO₂ (erreur expérimentale évaluée à $\pm 5\%$). On notera que les vitesses du gaz et du liquide sont fixées ainsi que la concentration en MEA.

Dans le cas du PDMS, l'augmentation du pourcentage de CO₂ dans le flux gazeux accroît la quantité de CO₂ disponible mais la résistance de la membrane limite le transfert de CO₂. L'efficacité de capture est donc inchangée.

Concernant les fibres microporeuses en PP, il n'y a ni limitation du côté de la membrane, ni du côté du solvant (les taux de conversion ne dépassent pas 6%). Ainsi, lorsque la concentration de CO₂ augmente, le flux absorbé croît de la même manière. L'efficacité, étant le rapport entre la quantité de CO₂ absorbée et la quantité de CO₂ initiale, ne varie donc pas.

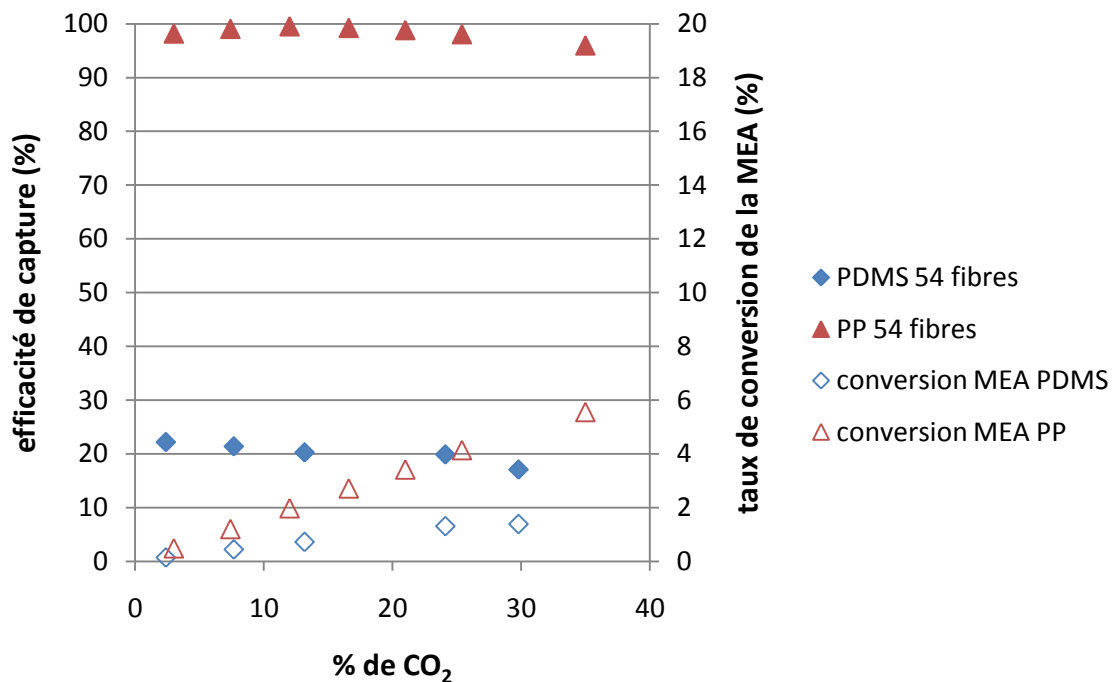


Figure IV.7 : Etude de l'influence de la concentration de CO₂ sur l'efficacité de capture du CO₂ et le taux de conversion de la MEA (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres).

Conditions opératoires : vitesse du gaz = $6,2 \cdot 10^{-1}$ m/s, vitesse du liquide = $1,3 \cdot 10^{-3}$ m/s, 20% mass. MEA, contre-courant.

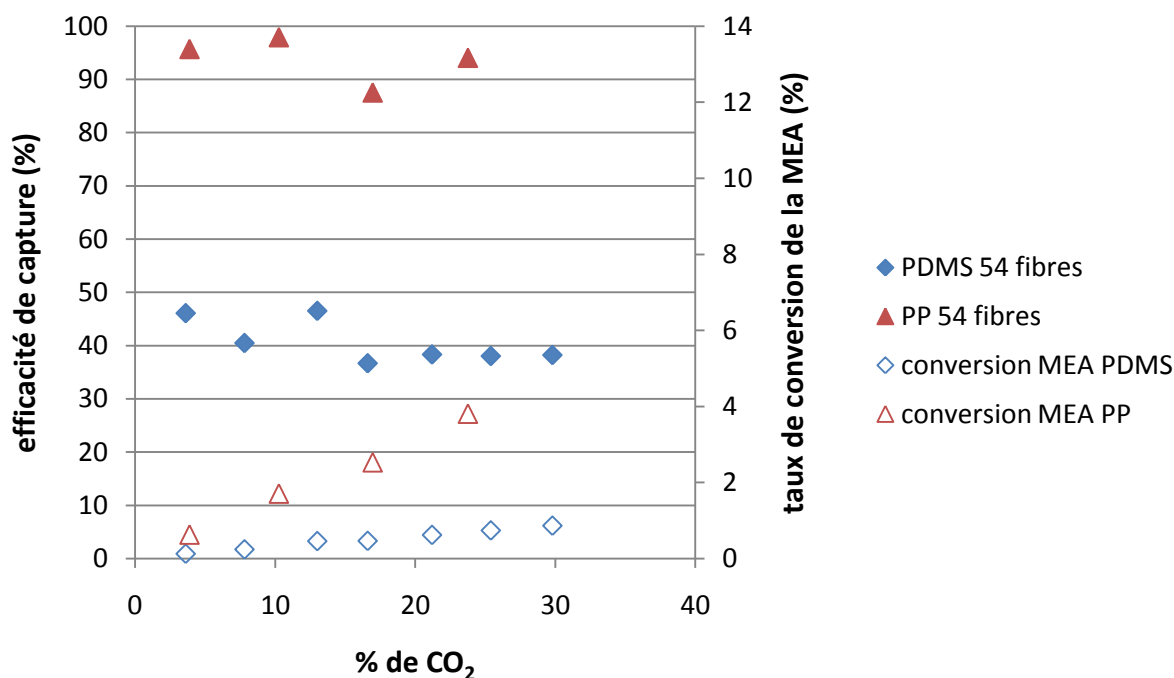


Figure IV.8 : Etude de l'influence de la concentration de CO₂ sur l'efficacité de capture du CO₂ et le taux de conversion de la MEA (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre).

Conditions opératoires : vitesse du gaz = $4,7 \cdot 10^{-3}$ m/s, vitesse du liquide = $3,6 \cdot 10^{-2}$ m/s, 20% mass. MEA, contre-courant.

d. Influence de la concentration en MEA

Afin de mettre en évidence la nécessité d'une réaction chimique pour atteindre des performances de capture importantes, des essais d'absorption physique ont été menés avec de l'eau distillée comme solvant (% de MEA = 0) : l'efficacité de capture est seulement de 4% et de 6% respectivement pour le PDMS et le PP (voir figure IV.9). On peut donc constater que sans réaction chimique, l'absorption de CO₂ est très restreinte.

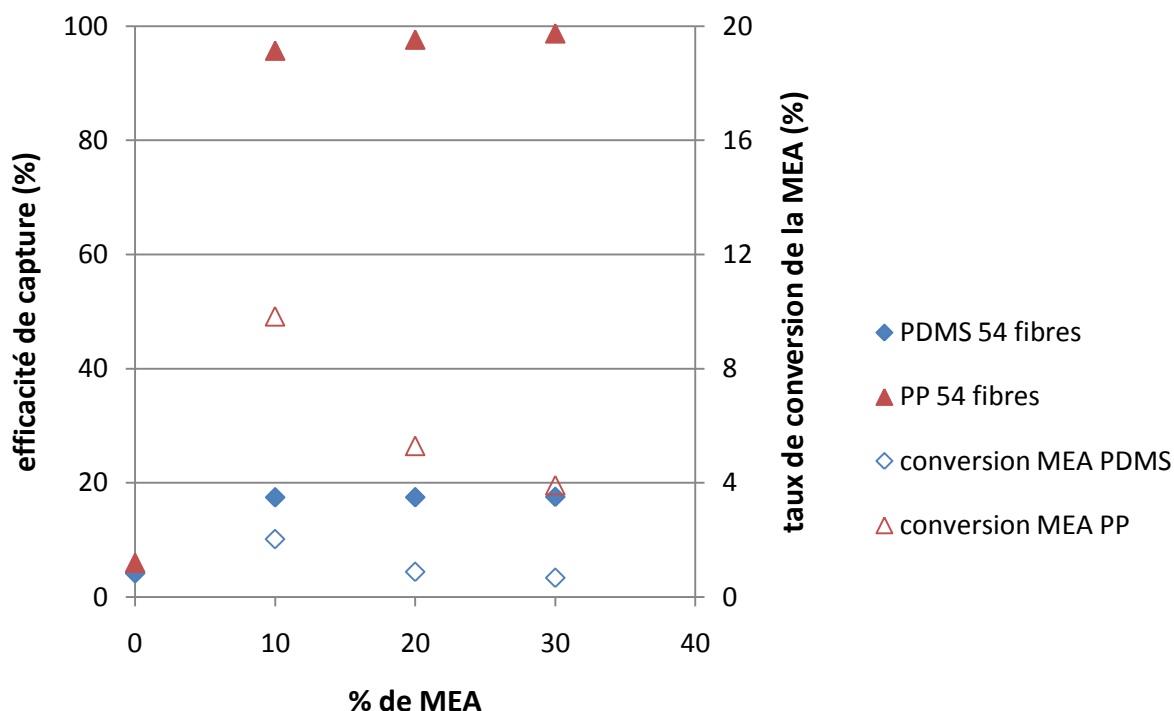


Figure IV.9 : Etude de l'influence de la concentration en MEA sur l'efficacité de capture du CO_2 et le taux de conversion de la MEA (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres).

Conditions opératoires : vitesse du gaz = $6,2 \cdot 10^{-1}$ m/s, vitesse du liquide = $2,5 \cdot 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO_2 , contre-courant.

Pour des concentrations de MEA allant de 10% à 30% mass., l'efficacité de capture semble constante pour les deux types de membranes. En effet, pour les fibres PDMS, le taux de conversion sur toute la plage de concentration de MEA ne dépasse pas 2%. Pour les fibres PP, le taux de conversion maximal (atteint à 10% mass. de MEA) est seulement de l'ordre de 10%. Ainsi même à la plus faible concentration d'amine testée, la MEA est en très large excès. Quelque soit le pourcentage d'amine, la force motrice est inchangée et maximale, expliquant la stabilité des efficacités.

L'étude de l'influence de la concentration en MEA n'a pas été réalisée pour des expériences avec le liquide circulant à l'intérieur des fibres.

e. Influence de la circulation des fluides à contre ou co-courant

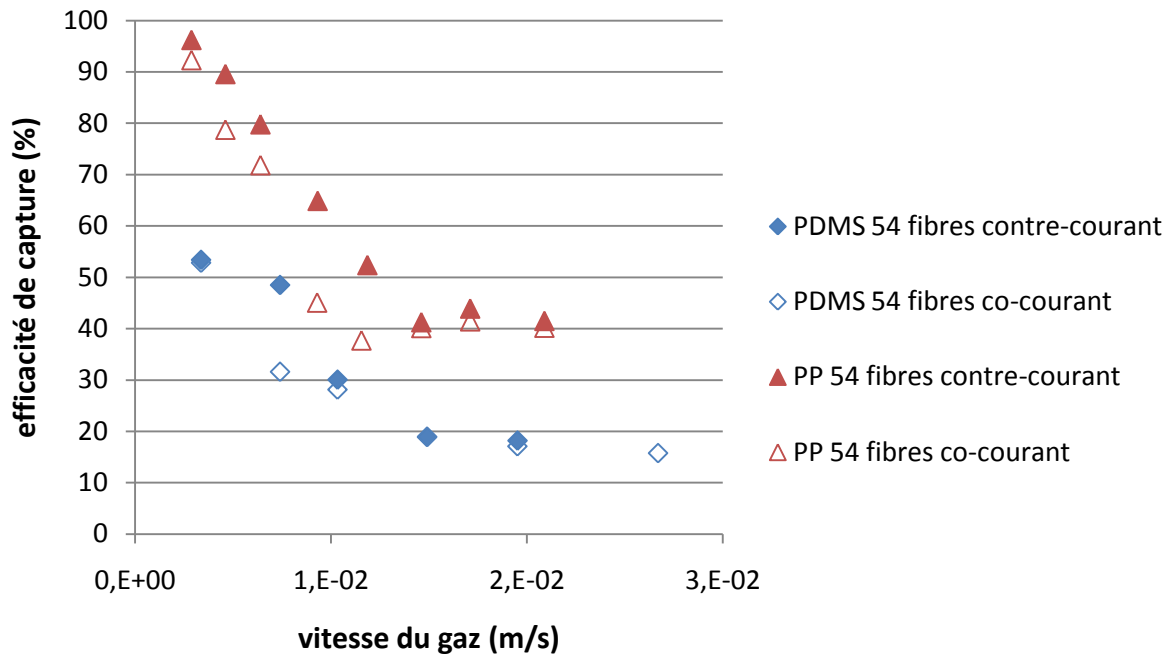


Figure IV.10 : Etude des différences entre une circulation des fluides à contre ou à co-courant sur l'efficacité de capture du CO_2 (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre). Conditions opératoires : vitesse du liquide = $4,3 \cdot 10^{-2}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

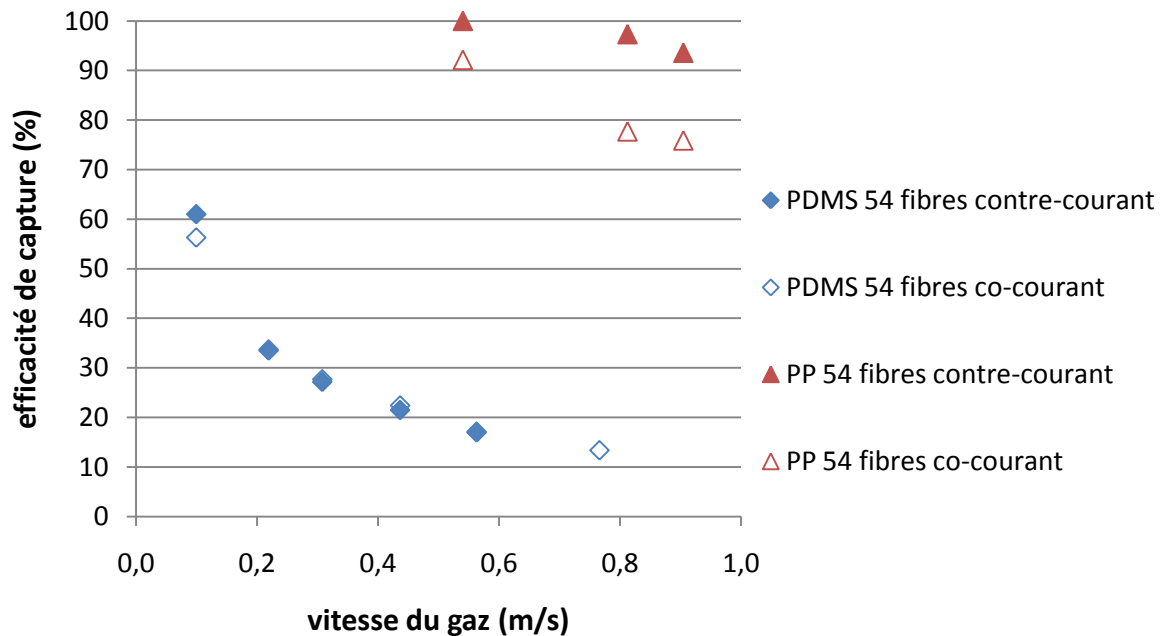


Figure IV.11 : Etude des différences entre une circulation des fluides à contre ou à co-courant sur l'efficacité de capture du CO_2 (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres). Conditions opératoires : vitesse du liquide = $3,4 \cdot 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

Concernant le PDMS, les efficacités de capture à contre et à co-courant sont similaires (figures IV.10 et IV.11). En effet, la membrane dense limite le transfert de matière alors que la MEA est en large excès ; le changement de configuration n'a donc pas d'effet sur les performances de capture car la force motrice est identique.

On note une légère diminution de l'efficacité de capture à co-courant pour le contacteur à fibres PP. Si la MEA est largement convertie par la réaction avec le CO₂, la configuration co-courant peut induire une force motrice plus petite. Cependant, nous avons vu qu'à 20% mass., la MEA est en large excès (taux de conversion d'environ 5%) ; ceci ne peut donc pas expliquer les différences mesurées. Nous soupçonnons alors un mouillage des fibres pour la série de mesures à co-courant qui a été réalisée en dernier dans le temps. Cette hypothèse a été renforcée par l'observation de traces de liquide côté gaz. Nous développerons ce point ultérieurement avec l'analyse plus fine du coefficient de transfert de matière dans la membrane.

B. Essais de répétabilité et de reproductibilité

1. Essais de répétabilité

Des mesures de répétabilité sur les expériences d'absorption gaz-liquide ont été effectuées pour les modules de référence (PDMS et PP) ainsi que pour les modules à fibres composites. Ces essais ont consisté à répéter trois fois la même expérience. Le tableau IV.2 indique un exemple de mesures de répétabilité pour le module à fibres PP+PTMSP et pour le module à fibres PP+Téflon AF2400.

Module	Vitesse du liquide (m/s)	Vitesse du gaz (m/s)	CO ₂ entrée (%)	Efficacité (%)	Incertitude la mesure (%)
PP+PTMSP	7,7 10 ⁻⁴	6,5 10 ⁻¹	30,4	83,4	± 4,4
	7,6 10 ⁻⁴	6,3 10 ⁻¹	31,3	74,4	
	7,6 10 ⁻⁴	6,4 10 ⁻¹	31,7	72,8	
PP+Téflon AF2400	1,2 10 ⁻³	9,2 10 ⁻¹	30,0	94,1	± 0,2
	1,2 10 ⁻³	9,3 10 ⁻¹	30,0	94,2	
	1,2 10 ⁻³	9,3 10 ⁻¹	30,1	94,7	

Tableau IV.2 : Exemples d'expériences de répétabilité.

Conditions opératoires : 20% mass. MEA, contre-courant.

Nous avons évalué un écart à la moyenne de 4,4% pour les trois expériences réalisées avec le module PP+PTMSP et une incertitude de seulement 0,2% pour celles effectuées avec le module

PP+Téflon AF2400. Nous avons estimé, pour l'ensemble des tests, une incertitude sur les mesures de $\pm 5\%$, ce qui est très acceptable.

2. Expériences de reproductibilité

Afin d'effectuer des tests de reproductibilité, trois modules à fibres creuses en PDMS de même surface d'échange ont été fabriqués et leurs caractéristiques sont données au tableau IV.3. Ces modules diffèrent par le nombre de fibres et leur longueur. L'aire interfaciale ainsi que le taux de remplissages sont donc différents pour chaque contacteur. Compte tenu de la difficulté de réaliser des modules à l'échelle laboratoire avec une surface d'échange identique, on tolère une variation de 10% environ.

Fibre	PDMS	PDMS	PDMS
Diamètre interne du module (m)	0,013	0,013	0,013
Nombre de fibres	54	76	195
Diamètre interne des fibres (μm)	305	305	305
Epaisseur totale de la fibre (μm)	165	165	165
Longueur (m)	0,24	0,19	0,07
Surface externe des fibres (cm^2)	260	290	270
Aire interfaciale (m^2/m^3)	810	1140	2930
Taux de remplissage (%)	13	18	46

Tableau IV.3 : Dimensions des modules à fibres creuses en PDMS de même surface d' échange

Nous avons vu précédemment qu'étant donné la forte résistance au transfert de matière des fibres PDMS, l'hydrodynamique côté gaz et liquide ont peu d'impact sur l'efficacité de capture de ces modules. En effet le transfert de matière dans la membrane est limitant et c'est principalement la surface d'échange ainsi que les quantités de CO_2 et de MEA disponibles qui vont déterminer les efficacités de capture. Nous avons donc effectué des expériences sur les trois modules présentant des surfaces d'échange similaires dans des conditions de débit de gaz et de liquide identiques. Les performances devraient être sensiblement les mêmes.

Les résultats sont fournis à la figure IV.12. On constate que pour les trois modules à fibres PDMS (54 fibres, 76 fibres et 195 fibres), les efficacités de capture en fonction du débit de gaz sont semblables. Les expériences sont donc reproductibles et la résistance dominante se situe bien dans la membrane.

Dans ce cas particulier où la résistance au transfert de matière dans la membrane est très importante, le taux de remplissage (qui varie entre 13 et 46%) n'a pas d'influence sur les performances des contacteurs.

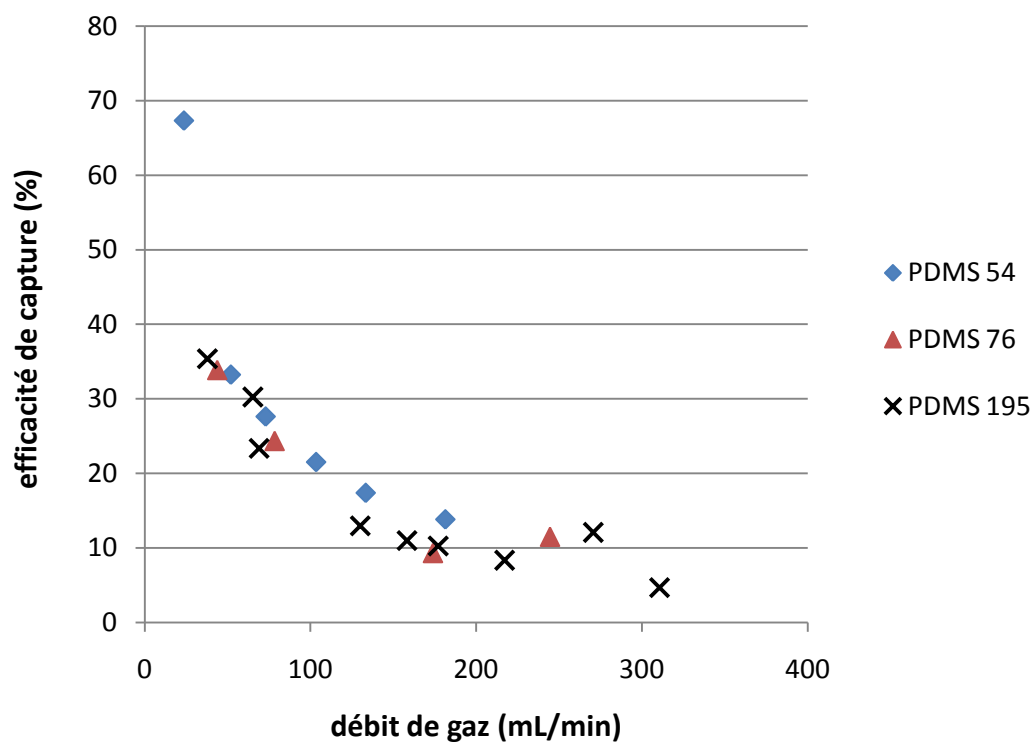


Figure IV.12 : Expériences de reproductibilité sur des modules à fibres PDMS présentant une même surface d'échange. Variation de l'efficacité de capture du CO_2 en fonction du débit de gaz (circulant à l'intérieur des fibres). Conditions opératoires : débit de liquide = 9 mL/min (circulant côté calandre), 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

C. Performances des fibres composites et comparaison avec les fibres de référence

1. Efficacité de capture des fibres composites

On rappelle que la peau dense des fibres composites est externe et que par conséquent, le liquide circule dans la calandre (voir figure IV.13).

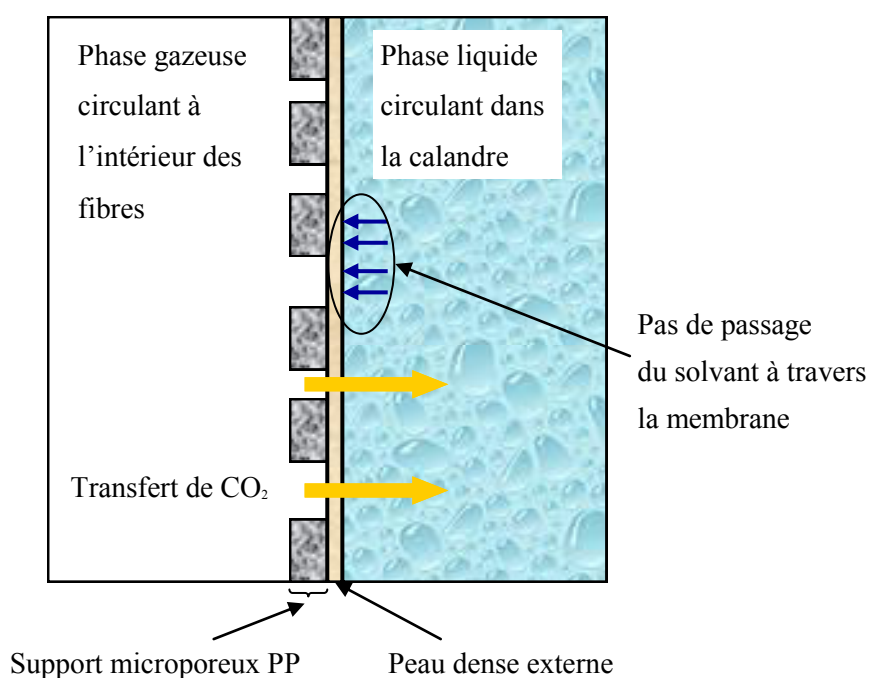


Figure IV.13 : Schéma du transfert de matière à travers une membrane composite à peau dense externe

La figure IV.14 présente les efficacités de capture en fonction de la vitesse du gaz des fibres composites PP+PTMSP et PP+Téflon AF2400 dont les dimensions sont rappelées au tableau IV.4. Les résultats des modules à fibres PDMS et PP sont indiqués à titre de référence et comme bornes haute (PP) et basse (PDMS) pour les performances des modules à fibres composites.

Polymère	PDMS	PP+PTMSP	PP+Téflon AF2400	PP
Diamètre interne du module (m)	0,013	0,013	0,013	0,013
Nombre de fibres	54	54	54	54
Diamètre interne des fibres (μm)	305	280	280	280
Epaisseur totale de la fibre (μm)	165	51,9	51,15	50
Epaisseur de la couche dense (μm)	-	1,9	1,15	-
Longueur (m)	0,24	0,26	0,26	0,24

Tableau IV.4 : Dimensions des différents modules et fibres test s en situation d'absorption gaz-liquide

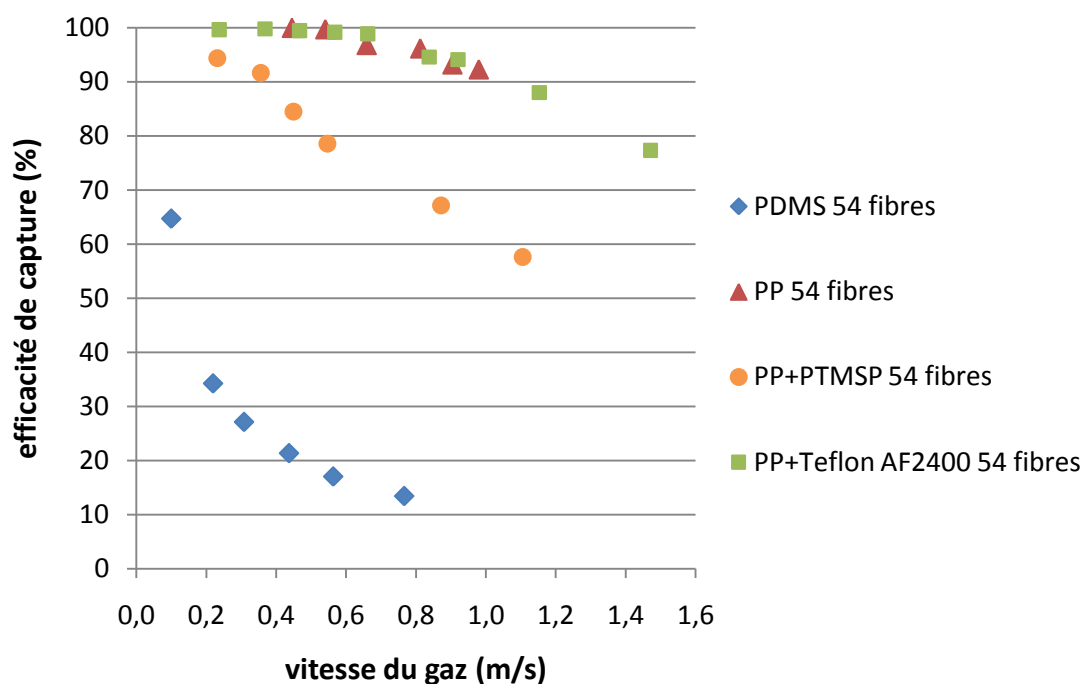


Figure IV.14 : Efficacité de capture en fonction de la vitesse du gaz pour différents matériaux.

Conditions opératoires : vitesse du liquide (côté calandre) = $1,9 \cdot 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO_2 ,
20% mass. MEA, contre-courant.

Les efficacités des fibres composites sont conformes aux prévisions, c'est-à-dire supérieures à celles des membranes denses PDMS et inférieures à celles des membranes microporeuses PP. En effet, les membranes composites sont constituées des fibres PP comme support microporeux et d'une peau dense en PTMSP ou Téflon AF2400, qui ajoute une résistance supplémentaire au transfert de matière. Néanmoins, cette couche dense est à peu près 100 fois plus fine que les fibres PDMS.

Les fibres PP+Téflon AF2400 présentent des performances très proches de celles des fibres microporeuses. Ceci montre que la résistance au transfert de matière de la peau dense de Téflon AF2400 ($1,15\mu\text{m}$) est négligeable. Les efficacités de capture mesurées sont très élevées et varient de 80 à 100% sur la gamme de vitesse de gaz testée. Il est important que l'efficacité de capture soit d'environ 90% pour des fortes vitesses (de l'ordre de 1m/s) car les quantités de fumée à traiter sont très importantes ($850 \text{ m}^3/\text{s}$ pour une centrale électrique au charbon produisant 1000MWe (Zhao et al. 2008)).

Les fibres PP+PTMSP fournissent des performances intermédiaires. Des efficacités de capture de l'ordre de 90% peuvent être atteintes mais uniquement pour des faibles vitesses de gaz ($< 0,5 \text{ m/s}$). Au cours de la caractérisation des fibres creuses composites, nous avons déterminé une perméabilité de la couche dense en PTMSP très faible et une perméance de la fibre PP+PTMSP, 9 fois inférieure à celle des fibres PP+Téflon AF2400. Les causes sont incertaines (évaporation trop rapide du solvant, imprégnation du support...) mais ces fibres doivent être améliorées si on envisage un développement à plus grande échelle.

2. Stabilité des performances des fibres composites dans le temps

Les performances des fibres PDMS sont stables dans le temps car la séparation entre les fluides est assurée. Le module à fibres PDMS a été testé sur une durée d'un mois et quelques points expérimentaux ont été répétés à la fin de cette période sans constater de dégradation des efficacités de capture.

Comme nous l'avons brièvement mentionné auparavant, un probable mouillage des fibres microporeuses PP a eu lieu et ce malgré un contrôle minutieux de la pression côté liquide.

Ceci met en avant les avantages des modules à fibres composites qui ont présenté des performances stables tout au long des expériences pour une durée cumulée d'environ 40h. Une étude à plus long terme reste indispensable mais on peut déjà apprécier les effets de la couche dense à savoir une barrière totale au passage du liquide et une plus grande flexibilité au niveau du contrôle des pressions de part et d'autre de la membrane.

3. Exemple de test d'une fibre composite commerciale

Il existe commercialement des fibres creuses composites utilisées pour des applications d'oxygénation et fournies par Membrana sous le nom d'Oxyplus®. Ces fibres sont constituées d'un support microporeux en PP et d'une couche dense de PMP d'épaisseur inférieure à 1µm. La perméabilité au CO₂ du PMP est seulement de 111Barrer (voir tableau I.3, chapitre I), ce qui est très faible par rapport au PTMSP ou au Téflon AF2400. Néanmoins, comme les fibres composites commercialement disponibles sont rares, nous avons tenu à les tester dans le cadre de l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA.

Les fibres ne présentant pas de pore sur leur surface externe grâce à la fine peau dense de PMP, il est inutile de travailler avec une surpression côté liquide car la couche dense est censée assurer le non bullage et le maintien des conditions de non mouillage. Cependant, lors des expériences, nous avons observé un important bullage permanent et non localisé, comme on peut le constater à la figure IV.15.

Nous avons alors essayé d'appliquer une légère surpression côté liquide afin d'arrêter le bullage. Néanmoins, après quelques heures d'essais d'absorption gaz-liquide, nous avons observé une pénétration du liquide côté gaz.

Nous avons ainsi échoué dans notre tentative de tester une fibre composite commerciale et de comparer ses performances avec celles des fibres développées dans notre projet. Les raisons du bullage puis du mouillage des fibres Oxyplus® sont incertaines (défauts sur les fibres du lot acheté, problèmes de manipulation...) mais mettent en valeur la qualité des fibres composites que nous avons fabriquées.

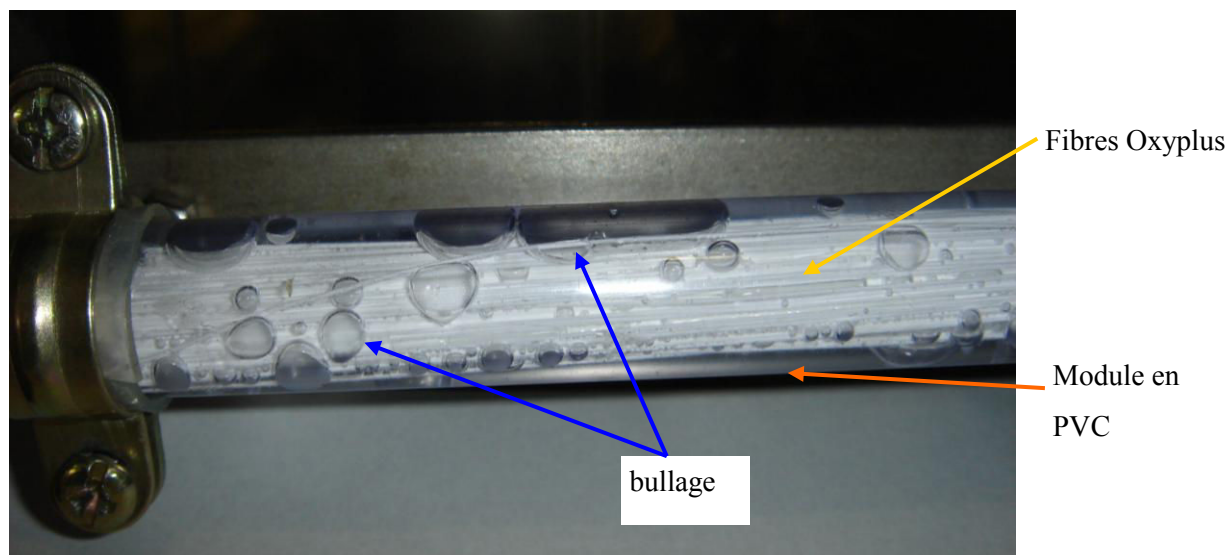


Figure IV.15 : Photo du bullage observé lors des expériences d'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA sur un module constitué de 210 fibres Oxyplus® (PP+PMP). Le liquide circule dans la calandre à 1 bar en entrée, le gaz circule à l'intérieur des fibres à 1 bar en entrée.

Conclusion du chapitre IV

Un banc d'essai a été conçu pour réaliser des expériences de séparation CO_2/N_2 par absorption avec réaction chimique dans une solution aqueuse de MEA. Nous avons ainsi pu effectuer des mesures d'efficacité de capture sur des modules à fibres creuses et étudier l'influence des paramètres opératoires. Les performances des membranes microporeuses PP se sont révélées supérieures à celles des membranes denses PDMS car ces dernières présentent une grande résistance au transfert de matière.

Les fibres composites PP+Téflon AF2400 ont montré des performances similaires à celles des membranes microporeuses avec des efficacités de capture très élevées même à fortes vitesses de gaz. Des efficacités de capture de plus de 90% ont pu être atteintes avec les fibres PP+PTMSP mais seulement à faible vitesse. De plus, les fibres composites ont démontré une stabilité des performances sur une période cumulée d'environ 40h. Malgré tout, une étude à plus long terme est nécessaire.

Le niveau d'efficacité de capture des modules à fibres composites de laboratoire est semblable à celui d'une colonne garnie. Nous avons donc validé le concept de module à fibres composites pour la capture du CO_2 à cette échelle mais les conditions opératoires sont très différentes de celles appliquées en industrie. Cependant, nous avons atteint les limites du banc d'essai de laboratoire en termes de plage de débit de liquide et de gaz et la taille des modules ne permet pas, par exemple, de réaliser des taux de conversion très élevés. Un modèle mathématique doit donc être développé afin de simuler les performances de ces fibres dans des conditions plus réelles.

Chapitre V

V. Modélisation mathématique du transfert de matière dans les contacteurs membranaires à fibres creuses microporeuses/denses ; application à la capture du CO₂ par absorption gaz-liquide avec réaction chimique

Ce chapitre est consacré à la mise sous forme mathématique des mécanismes de transfert de matière et à la simulation de la séparation CO₂/N₂ à travers une membrane dense ou poreuse avec réaction chimique dans une solution aqueuse de MEA.

A. Modélisation du transport de CO₂ dans un contacteur membranaire gaz-liquide à fibres creuses : hypothèses de travail, équations de transfert de matière et conditions aux limites

1. Description du système (gaz-membrane-liquide) analysé

Etant donné l'intérêt croissant pour l'application des contacteurs membranaires à la séparation de gaz par absorption dans un solvant, de nombreux travaux ont été consacrés à la modélisation du transfert de matière dans ces systèmes.

La figure V.1 récapitule de manière simplifiée les principaux systèmes modélisés dans la littérature ainsi que quelques paramètres dont l'influence a été étudiée. La figure se décompose en trois parties : la première montre les options pour la phase gazeuse à analyser, la seconde met en avant le choix du type de membrane et enfin la dernière partie concerne la veine liquide. Seules quelques références sont citées pour les choix et les hypothèses les plus spécifiques, et la mention : "cas le plus étudié" signale les configurations les plus répandues.

Pour la phase gazeuse, un composé pur peut être envisagé afin de supprimer la résistance au transfert de matière dans le gaz et simplifier le système. Par exemple, (Rajabzadeh et al. 2009) ont simulé et comparé l'absorption de CO₂ pur dans la MEA à travers des membranes PTFE microporeuses et des membranes PVDF asymétriques. Cependant, pour se rapprocher au mieux de la composition des fumées industrielles, il est nécessaire de modéliser des mélanges de gaz. Généralement, on suppose uniquement l'absorption du CO₂ mais certains chercheurs ont aussi travaillé sur l'absorption simultanée de plusieurs gaz. En effet, (Faiz et Al-Marzouqi 2009) ont considéré le transport simultané de CO₂ et de H₂S à travers une membrane microporeuse avec réaction chimique dans la MEA. Nous avons choisi de simuler la séparation d'un mélange simple CO₂/N₂, d'une part en référence au cas le plus étudié et d'autre part, pour faciliter la modélisation.

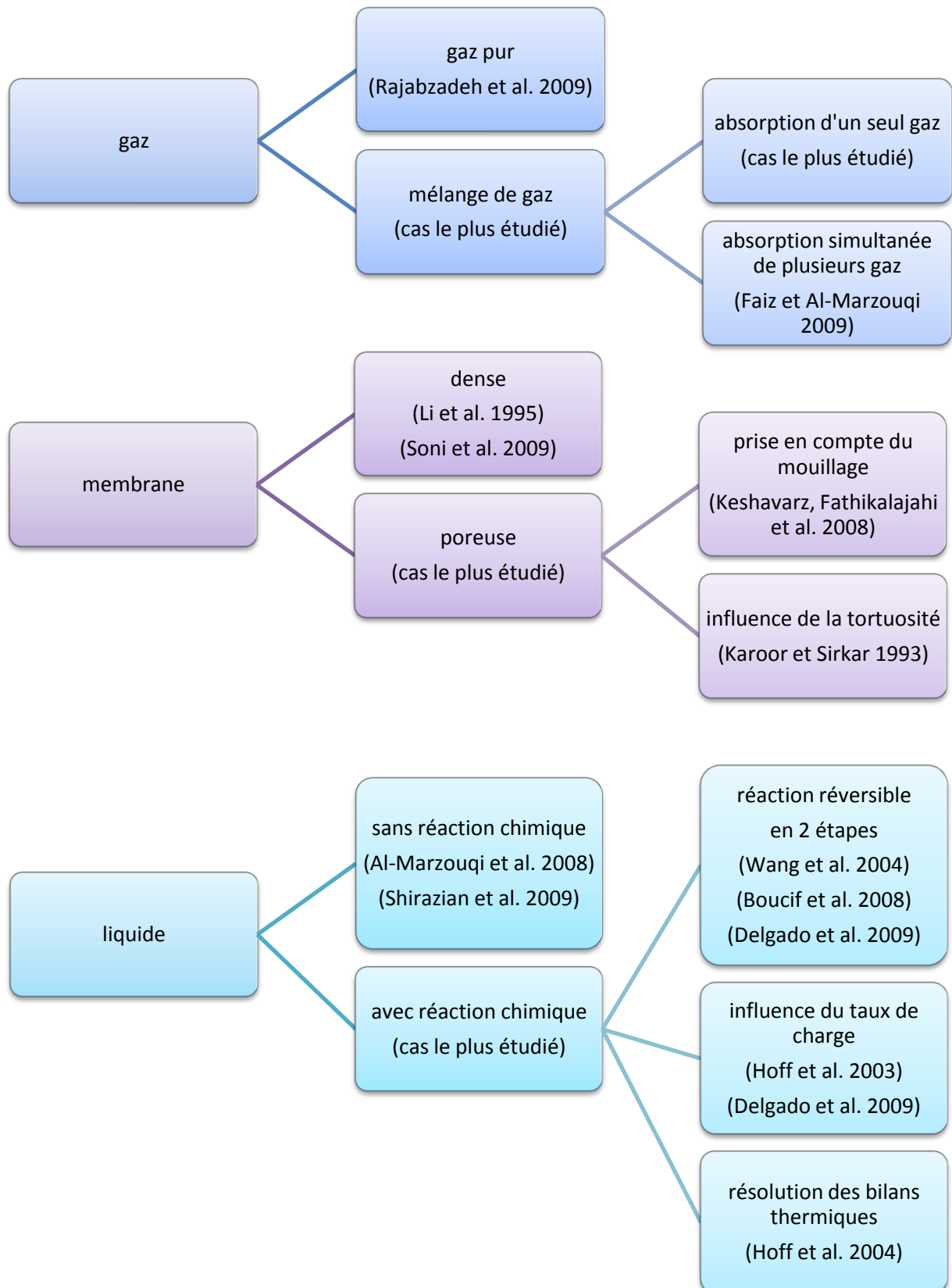


Figure V.1 : Revue bibliographique des principaux systèmes (gaz-membrane-liquide) et paramètres étudiés lors de la modélisation d'un contacteur membranaire pour des applications d'absorption de gaz dans un solvant

(Soni et al. 2009) ont proposé une modélisation générale des procédés de séparation membranaire et pour le cas particulier de l'absorption de gaz, les équations ont été écrites pour une membrane dense. Contrairement aux membranes microporeuses, les matériaux denses ont été rarement étudiés dans la simulation des contacteurs membranaires (Li et al. 1995). En effet, la modélisation des performances des modules à fibres microporeuses a été beaucoup plus explorée (les flux transférés sont plus importants et l'intérêt pour des applications industrielles est donc plus marqué) et concerne la majorité des articles que nous commenterons par la suite.

Néanmoins, la simulation des membranes microporeuses entraîne des difficultés supplémentaires comme par exemple la prise en compte du phénomène de mouillage (Keshavarz, Fathikalajahi et al. 2008) ou encore l'analyse de l'influence de la tortuosité (Karoo et Sirkar 1993).

Etant donné que les transferts de matière à travers une membrane dense ou microporeuse sont très différents, nous modéliserons les deux types de structures.

Concernant la phase liquide, les phénomènes sont plus compliqués et donnent lieu à de nombreuses hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, le modèle le plus simple consiste à ne pas considérer de réaction chimique. (Al-Marzouqi et al. 2008) ainsi que (Shirazian et al. 2009) ont modélisé l'absorption physique du CO_2 dans l'eau dans le cadre de la séparation CO_2/CH_4 dans un contacteur membranaire à fibres creuses microporeuses.

Mais pour répondre aux conditions réelles en industrie, un solvant chimique doit être employé pour augmenter les flux d'absorption du CO_2 . (Lee et al. 2001) ont ainsi traité le cas de l'absorption et la désorption du CO_2 dans une solution de carbonate de potassium à travers une membrane poreuse. Toutefois, les solvants chimiques les plus utilisés pour la capture du CO_2 en post combustion sont les amines du fait de leur grande réactivité avec le CO_2 . Par exemple, (Wang, Li et Liang 2004) ont choisi de simuler la capture du CO_2 par contacteurs membranaires à fibres PP avec trois amines différentes (AMP, DEA et MDEA).

Lorsqu'une réaction chimique est envisagée, les schémas réactionnels sont souvent simplifiés afin de faciliter la modélisation. Néanmoins, (Boucif et al. 2008) ont décidé de mettre en équation les réactions réelles de l'absorption du CO_2 à travers une membrane PP avec trois amines différentes : DEA, AMP et DIPA en tenant compte de la formation de carbamate en deux étapes ainsi que de la réversibilité de la réaction. En effet, (Delgado et al. 2009) ont montré que l'hypothèse d'irréversibilité entraînait une surestimation des performances par rapport aux simulations où la réversibilité a été prise en compte.

Il est également intéressant d'étudier l'effet de la température. En effet, (Tobiesen et al. 2007) ont mesuré et simulé une élévation de température, dans une colonne d'absorption, pouvant atteindre 8°C pour la phase liquide. Ainsi, (Hoff et al. 2004) ont simulé l'absorption du CO_2 dans la MEA et la MDEA à travers une membrane PTFE : des bilans thermiques ont été rajoutés aux équations de

transfert de matière et des sous modèles ont été définis pour prendre en compte la variation de la viscosité, de la diffusivité et de la densité du solvant avec l'absorption de CO₂.

Enfin, (Hoff et al. 2003) ont étudié l'influence, sur l'efficacité de capture, du taux de charge α , qui indique la quantité d'amine libre disponible dans le liquide pour réagir avec le CO₂ (voir équation V.1). L'importance de ce paramètre sera discutée par la suite.

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{[MEA]_{libre}}{[MEA]_{totale}} \right) \quad (\text{équation V.1})$$

Avec α : taux de charge [-]

$[MEA]_{libre}$: concentration en MEA libre [mol/m³]

$[MEA]_{totale}$: concentration en MEA totale [mol/m³]

Suite à cette revue bibliographique, nous avons sélectionné un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Nous allons modéliser la séparation CO₂/N₂ dans un contacteur membranaire à fibres creuses microporeuses, denses ou composites, en tenant compte de la réaction chimique dans une solution aqueuse de MEA. Nous émettrons l'hypothèse que la réaction est irréversible et en une seule étape. Nous supposerons également que les propriétés physico-chimiques sont constantes et seules les équations de transfert de matière seront résolues dans des conditions isothermes. Enfin, nous effectuerons des simulations avec le liquide pouvant circuler à l'intérieur des fibres ou côté calandre et les fluides pourront circuler à contre ou co-courant.

De plus, on admettra que :

- le régime permanent est établi
- la pression est constante de part et d'autre de la membrane (les pertes de charge ne sont pas prises en compte)
- la loi des gaz parfaits et la loi de Henry sont applicables

2. Géométrie du système modélisé

Nous avons cherché à modéliser le transport de matière dans les contacteurs membranaires à fibres creuses, de la manière la plus simple possible tout en restant précis et proche de la réalité. En se basant sur les acquis des travaux passés (voir résumé bibliographique figure V.2), nous avons défini une géométrie simplifiée de notre système.

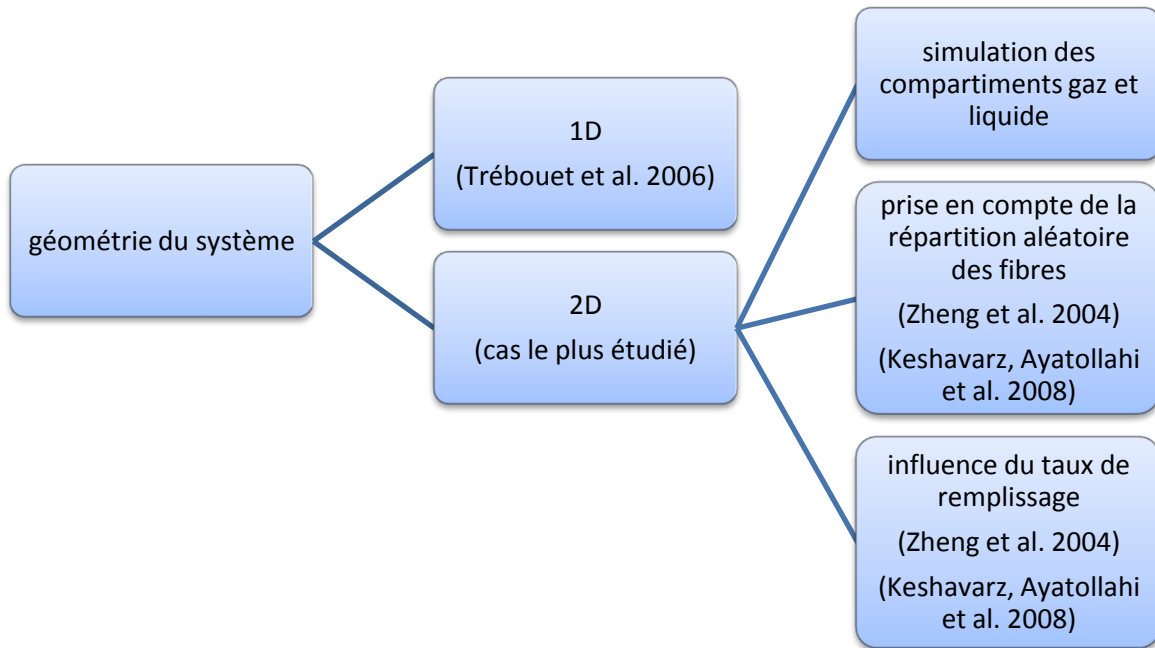


Figure V.2 : Résumé bibliographique des différentes possibilités de géométrie pour la modélisation d'un contacteur membranaire à fibres creuses en situation d'absorption gaz-liquide

Il a été décidé de décrire le système en 2D avec une symétrie axiale. En effet, cette configuration permet de déterminer les profils de concentration à la fois sur la longueur de la fibre mais aussi dans le sens radial ; nous montrerons par la suite que dans certains cas, la modélisation en 2D est indispensable. De plus, la symétrie axiale permet d'alléger considérablement les calculs numériques. C'est de loin la configuration la plus étudiée pour ce cas précis, et rares sont les auteurs qui travaillent en 3D pour des raisons numériques. Par ailleurs, la modélisation en 1D n'est choisie que si les équations sont difficiles à résoudre comme par exemple en régime transitoire (Trébouet et al. 2006).

Les équations de transfert de matière seront résolues dans trois compartiments (voir figure V.3) : le liquide, la membrane et le gaz, afin de visualiser les profils de concentration dans chacune de ces parties et de bien prendre en compte la résistance de chaque domaine. En effet, (Zhang et al. 2006) ont modélisé la séparation CO_2/N_2 et ont montré par leurs expériences et résultats de simulation que l'hydrodynamique côté gaz et liquide avait une grande influence sur les performances du contacteur, d'où l'importance de décrire l'intérieur de la fibre, la membrane et la calandre.

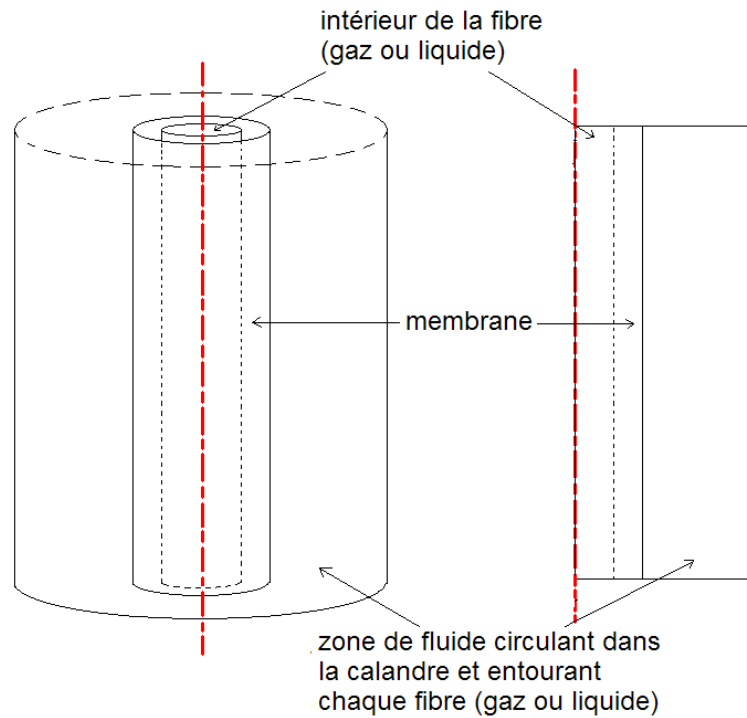


Figure V.3 : Schéma d'une fibre avec zone de fluide circulant dans la calandre et entourant chaque fibre. Découpage de la géométrie en 2D avec symétrie axiale afin de mettre en évidence les trois compartiments modélisés (le liquide peut circuler à l'intérieur de la fibre ou dans la calandre).

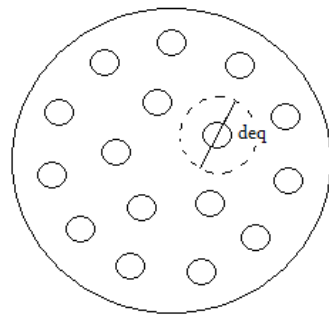
Par ailleurs, une grande préoccupation dans la conception des contacteurs est l'arrangement des fibres. (Zheng et al. 2004) ont modélisé un agencement aléatoire des fibres et en ont conclu qu'un tel arrangement entraînait une diminution du transfert de matière côté calandre en comparaison avec une disposition régulière des fibres, notamment à des taux de compacité moyens et élevés. De même, (Keshavarz, Ayatollahi et al. 2008) ont simulé l'absorption de CO_2 dans des amines pour un assemblage régulier et pour une disposition aléatoire des fibres dans le contacteur. Ils ont montré que la prise en compte de l'arrangement aléatoire est nécessaire pour décrire de manière correcte le comportement des modules commerciaux, mais que l'hypothèse d'un assemblage régulier est validée pour des modules réalisés à l'échelle laboratoire. Les modules testés dans notre étude sont des petits modules fabriqués au laboratoire avec des taux de compacité faibles. Nous avons donc choisi d'effectuer la résolution du système sur une seule fibre en considérant un arrangement régulier des fibres dans le contacteur. Dans cette hypothèse, la zone de fluide côté calandre entourant chaque fibre est la même et le diamètre de ce cylindre (voir figure V.4) est calculé de la manière suivante :

$$d_{eq} = \frac{D_{in}}{\sqrt{n}} \quad (\text{équation V.2})$$

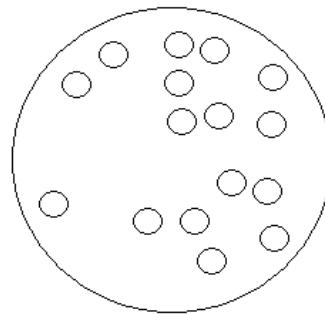
Avec d_{eq} : diamètre du tube de fluide circulant dans la calandre et entourant chaque fibre [m]

D_{in} : diamètre interne du module [m]

n : nombre de fibres



répartition régulière des fibres



répartition aléatoire des fibres

Figure V.4 : Coupe transversale de contacteurs membranaires avec répartition régulière et aléatoire des fibres ; d_{eq} représente le diamètre du tube de fluide circulant dans la calandre et entourant chaque fibre.

La répartition régulière des fibres n'est bien sûr qu'une hypothèse simplificatrice car la fabrication des modules au laboratoire sans espaceur et avec un faible nombre de fibres ne permet pas d'avoir un agencement régulier.

Par ailleurs, on notera que le taux de remplissage (et donc le nombre de fibres) conditionne la valeur de d_{eq} et agit ainsi directement sur la quantité de fluide disponible autour d'une fibre ; l'influence de ce paramètre sera, par la suite, étudiée plus en détail.

3. Les équations de transfert de matière

Le transfert de matière dans un contacteur membranaire est régi par les mécanismes de convection et de diffusion. Dans notre étude, des bilans de matière différentiels seront résolus dans chaque compartiment (gaz, liquide et membrane) comme dans la plupart des travaux de la littérature (voir figure V.5). On supposera que la convection se fait uniquement dans le sens axial et que la diffusion n'intervient que dans le sens radial. (Shirazian et al. 2009) et (Faiz et Al-Marzouqi 2009) ont tenu compte dans leur modélisation de la diffusion axiale mais il a été montré que cette diffusion est négligeable et la suppression de ce terme dans les bilans allège considérablement les calculs.

Par ailleurs, on supposera que le fluide circulant à l'intérieur des fibres est en régime laminaire et que son profil de vitesse est parabolique et complètement développé alors que l'écoulement du fluide circulant dans la calandre est piston.

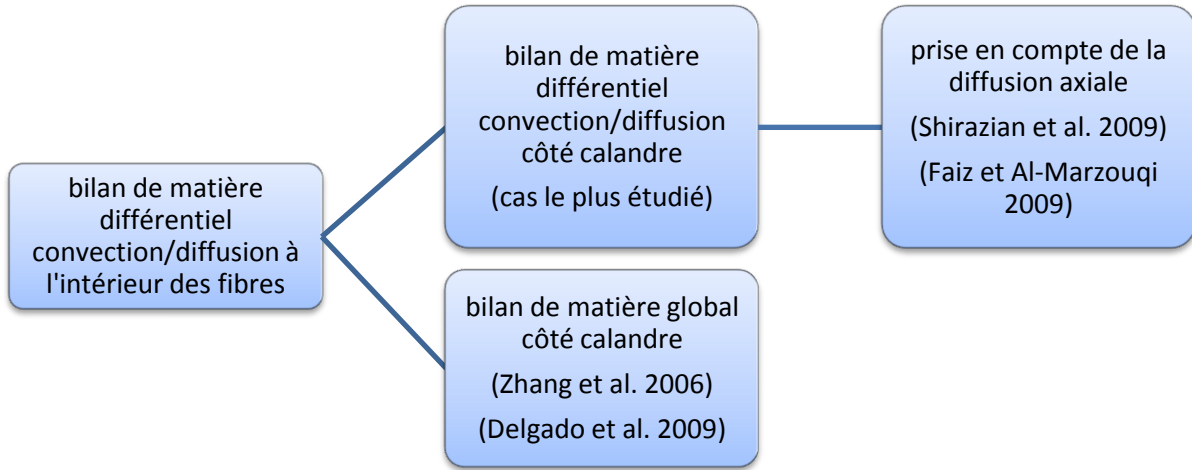


Figure V.5 : Résumé bibliographique des différents bilans matières résolus pour modéliser le transfert de matière dans un contacteur membranaire à fibres creuses

De plus, nous considérerons que la réaction entre le CO_2 et la MEA est du second ordre (premier ordre par rapport à la MEA et premier ordre par rapport au CO_2), irréversible et en une seule étape (Hikita et al. 1979). Elle peut s'écrire de la manière suivante :



où $\text{R} = \text{HOCH}_2\text{CH}_2$ pour la MEA

Pour la suite, les concentrations seront notées $[\text{CO}_2]_l$, $[\text{CO}_2]_m$, $[\text{CO}_2]_g$ et $[\text{MEA}]$ et sont respectivement les concentrations de CO_2 dans la phase liquide, dans la membrane, dans la phase gazeuse et enfin la concentration de MEA, toutes exprimées en mol/m^3 .

Dans la phase liquide, les bilans de matière sont écrits de cette manière :

$$v_l \nabla [\text{CO}_2]_l = \nabla \cdot (D_{\text{CO}_2 l} \nabla [\text{CO}_2]_l) - R_{\text{CO}_2} \quad (\text{équation V.4})$$

$$v_l \nabla [\text{MEA}] = \nabla \cdot (D_{\text{MEA}} \nabla [\text{MEA}]) - 2R_{\text{CO}_2} \quad (\text{équation V.5})$$

Avec v_l : vitesse du liquide $[\text{m/s}]$

$D_{\text{CO}_2 l}$: coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide $[\text{m}^2/\text{s}]$

D_{MEA} : coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide $[\text{m}^2/\text{s}]$

R_{CO_2} : terme de réaction $[\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$, défini comme :

$$R_{\text{CO}_2} = k [\text{CO}_2]_l [\text{MEA}] \quad (\text{équation V.6})$$

Avec k : constante de réaction entre le CO_2 et la MEA $[\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})]$

Si le liquide circule à l'intérieur des fibres, la vitesse s'écrit :

$$v_l = 2v_{l,moyen} \left[1 - \left(\frac{r}{R_l} \right)^2 \right] \quad (\text{équation V.7})$$

Avec $v_{l,moyen}$: vitesse moyenne du liquide [m/s]

R_l : rayon interne de la fibre [m]

S'il circule côté calandre alors :

$$v_l = v_{l,moyen} \quad (\text{équation V.8})$$

Le bilan de matière dans la phase gazeuse est formulé de manière semblable :

$$v_g \nabla [CO_2]_g = \nabla \cdot (D_{CO_2g} \nabla [CO_2]_g) \quad (\text{équation V.9})$$

Avec v_g : vitesse du gaz [m/s]

D_{CO_2g} : coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz [m^2/s]

Si le gaz circule à l'intérieur des fibres :

$$v_g = 2v_{g,moyen} \left[1 - \left(\frac{r}{R_l} \right)^2 \right] \quad (\text{équation V.10})$$

Avec $v_{g,moyen}$: vitesse moyenne du gaz [m/s]

R_l : rayon interne de la fibre [m]

Si le gaz circule à l'extérieur des fibres :

$$v_g = v_{g,moyen} \quad (\text{équation V.11})$$

Dans la membrane, seule la diffusion est supposée intervenir :

$$\nabla \cdot (D_{CO_2m} \nabla [CO_2]_m) = 0 \quad (\text{équation V.12})$$

Avec D_{CO_2m} : coefficient de diffusion du CO_2 dans la membrane [m^2/s]

4. Choix des conditions aux limites (interfaces gaz/membrane et liquide/membrane)

Types de conditions aux limites aux interfaces	
Coefficients de solubilité et de Henry	Ecriture de la continuité des flux
(Zhang et al. 2006)	(Qin et Cabral 1997)
(Shalygin et al. 2006)	(Kumar et al. 2003)
(Gong et al. 2006)	(Hoff et al. 2003)
(Keshavarz, Ayatollahi et al. 2008)	(Hoff et al. 2004)
(Al-Marzouqi et al. 2008)	(Wang, Li et Liang 2004)
(Shirazian et al. 2009)	(Boucif et al. 2008)
(Rajabzadeh et al. 2009)	(Delgado et al. 2009)

Tableau V.1 : Conditions aux limites principalement utilisées dans la littérature

D'après le tableau V.1, on peut voir que pour les interfaces, il existe deux types de conditions aux limites principalement utilisés dans la littérature. L'une des conditions repose sur l'écriture de la continuité des flux et l'autre fait intervenir les coefficients de solubilité et de Henry.

La condition aux limites nécessitant l'écriture de la continuité du flux à l'interface liquide/membrane s'exprime de la manière suivante :

$$D_{CO_2l} \left(\frac{\partial [CO_2]_l}{\partial r} \right) = k_{g,m} ([CO_2]_g - [CO_2]_{m,interface}) \quad (\text{équation V.13})$$

Avec D_{CO_2l} : coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide [m^2/s]

$k_{g,m}$: combinaison des coefficients de transfert de matière dans la phase gazeuse (k_g) et dans la membrane (k_m) [m/s]

Les coefficients k_g et k_m sont à calculer au préalable, ce qui conduit à un certain nombre d'incertitudes. En effet, si le coefficient de transfert de matière k_m dans une membrane dense peut aisément être déterminé de manière précise, celui d'une membrane poreuse est beaucoup plus délicat à calculer. En effet, l'estimation du coefficient k_m dans une membrane poreuse nécessite la connaissance de critères morphologiques comme la porosité, la tortuosité et la distribution de taille des pores qui sont des paramètres relativement difficiles à mesurer ou à prévoir précisément.

De plus, le coefficient de transfert de matière dans la phase gazeuse k_g est à déterminer par corrélation (voir chapitre I). Cette méthode peut entraîner des erreurs, notamment lorsque le gaz circule à l'extérieur des fibres car l'hydrodynamique peut être complexe. En effet, les corrélations dans ce cas là sont très nombreuses et diverses et conduisent à des valeurs de k_g très différentes.

Par conséquent, nous avons choisi de définir les conditions aux limites en faisant intervenir les coefficients de solubilité (pour décrire l'interface gaz/membrane dense) et de Henry (pour décrire l'interface liquide/membrane) afin de limiter au mieux les incertitudes et de décrire le plus précisément possible les conditions aux interfaces (voir tableau V.2).

Interface gaz/membrane		Interface liquide/membrane	
membrane dense	membrane poreuse	membrane dense	membrane poreuse
$[CO_2]_g = \frac{[CO_2]_m}{SRT}$	$[CO_2]_g = [CO_2]_m^{(*)}$	$[CO_2]_l = \frac{[CO_2]_m}{SH}$	$[CO_2]_l = \frac{RT}{H} [CO_2]_m$

Tableau V.2 : Conditions aux limites aux interfaces gaz/membrane et liquide/membrane pour des matériaux denses et poreux

(*) on supposera pour les membranes poreuses que l'aire d'échange est égale à l'aire géométrique (Hoff et al. 2003)

Avec S : coefficient de solubilité [mol/(m³.Pa)]

H : coefficient de Henry [Pa.m³/mol]

R : constante des gaz parfaits [J/(mol.K)]

T : température en K

B. Implémentation des équations du modèle dans le logiciel COMSOL

1. Choix du logiciel de simulation

COMSOL Multiphysics (anciennement appelé FEMLAB) est un logiciel de résolution d'équations et de simulation, basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel propose des modules prédéfinis, dans lesquels sont programmés des équations de base ainsi que divers types de conditions aux limites, dans de nombreux domaines (mécanique des fluides, électromagnétisme, acoustique, transfert de chaleur, génie des procédés...).

L'utilisateur doit tout d'abord définir la géométrie de la configuration expérimentale et dessiner le maillage, puis décrire le système étudié par les propriétés physico-chimiques (une bibliothèque de données est aussi disponible). Les équations et les conditions aux limites doivent ensuite être précisées et une méthode de résolution de base est proposée.

Ce logiciel offre des interfaces utilisateurs relativement simples à comprendre et permet une prise en main rapide. C'est d'ailleurs pour cela qu'il a déjà attiré l'attention de nombreux chercheurs. De ce fait, (Al-Marzouqi et al. 2008) ainsi que (Shirazian et al. 2009) ont modélisé l'absorption physique du CO_2 dans l'eau sous COMSOL et (Faiz et Al-Marzouqi 2009) ont simulé l'absorption simultanée de CO_2 et H_2S dans une solution de MEA.

Cependant, peu de travaux ont porté sur la modélisation et la comparaison directe des membranes microporeuses et denses.

2. Géométrie du système et maillage

Nous allons modéliser, en géométrie plane, simultanément l'intérieur de la fibre, la membrane et la calandre. La fibre est de longueur L et R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement le rayon interne de la fibre, le rayon externe de la fibre et le rayon de la zone de fluide qui circule dans la calandre, entourant chaque fibre (voir figure V.6). Pour une géométrie longue et fine comme la nôtre, il est plus judicieux de travailler avec des longueurs adimensionnelles afin de faciliter le maillage. On travaillera donc avec une géométrie carrée de longueur adimensionnelle $l=z/L$ et de rayon adimensionnel $R_{\text{adim}}=r/R_3$.

En ce qui concerne le maillage, on utilisera la fonction automatique de maillage du logiciel COMSOL et on raffindra le maillage dans les zones où les discontinuités sont les plus fortes (interface liquide/membrane) et où les profils de concentration sont les plus compliqués (phase liquide).

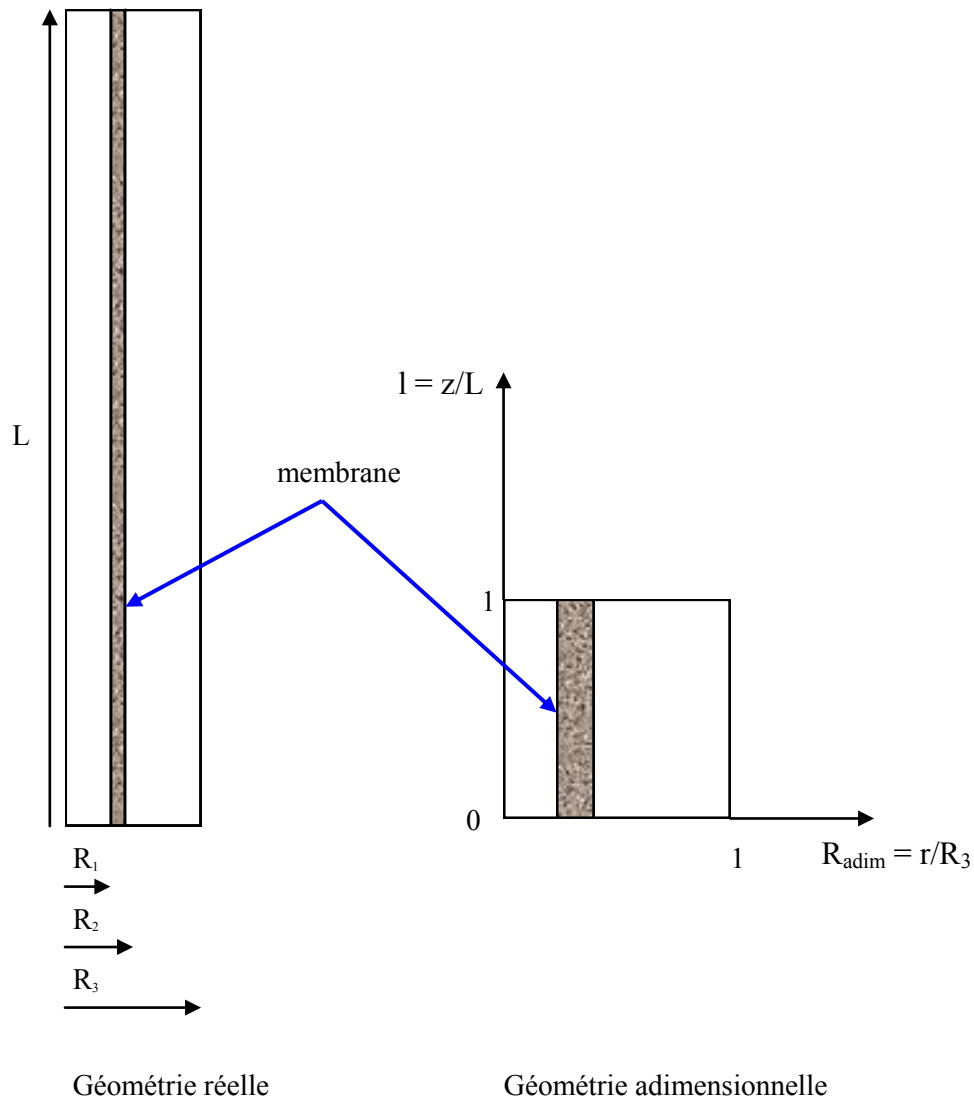


Figure V.6 : Géométrie réelle et géométrie adimensionnelle du système étudié.

R_1 , R_2 , R_3 sont respectivement le rayon interne de la fibre, le rayon externe et le rayon de la zone de fluide circulant dans la calandre et entourant chaque fibre. L est la longueur de la fibre.

3. Bilans de matière dans le gaz, le liquide et la membrane pour différentes configurations

a. Transfert de matière dans la fibre et dans la calandre

Dans le tableau V.3 sont détaillés chaque terme des bilans de matière : terme de convection, terme de diffusion et terme de réaction dans le liquide, pour les configurations liquide à l'intérieur des fibres (gaz à l'extérieur) et liquide à l'extérieur (gaz à l'intérieur). Pour modéliser sous COMSOL en contre-courant, on ajoute un signe moins devant la vitesse de gaz.

	liquide intérieur	gaz extérieur	liquide extérieur	gaz intérieur
terme de convection	$2V_{l,moyen} \left[1 - \left(\frac{r}{R_1} \right)^2 \right] \frac{\partial [CO_2]_l}{\partial z}$ $2V_{l,moyen} \left[1 - \left(\frac{r}{R_1} \right)^2 \right] \frac{\partial [MEA]}{\partial z}$	$v_{g,moyen} \frac{\partial [CO_2]_g}{\partial z}$	$V_{l,moyen} \frac{\partial [CO_2]_l}{\partial z}$ $V_{l,moyen} \frac{\partial [MEA]}{\partial z}$	$2V_{g,moyen} \left[1 - \left(\frac{r}{R_1} \right)^2 \right] \frac{\partial [CO_2]_g}{\partial z}$
terme de diffusion	$D_{CO_2l} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [CO_2]_l}{\partial r} \right)$ $D_{MEA} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [MEA]}{\partial r} \right)$	$D_{CO_2g} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [CO_2]_g}{\partial r} \right)$	$D_{CO_2l} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [CO_2]_l}{\partial r} \right)$ $D_{MEA} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [MEA]}{\partial r} \right)$	$D_{CO_2g} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [CO_2]_g}{\partial r} \right)$
terme de réaction	$k[CO_2]_l[MEA] \text{ (pour le } CO_2)$ $2k[CO_2]_l[MEA] \text{ (pour la MEA)}$		$k[CO_2]_l[MEA] \text{ (pour le } CO_2)$ $2k[CO_2]_l[MEA] \text{ (pour la MEA)}$	

Tableau V.3 : Récapitulatif des termes de convection, diffusion et réaction dans chaque fluide et pour différentes configurations

b. Transfert de matière dans la membrane

	membrane dense	membrane poreuse
terme de diffusion	$D_{CO_2m} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [CO_2]_m}{\partial r} \right)$	$D_{CO_2,poreux} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [CO_2]_m}{\partial r} \right)$ avec $D_{CO_2,poreux} = \frac{\varepsilon D_{CO_2g}}{\tau}$

Tableau V.4 : Terme de diffusion dans le cas d'une membrane dense et d'une membrane poreuse

Pour une membrane dense, l'équation de transfert de matière fait appel au coefficient de diffusion du CO₂ dans la membrane D_{CO_2m} qui est facilement mesurable, par exemple par la méthode du temps retard (voir chapitre II). Pour une membrane poreuse, on introduit le coefficient effectif de diffusion du CO₂ $D_{CO_2,poreux}$ qui fait intervenir la porosité ε et la tortuosité τ de la membrane ainsi qu'un coefficient de diffusion D_{CO_2g} qui est une combinaison de la diffusion moléculaire et de la diffusion de Knudsen du CO₂ dans les pores.

4. Les conditions aux limites dans COMSOL

Les conditions aux limites aux interfaces ont été décrites auparavant. On peut voir à la figure V.7 que toutes les frontières des différents domaines sont désignées par une lettre de l'alphabet allant de a à j. La figure V.7 représente le cas particulier où le liquide circule dans la calandre à contre-courant avec le gaz qui circule à l'intérieur des fibres.

Le tableau V.5 récapitule les conditions aux limites pour toutes les frontières quand le liquide circule à l'intérieur ou à l'extérieur des fibres, avec une membrane dense ou une membrane poreuse mais uniquement pour une configuration à contre-courant. Dans le cas d'une configuration à co-courant, lorsque le gaz circule à l'intérieur des fibres, il suffira d'inverser les conditions des frontières b et d et si le gaz circule à l'extérieur des fibres, on inversera les limites i et h (dans tous les cas, le liquide circule toujours de bas en haut).

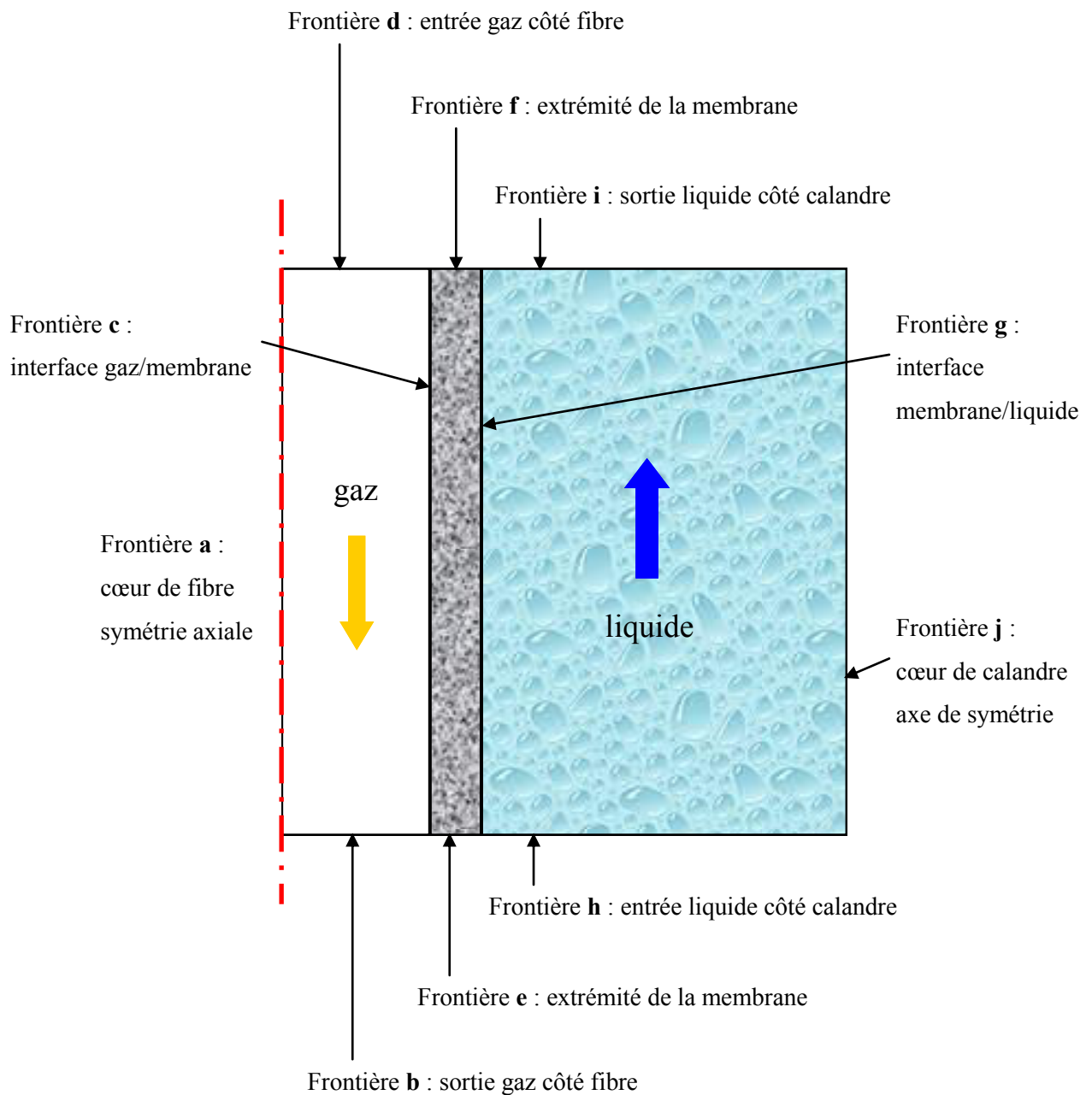


Figure V.7 : Schéma de la géométrie étudiée avec les différentes frontières notées de a à j. Cas où le liquide circule dans la calandre à contre-courant avec le gaz circulant à l'intérieur des fibres.

frontière	liquide extérieur - gaz intérieur		liquide intérieur - gaz extérieur	
	membrane dense	membrane poreuse	membrane dense	membrane poreuse
a	symétrie axiale	symétrie axiale	symétrie axiale	symétrie axiale
b	flux convectif	flux convectif	$[CO_2]_l = 0$ [MEA] initiale	$[CO_2]_l = 0$ [MEA] initiale
c	$[CO_2]_g = \frac{[CO_2]_m}{SRT}$	$[CO_2]_g = [CO_2]_m$	$[CO_2]_l = \frac{[CO_2]_m}{SH}$ Isolation pour [MEA]	$[CO_2]_l = \frac{RT}{H} [CO_2]_m$ Isolation pour [MEA]
d	$[CO_2]_g$ initiale	$[CO_2]_g$ initiale	flux convectif	flux convectif
e	Isolation	Isolation	Isolation	Isolation
f	Isolation	Isolation	Isolation	Isolation
g	$[CO_2]_l = \frac{[CO_2]_m}{SH}$ Isolation pour [MEA]	$[CO_2]_l = \frac{RT}{H} [CO_2]_m$ Isolation pour [MEA]	$[CO_2]_g = \frac{[CO_2]_m}{SRT}$	$[CO_2]_g = [CO_2]_m$
h	$[CO_2]_l = 0$ [MEA] initiale	$[CO_2]_l = 0$ [MEA] initiale	flux convectif	flux convectif
i	flux convectif	flux convectif	$[CO_2]_g$ initiale	$[CO_2]_g$ initiale
j	Isolation/symétrie	Isolation/symétrie	Isolation/symétrie	Isolation/symétrie

Tableau V.5 : Tableau récapitulatif des conditions aux limites pour les différentes frontières (a à j) dans le cas d'une circulation des fluides à contre-courant

Explication des termes employés pour les conditions aux limites :

- la symétrie axiale est définie pour $r = 0$ (cœur de la fibre).
- isolation/symétrie signifie que le flux de matière en cette frontière est nul. Par exemple dans le cas du liquide circulant à l'extérieur des fibres, sur la frontière g (voir figure V.7), la condition pour la concentration de MEA est la suivante :

$$-D_{MEA} \frac{\partial [MEA]}{\partial r} + v_l [MEA] = 0 \quad (\text{équation V.14})$$

Dans ce cas précis, on explique le fait que la MEA ne peut pas traverser la membrane et qu'elle reste exclusivement dans la phase liquide.

- flux convectif traduit un flux diffusif nul sur la frontière. Par exemple dans le cas du gaz circulant à l'intérieur des fibres de haut en bas (frontière d vers frontière b) sur le schéma de la figure V.7, la condition pour la concentration de CO_2 sur la frontière b est :

$$D_{CO_2g} \frac{\partial [CO_2]_g}{\partial r} = 0 \quad (\text{équation V.15})$$

C. Discussion de deux hypothèses majeures du modèle ; exemples de simulations réalisées sous COMSOL

Ce paragraphe vise à apporter des éléments pour vérifier la pertinence d'un modèle 2D et de justifier l'absence des bilans thermiques dans le modèle.

1. Mise en évidence de la nécessité d'un modèle 2D

a. Remise en cause de la validité des hypothèses du modèle 1D dans le cadre de la capture du CO₂ en post combustion par des contacteurs membranaires

Le modèle du pseudo premier ordre, présenté au chapitre I, est parfois employé pour décrire les performances des contacteurs membranaires gaz-liquide. Ce modèle 1D permet de relier l'efficacité de capture à un taux de transfert global $K.a$ par l'équation suivante :

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{K.a.L}{v_g}\right) \quad (\text{équation V.16})$$

Avec η : efficacité de capture [-]

K : coefficient global de transfert de matière [m/s]

a : aire interfaciale [m⁻¹]

L : longueur des fibres [m]

v_g : vitesse du gaz supposée constante [m/s]

Ce modèle unidimensionnel repose principalement sur l'hypothèse que la réaction chimique est du pseudo premier ordre. Cela signifie que le solvant chimique est en large excès dans l'ensemble du contacteur et que la concentration de CO₂ libre dans la solution d'absorption est toujours négligeable. La force motrice dans le solvant est donc supposée constante et maximale, et il n'est pas nécessaire de modéliser le transfert de matière dans la phase liquide.

Cependant, une utilisation optimale du solvant implique un fort taux de conversion de l'amine en sortie du liquide. Il est donc très probable, notamment pour des modules de taille industrielle, que sur une partie du contacteur, le taux de charge soit élevé (voir figure V.8). Dans ce cas, la quantité de CO₂ libre est-elle toujours négligeable ? Si non, quel est l'impact sur la simulation des efficacités de capture ?

On rappelle que le taux de conversion de la MEA R_{MEA} et le taux de charge du solvant α sont définis de la manière suivante :

$$R_{MEA} = \frac{[MEA]_{totale} - [MEA]_{libre}}{[MEA]_{totale}} = 1 - \frac{[MEA]_{libre}}{[MEA]_{totale}} \quad (\text{équation V.17})$$

Avec $[MEA]$: concentration de MEA libre dans le liquide $[\text{mol/m}^3]$

$[MEA]_{totale}$: concentration totale de MEA dans le liquide $[\text{mol/m}^3]$

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{[MEA]_{libre}}{[MEA]_{totale}} \right) = \frac{1}{2} R_{MEA} \quad (\text{équation V.18})$$

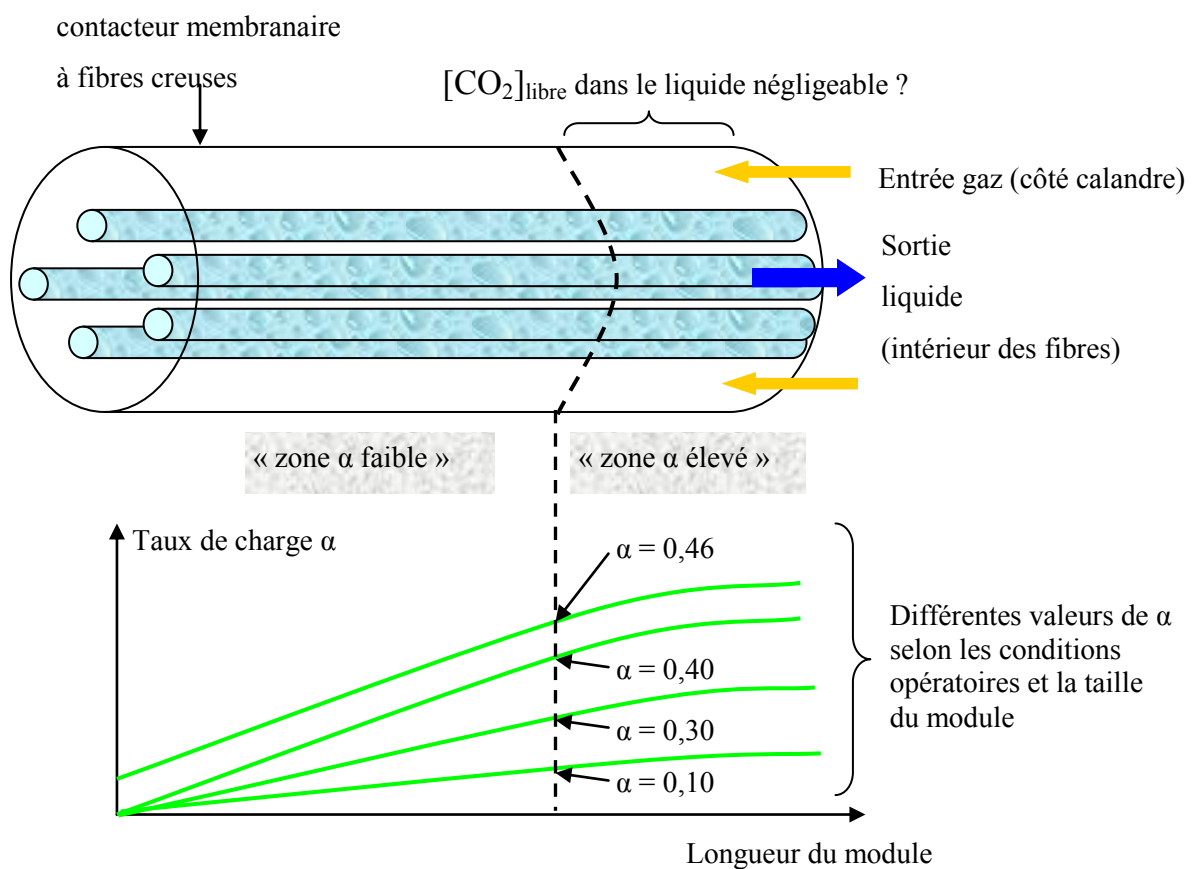


Figure V.8 : Remise en cause de la validité de l'hypothèse de la réaction du pseudo premier ordre du modèle 1D

b. Calcul du critère de Hatta

Le nombre de Hatta (Ha) caractérise le rapport entre la vitesse de la réaction et le transfert de matière. Si le nombre de Hatta est supérieur à 3 alors la vitesse de la réaction est très rapide et celle-ci a lieu dans la couche limite, on peut alors admettre que la concentration de CO₂ libre dans la phase

liquide est nulle. Si Ha est très faible ($Ha < 0,3$), alors la réaction n'est plus instantanée et a lieu au sein de la phase liquide dans laquelle la concentration de CO_2 libre n'est plus négligeable. Si Ha est compris entre 0,3 et 3 alors le régime est intermédiaire.

Pour calculer le nombre de Hatta, il est tout d'abord nécessaire de déterminer le nombre de Graetz (Gr) et le coefficient de transfert de matière dans le liquide k_l . On supposera, pour exemple, que le liquide circule à l'intérieur des fibres et le gaz dans la calandre.

En procédant par analogie avec le transfert de chaleur (Beek et Muttzall 1975), on a :

$$Gr = \frac{D_{CO2l}L}{4v_l R_1^2} \quad (\text{équation V.19})$$

Avec D_{CO2l} : coefficient de diffusion du CO_2 dans la phase liquide [m^2/s]

L : longueur des fibres [m]

v_l : vitesse du liquide [m/s]

R_1 : rayon interne de la fibre [m]

Si $Gr_l < 0,03$ alors :

$$Sh_l = \frac{2k_l R_1}{D_{CO2l}} = 1,30(Gr)^{-1/3} \quad (\text{équation V.20})$$

$$\text{D'où } k_l = \left(\frac{D_{CO2l}}{2R_1} \right) 1,30(Gr)^{-1/3}$$

Avec k_l : coefficient de transfert de matière dans la phase liquide [m/s]

Si $Gr_l > 0,03$ alors :

$$Sh_l = 4,36 \text{ et } k_l = \frac{4,36 D_{CO2l}}{2R_1} \quad (\text{équation V.21})$$

Enfin, on a :

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{CO2l} k [MEA]_{libre, sortie}}}{k_l} \quad (\text{équation V.22})$$

Avec k : constante de réaction [$m^3/(mol.s)$]

$[MEA]_{libre, sortie}$: concentration de MEA libre en sortie de la veine liquide [mol/m^3]

Cette valeur est calculée par intégration du profil radial de concentration de la MEA en sortie de la veine liquide.

c. Détermination des profils de concentration du CO₂ libre dans la phase liquide par simulation

Nous allons réaliser quelques simulations pour déterminer la concentration de CO₂ libre en sortie de la phase liquide. La résolution du problème mathématique se fera sur une section de contacteur de 24cm correspondant à la zone proche de la sortie liquide, là où le taux de charge est normalement élevé (appelée « zone α élevé » à la figure V.8). Nous ferons varier ce taux de charge entre 0,1 et 0,46 comme indiqué à la figure V.8. Cette plage de valeurs correspond à des taux de conversion de la MEA compris entre 20 et 92%.

Paramètres utilisés pour les simulations (**Jeu de conditions V.1**) :

On prend l'exemple d'une membrane microporeuse en PP. Le liquide circule à l'intérieur des fibres et le gaz circule dans la calandre à contre-courant.

- dimensions de la géométrie étudiée

Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	140
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	190
Nombre de fibres n	54
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	$\frac{D_{in}}{2\sqrt{n}} = 884,5$
Longueur des fibres L (m)	0,24

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Le détail des calculs des propriétés physico-chimiques et des différents coefficients de diffusion du système est fourni en annexe 3.

Température (K)	298,15
Constante de réaction ($\text{m}^3/(\text{mol.s})$)	5,916
Coefficient de partage m (-)	0,739
Coefficient de Henry H ($\text{Pa.m}^3/\text{mol}$)	$H = \frac{RT}{m} = 3354$
Coefficient de diffusion du CO ₂ dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO ₂ dans le liquide (m^2/s)	$1,12 \cdot 10^{-9}$

Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m ² /s)	8,34 10 ⁻¹⁰
Coefficient de diffusion effectif du CO ₂ dans la membrane (m ² /s)	3,37 10 ⁻⁸ (*)

(*) Ce paramètre a été déterminé par ajustement des données expérimentales. L'explication détaillée sera fournie au chapitre VI.

- conditions opératoires

Vitesse du gaz (m/s)	0,06
Vitesse du liquide (m/s)	0,02
Concentration initiale en CO ₂ (mol/m ³)	12,10
Fraction volumique de CO ₂ (-)	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m ³)	3292,13
Fraction massique de MEA (-)	0,2

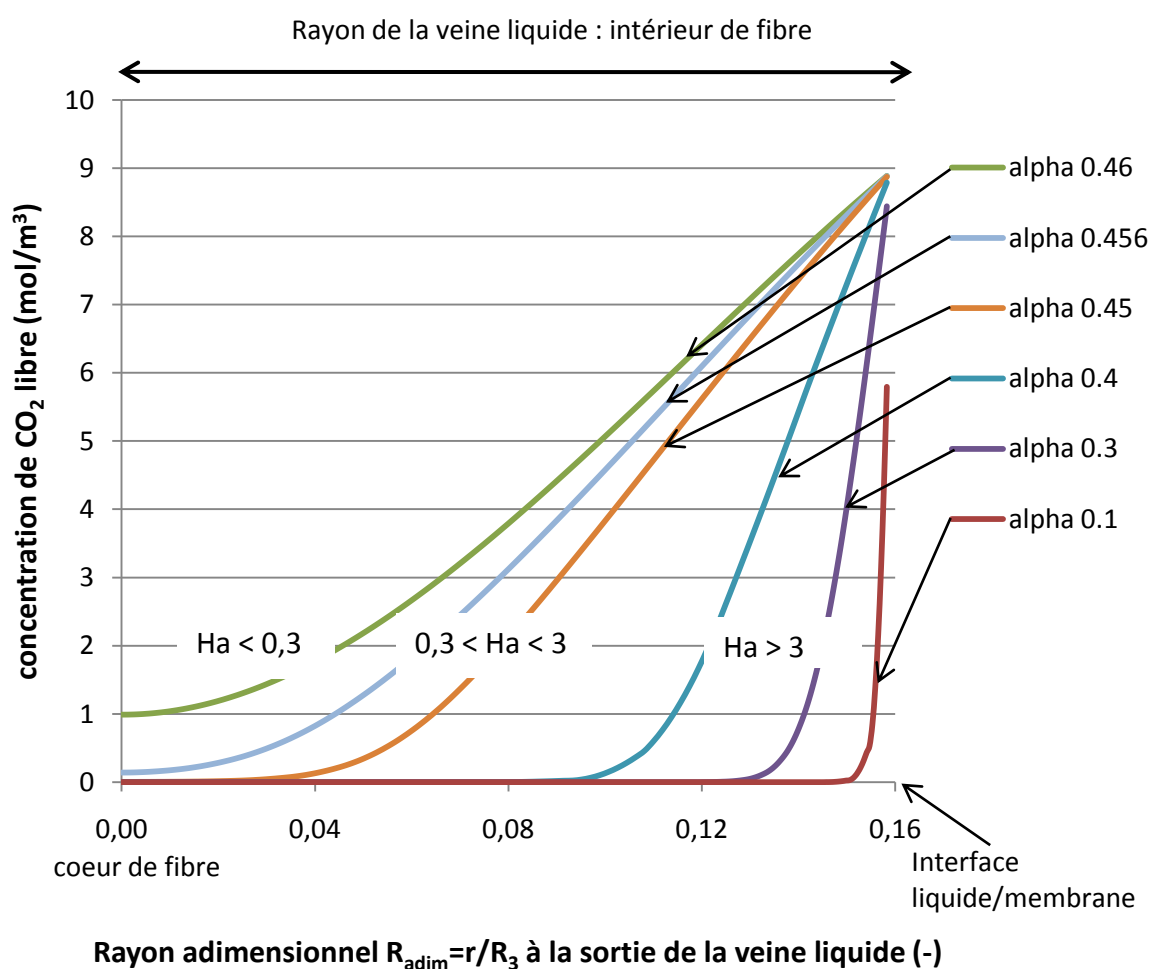


Figure V.9 : Profils de concentration du CO₂ libre dans le sens radial, à la sortie de la veine liquide (à l'intérieur des fibres) pour différents taux de charge (Jeu de conditions V.1).

La figure V.9 présente les profils de concentration du CO₂ libre dans le sens radial à la sortie de la veine liquide ($l = z/L = 1$) pour différents taux de charge. L'axe des abscisses du graphique correspond au rayon adimensionnel r/R_3 avec en abscisse 0, le cœur de la fibre et en abscisse $R_{\text{adim}}=R_1/R_3=0,16$, l'interface liquide /membrane.

Pour un taux de charge « en entrée » ($l=0$) compris entre 0,1 et 0,4, le nombre de Hatta en sortie est supérieur à 3 ce qui signifie que la réaction est très rapide et qu'elle a lieu dans la couche limite. En effet on peut voir que la concentration de CO₂ libre est élevée à l'interface liquide /membrane (abscisse 0,16) et qu'elle décroît très rapidement au fur et à mesure qu'on se rapproche du cœur de la fibre et devient nulle dans la phase réactionnelle. Pour des taux de charge compris entre 0,45 et 0,456, le nombre de Hatta est compris entre 0,3 et 3, on se situe alors dans un régime intermédiaire : la réaction commence dans la couche limite et continue au sein de la phase liquide. Pour un taux de charge de 0,46, le nombre de Hatta est inférieur à 0,3, la réaction est donc plus lente que le transfert de matière et elle a lieu dans la phase réactionnelle. La figure V.9 montre que dans ce cas, la concentration de CO₂ libre est très importante et qu'elle n'est pas nulle même dans le cœur de la fibre.

Par ces simulations et les calculs du nombre de Hatta, on remarque que la quantité de CO₂ libre au sein du liquide n'est pas toujours négligeable. Dans ces cas là, la force motrice dans le solvant diminue et le modèle 1D n'est pas applicable car il surestime les performances du contacteur.

De plus, l'évaluation précise de l'efficacité de capture nécessite le calcul de cette concentration en CO₂ libre. Il faut donc intégrer le profil radial de concentration du CO₂ et le modèle 2D devient indispensable.

2. Influence de la température sur les performances d'absorption du CO₂ des contacteurs membranaires à fibres creuses

a. Peut-on négliger la résolution des bilans thermiques ?

Nous cherchons à déterminer la nécessité de résoudre les bilans thermiques dans la modélisation des performances des contacteurs membranaires gaz-liquide. Pour cela, nous avons calculé, par bilan d'énergie, l'élévation maximale de température de la phase liquide pour les expériences d'absorption présentées au chapitre IV.

La résolution des bilans d'énergie est soumise à quelques hypothèses simplificatrices :

- on suppose que le système est adiabatique
- on néglige l'évaporation de l'eau

- on admet que toute la chaleur dégagée par la réaction est absorbée uniquement par la phase liquide.

i. Bilan d'énergie sur la phase gazeuse

$$\Phi_q = \Delta h_R Q_{mg} \quad (\text{équation V.23})$$

Avec Φ_q : flux d'énergie libéré par la réaction [kJ/s]
 Δh_R : enthalpie spécifique de réaction [kJ/kg_{CO2}]
 Q_{mg} : débit massique de CO₂ absorbé [kg_{CO2}/s]

ii. Bilan d'énergie sur la phase liquide

$$\Phi_q = Q_{ml} C_{pl} \Delta T \quad (\text{équation V.24})$$

Avec Φ_q : flux d'énergie libéré par la réaction [kJ/s]
 Q_{ml} : débit massique du liquide [kg_{liquide}/s]
 C_{pl} : capacité calorifique du liquide [kJ/(kg_{liquide}.°C)]
 ΔT : élévation de température [°C]

$$\text{D'où } \Delta T = \frac{\Delta h_R Q_{mg}}{Q_{ml} C_{pl}} \quad (\text{équation V.25})$$

L'élévation maximale de température a été calculée pour deux séries de mesures : une pour les fibres microporeuses en PP et une pour les fibres denses en PDMS. Le détail des calculs est donné en annexe 4.

Concernant le module à 54 fibres de PDMS, nous avons estimé une élévation maximale de température de 0,3°C. Cette variation de température est faible car les flux de CO₂ absorbé sont limités par la forte résistance au transfert de matière de la membrane dense. La chaleur dégagée par la réaction est donc faible et on peut négliger l'élévation de température du liquide.

Le module à fibres PP présente une augmentation maximale de température d'environ 2°C, ce qui n'est pas tout à fait négligeable pour un module de 24cm. Néanmoins, il s'agit là d'un ordre de grandeur et nous avons omis l'échange de chaleur avec le milieu extérieur ainsi que l'évaporation de l'eau. L'élévation réelle de la température au sein du module est probablement inférieure.

Nous pouvons considérer que l'élévation de température dans les mini-modules de laboratoire est négligeable et que la résolution des bilans thermiques n'est à priori pas indispensable. Cette conclusion n'est bien sûr plus valable dans le cas de modules de taille industrielle.

Par ailleurs, on notera qu'il est très difficile expérimentalement de mesurer la différence de température entre l'entrée d'un module de laboratoire et la sortie car les capteurs de température doivent être précis pour mesurer une variation très faible. De plus, ils doivent être placés exactement à l'entrée et à la sortie du liquide, ce qui n'est pas aisé en pratique.

b. Etude de l'effet de la température

Même si nous ne tenons pas compte de la variation de température dans le module et que le système est supposé isotherme, il peut être intéressant de déterminer une température optimale pour la phase d'absorption. En effet, une augmentation de température favorise la cinétique de la réaction mais elle peut aussi entraîner une perte de capacité d'absorption si le solvant est trop rapidement saturé. Quelques simulations ont été réalisées avec les paramètres suivants (**Jeu de conditions V.2**) :

- dimensions de la géométrie étudiée

On prend l'exemple d'une membrane microporeuse PP.

Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	140
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	190
Nombre de fibres n	759
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	$\frac{D_{in}}{2\sqrt{n}} = 235,9$
Longueur des fibres L (m)	0,24

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Température (K)	298,15	313,15	333,15
Constante de réaction k ($\text{m}^3/\text{mol.s}$)	5,92	14,27	40,18
Coefficient de partage m (-)	0,739	0,771	0,811
Coefficient de Henry H ($\text{Pa.m}^3/\text{mol}$)	3354	3379	3416
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$1,69 \cdot 10^{-9}$	$2,75 \cdot 10^{-9}$
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$8,34 \cdot 10^{-10}$	$1,19 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-9}$

Coefficient de diffusion effectif du CO ₂ dans la membrane (*) (m ² /s)	3,37 10 ⁻⁸	3,37 10 ⁻⁸	3,37 10 ⁻⁸
Concentration totale de MEA (mol/m ³)	3292,13	3272,47	3241,26

(*) même remarque que pour le jeu de conditions V.1

- conditions opératoires

Le liquide circule à l'intérieur des fibres et le gaz circule dans la calandre à contre-courant.

Vitesse du liquide (m/s)	0,01
Concentration initiale en CO ₂ (mol/m ³)	12,10
Fraction volumique de CO ₂ (-)	0,3
Fraction massique de MEA (-)	0,2

La figure V.10 met en évidence l'influence de la température sur l'efficacité de capture du CO₂ en fonction de la vitesse du gaz. On rappelle que le système est considéré comme isotherme.

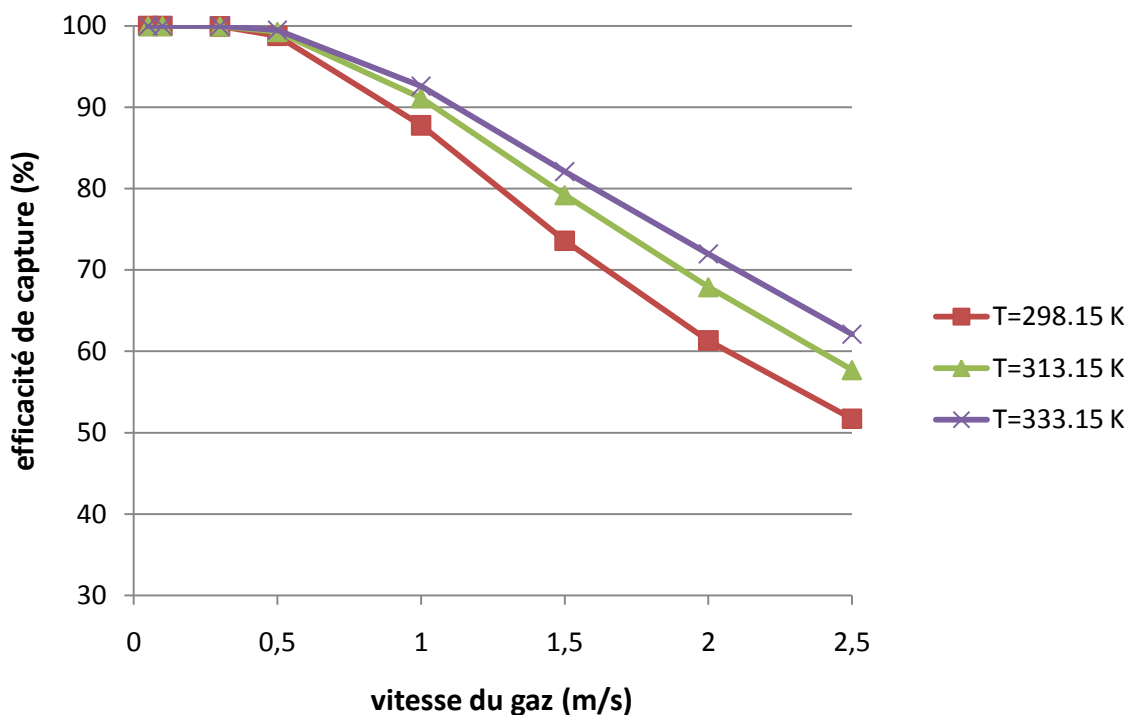


Figure V.10 : Influence de la température sur l'efficacité de capture du CO₂ en fonction de la vitesse du gaz (Jeu de conditions V.2)

On peut voir à la figure V.10 que lorsque la température augmente, les efficacités de capture sont meilleures car la constante de réaction k en m³/(mol.s) croît fortement. Dans l'exemple étudié,

l'amine rentre fraîche dans le contacteur et la MEA est donc largement en excès sur toute la longueur du module. Ainsi, il n'y a pas de baisse de la force motrice et donc pas de diminution des capacités d'absorption malgré les fortes constantes de réaction. Néanmoins, l'évolution contraire de la cinétique et de la capacité d'absorption en fonction de la température n'est peut être pas négligeable lorsque le taux de charge de l'amine en entrée est élevé ou lorsque les contacteurs membranaires sont de grandes tailles.

La gamme de température testée correspond à des valeurs typiquement rencontrées dans l'industrie. En effet, les fumées sont souvent traitées entre 40°C et 60°C ce qui concorde avec une cinétique rapide, une capacité d'absorption importante et une dépense énergétique pour refroidir le gaz modérée.

Enfin, on notera qu'à des températures de 40°C à 60°C, l'évaporation de l'eau n'est pas négligeable et doit probablement jouer un rôle important dans les performances de capture du CO₂.

Conclusion du chapitre V

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle en 2D pour simuler les performances d'un contacteur membranaire à fibres creuses dans le cadre de la séparation d'un mélange CO_2/N_2 par absorption avec réaction chimique dans une solution aqueuse de MEA. Il s'agit d'un modèle conçu pour être prédictif et donc sans paramètre ajustable. De nombreuses configurations peuvent être envisagées comme par exemple une circulation des fluides à co ou contre-courant ou encore les cas où le liquide circule à l'intérieur ou à l'extérieur des fibres.

La nécessité d'un modèle 2D a été mise en évidence par des simulations pour lesquelles la prédiction rigoureuse des efficacités de capture implique la connaissance à la fois des profils axiaux et des profils radiaux de concentration. De plus, nous avons montré que la résolution des bilans thermiques n'est pas indispensable pour les mini-modules testés au laboratoire car l'élévation de température au sein de la phase liquide est suffisamment faible.

Néanmoins, nous disposons d'un modèle simple qui peut être amélioré par :

- la simulation d'une répartition aléatoire des fibres.
- la prise en compte de la réversibilité de la réaction. Des données de la littérature indiquent que l'hypothèse d'irréversibilité de la réaction surestime les performances des contacteurs.
- la considération de la variation de la vitesse du gaz. Nous avons supposé ce paramètre constant, or des efficacités de capture importantes induisent une diminution du débit volumique de gaz.
- la résolution des bilans thermiques si on veut considérer des modules de grandes tailles employés dans des conditions industrielles (fort taux de conversion, taux de charge en entrée élevé...)

Pour pouvoir être utilisé comme outil de prédiction des performances des contacteurs gaz-liquide à fibres creuses, notre modèle mathématique doit être validé par les expériences et son caractère prédictif doit être confirmé.

Chapitre VI

VI. Validation expérimentale du modèle mathématique et étude de l'influence de quelques paramètres opératoires par simulations

Le modèle mathématique décrit au chapitre V a été développé de manière à ce que la connaissance des dimensions du module et des fibres, des conditions opératoires et des propriétés de perméation de la membrane suffise pour prédire les performances d'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA des contacteurs membranaires. Ce chapitre vise à comparer les expériences d'absorption gaz-liquide réalisées avec les modules à fibres creuses et les simulations obtenues par le modèle afin de s'assurer du caractère prédictif de ce dernier.

A. Validation du modèle mathématique par les expériences effectuées avec les membranes de référence (PDMS et PP)

1. Cas des fibres PDMS : mise en évidence du caractère prédictif du modèle mathématique

Pour simuler les performances du module à 54 fibres en PDMS, la perméabilité au CO₂ mesurée par la méthode à balayage d'azote a été retenue (2900 Barrer, voir tableau III.7). En effet, la méthode à balayage d'azote nous a paru fiable car les conditions opératoires sont proches de celles appliquées en situation d'absorption gaz-liquide (pression 1 bar de part et d'autre de la membrane) et la déformation des fibres est évitée. Par ailleurs, nous avons veillé à effectuer les mesures de perméabilité au gaz des fibres creuses ainsi que les expériences d'absorption du CO₂ avec le même contacteur constitué de 54 fibres en PDMS afin de limiter les incertitudes.

Nous avons pris comme exemple, deux séries d'expériences effectuées avec le module à 54 fibres en PDMS, l'une avec le liquide circulant à l'intérieur des fibres et l'autre avec le liquide circulant dans la calandre. Les différents paramètres employés pour les simulations sont les suivants :

- dimensions de la géométrie étudiée

Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	152,5
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	317,5
Nombre de fibres n	54
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	884,5
Longueur des fibres L (m)	0,24

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

La détermination des propriétés physico-chimiques est détaillée en annexe 3.

Température (K)	298,15
Constante de réaction ($\text{m}^3/(\text{mol.s})$)	5,916
Coefficient de partage m (-)	0,739
Coefficient de Henry H ($\text{Pa.m}^3/\text{mol}$)	3354
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,12 \cdot 10^{-9}$
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$8,34 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de diffusion du CO_2 dans la membrane PDMS (m^2/s)	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Coefficient de sorption du CO_2 dans la membrane PDMS ($\text{mol}/(\text{m}^3.\text{Pa})$)	$8 \cdot 10^{-4}$

Remarque : nous avons mesuré une perméabilité au CO_2 des fibres PDMS de 2900 Barrer. Or pour une simulation rigoureuse du transfert de matière dans un matériau dense, il est nécessaire de connaître le coefficient de diffusion dans la membrane ainsi que le coefficient de sorption. Cependant, la méthode à balayage d'azote ne permet pas la détermination de ces paramètres. Nous nous sommes donc basé sur des mesures de coefficient de diffusion par la méthode du temps retard (de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le CO_2 dans un film plan de PDMS) et nous en avons déduit le coefficient de sorption pour obtenir une perméabilité au CO_2 de 2900 Barrer. On rappelle que la perméabilité est le produit du coefficient de diffusion et du coefficient de sorption.

- conditions opératoires

Concentration initiale en CO_2 (mol/m^3)	12,10
Fraction volumique de CO_2 (-)	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m^3)	3292,13
Fraction massique de MEA (-)	0,2

Les figures suivantes représentent les efficacités de capture en fonction de la vitesse du gaz, obtenues par expérience et par simulation, pour le module à 54 fibres creuses en PDMS. Pour les simulations, aucun paramètre ajustable n'est utilisé. La vitesse du liquide est fixée ainsi que les compositions en entrée de CO_2 et de MEA. Les résultats de la configuration avec le liquide circulant dans la calandre et à l'intérieur des fibres sont donnés respectivement à la figure VI.1 et VI.2.

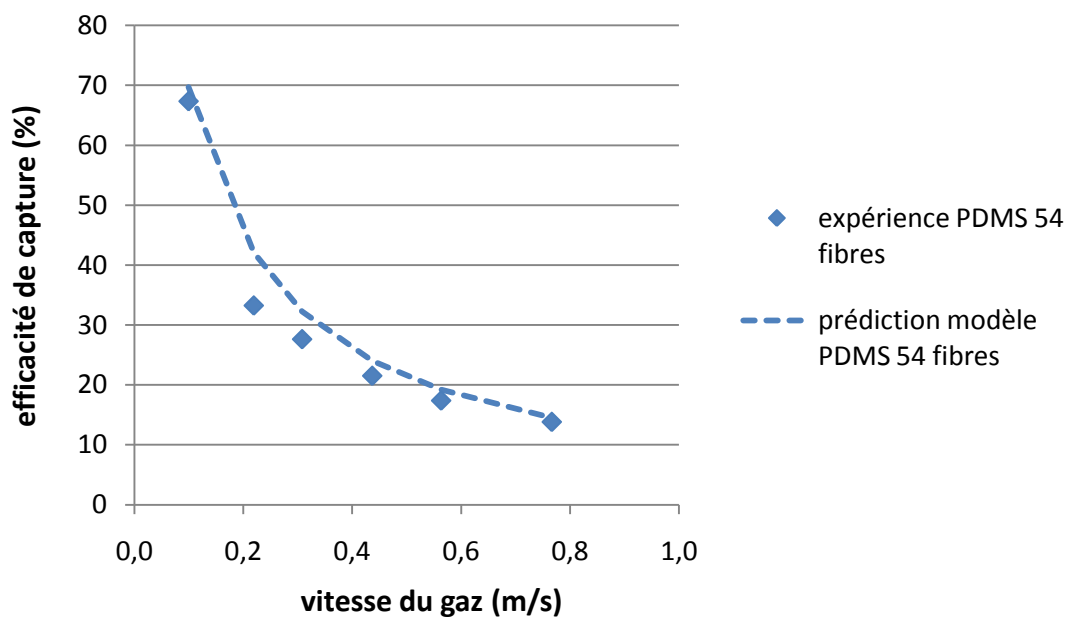


Figure VI.1 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres).

Conditions opératoires : vitesse du liquide = $1,9 \cdot 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

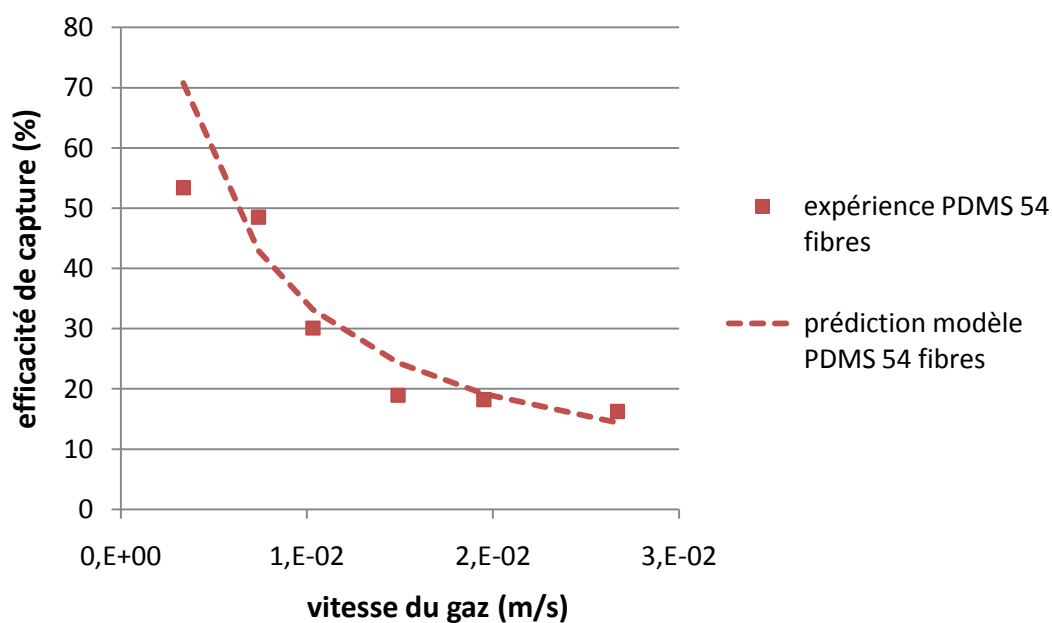


Figure VI.2 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre).

Conditions opératoires : vitesse du liquide = $3,1 \cdot 10^{-2}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

On observe, d'après les figures VI.1 et VI.2, que la valeur de perméabilité de 2900 Barrer préalablement mesurée, permet de bien prédire les résultats des deux séries d'expériences prises comme exemple.

Dans la configuration où le liquide circule dans la calandre, l'écart maximal entre l'expérience et la simulation est de 9% d'efficacité de capture et l'écart moyen est de 3,5%. Ceci est très acceptable étant donné l'incertitude des expériences d'absorption gaz-liquide, des mesures de perméabilité au CO₂ et les hypothèses simplificatrices du modèle (répartition régulière des fibres, pas de dispersion...).

D'après les résultats de la figure VI.2, l'écart maximal entre les expériences et les simulations est de 17% d'efficacité de capture. En effet, l'essai à très petite vitesse de gaz montre une différence notable avec le modèle. Ceci est probablement dû à l'imprécision de la mesure expérimentale du faible débit de gaz avec le débitmètre à bulle de savon. Néanmoins, l'écart moyen reste faible, de l'ordre de 6% d'efficacité de capture.

Cette adéquation entre les résultats expérimentaux et les simulations a été vérifiée pour les autres conditions opératoires. Les comparaisons sont présentées à l'annexe 5.

Ce paragraphe met en avant la concordance des mesures de perméation au CO₂ des fibres creuses PDMS, des expériences d'absorption gaz-liquide et de la modélisation. On peut ainsi confirmer le caractère prédictif du modèle développé, pour la simulation du transfert de matière dans un contacteur gaz-liquide à fibres denses.

2. Cas des fibres PP : exemple illustratif du mouillage des fibres microporeuses

Comme nous l'avons expliqué au chapitre III, il n'a pas été possible de mesurer expérimentalement la perméabilité au CO₂ des fibres creuses en PP. Nous n'avons donc pas pu réaliser la même démarche prédictive que pour les fibres en PDMS. Nous commencerons donc par estimer le coefficient de transfert de matière dans la membrane microporeuse puis nous effectuerons une comparaison avec les résultats expérimentaux.

a. Estimation du coefficient de transfert de matière dans les fibres PP

Lors des expériences d'absorption gaz-liquide avec le module à fibres PP, nous avons réglé la pression côté liquide la plus basse possible sans qu'il y ait apparition de bulles. En supposant le maintien des conditions de non mouillage, les pores sont remplis de gaz et le coefficient de transfert de matière dans la membrane PP s'écrit (Drioli et al. 2006) :

$$k_{m,PP} = \frac{D_{g,eff}\varepsilon}{\tau_e} \quad (\text{équation VI.1})$$

Avec $k_{m,PP}$: coefficient de transfert de matière dans la membrane PP [m/s]

$D_{g,eff}$: coefficient effectif de diffusion du gaz dans la membrane [m²/s]

ε : porosité de la membrane [-]

τ : tortuosité de la membrane [-]

e : épaisseur de la membrane [m]

Afin d'évaluer le coefficient de diffusion du gaz dans la membrane, il est nécessaire de déterminer le régime de diffusion à partir du rayon des pores r_p et du libre parcours moyen λ .

Le fournisseur des membranes microporeuses PP (Membrana) indique un rayon maximal des pores de 0,1 μ m et le rayon moyen des pores est de 0,015 μ m (Qi et Cussler 1985a), (Chun et Lee 1997).

Le libre parcours moyen du CO₂ λ est de 0,09 μ m pour une température de 298K et une pression de 10⁵Pa.

La diffusion est purement moléculaire lorsque $\lambda/r_p \ll 1$. La limite usuelle est $\lambda/r_{p-mol} < 0,1$. Dans ce cas, la diffusion est de type moléculaire lorsque le rayon des pores est supérieur à $r_{p-mol} = 0,9\mu$ m. Le rayon maximal des pores des fibres PP utilisées étant de 0,1 μ m, la diffusion n'est pas purement de type moléculaire.

Si $\lambda/r_p \gg 1$ ou $\lambda/r_{p-K} > 10$, c'est-à-dire si le rayon des pores est inférieur à $r_{p-K} = 0,009\mu$ m alors le régime d'écoulement est de type Knudsen. Le rayon moyen des pores est environ 2 fois supérieur au rayon en dessous duquel la diffusion est purement de type Knudsen r_{p-K} . On peut donc supposer que la proportion des pores de rayon inférieur à 0,009 est négligeable.

Ce raisonnement est illustré à la figure VI.3.

Une distribution de type loi de Gauss est utilisée pour représenter la distribution de tailles de pores :

$$dist(r_p) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r_p - r_{p-moyen})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{équation VI.2})$$

Avec $dist(r_p)$: distribution de la taille des pores [-]

r_p : rayon des pores [μ m]

$r_{p-moyen}$: rayon moyen des pores [μ m]

σ : écart-type [μ m]

Ne connaissant que le rayon moyen des pores ainsi que le rayon maximal, nous faisons varier l'écart-type pour obtenir différentes distribution de tailles des pores. Cette représentation par une loi de Gauss est bien sûr idéale et ne représente pas la réalité. Néanmoins, elle permet d'obtenir une première approximation de la distribution de la taille des pores et d'en déduire le régime de diffusion le plus probable.

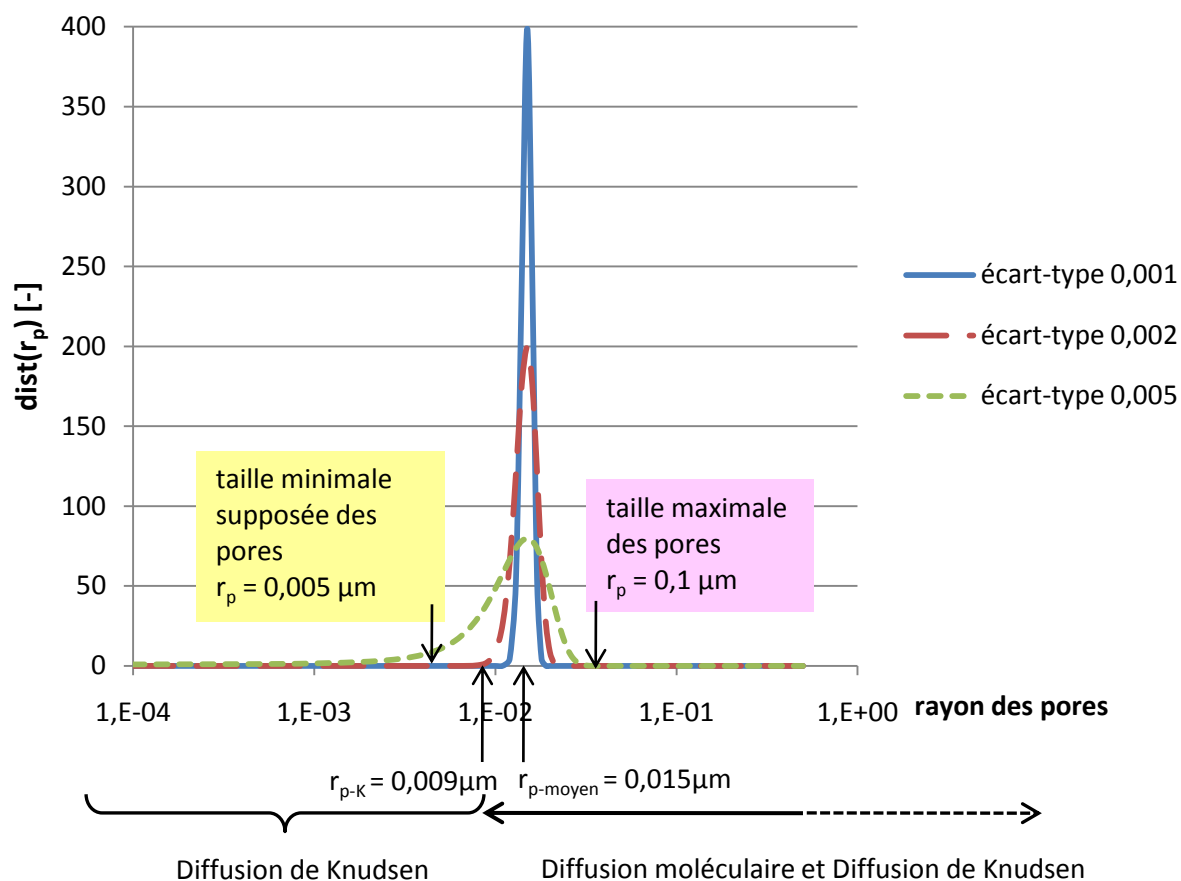


Figure VI.3 : Détermination du régime de diffusion à partir de la valeur du libre parcours moyen et du rayon des pores

On peut voir d'après la figure VI.3 que pour les différents écart-types envisagés, la proportion des pores de rayon inférieur à r_{p-K} est négligeable. On peut donc supposer que l'écoulement n'est pas purement de type Knudsen.

Nous avons supposé, pour nos calculs, que le rayon minimal des pores se situe aux alentours de $0,005\mu\text{m}$ ce qui semble raisonnable étant donné que le rayon maximal des pores est de $0,1\mu\text{m}$.

Par ces suppositions, on constate que le régime de diffusion est à la fois de type moléculaire et Knudsen et on supposera que le rayon des pores couvre un domaine allant de $0,005\mu\text{m}$ à $0,1\mu\text{m}$.

Le coefficient effectif de diffusion du gaz peut être calculé par l'équation de Bossanquet :

$$\frac{1}{D_{g,eff}} = \frac{1}{D_{mol}} + \frac{1}{D_K} = \frac{1}{D_{mol}} + \frac{3}{d_p} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{-0,5} \quad (\text{équation VI.3})$$

Avec D_{mol} : coefficient de diffusion moléculaire du gaz [m^2/s]

D_K : coefficient de diffusion du gaz par écoulement de Knudsen [m^2/s]

d_p : diamètre des pores (variant de $0,01\mu\text{m}$ à $0,2\mu\text{m}$) [m]

R : constante des gaz parfaits [$\text{J}/(\text{mol.K})$]

T : température [K]

M : masse moléculaire du gaz [kg/mol]

Pour calculer une valeur du coefficient k_m , on peut voir d'après les équations VI.1 et VI.3, qu'il est indispensable de connaître avec précision la porosité, la tortuosité, la taille des pores ainsi que la distribution de tailles des pores. Ces données sont très difficilement mesurables et peuvent varier sur une large gamme de valeurs, indiquée dans le tableau VI.1.

Porosité	Tortuosité	$D_{g,eff}(\text{m}^2/\text{s})$
0,2 à 0,8	2 à 10	$1,3 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-5}

Tableau VI.1 : Plages de valeurs indicatives pour la porosité, la tortuosité et le coefficient effectif de diffusion du gaz dans la membrane microporeuse

Les plages de valeurs du tableau VI.1 conduisent à des valeurs de k_m pour les fibres PP étudiées allant de $5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ à $2 \cdot 10^{-1} \text{ m/s}$. On peut donc constater qu'il est très délicat d'estimer une valeur précise du coefficient k_m mais qu'il est possible de fournir une fourchette de valeur. Pour comparer cette gamme de $k_{m,PP}$ avec la littérature, le tableau VI.2 propose une revue bibliographique non exhaustive des valeurs de k_m mesurées pour des membranes PP.

Référence	$k_{m,PP}(\text{m/s})$	Membrane (Fournisseur, type)
(Qi et Cussler 1985b)	$5,1 \cdot 10^{-3}$	Hoechst Celanese, Celgard X-20
(Rangwala 1996)	10^{-2}	Hoechst Celanese, Celgard X-10
(Feron et Jansen 2002)	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Membrana, Accurel Q3/2
(Kumar et al. 2003)	$4,6 \cdot 10^{-2}$	Membrana, Accurel Q3/2
(Bottino et al. 2008)	$4,2 \cdot 10^{-3}$	Membrana, Accurel S6/2
(Lin, Hsieh et al. 2009)	$4 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$	Mycrodyn, LM-2P06
(Lin, Tung et al. 2009)	$6,2 \cdot 10^{-4}$	Mycrodyn, LM-2P18

Tableau VI.2 : Revue bibliographique des coefficients de transfert de matière dans des membranes microporeuses en PP

On constate que la gamme de $k_{m,PP}$ proposée ($5 \cdot 10^{-4}$ m/s à $2 \cdot 10^{-1}$ m/s) correspond aux données de la littérature qui s'étendent de $4 \cdot 10^{-4}$ m/s à $4,6 \cdot 10^{-2}$ m/s. Il est intéressant de noter que d'après le tableau VI.2, (Feron et Jansen 2002) et (Kumar et al. 2003) ont testé le même type de membrane PP mais que les valeurs de k_m mesurées diffèrent d'un facteur supérieur à 3. Cette grande diversité de valeurs de k_m reflète la variabilité des propriétés des fibres (comme par exemple la porosité et la tortuosité), la difficulté de mesurer cette grandeur et l'incertitude élevée.

b. Simulation des expériences d'absorption gaz-liquide effectuées avec le module à fibres microporeuses PP

L'étude ci-dessus a permis de quantifier les limites hautes et basses du coefficient de transfert de matière dans la membrane PP testée et celles-ci ont été confirmées par les données de la littérature. Afin de confronter ces résultats aux expériences, la démarche suivante a été adoptée et les conclusions sont présentées aux figures VI.4 et VI.5 :

- simulation des performances du module constitué de 54 fibres en PP avec les conditions de travail expérimentales et les valeurs maximales et minimales du coefficient k_m
- mise en évidence de la plage d'efficacité de capture envisageable pour les fibres creuses PP testées
- comparaison avec les résultats des essais
- ajustement de la valeur du coefficient k_m aux mesures expérimentales.

Une attention particulière sera portée à l'ordre des figures qui respecte l'ordre chronologique de la réalisation des essais. En effet les mesures avec le liquide circulant à l'extérieur des fibres ont été effectuées sur le module constitué de 54 fibres en PP neuf alors que la série de mesures présentée à la figure VI.5 a été réalisée après deux semaines de test quotidien sur le même module.

Les figures VI.4 et VI.5 mettent en évidence les plages d'efficacité de capture possibles pour des valeurs du coefficient de transfert de matière dans la membrane k_m comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ m/s et $2 \cdot 10^{-1}$ m/s.

D'après la figure VI.4, on peut voir que les résultats expérimentaux se trouvent dans cette gamme de valeurs et un ajustement du modèle a permis de déduire une valeur de k_m pour les fibres PP utilisées de $6,74 \cdot 10^{-4}$ m/s qui est une valeur faible mais concordante avec la littérature. Ces essais ont été effectués sur un module neuf, on peut donc supposer que les fibres ne sont pas mouillées.

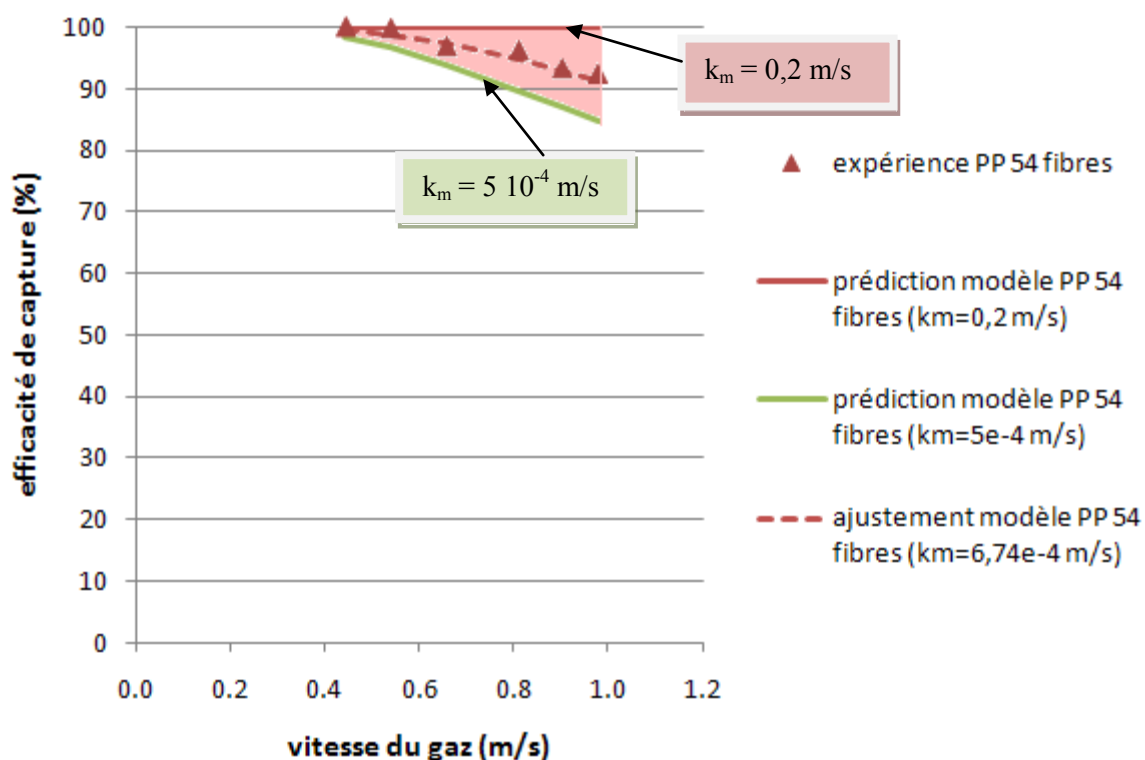


Figure VI.4 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module avec 54 fibres en PP (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres). Expériences réalisées sur un module neuf. Conditions opératoires : vitesse du liquide = $1,9 \times 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

La figure VI.5 indique que les résultats expérimentaux sont largement inférieurs aux prédictions du modèle mathématique. En effet, pour ajuster les données, une valeur de k_m de 7×10^{-5} m/s est nécessaire, ce qui correspond à un ordre de grandeur en dessous de la valeur déterminée précédemment ($6,74 \times 10^{-4}$ m/s). Comme cette série de mesures a été effectuée après deux semaines de test sur ce même module, la dégradation des performances de capture tend à démontrer l'existence d'un mouillage partiel des fibres.

En effet, on rappelle que d'un point de vue chronologique, les expériences sur le module avec fibres en PP ont tout d'abord été réalisées avec le liquide à l'extérieur des fibres puis avec le liquide à l'intérieur. Par ailleurs, avec les fibres microporeuses, il est impératif de maintenir une pression de liquide légèrement supérieure à la pression de gaz pour ne pas avoir de bullage, tout en respectant la limite de la pression de percée. Cette pression de percée peut être relativement faible car elle dépend de la taille des plus gros pores et de la distribution de tailles des pores qui est généralement large. La surpression côté liquide se règle par une vanne d'étranglement située à la sortie liquide. Ainsi la pression de liquide en entrée est supérieure à celle en sortie des fibres et il se peut que cette pression soit très proche de la pression de percée voire plus grande. De ce fait, un mouillage partiel des membranes a probablement eu lieu.

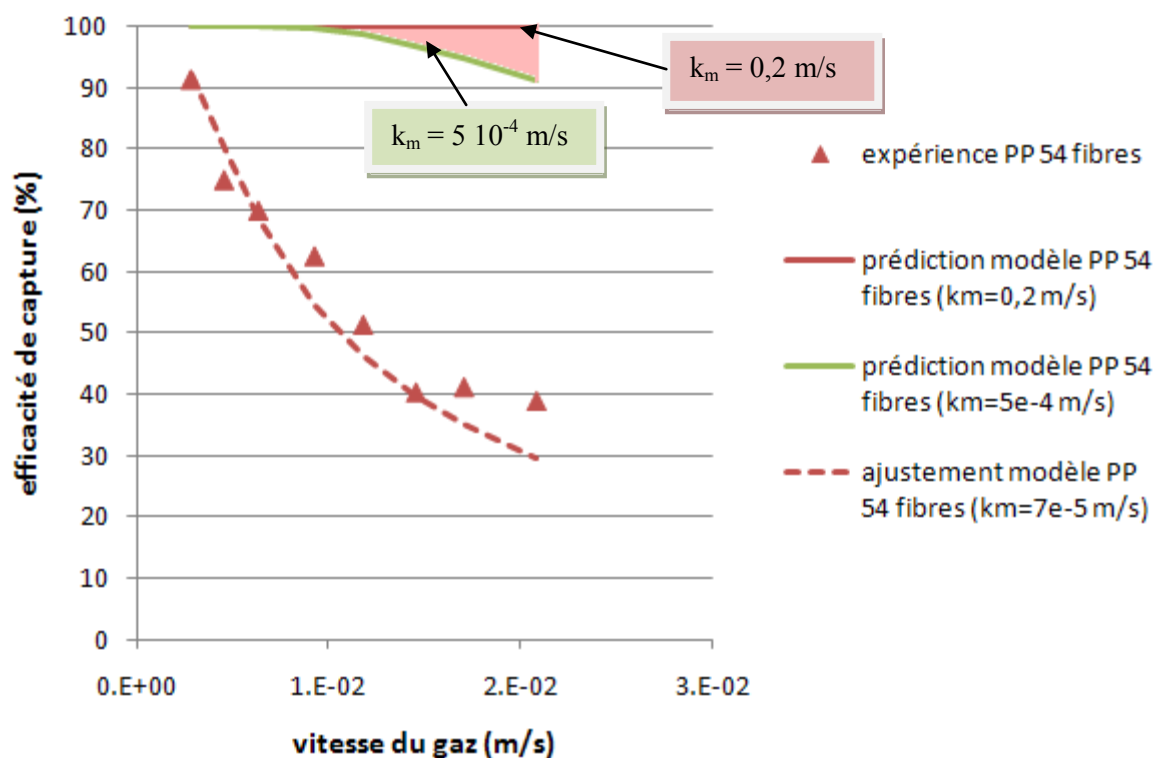


Figure VI.5 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module avec 54 fibres en PP (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre).

Expériences réalisées après deux semaines de test quotidien.

Conditions opératoires : vitesse du liquide = $3,1 \cdot 10^{-2}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

Après chaque série de mesures, les fibres sont rincées à l'eau distillée puis rapidement séchées par un courant d'azote à 1 bar mais celui-ci n'a apparemment pas suffi pour enlever le liquide qui a pénétré dans les pores. Un séchage sous vide aurait probablement permis un meilleur séchage des fibres et une amélioration des performances.

Enfin, plusieurs études ont démontré que la MEA entraînait un vieillissement des membranes PP et des modifications de la taille et de la forme des pores, favorisant davantage le mouillage des fibres (Barbe et al. 2000), (Wang, Li, Zhou et al. 2004). Compte tenu de la grande différence de valeurs de k_m entre les deux séries de mesures (liquide à l'intérieur des fibres et liquide côté calandre), on peut supposer qu'au fur et à mesure du temps et des expériences qui se sont déroulées sur une période d'un mois, un mouillage progressif a eu lieu, conduisant à une baisse des performances et donc à une augmentation de la résistance au transfert de matière. Ce mouillage a été confirmé par l'observation de gouttes de solvant dans le circuit gaz après les expériences où le liquide circule à l'intérieur des fibres.

On soulignera le fait que cette étude des résultats des fibres PP constitue un exemple illustratif du mouillage des fibres microporeuses et probablement des modifications du matériau dues au contact prolongé avec la MEA.

Dans ce cas particulier où le mouillage n'était ni prévu ni quantifié, le modèle a dû être utilisé avec un seul paramètre ajustable (k_m).

Les figures de l'annexe 5.3 montrent que les résultats des expériences effectuées avec différentes conditions opératoires sont très bien décrits par le même coefficient $k_m=6,72 \cdot 10^{-4}$ m/s. De même, on note une bonne adéquation des expériences avec le liquide circulant à l'intérieur des fibres et des simulations réalisées avec une valeur de k_m de $7 \cdot 10^{-5}$ m/s (voir annexe 5.4). On constate ainsi que le modèle mathématique est fiable et précis.

B. Simulation des performances des contacteurs membranaires à fibres composites à l'échelle laboratoire

Le modèle mathématique a été validé en tant que modèle prédictif pour les membranes PDMS et en tant que modèle à un seul paramètre ajustable (k_m) pour les fibres PP. Nous souhaitons à présent simuler les performances des fibres creuses composites développées au laboratoire en situation d'absorption gaz-liquide et savoir si le modèle est également prédictif pour ce type de membrane.

1. Modélisation du transfert de matière dans une membrane composite

a. Approche globale

Afin de faciliter la résolution numérique du modèle et de limiter le nombre de compartiments, nous avons choisi de considérer la membrane composite comme un seul élément. Cette approche globale, illustrée à la figure VI.6, ne permet donc pas de déterminer les profils de concentration du CO_2 dans chaque partie de la membrane composite (support et peau).

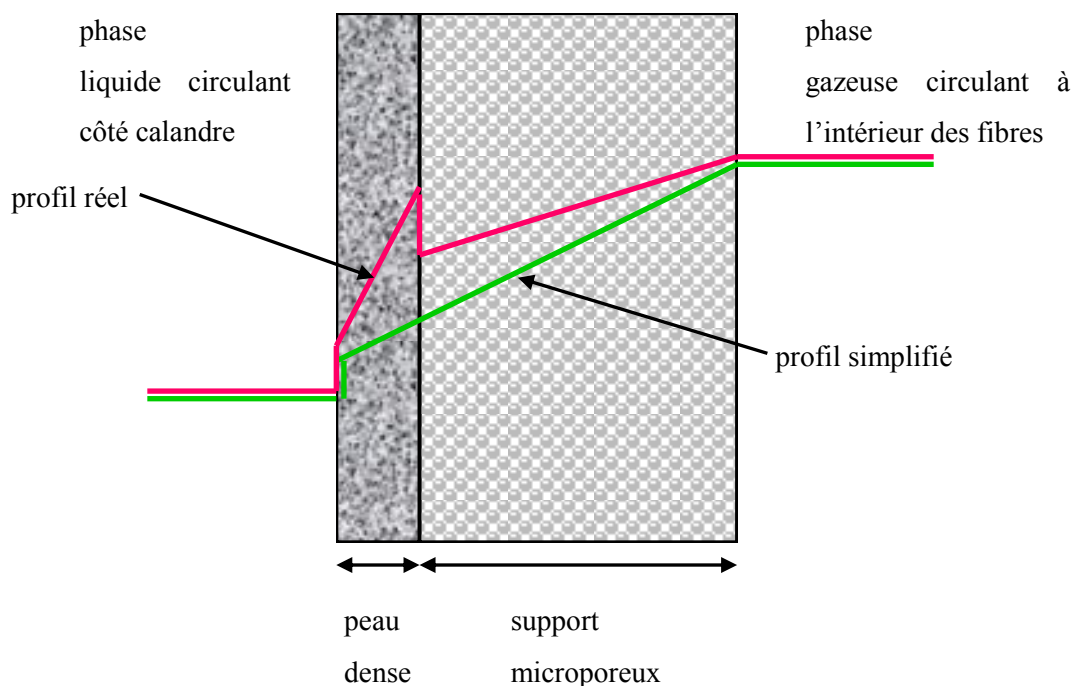


Figure VI.6 : Représentation schématisée des profils de concentration du CO_2 réel et simplifié (membrane composite considérée comme un seul compartiment) dans une membrane composite constituée d'un support microporeux et d'une peau dense

Nous nous contenterons de l'approche simplifiée car la prédiction des performances (efficacité de capture, taux de conversion de l'amine, flux de CO₂ transféré...) reste correcte en simulant le profil global de concentration de la membrane composite.

b. Evaluation du coefficient global de transfert de matière dans les membranes composites

Le coefficient global de transfert de matière dans une membrane composite peut être déterminé par une somme de résistances en série :

$$\frac{1}{k_{m,composite}} = \frac{1}{k_{m,dense}} + \frac{1}{k_{m,microporeux}} \quad (\text{équation VI.4})$$

Avec $k_{m,composite}$: coefficient de transfert de matière dans la membrane composite [m/s]

$k_{m,dense}$: coefficient de transfert de matière dans la peau dense [m/s]

$k_{m,microporeux}$: coefficient de transfert de matière dans le support microporeux [m/s]

On rappelle que :

$$k_{m,dense} = \frac{PermRT}{v_m} \quad (\text{équation VI.5})$$

Avec Perm : perméabilité du matériau dense [m³.m/(m².s.Pa)]

R : constante des gaz parfaits [J/(mol.K)]

T : température [K]

v_m : volume molaire du gaz [m³/mol]

Pour établir le profil de concentration global, il n'est pas nécessaire de connaître précisément le coefficient de diffusion et le coefficient de sorption du CO₂ dans la peau dense, la perméabilité au CO₂ du matériau est suffisante.

Les coefficients de transfert de matière dans la membrane k_m , pour les différentes fibres, sont précisés dans le tableau VI.3. Concernant les matériaux denses (PDMS, PTMSP et Téflon AF2400), le coefficient de transfert de matière dans la membrane a été calculé à partir des résultats des mesures de perméabilité au CO₂ des fibres creuses (voir tableau III.7) et par l'équation VI.5. Pour les fibres microporeuses PP, le coefficient de transfert de matière dans la membrane correspond à la valeur ajustée pour les expériences supposées sans mouillage.

On peut donc avec l'équation VI.4 évaluer le coefficient global de transfert de matière dans les fibres composites.

Fibre	k_m microporeux (m/s)	k_m dense (m/s)	k_m composite (m/s)
PP	$6,74 \cdot 10^{-4}$	-	-
PDMS	-	$1,46 \cdot 10^{-5}$ (2900 Barrer, $e = 165 \mu\text{m}$)	-
PP+PTMSP	$6,74 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$ (760 Barrer, $e = 1,9 \mu\text{m}$)	$2,22 \cdot 10^{-4}$
PP+Téflon AF2400	$6,74 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$ (4500 Barrer, $e = 1,15 \mu\text{m}$)	$5,58 \cdot 10^{-4}$

Tableau VI.3 : Coefficients de transfert de matière dans les membranes fibres creuses.

e indique l'épaisseur de la membrane ou de la couche dense.

D'après le tableau VI.3, on constate que l'écart entre le k_m des fibres PP et celui des fibres PP+Téflon AF2400 est seulement de 20%, ce qui est négligeable au vu du bénéfice apporté par la couche dense qui empêche tout passage de liquide et assure ainsi une stabilité des performances dans le temps et aux à-coups de pression.

Comparativement, le coefficient de transfert de matière des fibres PP+PTMSP est plus faible. En effet, la perméabilité de la couche dense de PTMSP est près de 30 fois plus faible que la valeur attendue. Nous avons expliqué cette faible perméabilité par un séchage trop rapide lors du recouvrement des supports en PP ou à la possibilité d'une imprégnation du support par la solution de polymère qui augmente l'épaisseur réelle de la couche dense et accroît la résistance au transfert de matière. Si la réalisation de la peau dense de PTMSP est optimisée, on peut espérer obtenir la valeur de perméabilité mesurée par la méthode du temps retard soit environ 20000 Barrer. Dans ce cas k_m vaudrait $6,2 \cdot 10^{-4}$ m/s, ce qui est supérieur à la valeur de k_m des fibres PP+Téflon AF2400 et très proche de celui des fibres microporeuses.

2. Simulation des expériences d'absorption de CO₂ avec réaction chimique dans une solution aqueuse de MEA réalisées avec les modules à fibres composites

a. Paramètres utilisés pour les simulations

Nous rappelons dans ce paragraphe, les paramètres employés pour les simulations concernant les fibres composites.

On notera que pour une membrane composite, on utilise les mêmes conditions aux limites que pour une membrane poreuse.

- dimensions de la géométrie étudiée

Membrane	PP+PTMSP	PP+Téflon AF2400
Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	140	140
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	191,9	191,15
Epaisseur de la membrane e (μm)	51,9	51,15
Epaisseur de la couche dense (μm)	1,9	1,15
Nombre de fibres n	54	54
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	884,5	884,5
Longueur des fibres L (m)	0,26	0,26

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Membrane	PP+PTMSP	PP+Téflon AF2400
Température (K)	298,15	298,15
Constante de réaction ($\text{m}^3/(\text{mol.s})$)	5,916	5,916
Coefficient de Henry ($\text{Pa.m}^3/\text{mol}$)	3354	3354
Coefficient de partage (-)	0,739	0,739
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$8,34 \cdot 10^{-10}$	$8,34 \cdot 10^{-10}$
Coefficient global de transfert de matière dans la membrane k_m (m/s)	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$5,58 \cdot 10^{-4}$
Coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans la membrane $D_{\text{eff},m}=k_m \cdot e$ (m^2/s)	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$2,79 \cdot 10^{-8}$

- conditions opératoires

Le liquide circule dans la calandre et le gaz circule à l'intérieur des fibres à contre-courant.

Concentration initiale en CO_2 (mol/m^3)	12,10
Fraction volumique de CO_2 (-)	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m^3)	3292,13
Fraction massique de MEA (-)	0,2

b. Résultats des simulations

On peut voir d'après la figure VI.7 que les simulations ne faisant appel à aucun paramètre ajustable pour les fibres composites, sont en excellente adéquation avec les résultats expérimentaux. En effet, on note un écart maximal de 5% pour le module à fibres PP+Téflon AF2400 et de 4% pour les fibres PP+PTMSP. On reste ainsi dans l'incertitude expérimentale qui est de l'ordre de 5%. On peut donc en conclure que le modèle est bien prédictif et précis et que les mesures de perméabilité aux gaz sont correctes.

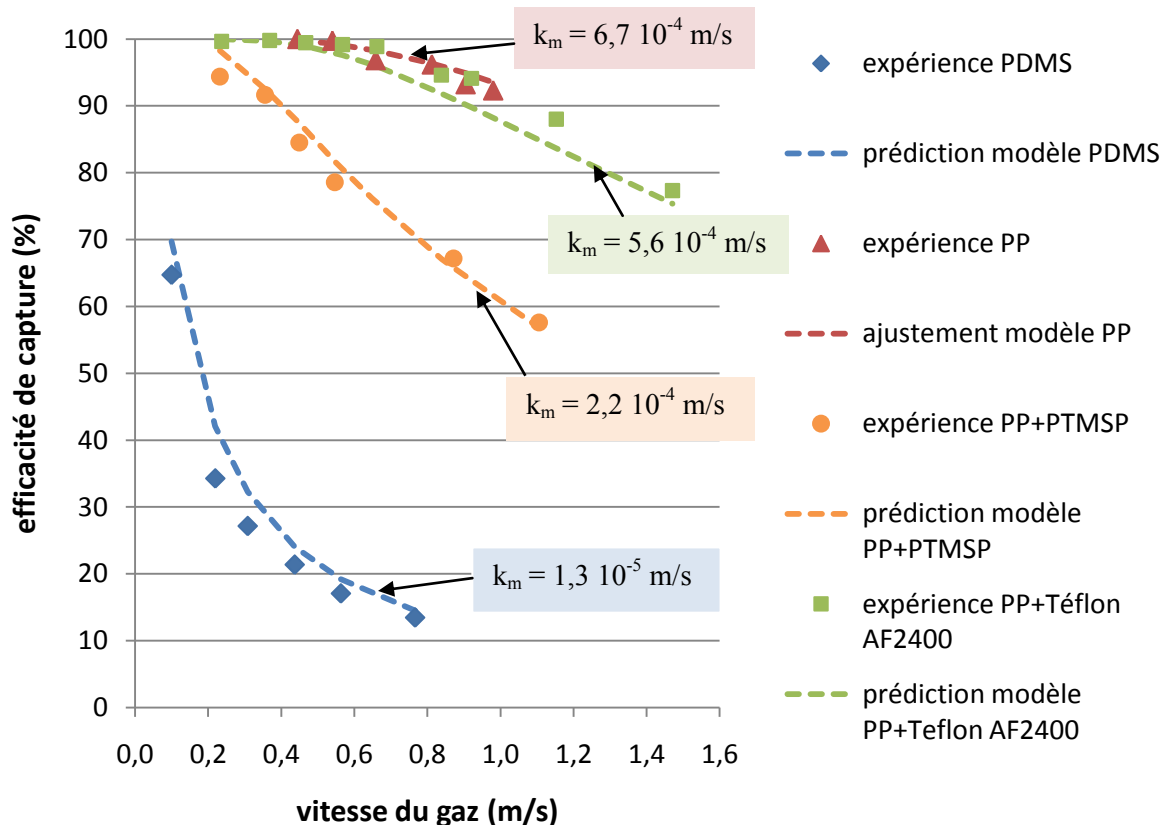


Figure VI.7 : Efficacité de capture en fonction de la vitesse du gaz pour différents matériaux : expériences et simulations.

Conditions opératoires : vitesse du liquide (côté calandre) = $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

3. Influence du coefficient de transfert de matière dans la membrane sur les profils de concentration du CO_2

Les performances des fibres testées diffèrent principalement à cause du coefficient de transfert de matière dans la membrane. La figure VI.7 montre que plus le coefficient de transfert de matière est élevé plus les efficacités sont importantes. Nous avons voulu étudier plus en détail le transfert de

matière dans les fibres denses, microporeuses et composites en déterminant les profils de concentration radiaux et axiaux du CO₂. Dans le cas des fibres composites, nous avons pris comme exemple les fibres PP+PTMSP qui présentent un coefficient de transfert de matière intermédiaire comparé aux fibres PDMS et PP. Celui des membranes PP+Téflon AF2400 est très proche de celui des fibres PP.

Les paramètres utilisés pour les simulations sont indiqués ci-dessous.

- dimensions de la géométrie étudiée

Membrane	PP	PDMS	PP+PTMSP
Rayon interne de la fibre R ₁ (μm)	140	152,5	140
Rayon externe de la fibre R ₂ (μm)	190	317,5	191,9
Epaisseur de la membrane e (μm)	50	165	51,9
Epaisseur de la couche dense (μm)	-	-	1,9
Nombre de fibres n	54	54	54
Diamètre interne du module D _{in} (m)	0,013	0,013	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R ₃ (μm)	884,5	884,5	884,5
Longueur des fibres L (m)	0,24	0,24	0,26

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Membrane	PP	PDMS	PP+PTMSP
Température (K)	298,15	298,15	298,15
Constante de réaction (m ³ /(mol.s))	5,916	5,916	5,916
Coefficient de Henry (Pa.m ³ /mol)	3354	3354	3354
Coefficient de partage (-)	0,739	0,739	0,739
Coefficient de diffusion du CO ₂ dans le gaz (m ² /s)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
Coefficient de diffusion du CO ₂ dans le liquide (m ² /s)	1,12 10 ⁻⁹	1,12 10 ⁻⁹	1,12 10 ⁻⁹
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m ² /s)	8,34 10 ⁻¹⁰	8,34 10 ⁻¹⁰	8,34 10 ⁻¹⁰
Coefficient global de transfert de matière dans la membrane k _m (m/s)	6,74 10 ⁻⁴	1,46 10 ⁻⁵	2,22 10 ⁻⁴
Coefficient de diffusion effectif du CO ₂ dans la membrane D _{eff,m} =k _m .e (m ² /s)	3,37 10 ⁻⁸	2,41 10 ⁻⁹	1,11 10 ⁻⁸
Coefficient de sorption du CO ₂ dans la membrane (mol/(m ³ .Pa))	-	8 10 ⁻⁴	-
Coefficient de diffusion réel du CO ₂ dans la membrane (m ² /s)	-	1,1 10 ⁻⁹	-

- conditions opératoires

Le liquide circule dans la calandre et le gaz circule à l'intérieur des fibres à contre-courant.

Vitesse du gaz (m/s)	1
Vitesse du liquide (m/s)	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Concentration initiale en CO_2 (mol/m ³)	12,10
Fraction volumique de CO_2 (-)	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m ³)	3292,13
Fraction massique de MEA (-)	0,2

Les simulations effectuées nous ont permis de comparer les profils de concentration du CO_2 pour chacun des types de fibres creuses en divers emplacement du contacteur membranaire.

La figure VI.8 représente les profils radiaux de concentration du CO_2 pour une longueur adimensionnelle $l=z/L$ de 0,5 (ce qui représente le milieu du module) : la concentration en CO_2 est rapportée en fonction du rayon adimensionnel $R_{\text{adim}}=r/R_3$ où R_3 est le rayon de la zone de fluide circulant dans la calandre et entourant chaque fibre.

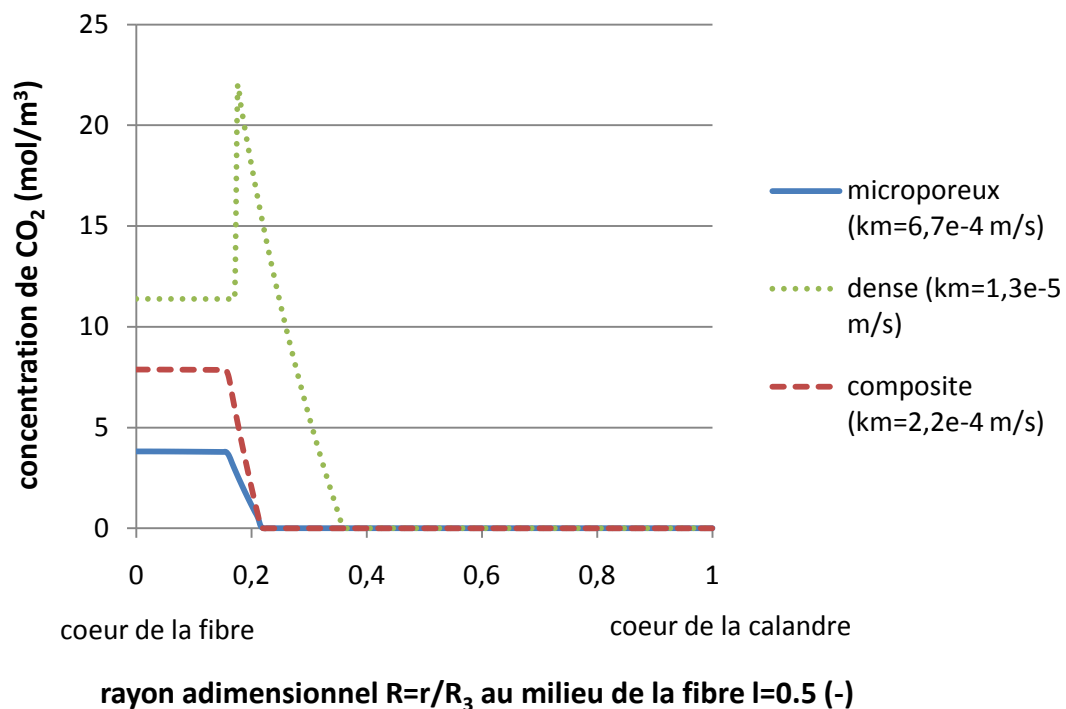


Figure VI.8 : Profils radiaux de concentration du CO_2 à une longueur adimensionnelle $l=z/L$ de 0,5 (milieu du contacteur) pour des fibres creuses microporeuses, denses et composites.

Cas de la membrane microporeuse :

- R_{adim} compris entre 0 et 0,16 : intérieur de la fibre, phase gazeuse

La concentration de CO_2 est quasiment constante dans la phase gazeuse car le coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz est très important et la résistance au transfert de matière est négligeable.

- R_{adim} compris entre 0,16 et 0,21 : membrane

Le coefficient effectif de diffusion du CO_2 dans la membrane PP est 9000 fois plus faible que le coefficient du CO_2 dans le gaz. De plus, il est constant, ce qui entraîne une diminution linéaire de la concentration du CO_2 .

- R_{adim} compris entre 0,21 et 1 : calandre, veine liquide

La concentration de CO_2 est nulle car le gaz a complètement réagit avec la MEA qui est en large excès.

Cas de la membrane composite : le profil de concentration du CO_2 est similaire à celui de la membrane poreuse. On rappelle que la membrane composite est modélisée avec une approche globale ne tenant pas compte des deux parties de la fibre composite. La concentration de CO_2 dans le gaz est plus élevée que celle obtenue avec les fibres PP car le coefficient de transfert de matière des fibres composites est 3 fois plus faible. L'efficacité de capture est donc moins importante.

Cas de la membrane dense :

- R_{adim} compris entre 0 et 0,17 : intérieur de la fibre, phase gazeuse

La concentration de CO_2 est quasiment constante car le coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz est très élevé et la résistance au transfert de matière est négligeable.

- R_{adim} compris entre 0,17 et 0,36 : membrane

A l'interface gaz/membrane en $R_{\text{adim}} = 0,17$, on observe une grande discontinuité due à la valeur du coefficient de solubilité. En effet :

$$[\text{CO}_2]_m = SRT[\text{CO}_2]_g = 8 \cdot 10^{-4} \times 8,314 \times 298,15 [\text{CO}_2]_g = 2[\text{CO}_2]_g \quad (\text{équation VI.5})$$

Avec $[\text{CO}_2]_m$: concentration du CO_2 dans la membrane en $R_{\text{adim}} = 0,17$ [mol/m³]

$[\text{CO}_2]_g$: concentration du CO_2 dans le gaz en $R_{\text{adim}} = 0,17$ [mol/m³]

S : coefficient de solubilité [mol/(m³.Pa)]

R : constante des gaz parfaits [J/(mol.K)]

T : température [K]

Ensuite, on remarque que la concentration du CO_2 dans la membrane diminue linéairement mais de manière forte car le coefficient de diffusion dans le matériau dense est constant mais faible.

- R_{adim} compris entre 0,36 et 1 : calandre, veine liquide

La concentration de CO_2 est nulle car le gaz a complètement réagit avec la MEA qui est en large excès.

On peut donc conclure que selon la structure de la membrane et la valeur du coefficient de transfert de matière, les profils radiaux de concentration du CO_2 sont très différents. On notera que la concentration de CO_2 dans la phase gazeuse au milieu du contacteur est plus élevée lorsque la résistance au transfert de matière est importante et induit ainsi des efficacités plus faibles.

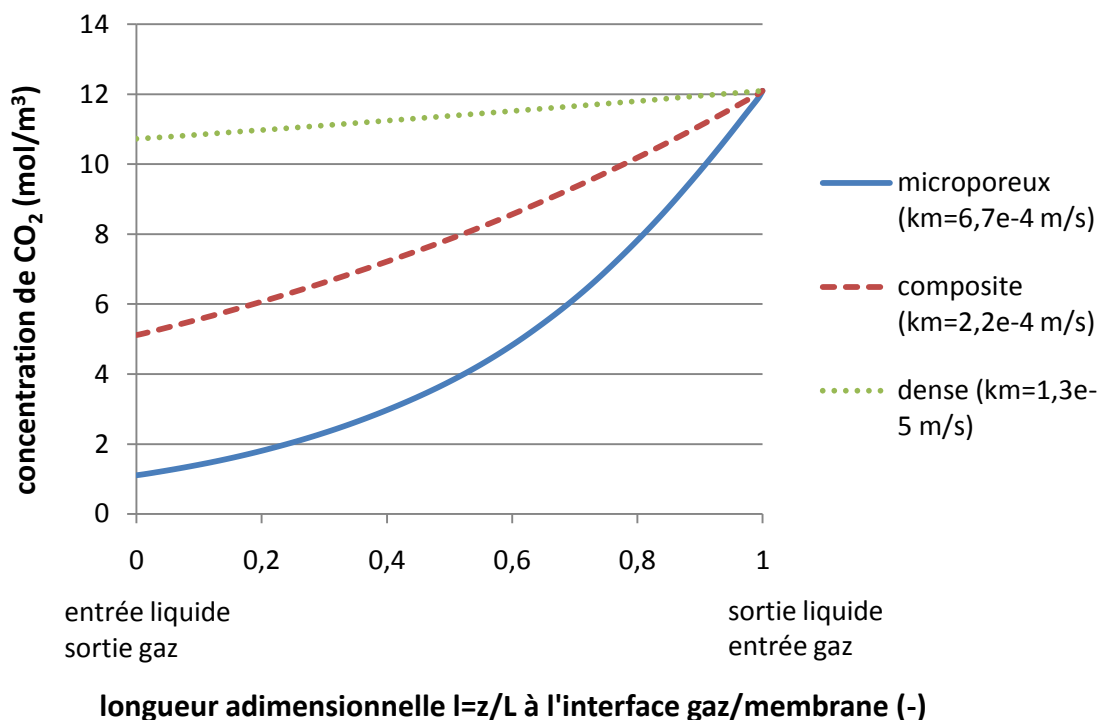


Figure VI.9 : Profils axiaux de concentration du CO_2 à l'interface gaz/membrane pour différents types de fibres creuses (microporeuses, denses et composites)

La figure VI.9 montre les profils axiaux de concentration du CO_2 à l'interface gaz/membrane pour des fibres creuses microporeuses, composites et denses. À l'entrée du gaz, la concentration de CO_2 est maximale et correspond à la concentration initiale ; elle est donc la même pour tous les modules. Le long de la fibre, la concentration en CO_2 diminue car il est transporté à travers la membrane et absorbé par le solvant chimique dans la veine liquide. Plus le coefficient de transfert de matière est élevé et plus l'absorption de CO_2 est importante, entraînant une diminution plus rapide de la concentration du CO_2 dans le sens axial.

Ces simulations nous ont donc permis d'étudier l'influence du coefficient de transfert de matière sur les profils de concentration du CO_2 et sur l'efficacité de capture.

C. Etude de l'influence de quelques paramètres par simulations

Cette partie a pour but d'apporter, grâce à des simulations, quelques éléments de réponse quant au choix de la meilleure configuration pour la circulation du liquide (côté calandre ou à l'intérieur des fibres). De plus, nous étudierons l'influence d'un paramètre opératoire très important qui est le taux de charge du solvant en entrée du contacteur.

1. Comparaison des performances des contacteurs membranaires lorsque le liquide circule à l'intérieur des fibres ou côté calandre

Dans un contacteur membranaire à fibres creuses, le liquide peut circuler à l'intérieur des fibres ou dans la calandre ; ce choix n'est pas anodin mais il a été rarement discuté dans la littérature.

Sur les 26 articles que nous avons étudiés concernant la simulation de la séparation de gaz avec absorption dans un solvant, 54% des articles ont présenté des modèles avec le liquide circulant à l'intérieur des fibres, 19% ont simulé le cas où le liquide circule dans la calandre et 27% ont travaillé sur les deux configurations.

La revue bibliographique des travaux expérimentaux sur les contacteurs membranaires à fibres creuses montre que dans la plupart des cas, la configuration adoptée est celle où le liquide circule à l'intérieur des fibres. Cette configuration présente l'avantage de limiter les effets de dispersion qui conduisent à une diminution des performances. En effet, lors de la fabrication des modules à l'échelle laboratoire, les fibres sont rarement disposées de façon uniforme et le passage du gaz dans la calandre restreint les effets de dispersion.

Cependant, l'élaboration de modules développant des aires interfaciales élevées nécessite l'utilisation de fibres de petit diamètre. Or les coûts de pompage du liquide à l'intérieur des fibres peuvent se révéler très importants et la perte de charge peut devenir considérable. Ces arguments pencheraient donc en faveur d'une circulation du liquide à l'extérieur des fibres. De plus, la surface d'échange étant celle du liquide en contact avec la membrane, la surface externe peut être beaucoup plus importante que la surface interne.

Aucune étude rigoureuse de ce problème n'a été rapportée à ce jour pour l'absorption du CO₂ dans un solvant chimique et il est très difficile de se prononcer a priori quant à la meilleure configuration ; celle-ci dépend notamment des dimensions des fibres et du module ainsi que des conditions opératoires.

Nous avons effectué deux simulations sur un module dont le nombre de fibres a été déterminé de manière à ce que les sections de passage à l'extérieur et à l'intérieur soient exactement les mêmes, permettant ainsi une comparaison directe. Les paramètres employés sont détaillés ci-dessous.

On prend l'exemple des fibres microporeuses PP. Les fluides circulent à contre-courant.

- dimensions de la géométrie étudiée

Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	140
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	190
Nombre de fibres n	759
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	$\frac{D_{in}}{2\sqrt{n}} = 235,9$
Longueur des fibres L (m)	0,24

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Température (K)	298,15
Constante de réaction ($\text{m}^3/(\text{mol.s})$)	5,916
Coefficient de Henry ($\text{Pa.m}^3/\text{mol}$)	3354
Coefficient de partage (-)	0,739
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,12 \cdot 10^{-9}$
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$8,34 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de transfert de matière dans la membrane (m/s)	$6,74 \cdot 10^{-4}$
Coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans la membrane (m^2/s)	$3,37 \cdot 10^{-8}$

- conditions opératoires

Vitesse du liquide (m/s)	0,01
Concentration initiale en CO_2 (mol/m^3)	12,10
Fraction volumique de CO_2 (-)	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m^3)	3292,13
Fraction massique de MEA (-)	0,2

Le graphique de la figure VI.10 représente deux simulations dans des conditions opératoires identiques. L'efficacité de capture est calculée en fonction de la vitesse du gaz pour les configurations liquide à l'intérieur et liquide à l'extérieur des fibres.

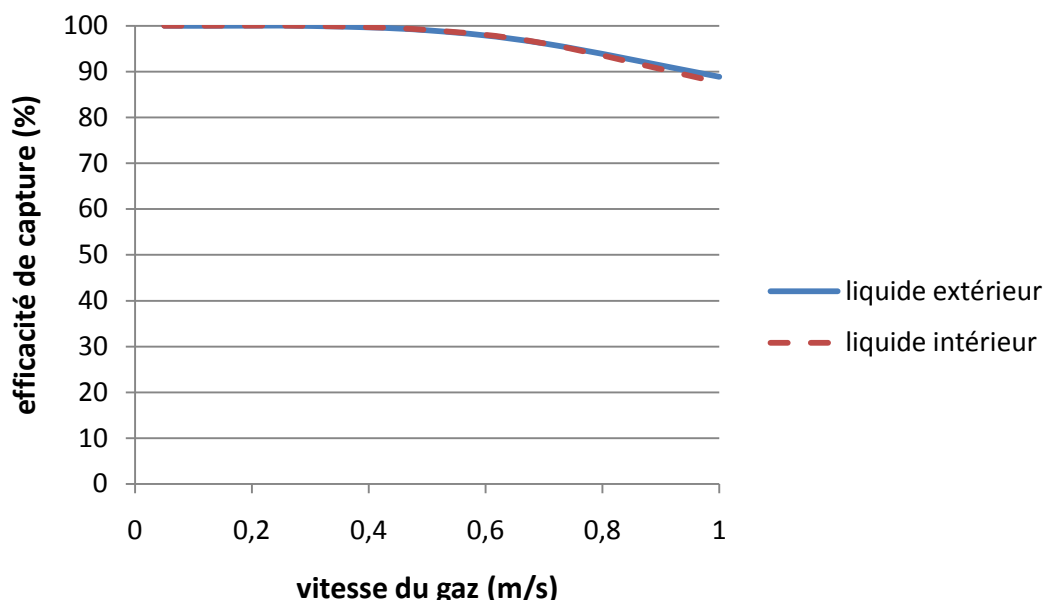


Figure VI.10 : Comparaison des performances d'un contacteur membranaire lorsque le liquide circule à l'intérieur des fibres ou côté calandre dans des conditions identiques (section de passage côté fibre et côté calandre égales, compacité de 65%)

Etant donné que nous disposons d'un modèle en 2D et que d'un point de vue strictement mathématique, la simulation des deux configurations est symétrique, les résultats obtenus sont les mêmes. En effet, le modèle en géométrie plane ne peut pas tenir compte de la surface d'échange qui est plus élevée lorsque le liquide circule à l'extérieur des fibres. De même les phénomènes de dispersion sont complètement négligés alors qu'ils peuvent entraîner une diminution des performances de capture par rapport à un écoulement piston. Les résultats de la figure VI.10 représentent donc des cas idéaux.

Dans notre étude, il est nécessaire de faire circuler le liquide dans la calandre car nous avons vu au chapitre III que la fabrication des fibres creuses composites s'est faite par enduction de l'extérieur des fibres. En effet, il est très difficile de réaliser une peau dense interne sans défaut à partir de fibres supports ayant un faible diamètre interne (280 μ m). La circulation des fluides est ainsi imposée par la structure des membranes composites : le liquide circule à l'extérieur des fibres et la peau dense agit comme une barrière empêchant le solvant de mouiller le support poreux. D'après la figure VI.10, la configuration où le liquide circule côté calandre, même si elle est expérimentalement peu employée, semble en théorie tout à fait fondée à la condition que les fibres soient suffisamment bien réparties pour limiter les effets de la dispersion. Par ailleurs, les conditions opératoires,

notamment les vitesses de liquide et de gaz, devront être optimisées de manière à limiter les pertes de charges. Néanmoins, il est en principe envisageable d'utiliser les fibres composites à peau dense externe à plus grande échelle sans que la circulation du liquide côté calandre ne compromette les performances des contacteurs.

2. Influence du taux de charge de l'amine sur les performances des contacteurs membranaires

Une des conditions opératoires clés dans l'absorption gaz-liquide est le taux de charge du solvant à l'entrée. Pour des questions de facilité de mise en œuvre à l'échelle laboratoire, les contacteurs membranaires sont la plupart du temps testés avec de l'amine fraîche. De plus, il est assez difficile de mesurer expérimentalement les faibles variations du taux de charge entre l'entrée d'un mini module et la sortie car les analyses ne sont pas assez précises. Néanmoins, il a été démontré par les études d'absorption gaz-liquide avec des colonnes garnies que le taux de charge joue un grand rôle sur les flux transférés ainsi que sur la facilité et les coûts de régénération. Il est donc important d'évaluer l'influence du taux de charge de la solution aqueuse de MEA en entrée sur les performances des contacteurs membranaires. On rappelle que le taux de charge est défini par :

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{[MEA]_{libre}}{[MEA]_{totale}} \right) \quad (\text{équation VI.7})$$

Avec α : taux de charge [-]

$[MEA]_{libre}$: concentration en MEA libre [mol/m³]

$[MEA]_{totale}$: concentration en MEA totale [mol/m³]

La figure VI.11 indique l'influence du taux de charge en entrée sur le taux de charge en sortie et l'efficacité de capture. Les paramètres utilisés pour les simulations sont les suivant :

- dimensions de la géométrie étudiée

Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	140
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	190
Nombre de fibres n	54
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	884,5
Longueur des fibres L (m)	0,24

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Température (K)	298,15
Constante de réaction ($\text{m}^3/(\text{mol.s})$)	5,916
Coefficient de Henry ($\text{Pa.m}^3/\text{mol}$)	3354
Coefficient de partage (-)	0,739
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,12 \cdot 10^{-9}$
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$8,34 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de transfert de matière dans la membrane (m/s)	$6,74 \cdot 10^{-4}$
Coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans la membrane (m^2/s)	$3,37 \cdot 10^{-8}$

- conditions opératoires

Vitesse du gaz (m/s)	0,6
Vitesse du liquide (m/s)	$1,92 \cdot 10^{-3}$
Concentration initiale en CO_2 (mol/m^3)	12,10
Fraction volumique de CO_2 (-)	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m^3)	3292,13
Fraction massique de MEA (-)	0,2

On remarque que lorsque le taux de charge est nul à l'entrée, le taux de charge en sortie est de l'ordre de 0,07 ce qui correspond à un taux de conversion de la MEA d'environ 14%. Ainsi l'amine est loin d'être saturée en sortie, ce qui ne représente pas un fonctionnement optimal pour l'utilisation du solvant.

Lorsque le taux de charge en entrée augmente, le taux de charge en sortie est plus élevé et l'efficacité de capture diminue. En effet, lorsque le taux de charge en entrée est important, la quantité de MEA libre qui peut réagir avec le CO_2 est faible. L'amine ressort donc du contacteur largement convertie et le taux de charge en sortie est élevé. La quantité de CO_2 n'ayant pas réagi dans la phase liquide augmente et la force motrice diminue, ce qui entraîne une altération des performances de capture.

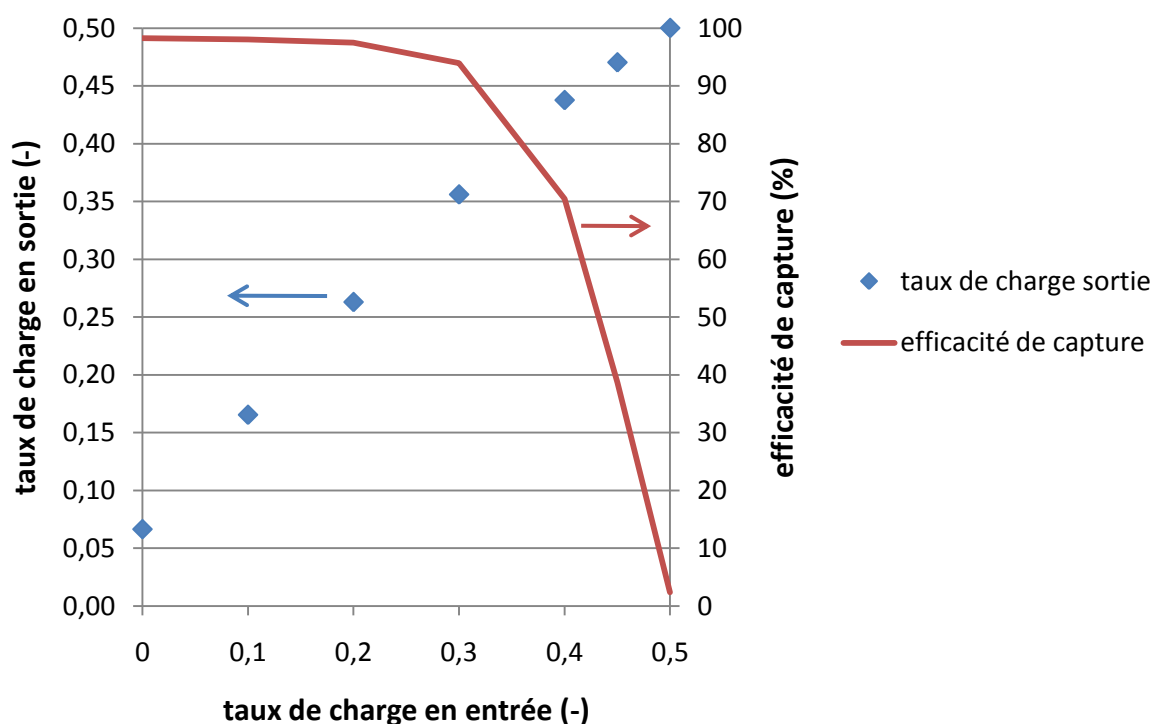


Figure VI.11 : Influence du taux de charge de la solution aqueuse de MEA en entrée sur le taux de charge en sortie et l'efficacité de capture du CO_2 (exemple où le liquide circule à l'extérieur des fibres). Contacteur membranaire avec 54 fibres PP, longueur de 0,24 cm, $k_m = 6,74 \cdot 10^{-4}$ m/s. Conditions opératoires : vitesse du gaz = 0,6 m/s, vitesse du liquide = $1,92 \cdot 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

Cependant, si on se fixe comme objectif une efficacité de capture de 90%, un taux de charge à l'entrée de 0,3 permet largement d'atteindre cette limite avec un taux de charge en sortie de l'ordre de 0,35 ; ceci pourrait faciliter la régénération de la MEA. En effet, on rappelle que lors de la phase de régénération du solvant, l'apport d'énergie thermique permet d'inverser la réaction entre le CO_2 et la MEA et cette étape est plus facile si l'amine ne doit être que partiellement régénérée.

On notera que pour un taux de charge à l'entrée de 0,5 (ce qui correspond à une amine saturée), l'efficacité est extrêmement faible (2,4%) et correspond au résultat d'une absorption physique puisqu'il n'y a pas d'amine libre pour réagir avec le CO_2 . On s'aperçoit ainsi qu'en l'absence de réaction chimique, les performances de capture sont relativement mauvaises.

Les résultats de la figure VI.11 confirment l'importance de l'influence du taux de charge de la solution aqueuse de MEA sur les performances de capture et sur l'optimisation du procédé.

Conclusion du chapitre VI

En comparant les résultats expérimentaux et les simulations des tests d'absorption gaz-liquide, nous avons confirmé le caractère prédictif du modèle mathématique développé, pour les membranes denses.

Par ailleurs, nous avons pu constater la difficulté de déterminer précisément le coefficient de transfert de matière dans une membrane microporeuse mais il a été possible de fournir une plage de valeurs concordante avec les données de la littérature. L'analyse des résultats obtenus pour le module constitué de 54 fibres en PP a mis en évidence un mouillage progressif des fibres microporeuses au cours du temps avec pour conséquence une diminution drastique des performances de capture du CO₂ (facteur 10). De plus, on notera que les efficacités de capture des fibres PP sont supérieures à celles du PDMS mais que lorsqu'un mouillage a lieu, cet écart se réduit considérablement. Ceci montre une fois de plus l'importance du maintien des conditions de non mouillage.

Nous avons évalué les coefficients de transfert de matière (k_m) dans les fibres composites. L'écart entre la valeur de k_m des fibres PP+Téflon AF2400 et celle des fibres PP est seulement de 20% et nous avons déterminé un facteur 3 entre la valeur de k_m des fibres PP+PTMSP et celle des fibres PP. Ces écarts restent faibles si on considère la stabilité des performances dans le temps et la flexibilité des conditions de pression.

De plus, le modèle est prédictif pour les membranes composites malgré une approche globale consistant à simplifier la membrane composite en un seul élément. En effet, nous avons constaté un écart inférieur à 5% entre le modèle sans paramètre ajustable et les expériences.

Nous disposons ainsi d'un outil permettant de prédire les performances des fibres composites dans des conditions opératoires plus réelles (par exemple, taux de charge en entrée). Nous savons que les performances des fibres composites sont élevées avec des valeurs de k_m proches de celles des fibres PP et des efficacités de capture similaires à celles des colonnes garnies. Nous cherchons à présent à estimer le facteur d'intensification réalisable par ces modules à fibres creuses composites.

Chapitre VII

VII. Simulation des performances des contacteurs à fibres creuses composites dans des conditions mimant la capture du CO₂ en post combustion

Ce chapitre propose tout d'abord de comparer les conditions opératoires appliquées pour tester les colonnes garnies et les contacteurs membranaires dans le cadre de l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA. Nous pourrions ainsi mettre en avant les paramètres à employer lors des simulations des performances des contacteurs membranaires à plus grande échelle. Nous veillerons également à respecter les contraintes industrielles de perte de charge ainsi que les objectifs en termes d'efficacité de capture. Les prédictions obtenues permettront d'estimer le facteur d'intensification réalisable par les modules à fibres creuses composites et de comparer ces valeurs à la littérature.

On notera que toutes les simulations présentées dans cette partie correspondent au cas où le liquide circule dans la calandre et le gaz à l'intérieur des fibres puisque c'est la configuration adéquate pour les fibres composites à peau dense externe.

1. Comparaison des conditions opératoires des colonnes garnies industrielles et des contacteurs membranaires à l'échelle laboratoire pour la capture du CO₂ en post combustion

	Colonnes garnies (cas de référence)	Contacteurs membranaires
Solvant MEA (% mass.)	30 [a]	5 à 30
Pression à l'entrée du gaz (Pa)	10 ⁵ [a]	10 ⁵
Température à l'entrée du gaz (K)	313 à 333 [a]	298 à 333
Composition en CO ₂ à l'entrée du gaz (% vol.)	15 (centrale à charbon)	5 à 30
Taux de charge du solvant à l'entrée (-)	0,24 [b]	Variable, souvent 0
Taux de charge du solvant à la sortie (-)	0,48 [b]	Variable
Perte de charge dans la phase gazeuse (Pa)	5000 à 7000 [c]	Non mentionné
Aire interfaciale (m ²)	200 à 500 [d]	1000 à 5000 [e]
Efficacité de capture (-)	0,9 [a]	Variable
Capacité d'absorption (mol CO ₂ .m ⁻³ .s ⁻¹)	≈ 1 [c, d, f]	0,7 à 10 [g, h, i, j, k]
[a] (Steenekveldt et al. 2006)	[e] (Gabelman et Hwang 1999)	[i] (Yeon et al. 2003)
[b] (Abu-Zahra et al. 2007)	[f] (Mangalapally et Hasse 2010)	[j] (Hoff et al. 2004)
[c] (NETL 2007)	[g] (Nishikawa et al. 1995)	[k] (deMontigny et al. 2005)
[d] (Tobiesen et al. 2007)	[h] (Feron et Jansen 2002)	

Tableau VII.1 : Comparaison des conditions opératoires et des performances de capture du CO₂ en post combustion par absorption gaz-liquide dans des colonnes garnies industrielles et des contacteurs membranaires à l'échelle laboratoire

Le tableau VII.1 rassemble les principales conditions opératoires rencontrées en industrie pour la capture du CO₂ en post combustion par absorption gaz-liquide avec des colonnes garnies en comparaison avec celles couramment pratiquées à l'échelle laboratoire pour tester les contacteurs membranaires.

La principale différence réside dans l'utilisation d'amine fraîche pour tester les modules à fibres creuses alors que dans des conditions réelles, la solution aqueuse de MEA est chargée en entrée et présente un fort taux de conversion en sortie du procédé. Nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur l'efficacité de capture dans le chapitre précédent. On cherchera les conditions opératoires requises pour convertir la MEA dans le contacteur (taux de charge en entrée de 0,24 et taux de charge en sortie de 0,48) et réaliser ainsi de manière optimale l'étape de régénération qui consomme le plus d'énergie.

Par ailleurs, la viabilité technique et économique d'un procédé de capture du CO₂ en post combustion nécessite la minimisation des pertes de charge afin de limiter les coûts énergétiques. Les pertes de charges sont très peu considérées lors des études sur les contacteurs membranaires mais elles constituent un paramètre déterminant qui sera examiné par la suite.

Le tableau VII.1 montre également que les aires interfaciales développées par les contacteurs membranaires sont beaucoup plus élevées que pour les colonnes garnies, ce qui est un élément important pour l'intensification des transferts de matière.

L'efficacité de capture visée en industrie est souvent de 90%, ce qui correspond à un bon compromis pour limiter les émissions de CO₂ tout en optimisant les performances technologiques du procédé et en restant compétitif en termes de coût. L'objectif à atteindre en termes d'efficacité de capture n'est pas précisément défini dans les études de contacteurs membranaires.

Les capacités d'absorption, définies comme le nombre de mole de CO₂ transférée par m³ d'installation et par seconde sont également indiquées. On notera que le calcul des capacités d'absorption sous estime les valeurs réelles car on néglige la porosité de la membrane et donc le volume de gaz dans les pores. Etant donné que la capacité d'absorption dans les colonnes garnies est évaluée à environ 1 mol/m³.s, la capacité d'absorption des contacteurs membranaires donne directement le facteur d'intensification par rapport aux colonnes d'absorption gaz-liquide. On constate que les capacités d'absorption mesurées pour les modules à membranes sont très différentes et varient entre 0,7 et 10 mol/m³.s. Il est donc impossible de conclure d'après les travaux de la littérature quant à l'intensification des transferts réalisée par les contacteurs membranaires. Les simulations permettront

de déterminer le facteur d'intensification ainsi que l'efficacité de capture des modules à fibres composites dans des conditions comparables et proches de celles appliquées en industrie.

2. Les contraintes de perte de charge

Le dimensionnement des contacteurs membranaires à fibres composites à grande échelle nécessite le respect des contraintes de perte de charge afin d'optimiser les coûts énergétiques du procédé, et en particulier les coûts de pompage et de compression.

En postulant un régime laminaire ($Re < 200$ pour la taille des fibres étudiées et les conditions opératoires considérées), on peut calculer la perte de charge du gaz lorsque celui-ci circule à l'intérieur des fibres selon la loi de Poiseuille :

$$\Delta P_g = \frac{32\mu_g v_g}{d_i^2} L \quad (\text{équation VII.1})$$

Avec ΔP_g : perte de charge côté gaz [Pa]

μ_g : viscosité du gaz [Pa.s]

v_g : vitesse interstitielle du gaz [m/s]

L : longueur effective du module [m]

d_i : diamètre interne des fibres [m]

On peut voir d'après le tableau VII.1 que la limite industrielle pour la perte de charge côté gaz est d'environ 50 mbar afin de minimiser la pénalité énergétique. Cette contrainte est très restrictive et si on suppose que la viscosité du gaz est constante et que les dimensions des fibres sont fixées, le choix de la vitesse impose la longueur des fibres à ne pas dépasser. Cet élément clé de la conception des modules est donc directement lié à la perte de charge maximale.

De même, on peut appliquer la relation de Kozeny pour déterminer la perte de charge du liquide côté calandre selon (Midoux 1993) :

$$\Delta P_l = \frac{16\kappa\mu_l u_l L}{d_e^2} \frac{\Phi^2}{(1-\Phi)^3} = \frac{16\kappa\mu_l v_l L}{d_e^2} \frac{\Phi^2}{(1-\Phi)^2} \quad (\text{équation VII.2})$$

Avec ΔP_l : perte de charge côté liquide [Pa]

μ_l : viscosité du liquide [Pa.s]

u_l : vitesse superficielle du liquide [m/s]

v_l : vitesse interstitielle du liquide [m/s]

L : longueur effective du module [m]

d_e : diamètre externe des fibres [m]

ϕ : taux de compacité [-]

κ : constante de Kozeny que l'on peut estimer en fonction du taux de compacité (Happel et Brenner 1973) :

$$\kappa = 150\phi^4 - 314,44\phi^3 + 241,67\phi^2 - 83,039\phi + 15,97 \quad (\text{équation VII.3})$$

La limite pour la perte de charge côté liquide n'est pas précisément définie mais elle est moins stricte que pour le gaz car les débits volumiques de solvant sont beaucoup plus faibles que les débits volumiques de fumée à traiter et la compression du liquide est bien moins coûteuse que celle du gaz. On veillera tout de même à ne pas dépasser 1bar de perte de charge pour ne pas augmenter les coûts de pompage du liquide et ne pas détériorer les fibres avec une trop grande surpression.

3. Dimensionnement des modules pour la simulation des performances d'absorption du CO₂ des fibres composites à grande échelle

Les dimensions des fibres composites sont fixées et sont indiquées au tableau VII.2.

Membrane	PP+PTMSP	PP+Téflon AF2400
Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	140	140
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	191,9	191,15
Epaisseur de la membrane e (μm)	51,9	51,15
Epaisseur de la couche dense (μm)	1,9	1,15
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013	0,013
Longueur des fibres L (m)	0,66	0,66

Tableau VII.2 : Dimensions des modules et des fibres composites étudiés

Les vitesses des fluides ont été fixées à 1m/s pour le gaz et à 1cm/s pour le liquide, correspondant à des vitesses typiquement appliquées pour les contacteurs membranaires gaz-liquide à l'échelle industrielle. La longueur des fibres a été déterminée de façon à ce que la perte de charge côté gaz soit de 50mbar. On a donc calculé une longueur effective des fibres de 66cm pour une vitesse de gaz de 1m/s ; cette longueur est classiquement réalisée en industrie.

Un paramètre qui n'a pas été optimisé lors de la conception des modules à l'échelle laboratoire est le taux de remplissage. Celui-ci peut se calculer en fonction de la taille du module, du nombre de fibres et de la taille des fibres :

$$\text{taux de remplissage } \Phi = \frac{nd_e^2}{D_{in}^2} \quad (\text{équation VII.4})$$

Avec Φ : taux de remplissage [-]
 n : nombre de fibres [-]
 d_e : diamètre externe des fibres [m]
 D_{in} : diamètre interne du module [m]

(Costello et al. 1993) ont étudié l'influence du taux de remplissage sur le transfert de matière. Ils ont observé une augmentation du coefficient global de transfert de matière K en m/s avec le taux de remplissage jusqu'à une valeur de 65% si les fibres sont uniformément réparties. Au-delà, le coefficient K diminue car lorsque les fibres se touchent presque, des zones mortes peuvent apparaître. Le taux de remplissage est un paramètre que nous allons faire varier mais nous nous limiterons à une valeur maximale de 60%.

4. Efficacité de capture et facteur d'intensification des contacteurs à fibres composites pour des conditions opératoires industrielles : prédictions du modèle mathématique

Les caractéristiques des membranes composites sont rappelées au tableau VII.3

Membrane	PP+PTMSP	PP+Téflon AF2400
Coefficient global de transfert de matière dans la membrane k_m (m/s)	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$5,58 \cdot 10^{-4}$
Coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans la membrane $D_{eff,m}=k_m \cdot e$ (m ² /s)	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$2,79 \cdot 10^{-8}$

Tableau VII.3 : Propriétés de transfert de matière des fibres composites

Les constantes physico-chimiques, les coefficients de diffusion du système ainsi que les conditions opératoires appliquées à l'échelle laboratoire et celles employées pour simuler les performances des fibres composites dans des conditions industrielles sont indiquées au tableau VII.4.

Paramètre	Conditions opératoires à l'échelle laboratoire	Conditions opératoires industrielles
Pression (Pa)	10^5	10^5
Température (K)	298,15	313
Concentration de CO_2 en entrée (% vol.)	3 à 30	15
Coefficient de diffusion dans le gaz (m ² /s)	10^{-5}	$1,71 \cdot 10^{-5}$
Concentration en MEA totale (% mass.)	20	30

Taux de charge du solvant à l'entrée (-)	-	0,24
Taux de charge du solvant à la sortie (-)	-	-
Coefficient de partage m (-)	0,739 [a]	0,610 [b]
Constante de réaction ($\text{m}^3/\text{mol.s}$)	5,916 [c]	14,15 [d]
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$8,34 \cdot 10^{-10}$	$1,04 \cdot 10^{-9}$
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$
Configuration des flux	contre-courant	contre-courant
[a] (Versteeg et van Swaaij 1988)		[c] (Hikita et al. 1979)
[b] (Ma'mun et al. 2007)		[d] (Versteeg et al. 1996)

Tableau VII.4 : Principaux paramètres employés pour les simulations des performances des fibres composites à l' échelle laboratoire et dans des conditions industrielles

NB : Concernant la constante de réaction, la différence observée entre les conditions laboratoire et les conditions industrielles est essentiellement due à la différence de température et non pas à la référence.

Les tableaux VII.5 et VII.6 récapitulent les résultats des simulations des performances des fibres composites PP+PTMSP et PP+Téflon AF2400 pour des dimensions de module et des conditions opératoires industrielles. Suivant la valeur du taux de remplissage, l'efficacité de capture, la capacité d'absorption ainsi que le taux de charge du solvant en sortie ont été calculés. De même la perte de charge côté liquide est indiquée afin de vérifier que la limite de 1 bar n'est pas dépassée.

Taux de remplissage	Aire interfaciale (m^{-1})	Efficacité de capture (%)	Capacité d'absorption ($\text{mol}/\text{m}^3.\text{s}$)	Taux de charge de la MEA à la sortie	Perte de charge côté liquide (bar)
0,1	1040	90,72	0,42	0,25	0,001
0,2	2080	90,60	0,84	0,27	0,005
0,3	3130	90,50	1,26	0,28	0,012
0,4	4170	90,49	1,68	0,30	0,027
0,5	5200	90,27	2,10	0,34	0,059
0,6	6250	90,30	2,52	0,38	0,126

Tableau VII.5 : Performances du module PP+PTMSP ($k_m = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$) suivant les valeurs du taux de remplissage pour des conditions opératoires industrielles.

Conditions opératoires : vitesse du gaz = 1 m/s, vitesse du liquide = $1 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ (le liquide circule à l'extérieur des fibres), 15% vol. CO_2 , 30% mass. MEA, avec un taux de charge en entrée de 0,242, fluides à contre-courant. Longueur du module 0,66 m. NB : le calcul de la capacité d'absorption ne tient pas compte du volume de gaz dans les pores de la membrane.

D'après le tableau VII.5, on peut voir que plus on augmente le taux de remplissage, plus la capacité d'absorption et donc le facteur d'intensification sont améliorés. En effet, en remplissant davantage les modules de fibres, on augmente l'aire interfaciale (qui peut atteindre plus de 6000 m²/m³) et les flux de CO₂ transférés. On remarque qu'au-delà d'une compacité de 30%, le facteur d'intensification est supérieur à 1. Ceci signifie qu'un contacteur membranaire à fibres PP+PTMSP telles que nous les avons développées est susceptible d'améliorer, jusqu'à 2,5 fois pour un taux de remplissage de 0,6, les capacités d'absorption d'une colonne garnie dans des conditions opératoires similaires.

Concernant l'efficacité de capture, l'objectif des 90% est atteint même si une augmentation du taux de remplissage entraîne une légère diminution de l'efficacité de capture qui est probablement due à un taux de conversion de la MEA plus élevé (jusqu'à 76%) et donc à une baisse de la force motrice. En effet, on peut voir que le taux de charge en sortie augmente avec le taux de remplissage même si on est loin d'atteindre un taux de charge de 0,48 prévu par les études d'optimisation. On notera par ailleurs que la perte de charge côté liquide est faible et largement acceptable.

Les résultats des fibres composites PP+Téflon AF2400 (tableau VII.6) sont relativement similaires à ceux commentés précédemment pour les fibres PP+PTMSP. On notera simplement que de par un coefficient de transfert de matière (k_m) plus élevé, l'efficacité de capture, la capacité d'absorption et le taux de charge en sortie sont plus importants. Cependant, on peut voir qu'une telle efficacité de 99% n'est probablement pas nécessaire.

Taux de remplissage	Aire interfaciale (m ² /m ³)	Efficacité de capture (%)	Capacité d'absorption (mol/m ³ .s)	Taux de charge de la MEA à la sortie	Perte de charge côté liquide (bar)
0,1	1050	99,67	0,47	0,26	0,001
0,2	2090	99,64	0,93	0,27	0,005
0,3	3140	99,62	1,40	0,29	0,012
0,4	4190	99,62	1,87	0,31	0,028
0,5	5230	99,57	2,33	0,35	0,060
0,6	6280	99,57	2,80	0,40	0,127

Tableau VII.6 : Performances du module PP+Téflon AF2400 ($k_m = 5,58 \cdot 10^{-4}$ m/s) suivant les valeurs du taux de remplissage pour des conditions opératoires industrielles.

Conditions opératoires : vitesse du gaz = 1 m/s, vitesse du liquide = $1 \cdot 10^{-2}$ m/s (le liquide circule à l'extérieur des fibres), 15% vol. CO₂, 30% mass. MEA, avec un taux de charge en entrée de 0,242, fluides à contre-courant. Longueur du module 0,66 m. NB : le calcul de la capacité d'absorption ne tient pas compte du volume de gaz dans les pores de la membrane.

Nous avons redimensionné le module à fibres PP+Téflon AF2400 de manière à ce que l'efficacité de capture soit de 90%. Les résultats sont présentés au tableau VII.7.

Taux de remplissage	Aire interfaciale (m ² /m ³)	Efficacité de capture (%)	Capacité d'absorption (mol/m ³ .s)	Taux de charge de la MEA à la sortie	Perte de charge côté liquide (bar)
0,1	1050	90	1,07	0,26	0,001
0,2	2090	90	2,12	0,27	0,002
0,3	3140	90	3,15	0,28	0,005
0,4	4190	90	4,21	0,31	0,011
0,5	5230	90	5,20	0,34	0,024
0,6	6280	90	6,23	0,34	0,051

Tableau VII.7 : Performances du module PP+Téflon AF2400 ($k_m = 5,58 \cdot 10^{-4}$ m/s) suivant les valeurs du taux de remplissage pour des conditions opératoires industrielles.

Conditions opératoires : vitesse du gaz = 1 m/s, vitesse du liquide = $1 \cdot 10^{-2}$ m/s (le liquide circule à l'extérieur des fibres), 15% vol. CO₂, 30% mass. MEA, avec un taux de charge en entrée de 0,242, fluides à contre-courant. Longueur du module 0,27 m.

NB : le calcul de la capacité d'absorption ne tient pas compte du volume de gaz dans les pores de la membrane.

Pour réaliser une efficacité de capture de 90%, un module de 27cm suffit et induit une perte de charge côté gaz de seulement 20mbar. De plus, les facteurs d'intensification obtenus sont très élevés et peuvent atteindre des valeurs d'environ 6 pour des taux de remplissage supérieurs à 50%. Nous confirmons ainsi les fortes capacités d'absorption que l'on peut obtenir avec des contacteurs membranaires à fibres creuses (voir tableau VII.1).

Conclusion du chapitre VII

Nous avons effectué une comparaison des conditions opératoires appliquées pour les colonnes garnies industrielles et celles employées pour les contacteurs membranaires à l'échelle laboratoire. Cette comparaison a mis en évidence les paramètres importants à prendre en compte lors des simulations des performances des modules à fibres composites : respect des pertes de charge, taux de charge en entrée élevé, forte compacité...

La résolution numérique du modèle mathématique nous a permis de conclure que les fibres creuses composites développées sont tout à fait capables de concurrencer les colonnes d'absorption pour la capture du CO₂ en post combustion. On s'intéressera plus particulièrement aux fibres composites PP+Téflon AF2400 qui présentent des performances supérieures aux fibres PP+PTMSP.

Les simulations des performances des fibres PP+TéflonAF2400 assemblées dans des modules à échelle pilote (longueur de 27cm et taux de compacité de 60%) et dans des conditions industrielles ont permis d'estimer un facteur d'intensification de 6 par rapport aux colonnes d'absorption classiques avec une efficacité de capture de 90%.

Ce facteur est très élevé et montre tout le potentiel de ces contacteurs membranaires dans la recherche de procédés intensifiés pour la capture du CO₂. Néanmoins, les prédictions du facteur d'intensification proviennent d'un modèle mathématique simple, ne prenant pas en compte les effets de dispersion, l'arrangement aléatoire des fibres, la variation de température... Le facteur d'intensification de 6 est donc une valeur théorique qui doit être confirmée par des essais expérimentaux à échelle pilote.

Conclusion

Conclusion générale

Deux procédés sont très étudiés pour la capture du CO₂ en post combustion, à savoir l'absorption avec réaction chimique dans des colonnes garnies et dans des contacteurs membranaires. Principalement grâce aux grandes aires interfaciales développées et au contrôle indépendant des fluides, les modules membranaires à fibres microporeuses sont envisagés comme moyen d'intensification des transferts de matière. Cependant, la mise en évidence du mouillage des membranes microporeuses, conduisant à une dégradation des efficacités de capture du CO₂, constitue un frein au développement de cette technique membranaire. Par conséquent, nous avons cherché à réaliser des contacteurs membranaires innovants constitués de fibres creuses denses qui empêcheraient toute pénétration du liquide dans la membrane et assureraient ainsi la stabilité des performances dans le temps.

1. Confrontation des résultats avec les objectifs affichés

a. Sélection des matériaux

Concernant le choix des matériaux, trois critères sont absolument nécessaires : une forte perméabilité au CO₂ combinée à une faible épaisseur pour assurer un transfert de matière important et une bonne compatibilité avec le solvant (solution aqueuse de MEA).

Une revue bibliographique nous a permis de pré-sélectionner des polymères pouvant être mis sous forme de membranes denses et présentant une perméabilité au CO₂ élevée. Cette recherche a fait ressortir les polymères super-vitreux, caractérisés par une forte fraction de volume libre et présentant des propriétés de perméation aux gaz exceptionnelles. En effet, des mesures montrent que les perméabilités au CO₂ du PTMSP et du Téflon AF2400 sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des matériaux testés dans la littérature (PPO, PVDF, PES). A notre connaissance, ces polymères super-vitreux n'ont étonnamment pas été envisagés dans des travaux antérieurs de capture du CO₂ en post combustion.

Par des tests d'immersion dans une solution fortement concentrée en MEA, nous avons pu constater la résistance chimique de membranes planes en PTMSP et Téflon AF2400. En effet, seul le PTMSP a présenté un faible gonflement après deux mois d'expérience.

De plus, les perméabilités au CO₂ des différents échantillons ont été mesurées par la méthode du temps retard avant et après immersion. Les propriétés de perméation du Téflon AF2400 sont restées constantes alors que celles du PTMSP se sont détériorées. Malgré tout, la perméabilité du PTMSP après vieillissement est de l'ordre de 20000 Barrer, ce qui fait de ce polymère le matériau le plus

perméable au CO₂ actuellement connu. Nous avons ainsi vérifié la possibilité d'un contact prolongé du PTMSP et du Téflon AF2400 avec une solution aqueuse de MEA.

Afin d'accélérer le vieillissement, ces polymères ont été soumis à des variations importantes de température (20°C/80°C) sur une durée de deux mois. Leur stabilité thermique nous permet d'envisager ces matériaux en situation d'absorption du CO₂ où la température usuelle en industrie est de l'ordre de 40 à 60°C.

b. Elaboration des fibres denses

L'estimation des épaisseurs des fibres denses requises pour concurrencer les membranes microporeuses en termes de transfert de matière, a mis en évidence l'impossibilité d'utiliser des fibres denses autosupportées. En effet, leur fabrication par un procédé d'extrusion conduit à des épaisseurs supérieures à 10µm alors que l'épaisseur cible se situe autour de 1µm.

Le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) a donc mis en place un procédé d'élaboration de fibres composites par enduction. La structure de ces fibres, constituée d'un support poreux et d'une fine peau dense, permet de limiter la résistance au transfert de matière.

Des supports microporeux en PP ont été recouverts d'une couche dense externe en PTMSP ou Téflon AF2400, par un procédé d'enduction en un seul passage, afin de réduire autant que possible l'épaisseur de la peau dense. La fabrication de ces fibres s'est avérée difficile mais des couches denses d'environ 1 à 2µm ont pu être réalisées. Notre objectif en termes d'épaisseur a donc été atteint même si les peaux denses présentent des imperfections. Malgré ces défauts, situés sur la face externe des fibres composites, aucune pénétration du liquide à travers la membrane n'a été observée et les propriétés mécaniques se sont révélées bonnes.

La réalisation de fibres composites à l'échelle laboratoire a donc été validée.

c. Evaluation des performances des fibres composites à peau dense à l'échelle laboratoire

Afin de déterminer les performances des fibres composites, nous avons effectué deux types d'expériences : des mesures de perméabilité aux gaz et des tests d'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA.

Les expériences de perméabilité au CO₂ avaient pour but de comparer les propriétés de perméation des peaux denses avec celles mesurées pour des films plans épais. Nous avons constaté que la perméabilité au CO₂ de la couche dense de Téflon AF2400 est similaire aux valeurs de la littérature et à celles obtenues pour les membranes planes par la méthode du temps retard. Cependant, nous avons observé une dégradation de la perméabilité au CO₂ de la peau dense en PTMSP, d'un

facteur d'environ 30 par rapport aux mesures sur films plans. Nous avons évoqué plusieurs raisons possibles comme un séchage trop rapide, une imprégnation du support ou un vieillissement conduisant à une diminution de la fraction de volume libre. Une si forte diminution de la perméabilité est probablement due à une combinaison de tous ces facteurs.

Un banc d'essai mimant la capture du CO₂ en post combustion a été installé. Il s'agit d'un montage permettant de réaliser la séparation d'un mélange CO₂/N₂ par absorption avec réaction chimique dans une solution aqueuse de MEA, sans étape de régénération. Nous avons volontairement limité la complexité du système afin de comprendre l'influence de chaque paramètre et de réduire les incertitudes.

Les efficacités de capture du CO₂ des modules à fibres creuses microporeuses, denses et composites ont été mesurées. Les fibres PP+PTMSP ont montré des performances moyennes, avec de bonnes efficacités de capture uniquement à faible vitesse de gaz. Néanmoins, les fibres PP+Téflon AF2400 ont présenté de fortes efficacités de capture (de l'ordre de 90%) pour des vitesses de gaz de 1m/s. Leurs performances étant très proches de celles des fibres microporeuses, nous en avons déduit que la résistance au transfert de matière supplémentaire due à la couche dense est négligeable. Par ailleurs, aucune trace de mouillage n'a été détectée sur la période des essais (durée cumulée d'environ 40h).

Pour la capture du CO₂, le PTMSP était à l'origine le candidat le plus prometteur pour la réalisation de fibres denses, grâce à des perméabilités au CO₂ pouvant atteindre 40000 Barrer. Néanmoins, la dégradation des propriétés de perméation, conduisant à une perméabilité au CO₂ de la peau dense d'environ 800 Barrer, a donné lieu à des performances de capture moyenne. Le PTMSP est donc un polymère délicat à employer et sujet au vieillissement, comme nous avons pu le constater par la littérature et les mesures de perméabilité au CO₂ des membranes planes et des fibres creuses.

Finalement le Téflon AF24000 s'est révélé particulièrement intéressant pour le développement de contacteurs membranaires gaz-liquide. Ceci n'était a priori pas évident car la perméabilité au CO₂ du Téflon AF2400 est de l'ordre de celle du PDMS et il n'est soluble que dans très peu de solvants, ce qui complique la fabrication des fibres creuses et leur assemblage dans des modules. Mais ce polymère est particulièrement résistant chimiquement, mécaniquement et thermiquement et ses propriétés de perméation sont très stables.

Nous avons donc réussi à concevoir des contacteurs membranaires à fibres composites avec des matériaux originaux très perméables au CO₂ et susceptibles de concurrencer les modules à membranes microporeuses. En effet, ils ont démontrés des efficacités de capture comparables à celles des colonnes garnies et un maintien des conditions de non mouillage sur le temps des expériences.

d. Modélisation du transfert de matière dans un contacteur membranaire à fibres creuses et prédiction des performances dans des conditions industrielles

Nous avons développé un modèle mathématique en 2D afin de simuler le transfert de matière à la fois dans des membranes microporeuses, denses et composites. Ce modèle a été validé expérimentalement et son caractère prédictif a été confirmé pour les fibres denses et composites. Grâce à des simulations, nous avons pu étudier l'influence de divers paramètres sur l'efficacité de capture et notamment celle du taux de charge de l'amine en entrée, ce qui n'aurait pas été possible avec un modèle unidimensionnel.

Ce modèle a permis d'évaluer les performances des fibres composites dans des conditions plus proches de la capture du CO₂ en post combustion, tout en respectant les contraintes de perte de charge et une efficacité de capture de 90%. Nous avons ainsi estimé un facteur d'intensification pouvant aller jusqu'à 6 pour un module à fibres PP+Téflon AF2400 d'environ 30cm et un taux de remplissage de 60%. Ce facteur d'intensification, qui repose à la fois sur des données expérimentales et des simulations, est très élevé mais il a été confirmé par des données de la littérature. L'utilisation des contacteurs membranaires à fibres composites peut donc apporter un gain considérable en termes de capacité d'absorption, de réduction de la taille et du poids des équipements et de flexibilité dans le choix des conditions opératoires.

Néanmoins, ce facteur d'intensification a été calculé sans prendre en compte des possibles effets de dispersion. Le facteur d'intensification réel est probablement inférieur à 6 mais le potentiel d'intensification des contacteurs membranaires par rapport aux colonnes d'absorption reste incontestable.

2. Améliorations directes et perspectives pour la capture du CO₂ en post combustion

D'après les résultats obtenus, le choix des fibres PP+Téflon AF2400 s'impose pour un développement à court terme des contacteurs membranaires à fibres composites. Néanmoins, des tests à plus long terme restent indispensables pour confirmer le maintien des conditions de non mouillage sur une échelle de temps plus longue.

De plus, une optimisation des fibres pourrait être réalisée, notamment sur le diamètre interne des fibres supports. En effet, la perte de charge étant limitée à environ 50mbar pour des raisons de coût de compression, la longueur des fibres est rapidement restreinte si le diamètre interne est faible. Or des modules plus longs permettraient d'améliorer l'efficacité de capture, d'augmenter le taux de charge de l'amine en sortie et donc de consommer la MEA de manière plus efficace.

Par ailleurs, des fibres supports de diamètre interne plus élevé permettraient peut être d'envisager l'élaboration d'une peau dense interne. En effet, on rappelle que cette option avait été écartée du fait d'un diamètre interne des fibres PP trop faible (280µm). Néanmoins, dans un module de

taille industrielle, il se pourrait que la circulation du liquide côté calandre induise une diminution des performances suite à des problèmes de dispersion et que les fibres composites à peau dense interne deviennent impératives.

Au cours de notre étude, nous avons considéré un mélange gazeux simple (CO_2/N_2) alors que les fumées issues de la post combustion représentent un mélange beaucoup plus complexe. En effet elles contiennent notamment une proportion non négligeable d'oxygène (~5%) et des quantités plus faibles de SO_x et NO_x . Il pourrait donc être intéressant d'étudier à la fois sur le plan expérimental mais aussi sur l'aspect modélisation, l'impact de ces composés sur les performances des contacteurs membranaires. Par ailleurs, la présence de SO_x peut entraîner une dégradation de la MEA dont les conséquences sur l'absorption du CO_2 ne sont pas encore bien connues.

Un autre composé fortement présent dans les fumées est l'eau (environ 5 à 12%). Si on envisage une éventuelle condensation dans les pores, ceci entraînerait une baisse du transfert de matière avec une possibilité du mouillage du support microporeux côté gaz. Ceci doit être absolument évité.

La présence de poussière constitue également un problème. En effet, si on considère les fibres composites à peau dense externe développées dans cette étude, le gaz circule à l'intérieur des fibres et il est en contact avec le support microporeux. Etant donné la taille des pores du support (diamètre maximal $0,2\mu\text{m}$), un prétraitement suffisamment poussé doit être effectué afin d'éviter le colmatage des membranes et une dégradation des équipements.

Concernant le modèle mathématique, nous avons déjà énoncé quelques améliorations à apporter comme la prise en compte de la répartition aléatoire des fibres, de la variation de la vitesse du gaz ou encore de la réversibilité de la réaction. De même, nous pouvons envisager la modélisation mathématique pour simuler un mélange multi-constituant et prendre en compte l'effet de l'eau (condensation de l'eau des fumées ou évaporation de l'eau côté liquide).

Une variation de température importante ainsi que des effets de dispersion n'ont pas pu être étudiés sur les mini-modules. Cependant, la résolution des bilans thermiques ainsi que la prise en compte du phénomène de dispersion sont probablement incontournables pour des modules de grande taille.

Enfin, nous avons modélisé le transfert de matière dans une membrane composite suivant une approche simplifiée consistant à la considérer comme un seul élément. Néanmoins, une approche réelle permettrait de réaliser une optimisation indépendante de chaque partie de la membrane composite (épaisseur de la peau dense, diamètre interne du support, taille des pores du support...).

3. Les perspectives dans d'autres domaines

Les contacteurs membranaires à fibres composites peuvent être envisagés dans diverses applications gaz-liquide où l'on recherche une intensification des procédés mais où l'utilisation de modules à membranes microporeuses est gênée par le phénomène de mouillage.

Toujours dans le domaine de la capture du CO₂, les contacteurs membranaires représentent une alternative intéressante en pré combustion pour la séparation CO₂/H₂ par absorption physique dans un solvant de type poly(éthylène glycol) diméthyl éther (Genosorb, Selexol). En effet, nous avons réalisé quelques tests de compatibilité chimique du PTMSP et du Téflon AF2400 dans le Genosorb. Le PTMSP s'est avéré inadapté avec un gonflement de plus de 100% au bout de quelques jours. Cependant, le Téflon AF2400 s'est révélé une fois de plus très stable après des tests d'immersion de plus de deux mois et des cycles thermiques. De plus, la perméabilité au CO₂ des films plans de Téflon AF2400 immergés dans le Genosorb sont restées constantes et en accord avec les données de la littérature. Les fibres composites PP+Téflon AF2400, qui ont déjà montré de très bonnes performances pour la capture du CO₂ en post combustion, peuvent être utilisées pour l'absorption physique du CO₂ dans le procédé de pré combustion.

Dans l'exemple traité par (Chiesa, Consonni, et Kreutz 2005), le mélange de gaz à traiter contient 30-32% de CO₂ dilué dans H₂ et l'absorption dans le Selexol se fait sous une pression de 17bar et à une température de 35°C. L'efficacité obtenue est de l'ordre de 95%. La forte pression partielle du CO₂ est un avantage pour l'utilisation des contacteurs membranaires à fibres composites. Néanmoins, on cherchera à minimiser la pression transmembranaire afin de ne pas écraser les fibres ou encore de décoller la peau dense du support microporeux.

Dans un tout autre domaine, la désoxygénation de l'eau est un procédé particulièrement important. En effet, l'oxygène est un gaz corrosif et oxydant. Ainsi, sa teneur dans l'eau d'alimentation des chaudières doit être très faible afin d'éviter la corrosion des tuyauteries et des équipements. De même dans le domaine agro-alimentaire, l'oxygène contenu dans les boissons diminue leur durée de conservation ainsi que la qualité du produit.

Les techniques membranaires sont tout à fait adaptées à cette application car elles ne nécessitent pas l'utilisation de produits chimiques et permettent d'intensifier les transferts de matière. Les modules Liqui-Cel®, constitués de fibres creuses microporeuses, sont déjà commercialisés dans ce but. Néanmoins la stabilité des performances aux à-coups de pression n'est pas assurée. Les fibres composites sont une fois de plus envisageables pour assurer le maintien des conditions de non mouillage. Cependant, on notera que la perméabilité à l'oxygène du PTMSP est de 8300 Barrer (Masuda et al. 1983) et que celle du Téflon AF2400 est seulement de 1600 Barrer (Pinnau et Toy 1996). La perméabilité à l'oxygène des polymères super-vitreux est donc beaucoup plus faible que leur perméabilité au CO₂. Il faudra alors s'assurer que la diminution du coefficient de transfert de matière est bien compensée par la stabilité des transferts dans le temps et l'intensification des performances.

Références bibliographiques

- Abu-Zahra, M.R. et al., 2007. CO₂ capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International journal of greenhouse gas control*, 1(1), p.37–46.
- Alentiev, A.Y. et al., 2002. Gas and Vapor sorption, permeation, and diffusion in glassy amorphous Teflon AF1600. *Macromolecules*, 35, p.9513-9522.
- Al-Marzouqi, M.H. et al., 2008. Modeling of CO₂ absorption in membrane contactors. *Separation and Purification Technology*, 59(3), p.286–293.
- Al-Marzouqi, M.H. et al., 2009. CO₂ removal from CO₂-CH₄ gas mixture using different solvents and hollow fiber membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(7), p.3600-3605.
- Al-Saffar, H.B., Ozturk, B. et Hughes, R., 1997. A comparison of porous and non-porous gas-liquid membrane contactors for gas separation. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(A), p.685-692.
- Aresta, M., 2003. *Carbon dioxide recovery and utilization*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Atchariyawut, S., Jiratananon, R. et Wang, R., 2007. Separation of CO₂ from CH₄ by using gas-liquid membrane contacting process. *Journal of Membrane Science*, 304, p.163-172.
- Barbe, A., Hogan, P.A. et Johnson, R., 2000. Surface morphology changes during initial usage of hydrophobic, microporous polypropylene membranes. *Journal of Membrane Science*, 172, p.149-156.
- Barrer, R.M., Barrie, J.A. et Slater, J., 1958. Sorption and diffusion in ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber. *Journal of Polymer Science*, 27(115), p.177-197.
- Beek, W. et Muttzall, K., 1975. *Transport phenomena*, London: John Wiley & Sons.
- Berens, A. et Hopfenberg, H., 1982. Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, polystyrene, and PMMA. *Journal of Membrane Science*, 10(2-3), p.283-303.
- Bottino, A. et al., 2008. CO₂ removal from a gas stream by membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 59(1), p.85–90.
- Boucif, N., Favre, E. et Roizard, D., 2008. CO₂ capture in HFMM contactor with typical amine solutions: A numerical analysis. *Chemical Engineering Science*, 63(22), p.5375–5385.
- Brun, J., 1988. *Proc d s de s paration par membranes : transport, techniques membranaires, applications*, Paris: Masson.
- Carette, L. et Pouchol, J., 1995. Silicones SI. Dans *Techniques de l'Ingénieur*.
- Carrega, M., 2000. *Mat riaux polymères : mat riaux industriels*, Paris: Dunod.
- Cheng, S., Meisen, A. et Chakma, A., 1996. Predict amine solution properties accurately. *Hydrocarbon Processing*, p.81-84.

- Chiesa, P., S. Consonni, et T. Kreutz. 2005. Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, n°. 7: 747–767.
- Chun, M. et Lee, K., 1997. Analysis on a Hydrophobic Hollow-Fiber Membrane Absorber and Experimental Observations of CO₂ Removal by Enhanced Absorption. *Separation Science and Technology*, 32(15), p.2445-2466.
- Costello, M.J. et al., 1993. The effect of shell side hydrodynamics on the performance of axial flow hollow fibre modules. *Journal of Membrane Science*, 80(1), p.1–11.
- De Bartolo, L. et al., 2002. Evaluation of cell behaviour related to physico-chemical properties of polymeric membranes to be used in bioartificial organs. *Biomaterials*, 23(12), p.2485–2497.
- Delgado, J.A. et al., 2009. Simulation of CO₂ absorption into aqueous DEA using a hollow fiber membrane contactor: Evaluation of contactor performance. *Chemical Engineering Journal*, 152(2-3), p.396–405.
- deMontigny, D., Tontiwachwuthikul, P. et Chakma, A., 2005. Comparing the Absorption Performance of Packed Columns and Membrane Contactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(15), p.5726-5732.
- deMontigny, D., Tontiwachwuthikul, P. et Chakma, A., 2006. Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption. *Journal of Membrane Science*, 277(1-2), p.99–107.
- Dindore, V.Y., Brilman, D.W.F., Feron, P.H.M. et al., 2004. CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 235(1-2), p.99–109.
- Dindore, V.Y., Brilman, D.W.F., Geuzebroek, F.H. et al., 2004. Membrane-solvent selection for CO₂ removal using membrane gas-liquid contactors. *Separation and Purification Technology*, 40, p.133-145.
- Ding, H., Carr, P. et Cussler, E., 1992. Racemic leucine separation by hollow-fiber extraction. *AIChE Journal*, 38(10), p.1493-1498.
- Drioli, E., Criscuoli, A. et Curcio, E., 2006. *Membrane contactors : fundamentals, applications and potentialities* 1er éd., Amsterdam: Elsevier.
- Duval, C., 2004. Polypropylènes (PP). Dans *Techniques de l'Ingénieur*.
- Faiz, R. et Al-Marzouqi, M., 2009. Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using MEA in a hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 342, p.269-278.
- Falk-Pedersen, O. et Dannström, H., 1997. Separation of carbon dioxide from offshore gas turbine exhaust. *Energy Conversion and Management*, 38 (Supplement 1), p.81-86.
- Favre, E., 2004. Pioneers in membrane transport: Graham, von Wroblewski... and Lhermite. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2), p.241–242.
- Feron, P.H. et Jansen, A.E., 2002. CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects. *Separation and Purification Technology*, 27(3), p.231–242.

- Freeman, B.D. et Pinnau, I., 1999. Polymeric materials for gas separations. Dans *ACS Symposium Series*. Washington DC, p. 1–27.
- Gabelman, A. et Hwang, S.T., 1999. Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159(1-2), p.61–106.
- Gainar, I. et Anitescu, G., 1995. The solubility of CO₂, N₂ and H₂ in a mixture of dimethylether polyethylene glycols at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 109(2), p.281–289.
- Gong, Y., Wang, Z. et Wang, S., 2006. Experiments and simulation of CO₂ removal by mixed amines in a hollow fiber membrane module. *Chemical Engineering and Processing*, 45(8), p.652–660.
- Hamad, F., K. C. Khulbe, et T. Matsuura. 2005. Comparison of gas separation performance and morphology of homogeneous and composite PPO membranes. *Journal of Membrane Science* 256, n°. 1: 29–37.
- Happel, J. et Brenner, H., 1973. *Low Reynolds number hydrodynamics* Kluwer Academic Publisher.
- Hikita, H. et al., 1979. Absorption of carbon dioxide into aqueous monoethanolamine solutions. *AIChE Journal*, 25(5), p.793-800.
- Hoff, K.A. et al., 2004. Modeling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Alkanolamine Solutions Using a Membrane Contactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(16), p.4908-4921.
- Hoff, K.A. et al., 2003. Modeling of membrane reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1.
- Ichiraku, Y., Stern, S.A. et Nakagawa, T., 1987. An investigation of the high gas permeability of poly (1-Trimethylsilyl-1-Propyne). *Journal of Membrane Science*, 34(1), p.5-18.
- Kanniche, M., Gros-Bonnivard R., Jaud P., Valle-Marcos J., Amann J. M, et Bouallou C. 2010. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering* 30, n°. 1: 53–62.
- Karoor, S. et Sirkar, K.K., 1993. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, p.674-684.
- Keshavarz, P., Ayatollahi, S. et Fathikalajahi, J., 2008. Mathematical modeling of gas-liquid membrane contactors using random distribution of fibers. *Journal of Membrane Science*, 325(1), p.98–108.
- Keshavarz, P., Fathikalajahi, J. et Ayatollahi, S., 2008. Analysis of CO₂ separation and simulation of a partially wetted hollow fiber membrane contactor. *Journal of hazardous materials*, 152(3), p.1237–1247.
- Khaisri, S. et al., 2009. Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 65(3), p.290–297.
- Khotimsky, V.S. et al., 2003. Poly [1-(trimethylgermyl)-1-propyne] and Poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with various geometries: their synthesis and properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41, p.2133-2155.

- Kim, Y.S. et Yang, S.M., 2000. Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents. *Separation and Purification Technology*, 21, p.101-109.
- Kosaraju, P. et al., 2005. Hollow Fiber Membrane Contactor Based CO₂ Absorption–Stripping Using Novel Solvents and Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(5), p.1250-1258.
- Kreulen, H. et al., 1993. Microporous hollow fiber membrane modules as gas-liquid contactors Part 2. Mass transfer with chemical reaction. *Journal of Membrane Science*, 78, p.217-238.
- Kumar, P.S. et al., 2003. Approximate solution to predict the enhancement factor for the reactive absorption of a gas in a liquid flowing through a microporous membrane hollow fiber. *Journal of Membrane Science*, 213(1-2), p.231–245.
- Kumar, P.S. et al., 2002. New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas streams using membrane contactors. *Chemical Engineering Science*, 57(9), p.1639–1651.
- Kumazawa, H., Wang, J. et Sada, E., 1993. Gas transport through homogeneous and asymmetric polyethersulfone membranes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31, p.881-886.
- Lee, Y. et al., 2001. Analysis of CO₂ removal by hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 194(1), p.57–67.
- Li, K., Chen, Y. et Teo, W.K., 1995. Removal of CO₂ from a breathing gas mixture using a hollow-fibre permeator with permeate purge and absorption. *Gas Separation & Purification*, 9(2), p.93-100.
- Li, K. et Teo, W.K., 1996. An ultrathin skinned hollow fibre module for gas absorption at elevated pressures. *Chemical Engineering Research and Design*, 74(a), p.856–862.
- Li, K. et Teo, W.K., 1998. Use of permeation and absorption methods for CO₂ removal in hollow fibre membrane modules. *Separation and Purification Technology*, 13(1), p.79–88.
- Lin, S.H. et al., 2008. Absorption of carbon dioxide by the absorbent composed of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol in PVDF membrane contactor. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39, p.13-21.
- Lin, S.H., Hsieh, C.F. et al., 2009. Determination of mass transfer resistance during absorption of carbon dioxide by mixed absorbents in PVDF and PP membrane contactor. *Desalination*, 249, p.647-653.
- Lin, S.H., Tung, K.L. et al., 2009. Absorption of carbon dioxide by mixed piperazine-alkanolamine absorbent in a plasma-modified polypropylene hollow fiber contactor. *Journal of Membrane Science*, 333(1-2), p.30–37.
- Lu, J.G., Zheng, Y.F. et Cheng, M.D., 2008. Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption. *Journal of Membrane Science*, 308(1-2), p.180–190.
- Ma'mun, S. et al., 2007. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture. *Energy Conversion and Management*, 48(1), p.251–258.
- Mangalapally, H. et Hasse, H., 2010. Pilot plant experiments with MEA and new solvents for post-combustion CO₂ capture by reactive absorption. Dans *Distillation & Absorption*. A.B. de Haan, H. Kooijman & A. Gorak Editors.

- Masuda, T. et al., 1983. Poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability. *Journal of the American Chemical Society*, 105(25), p.7473–7474.
- Mavroudi, M., Kaldis, S.P. et Sakellaropoulos, G.P., 2003. Reduction of CO₂ emissions by a membrane contacting process. *Fuel*, 82(15-17), p.2153–2159.
- Merkel, T.C., Bondar, V., Nagai, K. et Freeman, B.D., 1999. Hydrocarbon and Perfluorocarbon gas sorption in poly(dimethylsiloxane), poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), and copolymers of tetrafluoroethylene and 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole. *Macromolecules*, 32, p.370-374.
- Merkel, T.C., Bondar, V., Nagai, K., Freeman, B.D. et Yampolskii, Y.P., 1999. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene). *Macromolecules*, 32, p.8427-8440.
- Metz, B., 2005. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*, Cambridge: Cambridge University Press for the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Midoux, N. 1993. *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*. Paris: Technique & Documentation-Lavoisier.
- Mohr, J.M. et al., 1991. Surface fluorination of composite membranes. Part I. Transport properties. *Journal of membrane science*, 55(1-2), p.131–148.
- Mulder, M., 1991. *Basic principles of membrane technology*, Dordrecht: Kluwer Academic.
- Nagai, K. et al., 2001. Poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions. *Progress in Polymer Science*, 26, p.721-798.
- Nagai, K. et Nakagawa, T., 1995. Effects of aging on the gas permeability and solubility in poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes synthesized with various catalysts. *Journal of Membrane Science*, 105(3), p.261–272.
- NETL, 2007. Cost and performance baseline for fossil energy plants. Volume 1: Bituminous coal and natural gas to electricity. Technical report DOE/NETL_2007/1281. Dans National Technical Energy Laboratory. USA.
- Nii, S. et Takeuchi, H., 1994. Removal of CO₂ and/or SO₂ from gas streams by a membrane absorption method. *Gas Separation & Purification*, 8(2), p.107-114.
- Nishikawa, N. et al., 1995. CO₂ removal by hollow-fiber gas-liquid contactor. *Energy Conversion and Management*, 36(6-9), p.415-418.
- Nunes, S. P., et K.-V. Peinemann. 2001. *Membrane technology in the chemical industry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Pinnau, I. et Toy, L.G., 1996. Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2, 2-bis(trifluoromethyl)-4, 5-difluoro-1, 3-dioxole/tetrafluoroethylene. *Journal of Membrane Science*, 109(1), p.125–133.
- Platé, N.A. et al., 1991. Gas and vapor permeation and sorption in poly(trimethylsilylpropyne). *Journal of Membrane Science*, 60(1), p.13–24.

- Prabhakar, R.S., Freeman, B.D. et Roman, I., 2004. Gas and Vapor sorption and permeation in poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene). *Macromolecules*, 37, p.7688-7697.
- Qi, Z. et Cussler, E.L., 1985a. Microporous hollow fibers for gas absorption: I. Mass transfer in the liquid. *Journal of Membrane Science*, 23(3), p.321–332.
- Qi, Z. et Cussler, E.L., 1985b. Microporous hollow fibers for gas absorption: II. Mass transfer across the membrane. *Journal of Membrane Science*, 23(3), p.333–345.
- Qin, Y. et Cabral, J., 1997. Lumen mass transfer in hollow-fiber membrane processes with constant external resistances. *AIChE Journal*, 43, p.1975-1998.
- Rajabzadeh, S. et al., 2009. CO₂ absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures. *Separation and Purification Technology*, 69(2), p.210-220.
- Rangwala, H.A., 1996. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 112(2), p.229–240.
- Riemer, P.W.F. et Ormerod, W.G., 1995. International perspectives and the results of carbon dioxide capture disposal and utilisation studies. *Energy Conversion and Management*, 36(6-9), p.813-818.
- Robeson, L.M., 1999. Polymer membranes for gas separation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(6), p.549–552.
- Sandru, M., Haukebo, S.H. et Hagg, M., 2010. Composite hollow fiber membranes for CO₂ capture. *Journal of Membrane Science*, 346, p.172-186.
- Shalygin, M. et al., 2006. CO₂ transport study in combined membrane system with aqueous potassium carbonate as a liquid carrier. *Desalination*, 200, p.106–108.
- Shirazian, S., Moghadassi, A. et Moradi, S., 2009. Numerical simulation of mass transfer in gas-liquid hollow fiber membrane contactors for laminar flow conditions. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 17, p.708-718.
- Simons, K., Nijmeijer, K. et Wessling, M., 2009. Gas-liquid membrane contactors for CO₂ removal. *Journal of Membrane Science*, 340(1-2), p.214–220.
- Snijder, E.D. et al., 1993. Diffusion coefficient of several aqueous alkanolamine solutions. *Chemical Engineering Data*, 28, p.475-480.
- Soni, V. et al., 2009. A general model for membrane-based separation processes. *Computers & Chemical Engineering*, 33(3), p.644–659.
- Sperling, L., 2001. *Introduction to physical polymer science* 3 éd., New York: Wiley-Interscience.
- Stankiewicz, A. et Moulijn, J., 2000. Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, 96, p.22.
- Stanley, M., 1987. Thomas Graham and Gaseous Diffusion. Dans *Membranes in gas separation and enrichment: the proceedings of the Fourth BOC Priestley Conference*, London: The Society.
- Steeneveldt, R., Berger, B. et Torp, T., 2006. CO₂ Capture and Storage Closing the Knowing–Doing Gap. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(9), p.739-763.

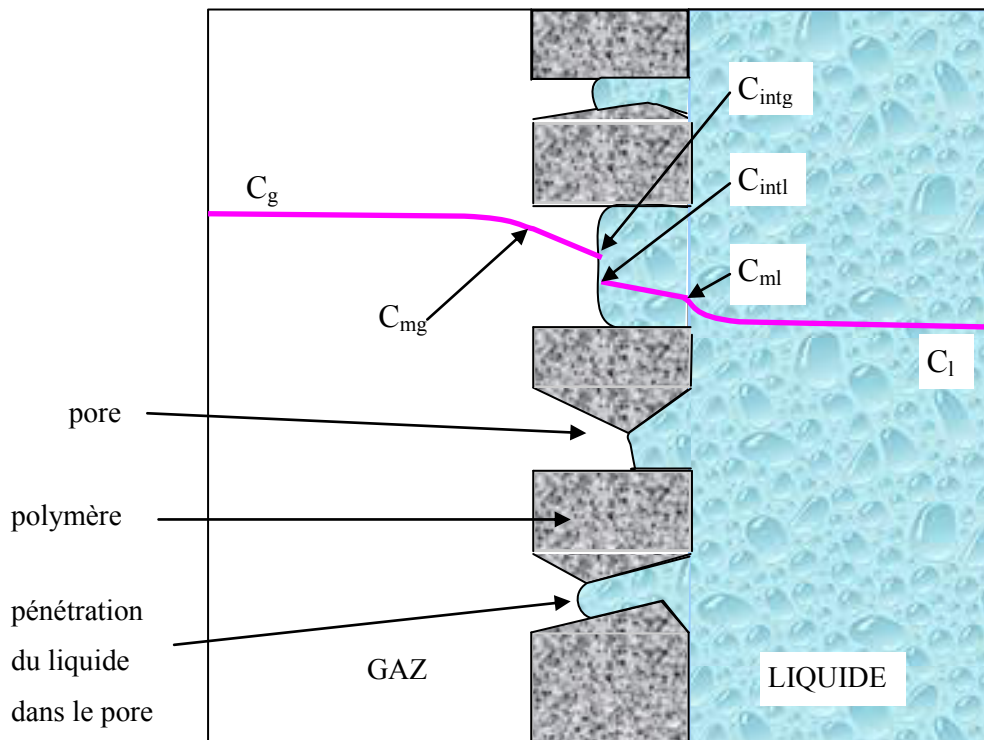
- Stern, A., 1994. Polymers for gas separations: the next decade. *Journal of Membrane Science*, 94(1), p.1–65.
- Stern, S.A. et Bhide, B.D., 1989. Permeability of silicone polymers to ammonia and hydrogen sulfide. *Journal of Applied Polymer Science*, 38(11), p.2131-2147.
- Stern, S.A., Shah, V.M. et Hardy, B.J., 1987. Structure-permeability relationships in silicone polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 25(6), p.1263-1298.
- Takada, K. et al., 1985. Gas permeability of polyacetylenes carrying substituents. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(4), p.1605-1616.
- Tobiesen, F., Svendsen, H.F. et Juliussen, O., 2007. Experimental validation of a rigorous absorber model for CO₂ postcombustion capture. *AIChE Journal*, 53(4), p.846-865.
- Trébouet, D., Burgard, M. et Loureiro, J.M., 2006. Guidelines for the application of a stationary model in the prediction of the overall mass transfer coefficient in a hollow fiber membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 50(1), p.97–106.
- Vazquez, G. et al., 1997. Surface tension of binary mixtures of water+ monoethanolamine and water+ 2-amino-2-methyl-1-propanol and tertiary mixtures of these amines with water from 25°C to 50°C. *J. Chem. Eng. Data*, 42(1), p.57–59.
- Versteeg, G.F., van Dijk, L. et van Swaaij, W., 1996. On the kinetics between CO₂ and alkanolamine both in aqueous and non-aqueous solutions, an overview. *Chemical Engineering Community*, 144, p.113-158.
- Versteeg, G.F. et van Swaaij, W., 1988. Solubility and Diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical Engineering Data*, 33, p.29-34.
- Wang, M., A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, et C. Ramshaw. 2010. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design* In Press, corrected proof.
- Wang, R., Li, D.F. et Liang, D.T., 2004. Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering and Processing*, 43(7), p.849–856.
- Wang, R., Li, D.F., Zhou, C. et al., 2004. Impact of DEA solutions with and without CO₂ loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2), p.147–157.
- Wang, R. et al., 2005. Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors. *Separation and Purification Technology*, 46, p.33-40.
- Wang, X.Y. et al., 2008. Structural, sorption and transport characteristics of an ultrapermeable polymer. *Journal of Membrane Science*, 314(1-2), p.15–23.
- Wickramasinghe, S.R., Semmens, M.J. et Cussler, E.L., 1991. Better hollow fiber contactors. *Journal of Membrane Science*, 62(3), p.371–388.
- Wickramasinghe, S.R., Semmens, M.J. et Cussler, E.L., 1993. Hollow fiber modules made with hollow fiber fabric. *Journal of Membrane Science*, 84(1-2), p.1–14.
- Wijmans, J.G. et Baker, R.W., 1995. The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107(1-2), p.1–21.

- Xu, A. et al., 2008. Effect of internal coagulant on effectiveness of polyvinylidene fluoride membrane for carbon dioxide separation and absorption. *Journal of Membrane Science*, 311, p.153-158.
- Yeon, S.H. et al., 2005. Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas. *Journal of Membrane Science*, 257(1-2), p.156–160.
- Yeon, S.H. et al., 2003. Determination of Mass Transfer Rates in PVDF and PTFE Hollow Fiber Membranes for CO₂ Absorption. *Separation Science and Technology*, 38(2), p.271-293.
- Zhang, H.Y. et al., 2006. Modeling and experimental study of CO₂ absorption in a hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 279, p.301-310.
- Zhao, L., E. Riensche, R. Menzer, L. Blum, et D. Stolten. 2008. A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for post-combustion capture. *Journal of membrane science* 325, n°. 1: 284–294.
- Zheng, J.M. et al., 2004. Influence of random arrangement of hollow fiber membranes on shell side mass transfer performance: a novel model prediction. *Journal of Membrane Science*, 236(1-2), p.145–151.

Annexe

Annexe 1 : Détermination de la résistance au transfert de matière dans une membrane microporeuse partiellement mouillée

La figure ci-dessous représente le gradient de concentration du CO_2 dans un contacteur membranaire gaz-liquide. La membrane microporeuse est dessinée en géométrie plane et correspond au cas d'un mouillage partiel des pores.



On note :

- C_g : concentration du CO_2 dans la phase gazeuse [mol/m^3]
- C_{mg} : concentration du CO_2 côté gaz à l'entrée des pores de la membrane [mol/m^3]
- C_{intg} : concentration du CO_2 côté gaz à l'interface gaz/liquide de l'intérieur des pores partiellement mouillés [mol/m^3]
- C_{intl} : concentration du CO_2 côté liquide à l'interface gaz/liquide de l'intérieur des pores partiellement mouillés [mol/m^3]
- C_{ml} : concentration du CO_2 côté liquide à l'entrée des pores de la membrane [mol/m^3]
- C_l : concentration du CO_2 dans la phase liquide [mol/m^3]

Le flux de CO₂ transféré J, exprimé en mol/(m².s), s'écrit :

$$J = k_g(C_g - C_{mg}) = k_{mg}(C_{mg} - C_{intl}) = k_{ml}(C_{intl} - C_{ml}) = k_l(C_{ml} - C_l)$$

Avec

- k_g : coefficient de transfert de matière dans le gaz [m/s]
- k_{mg} : coefficient de transfert de matière dans la fraction non mouillée des pores de la membrane [m/s]
- k_{ml} : coefficient de transfert de matière dans la fraction mouillée des pores de la membrane [m/s]
- k_l : coefficient de transfert de matière dans le liquide [m/s]

On peut aussi écrire le flux J en fonction du coefficient global de transfert de matière. On prend comme référence la phase gazeuse :

$$J = K_g \left(C_g - \frac{C_l}{m} \right)$$

m le coefficient de partage est défini par :

$$m = \frac{RT}{H}$$

Avec

- R : constante des gaz parfaits [J/(mol.K)]
- T : température [K]
- H : coefficient de Henry [Pa.m³/mol]

On peut alors en déduire :

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_{mg}} + \frac{1}{mk_{ml}} + \frac{1}{mk_l}$$

La résistance au transfert de matière dans une membrane partiellement mouillée s'écrit :

$$\frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_{mg}} + \frac{1}{mk_{ml}}$$

Par ailleurs, on a :

$$\frac{1}{k_{mg}} = \frac{D_g \varepsilon}{\tau e (1 - \beta)} \quad \text{et} \quad \frac{1}{k_{ml}} = \frac{D_l \varepsilon}{\tau e \beta}$$

Avec

D_g	:	coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz [m^2/s]
D_l	:	coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide [m^2/s]
β	:	fraction volumique des pores mouillés par le solvant [-]
τ	:	tortuosité de la membrane [-]
ε	:	porosité de la membrane [-]
e	:	épaisseur de la membrane [m]

Finalement, on obtient :

$$\frac{1}{k_m} = \frac{(1-\beta)\tau e}{D_g \varepsilon} + \frac{\beta \tau e}{m D_l \varepsilon} = \frac{\tau e}{\varepsilon} \left(\frac{(1-\beta)}{D_g} + \frac{\beta}{m D_l} \right)$$

Annexe 2 : Récapitulatif détaillé des essais expérimentaux réalisés pour les différents contacteurs membranaires de références (PDMS et PP)

Légende :

x signifie que l'essai a été réalisé pour les débits de gaz et de liquide correspondants, avec les fluides circulant à contre-courant, une concentration de CO₂ à 30% vol. et une concentration de MEA à 20% mass.

co signifie que l'essai a été réalisé pour les débits de gaz et de liquide correspondants avec les fluides circulant à co-courant, une concentration de CO₂ à 30% vol. et une concentration de MEA à 20% mass.

%CO₂ signifie qu'à ces débits de gaz et de liquide, différentes concentrations de CO₂ ont été testées.

%MEA signifie qu'à ces débits de gaz et de liquide, différentes concentrations de MEA ont été testées.

Rappel des dimensions des contacteurs à fibres creuses en PDMS et PP :

Polymère	PDMS	PP
Diamètre interne du module (m)	0,013	0,013
Nombre de fibres	54	54
Diamètre interne des fibres (μm)	305	280
Epaisseur de la fibre (μm)	165	50
Longueur (m)	0,24	0,24

débit gaz (mL/min) débit liquide (mL/min)	90	110	130	160	180	200
1,5			x, co	x		x, co
3	x	x, co	x, co, %MEA	x, co	x, co	x, co, %MEA
6			x, co, %CO ₂ , %MEA	x		x, co, %CO ₂ , %MEA
12	x	x	x, co, %MEA	x	x	x, co, %MEA
18			x, co, %MEA	x		x, co, %MEA
25	x	x, co	x, co, %MEA	x, co	x, co	x, co, %CO ₂ , %MEA
30			x, co, %MEA	x		x, co

Module PP 54 fibres, liquide circulant côté calandre et gaz circulant à l'intérieur des fibres

débit gaz (mL/min) débit liquide (mL/min)	20	30	50	70	90	110	130	150
1	x	x, co	x	x	x	x	x	x
3		x, co		x			x	
5	x	x, co, %CO ₂	x	x, %CO ₂	x	x	x	x
7		x, co		x			x	
10	x, co	x, co	x, co	x, co, %CO ₂	x, co	x, co	x, co	x, co

Module PP 54 fibres, liquide circulant à l'intérieur des fibres et gaz circulant côté calandre

débit gaz (mL/min) débit liquide (mL/min)	20	50	70	100	130	180
5			x		x, co	
7	x	x	x	x	x, co, %MEA	x
10	x, %CO ₂ , %MEA	x	x	x	x, co, %CO ₂ , %MEA	x
20	x, %MEA		x		x, co, %MEA	
30	x, co, %MEA	x, co	x, co	x, co	x, co, %MEA	x, co

Module PDMS 54 fibres, liquide circulant côté calandre et gaz circulant à l'intérieur des fibres

débit gaz (mL/min) débit liquide (mL/min)	30	50	70	100	130	180
2,5	x	x	x, co	x	x	x
5	x		x, co		x	
10	x, co, %CO ₂	x, co	x, co	x, co	x, co	x, co
15	x		x, co		x	
20	x, co, %CO ₂	x	x, co	x	x	x

Module PDMS 54 fibres, liquide circulant à l'intérieur des fibres et gaz circulant côté calandre

Annexe 3 : Détermination des propriétés physico-chimiques du système : séparation CO₂/N₂ par absorption chimique dans une solution aqueuse de MEA

- calcul de la masse volumique de la solution aqueuse de MEA (Cheng et al. 1996)

$$\rho_{eau} = 1002,3 - 0,1321(T - 273,15) - 0,00308(T - 273,15)^2$$

$$\rho_{MEA} = 1023,75 - 0,5575(T - 273,15) - 0,00187(T - 273,15)^2$$

$$\rho_l = (1 - y)\rho_{eau} + y\rho_{MEA} + y(1 - y) \left(5,8430 + 0,3139(T - 273,15) + \frac{510,6409y}{(T - 273,15)^{0,45}} \right)$$

Avec ρ : masse volumique [kg/m³]

T : température [K]

y : fraction massique de MEA dans la solution aqueuse

- calcul de la viscosité de la solution aqueuse de MEA (Cheng et al. 1996)

$$\mu_{eau} = \exp \left(\frac{897,9879}{(T - 273,15)^{0,6542} + 78,1912} - \frac{17,6724}{(T - 273,15)^{0,004707}} \right)$$

$$\mu_{MEA} = \exp \left(\frac{726,0733}{(T - 273,15)^{0,5297} + 22,0293} - \frac{35,3832}{(T - 273,15)^{0,0488}} \right)$$

$$\mu_l = \mu_{eau}^{(1-y)} \mu_{MEA}^y \exp \left(\frac{12,70y^{2,650}(1-y)^{1,1812}}{(T - 273,15)^{0,3314}} \right)$$

Avec μ : viscosité [Pa.s]

T : température [K]

y : fraction massique de MEA dans la solution aqueuse

- calcul du coefficient de diffusion du CO₂ dans la solution aqueuse de MEA exprimé en m²/s (Versteeg et van Swaaij 1988)

$$D_{CO_2,eau} = 2,35 \cdot 10^{-6} \exp \left(\frac{-2119}{T} \right)$$

$$D_{CO_2l} = D_{CO_2,eau} \left(\frac{\mu_{eau}}{\mu_l} \right)^{0,8}$$

- calcul du coefficient de diffusion de la MEA dans la solution aqueuse de MEA exprimé en m²/s (Snijder et al. 1993)

$$D_{MEA} = \exp\left(-13,275 - \frac{2198,3}{T} - 7,8142 \cdot 10^{-5} [MEA]_{totale}\right)$$

$$\text{Avec } [MEA]_{totale} = \frac{y \rho_l}{M_{MEA}} \text{ en mol/m}^3$$

$$M_{MEA} = 61,08 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Cette équation est valable pour :} \quad & 43 \text{ mol/m}^3 \leq [MEA]_{totale} \leq 5016 \text{ mol/m}^3 \\ & 298\text{K} \leq T \leq 333\text{K} \end{aligned}$$

- calcul du coefficient de partage m (Versteeg et van Swaaij 1988) défini par :

$$m_{CO_2,MEA} = \frac{RT}{H_{CO_2,MEA}}$$

Avec $H_{CO_2,MEA}$: coefficient de Henry [Pa.m³/mol]

R : constante des gaz parfaits [J/(mol.K)]

T : température [K]

$$m_{CO_2,MEA} = m_{N_2O,MEA} 3,04 \exp\left(\frac{-240}{T}\right)$$

Avec :

$$\begin{aligned} m_{N_2O,MEA} = & 0,598 + 0,007 \cdot 10^{-3} [MEA]_{totale} - 0,024 \cdot 10^{-6} [MEA]_{totale}^2 + 0,015 \cdot 10^{-9} [MEA]_{totale}^3 \\ & - 0,003 \cdot 10^{-12} [MEA]_{totale}^4 \end{aligned}$$

- calcul de la constante de réaction exprimée en m³/(mol.s) (Hikita et al. 1979)

$$k = 4,4 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-5400}{T}\right)$$

Annexe 4 : Détermination de l'élévation maximale de température de la phase liquide lors des expériences d'absorption ; résolution des bilans d'énergie

- calcul de la masse volumique de la solution aqueuse de MEA (Cheng et al. 1996)

$$\rho_{eau} = 1002,3 - 0,1321(T - 273,15) - 0,00308(T - 273,15)^2$$

$$\rho_{MEA} = 1023,75 - 0,5575(T - 273,15) - 0,00187(T - 273,15)^2$$

$$\rho_l = (1 - y)\rho_{eau} + y\rho_{MEA} + y(1 - y) \left(5,8430 + 0,3139(T - 273,15) + \frac{510,6409y}{(T - 273,15)^{0,45}} \right)$$

Avec ρ : masse volumique [kg/m^3]

T : température [K]

y : fraction massique de MEA dans la solution aqueuse

- calcul de la capacité calorifique de la solution aqueuse de MEA (Cheng et al. 1996)

$$Cp_{eau} = 4,1908 - 6,62 \cdot 10^{-4}(T - 273,15) + 9,14 \cdot 10^{-6}(T - 273,15)^2$$

$$Cp_{MEA} = 2,5749 + 6,612 \cdot 10^{-3}(T - 273,15) - 1,9 \cdot 10^{-5}(T - 273,15)^2$$

$$Cp_l = (1 - y)Cp_{eau} + yCp_{MEA} + y(1 - y) \left(-0,9198 + 0,01369(T - 273,15) + \frac{69,6243y}{(T - 273,15)^{1,5859}} \right)$$

Avec Cp : capacité calorifique [$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$]

T : température [K]

y : fraction massique de MEA dans la solution aqueuse

Cas des fibres PP microporeuses

Conditions opératoires	
température (°C)	25
pression (Pa)	1,00E+05
masse volumique ρ_{CO_2} (kg _{CO2} /m ³)	1,78
% massique de MEA	20

Enthalpie spécifique de réaction (kJ/kg _{CO2})	1967,42
--	---------

Capacité calorifique du liquide	
Cp eau (kJ/(kg.°C))	4,18
Cp MEA (kJ/(kg.°C))	2,73
Cp liquide (kJ/(kg.°C))	3,81

Calcul du débit massique de liquide Q _{ml}	
masse volumique ρ_{eau} (kg/m ³)	997,1
masse volumique ρ_{MEA} (kg/m ³)	1008,6
masse volumique ρ_{liquide} (kg _{liquide} /m ³)	1005,4
débit liquide Q _l (mL/min)	22,61
débit liquide Q _{ml} (kg _{liquide} /s)	3,79E-04

débit de gaz absorbé Q _g (m ³ CO ₂ /s)	débit de gaz absorbé Q _{mg} (kg _{CO2} /s)	flux d'énergie libéré par la réaction (kJ/s)	élévation de température côté liquide (°C)
4,4E-07	7,8E-07	1,5E-03	1,1
5,4E-07	9,6E-07	1,9E-03	1,3
6,4E-07	1,1E-06	2,2E-03	1,6
7,9E-07	1,4E-06	2,8E-03	1,9
8,4E-07	1,5E-06	3,0E-03	2,0
9,1E-07	1,6E-06	3,2E-03	2,2

Cas des fibres PDMS denses

Conditions opératoires	
température (°C)	25
pression (Pa)	1,00E+05
masse volumique ρ_{CO_2} (kg _{CO2} /m ³)	1,78
% massique de MEA	20

Enthalpie spécifique de réaction (kJ/kg _{CO2})	1967,42
--	---------

Capacité calorifique du liquide	
Cp eau (kJ/(kg.°C))	4,18
Cp MEA (kJ/(kg.°C))	2,73
Cp liquide (kJ/(kg.°C))	3,81

Calcul du débit massique de liquide Q_{ml}	
masse volumique ρ_{eau} (kg/m ³)	997,1
masse volumique ρ_{MEA} (kg/m ³)	1008,6
masse volumique ρ_{liquide} (kg _{liquide} /m ³)	1005,4
débit liquide Q_l (mL/min)	26,48
débit liquide Q_{ml} (kg _{liquide} /s)	4,44E-04

débit de gaz absorbé Q_g (m ³ _{CO2} /s)	débit de gaz absorbé Q_{mg} (kg _{CO2} /s)	flux d'énergie libéré par la réaction (kJ/s)	élévation de température côté liquide (°C)
7,2E-08	1,3E-07	2,5E-04	0,2
8,7E-08	1,5E-07	3,0E-04	0,2
9,9E-08	1,8E-07	3,5E-04	0,2
1,1E-07	2,0E-07	3,9E-04	0,3
1,1E-07	2,0E-07	4,0E-04	0,3
1,3E-07	2,4E-07	4,6E-04	0,3

Annexe 5 : Validation du modèle mathématique par les expériences d'absorption gaz-liquide réalisées avec les modules à fibres creuses de référence (PDMS et PP)

1. Cas du module à fibres PDMS : expériences et prédictions pour la configuration où le liquide circule à l'extérieur des fibres

- dimensions de la géométrie étudiée

Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	152,5
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	317,5
Nombre de fibres n	54
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	884,5
Longueur des fibres L (m)	0,24

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Fraction massique de MEA (-)	0,1	0,2	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m^3)	1638	3292	4966
Température (K)	298,15	298,15	298,15
Constante de réaction ($\text{m}^3/(\text{mol}.\text{s})$)	5,916	5,916	5,916
Coefficient de partage (-)	0,801	0,739	0,581
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$8,23 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$9,49 \cdot 10^{-10}$	$8,34 \cdot 10^{-10}$	$7,31 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de diffusion du CO_2 dans la membrane PDMS (m^2/s)	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Coefficient de sorption du CO_2 dans la membrane PDMS ($\text{mol}/(\text{m}^3.\text{Pa})$)	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$

On note v_g : vitesse du gaz [m/s]
 v_l : vitesse du liquide [m/s]

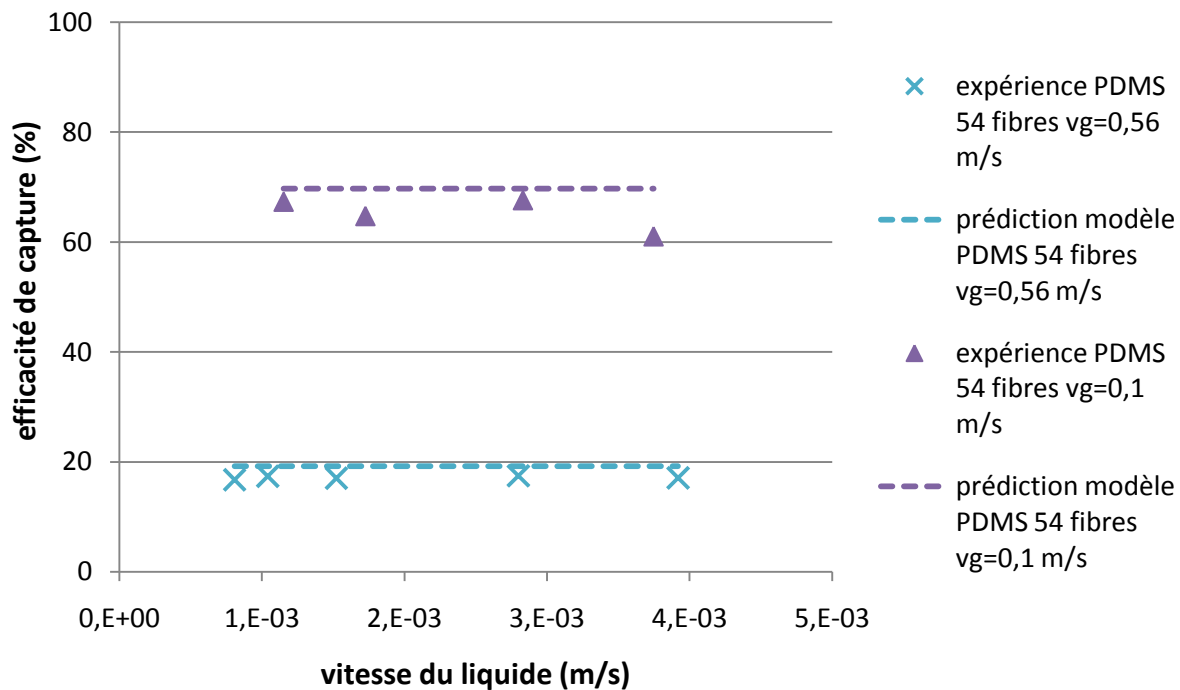


Figure-annexe 1 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres).

Etude de l'influence de la vitesse du liquide sur l'efficacité de capture du CO_2 .

Conditions opératoires : 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

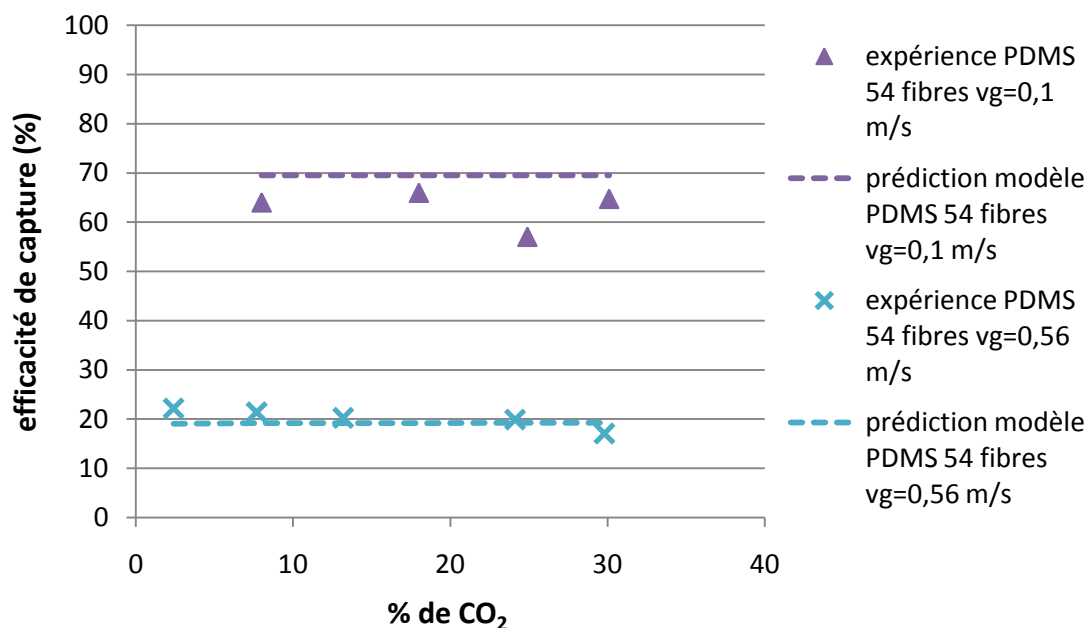


Figure-annexe 2 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres).

Etude de l'influence de la concentration de CO_2 sur l'efficacité de capture du CO_2 .

Conditions opératoires : vitesse du liquide = $1,3 \cdot 10^{-3}$ m/s, 20% mass. MEA, contre-courant.

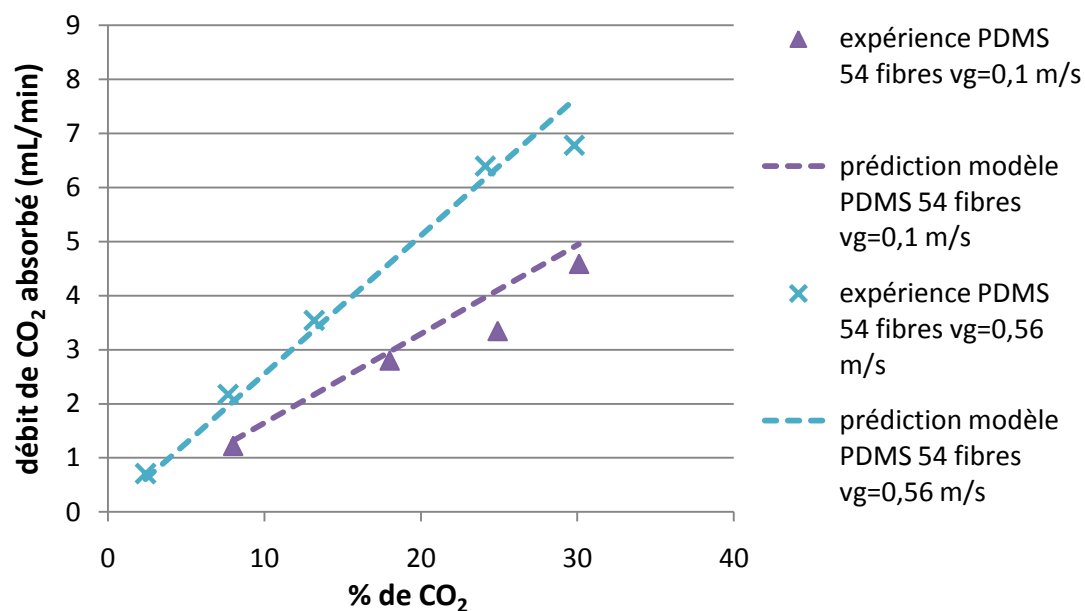


Figure-annexe 3 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres).

Etude de l'influence de la concentration de CO_2 sur le débit de CO_2 absorbé.

Conditions opératoires : vitesse du liquide = $1,3 \cdot 10^{-3}$ m/s, 20% mass. MEA, contre-courant.

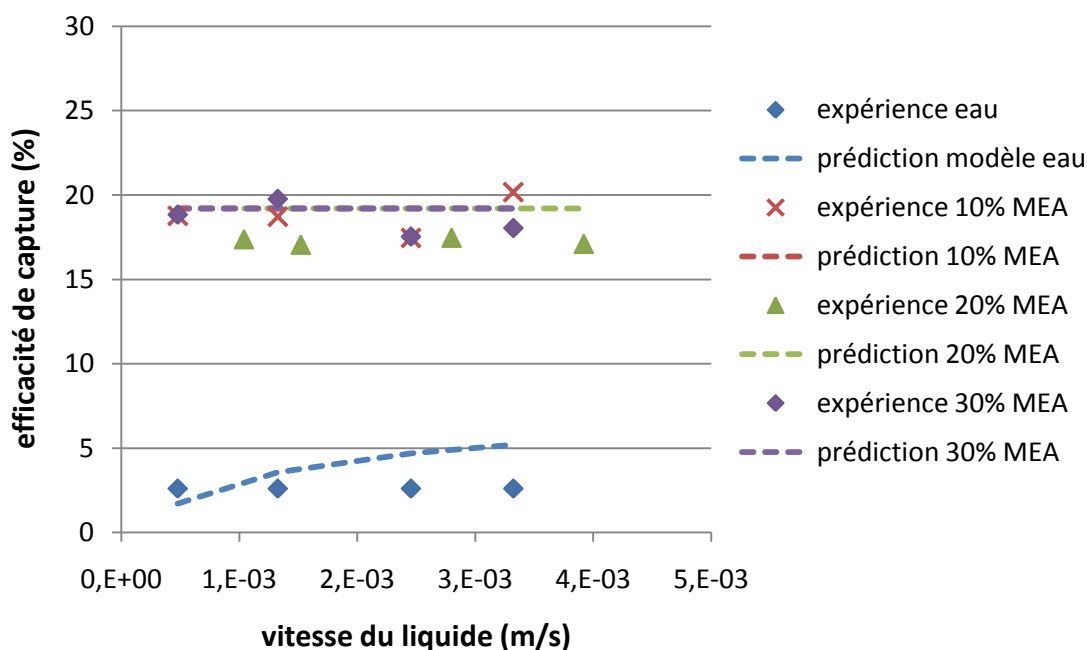


Figure-annexe 4 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres).

Etude de l'influence de la concentration en MEA sur l'efficacité de capture du CO_2 .

Conditions opératoires : vitesse du gaz = $6,2 \cdot 10^{-1}$ m/s, 30% vol. CO_2 , contre-courant.

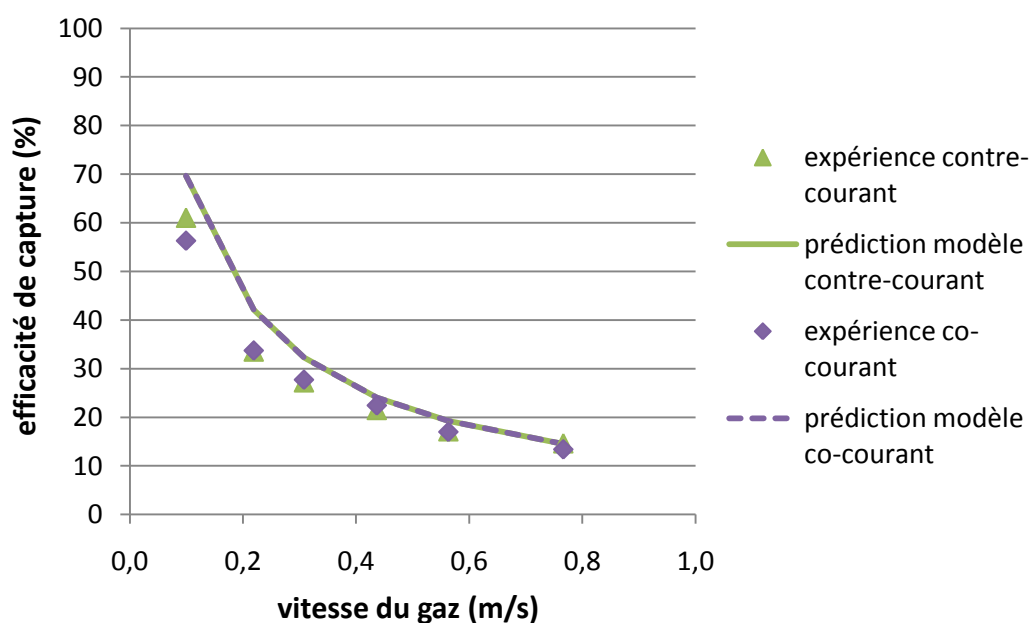


Figure-annexe 5 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres).

Etude des différences entre une circulation des fluides à contre ou à co-courant sur l'efficacité de capture du CO_2 . Conditions opératoires : vitesse du liquide = $3,4 \cdot 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

2. Cas du module à fibres PDMS : expériences et prédictions pour la configuration où le liquide circule à l'intérieur des fibres

- dimensions de la géométrie étudiée

Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	152,5
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	317,5
Nombre de fibres n	54
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	884,5
Longueur des fibres L (m)	0,24

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Fraction massique de MEA (-)	0,1	0,2	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m^3)	1638	3292	4966
Température (K)	298,15	298,15	298,15
Constante de réaction ($\text{m}^3/(\text{mol}.\text{s})$)	5,916	5,916	5,916
Coefficient de partage (-)	0,801	0,739	0,581
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$8,23 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$9,49 \cdot 10^{-10}$	$8,34 \cdot 10^{-10}$	$7,31 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de diffusion du CO_2 dans la membrane PDMS (m^2/s)	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Coefficient de sorption du CO_2 dans la membrane PDMS ($\text{mol}/(\text{m}^3.\text{Pa})$)	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$

On note v_g : vitesse du gaz [m/s]
 v_l : vitesse du liquide [m/s]

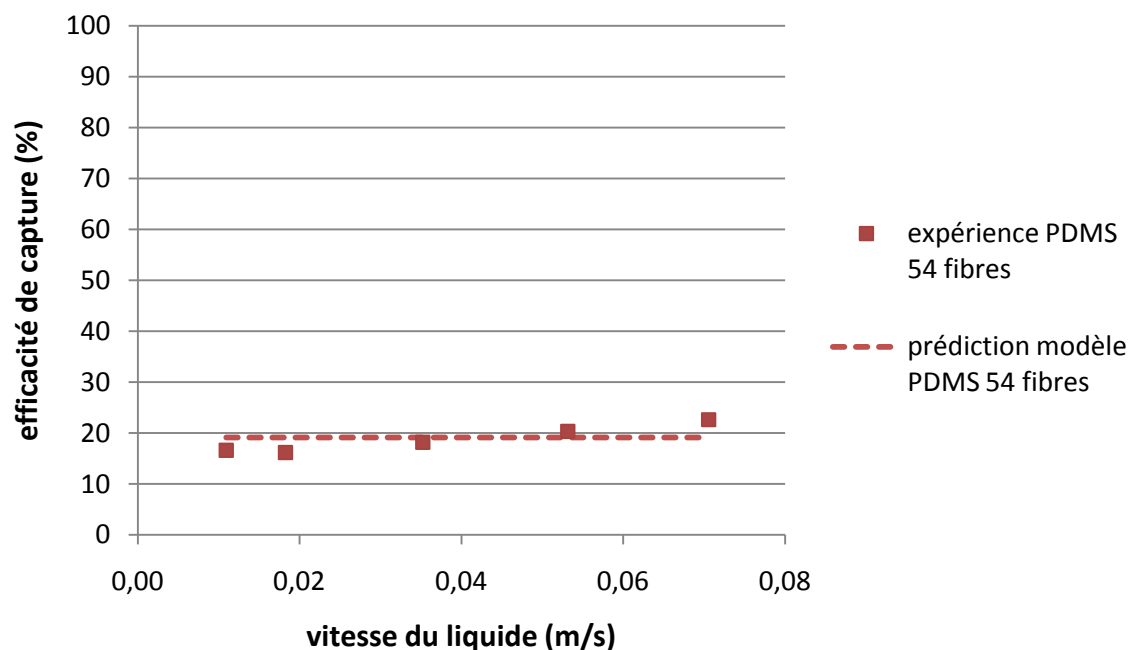


Figure-annexe 6 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre).

Etude de l'influence de la vitesse du liquide sur l'efficacité de capture du CO_2 .

Conditions opératoires : vitesse du gaz = 10^{-2} m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

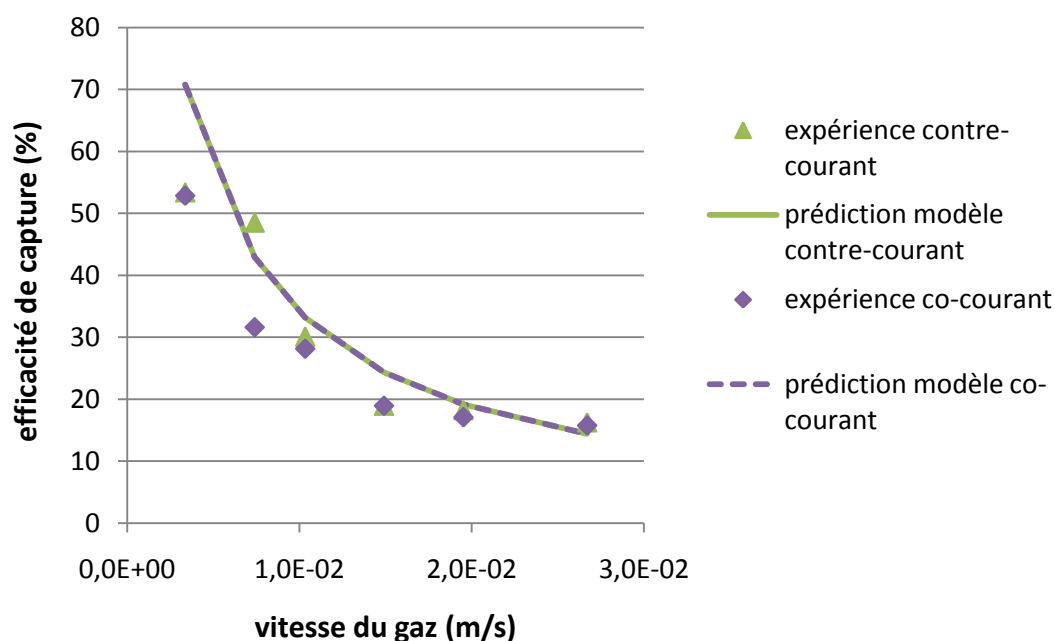


Figure-annexe 7 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module avec 54 fibres en PDMS (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre).

Etude des différences entre une circulation des fluides à contre ou à co-courant sur l'efficacité de capture du CO_2 . Conditions opératoires : vitesse du liquide = $4,3 \cdot 10^{-2}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

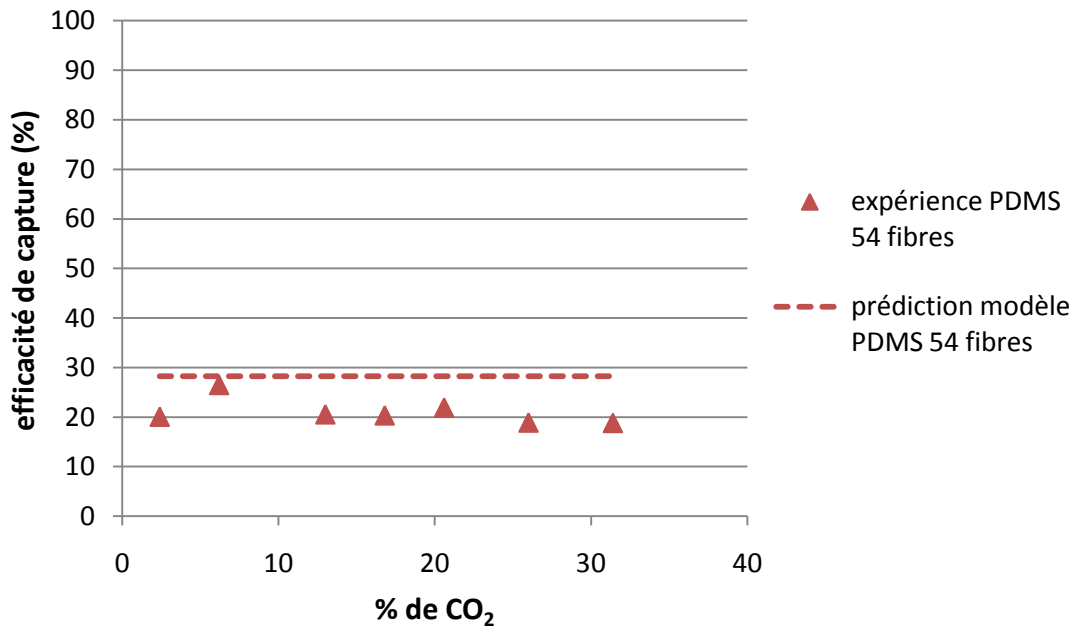


Figure-annexe 8 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre).

Etude de l'influence de la concentration de CO₂ sur l'efficacité de capture du CO₂.

Conditions opératoires : vitesse du gaz = $1,3 \cdot 10^{-2}$ m/s, vitesse du liquide = $1,3 \cdot 10^{-3}$ m/s, 20% mass. MEA, contre-courant.

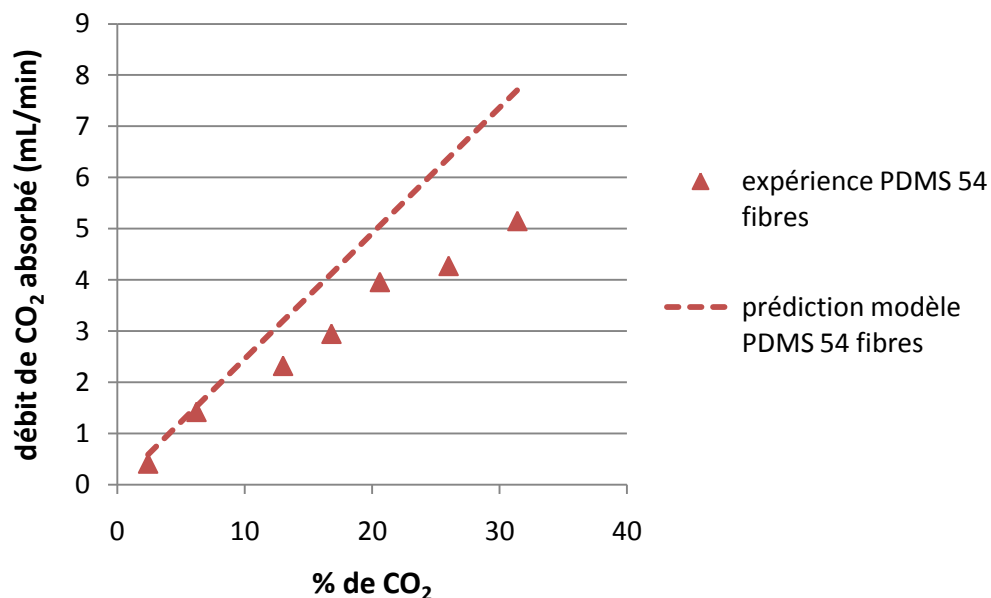


Figure-annexe 9 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PDMS (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre).

Etude de l'influence de la concentration de CO₂ sur le débit de CO₂ absorbé.

Conditions opératoires : vitesse du gaz = $1,3 \cdot 10^{-2}$ m/s, vitesse du liquide = $1,3 \cdot 10^{-3}$ m/s, 20% mass. MEA, contre-courant.

3. Cas du module à fibres PP : expériences et simulations pour la configuration où le liquide circule à l'extérieur des fibres

- dimensions de la géométrie étudiée

Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	140
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	190
Nombre de fibres n	54
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	884,5
Longueur des fibres L (m)	0,24

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Fraction massique de MEA (-)	0,1	0,2	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m^3)	1638	3292	4966
Température (K)	298,15	298,15	298,15
Constante de réaction ($\text{m}^3/(\text{mol.s})$)	5,916	5,916	5,916
Coefficient de partage (-)	0,801	0,739	0,581
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$8,23 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$9,49 \cdot 10^{-10}$	$8,34 \cdot 10^{-10}$	$7,31 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de transfert de matière dans la membrane PP (non mouillée) (m/s)	$6,74 \cdot 10^{-4}$	$6,74 \cdot 10^{-4}$	$6,74 \cdot 10^{-4}$
Coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans la membrane PP (m^2/s)	$3,37 \cdot 10^{-8}$	$3,37 \cdot 10^{-8}$	$3,37 \cdot 10^{-8}$

On note v_g : vitesse du gaz [m/s]
 v_l : vitesse du liquide [m/s]

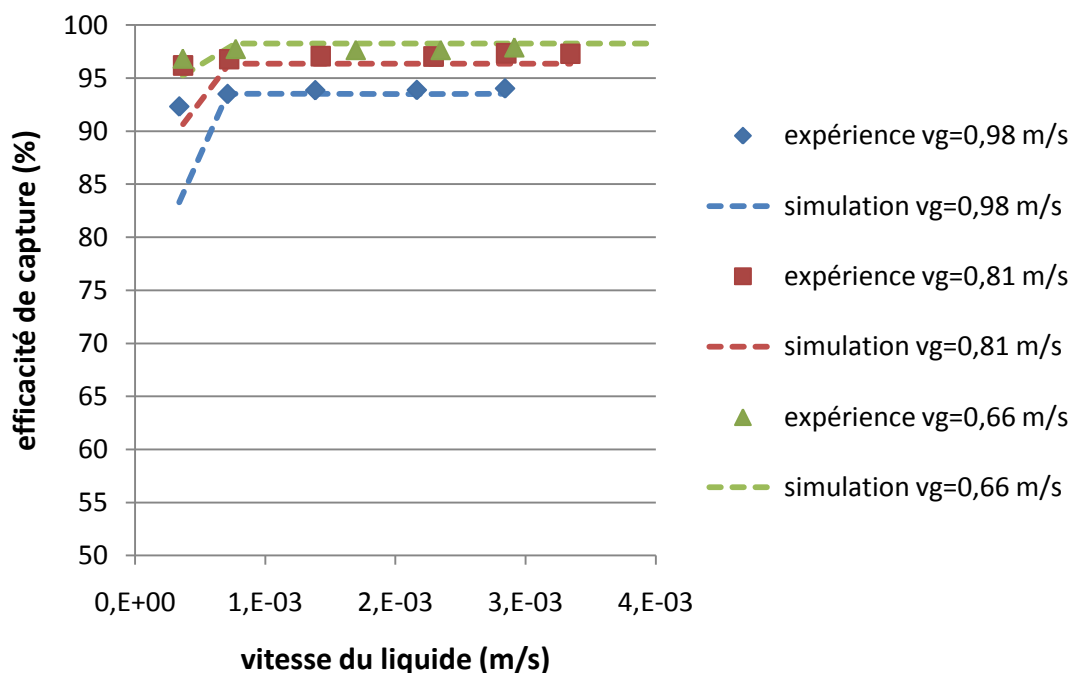


Figure-annexe 10 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres). Expériences réalisées sur un module neuf.

Etude de l'influence de la vitesse du liquide sur l'efficacité de capture du CO_2 .

Conditions opératoires : 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

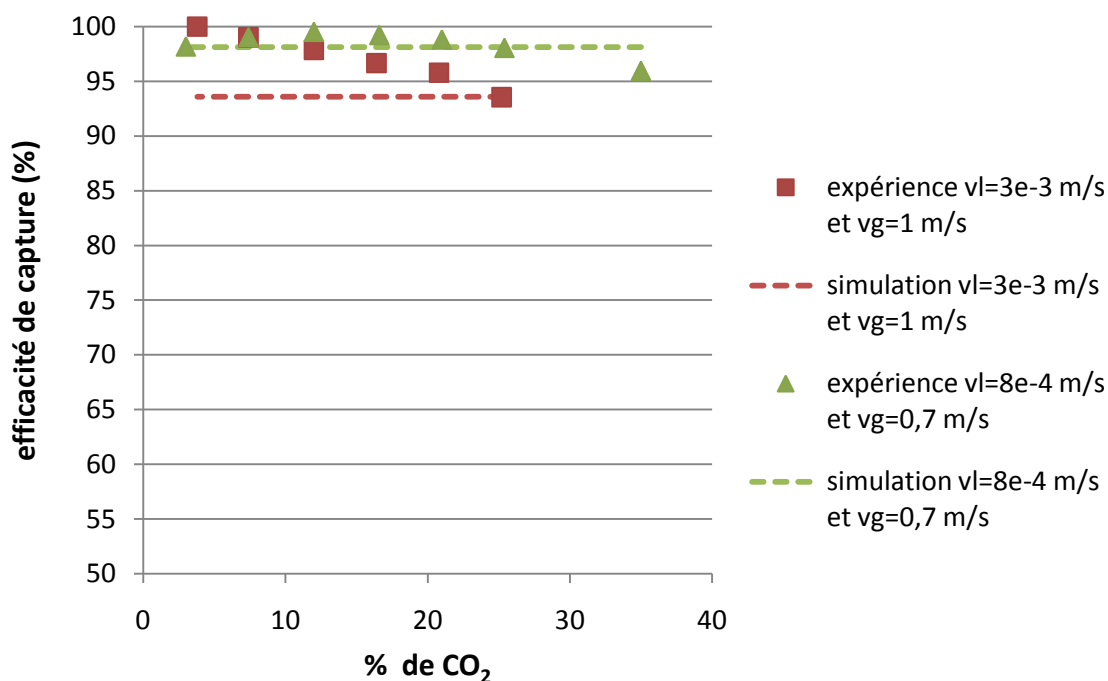


Figure-annexe 11 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres). Expériences réalisées sur un module neuf.

Etude de l'influence de la concentration de CO_2 sur l'efficacité de capture du CO_2 .

Conditions opératoires : 20% mass. MEA, contre-courant.

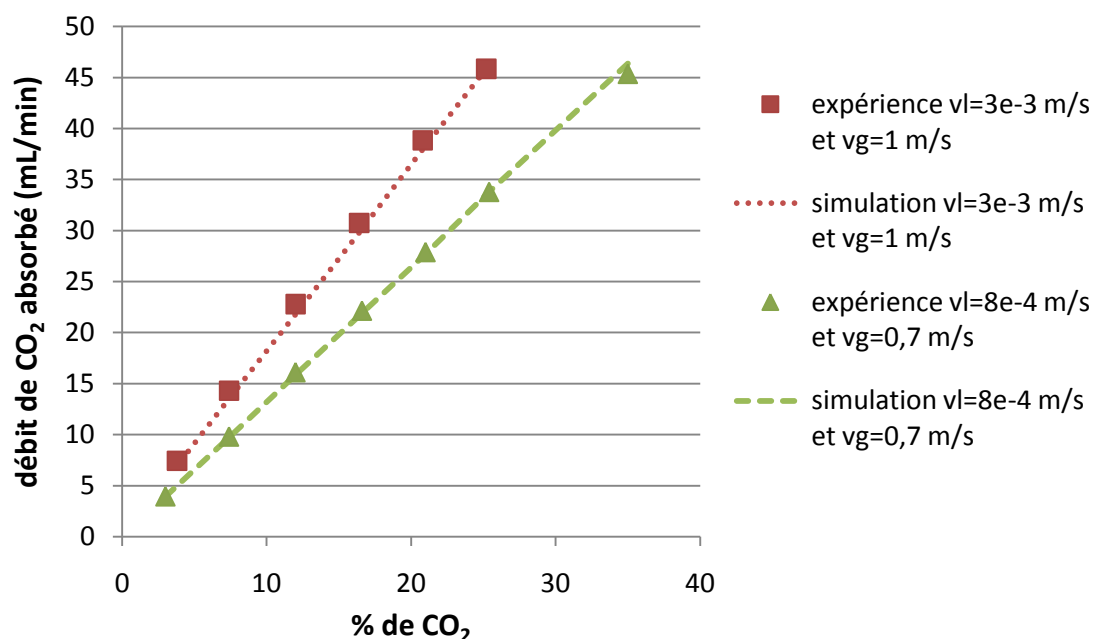


Figure-annexe 12 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres). Expériences réalisées sur un module neuf.

Etude de l'influence de la concentration de CO₂ sur le débit de CO₂ absorbé.

Conditions opératoires : 20% mass. MEA, contre-courant.

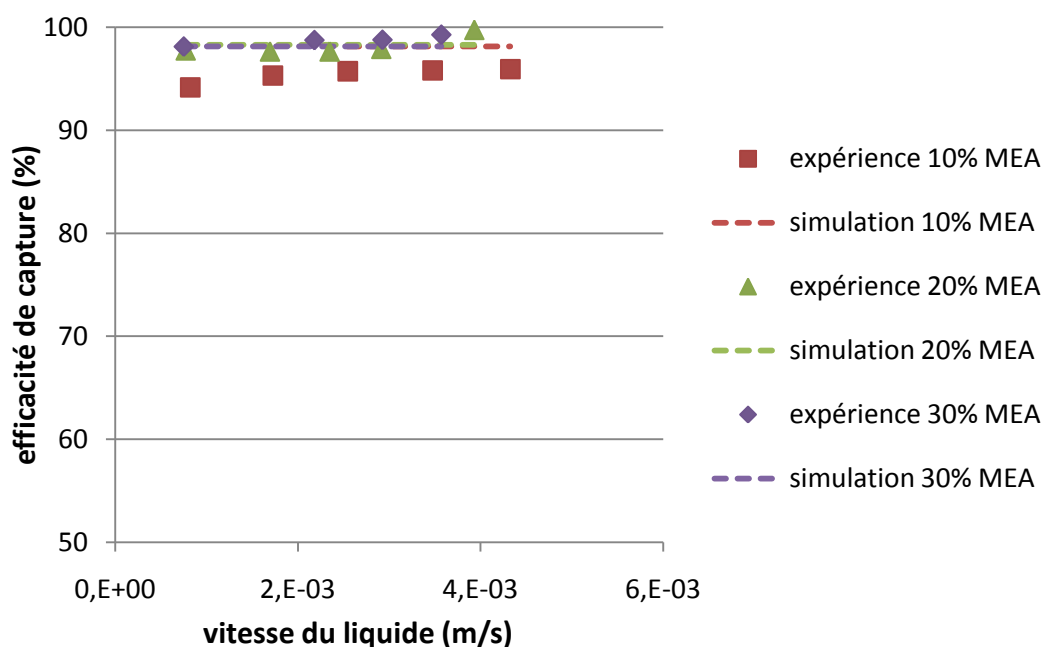


Figure-annexe 13 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres). Expériences réalisées sur un module neuf.

Etude de l'influence de la concentration en MEA sur l'efficacité de capture du CO₂.

Conditions opératoires : vitesse du gaz = $6,2 \cdot 10^{-1}$ m/s, 30% vol. CO₂, contre-courant.

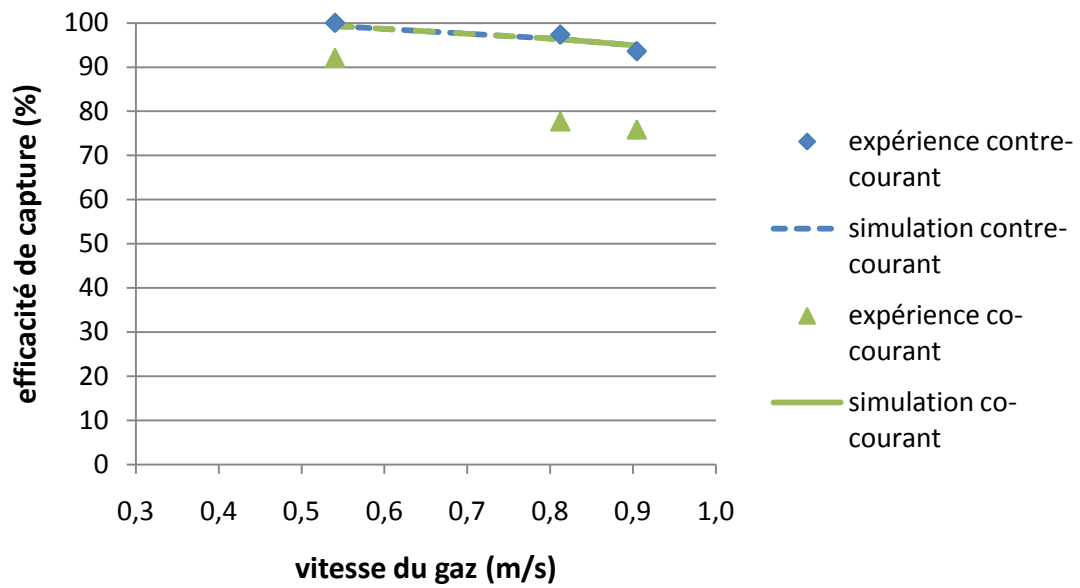


Figure-annexe 14 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide côté calandre, gaz à l'intérieur des fibres).

Etude des différences entre une circulation des fluides à contre ou à co-courant sur l'efficacité de capture du CO₂.

Conditions opératoires : vitesse du liquide = $3,4 \cdot 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO₂, 20% mass. MEA, contre-courant.

4. Cas du module à fibres PP : expériences et simulations pour la configuration où le liquide circule à l'intérieur des fibres

- dimensions de la géométrie étudiée

Rayon interne de la fibre R_1 (μm)	140
Rayon externe de la fibre R_2 (μm)	190
Nombre de fibres n	54
Diamètre interne du module D_{in} (m)	0,013
Rayon de la zone de fluide entourant chaque fibre R_3 (μm)	884,5
Longueur des fibres L (m)	0,24

- constantes physico-chimiques et coefficients de diffusion du système

Fraction massique de MEA (-)	0,1	0,2	0,3
Concentration totale de MEA (mol/m^3)	1638	3292	4966
Température (K)	298,15	298,15	298,15
Constante de réaction ($\text{m}^3/(\text{mol.s})$)	5,916	5,916	5,916
Coefficient de partage (-)	0,801	0,739	0,581
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le gaz (m^2/s)	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
Coefficient de diffusion du CO_2 dans le liquide (m^2/s)	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$8,23 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de diffusion de la MEA dans le liquide (m^2/s)	$9,49 \cdot 10^{-10}$	$8,34 \cdot 10^{-10}$	$7,31 \cdot 10^{-10}$
Coefficient de transfert de matière dans la membrane PP (mouillage probable) (m/s)	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans la membrane PP (m^2/s)	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$

On note v_g : vitesse du gaz [m/s]
 v_l : vitesse du liquide [m/s]

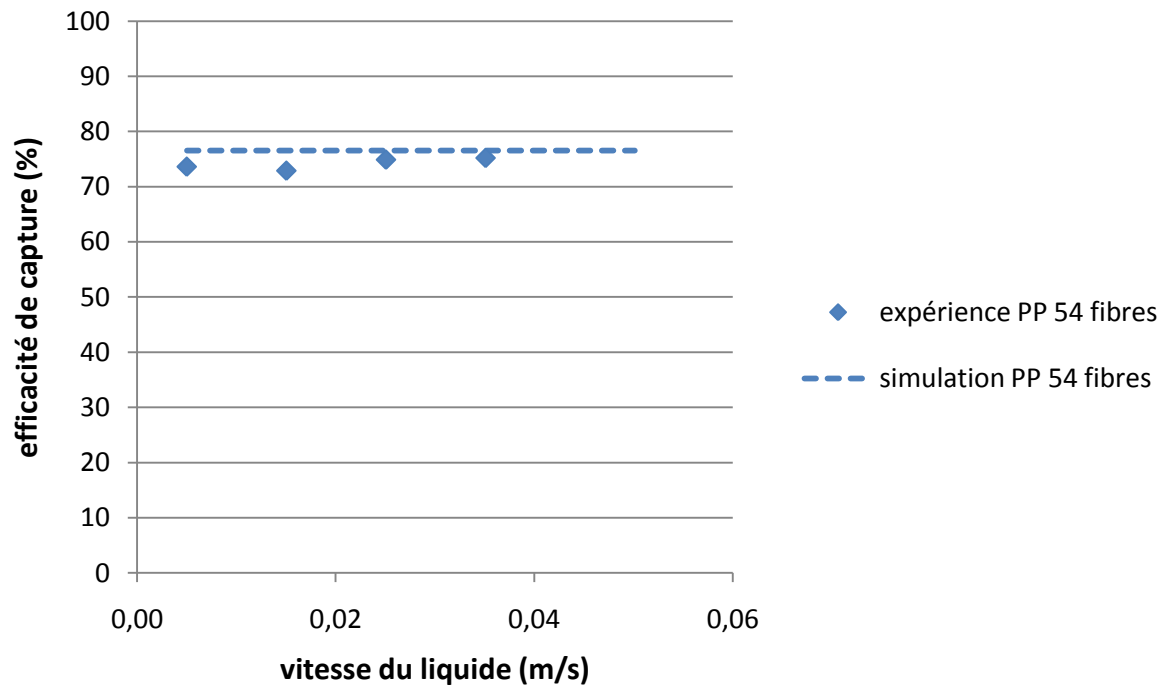


Figure-annexe 15 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre). Expériences réalisées sur un module à fibres mouillées.

Etude de l'influence de la vitesse du liquide sur l'efficacité de capture du CO_2 .

Conditions opératoires : vitesse du gaz = $4,6 \cdot 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO_2 ,

20% mass. MEA, contre-courant.

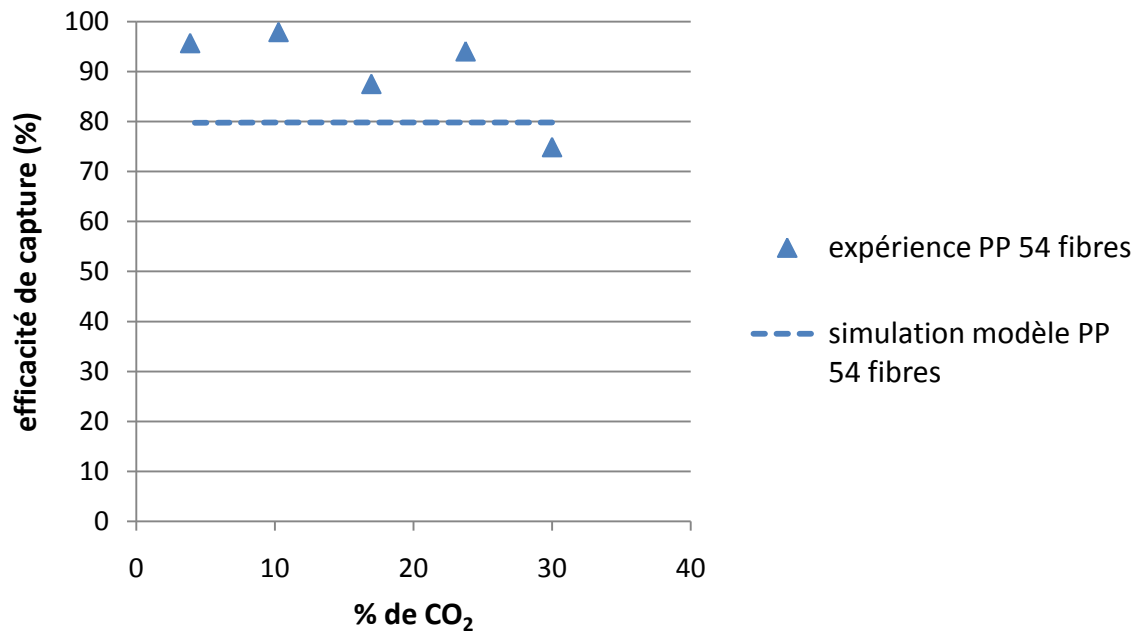


Figure-annexe 16 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre). Expériences réalisées sur un module à fibres mouillées. Etude de l'influence de la concentration de CO₂ sur l'efficacité de capture du CO₂. Conditions opératoires : vitesse du gaz = $4,7 \cdot 10^{-3}$ m/s, vitesse du liquide = $3,6 \cdot 10^{-2}$ m/s, 20% mass. MEA, contre-courant.

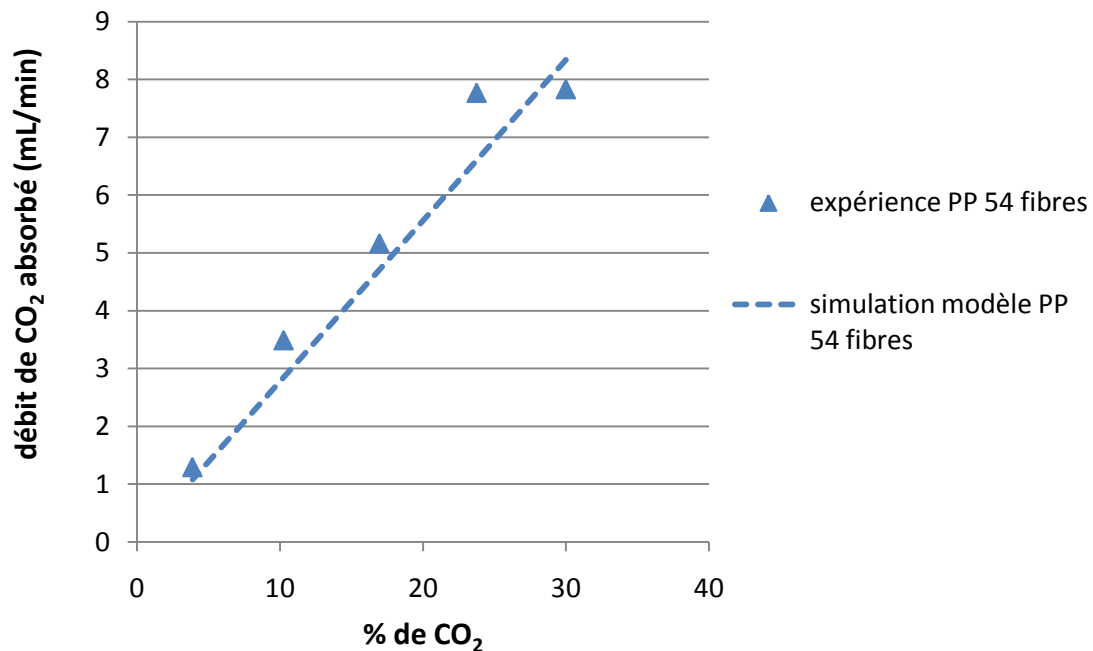


Figure-annexe 17 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre). Expériences réalisées sur un module à fibres mouillées. Etude de l'influence de la concentration de CO₂ sur le débit de CO₂ absorbé. Conditions opératoires : vitesse du gaz = $4,7 \cdot 10^{-3}$ m/s, vitesse du liquide = $3,6 \cdot 10^{-2}$ m/s, 20% mass. MEA, contre-courant.

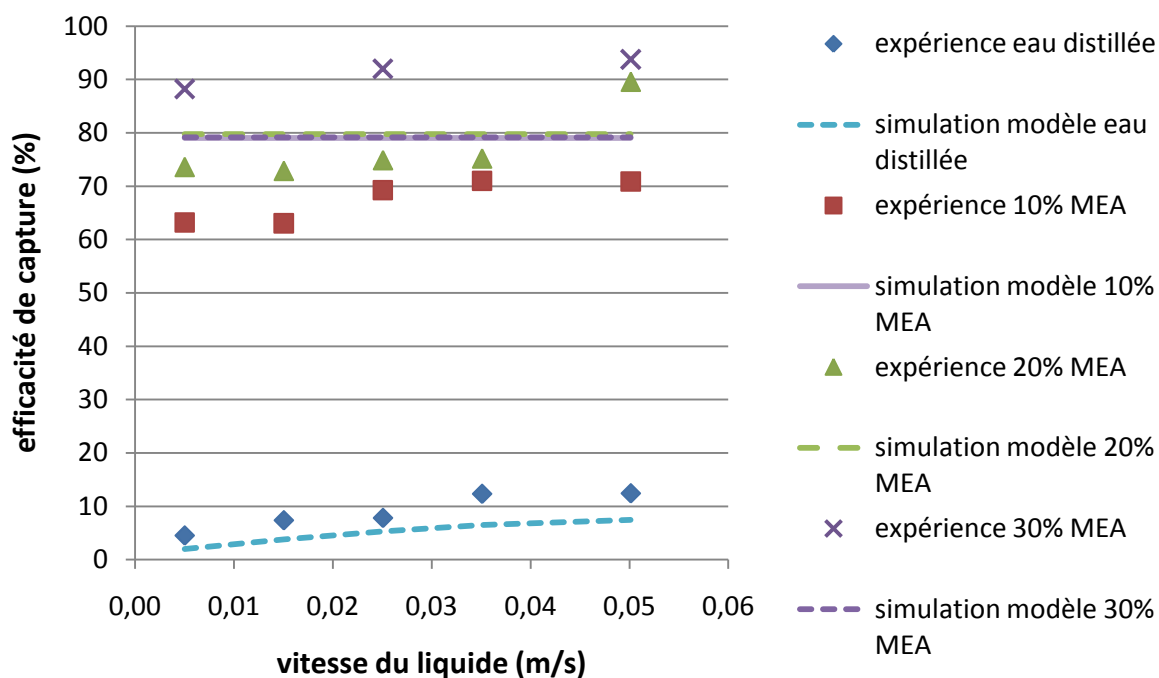


Figure-annexe 18 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre). Expériences réalisées sur un module à fibres mouillées. Etude de l'influence de la concentration en MEA sur l'efficacité de capture du CO_2 . Conditions opératoires : vitesse du gaz = $4,6 \cdot 10^{-3}$ m/s, 30% vol. CO_2 , contre-courant.

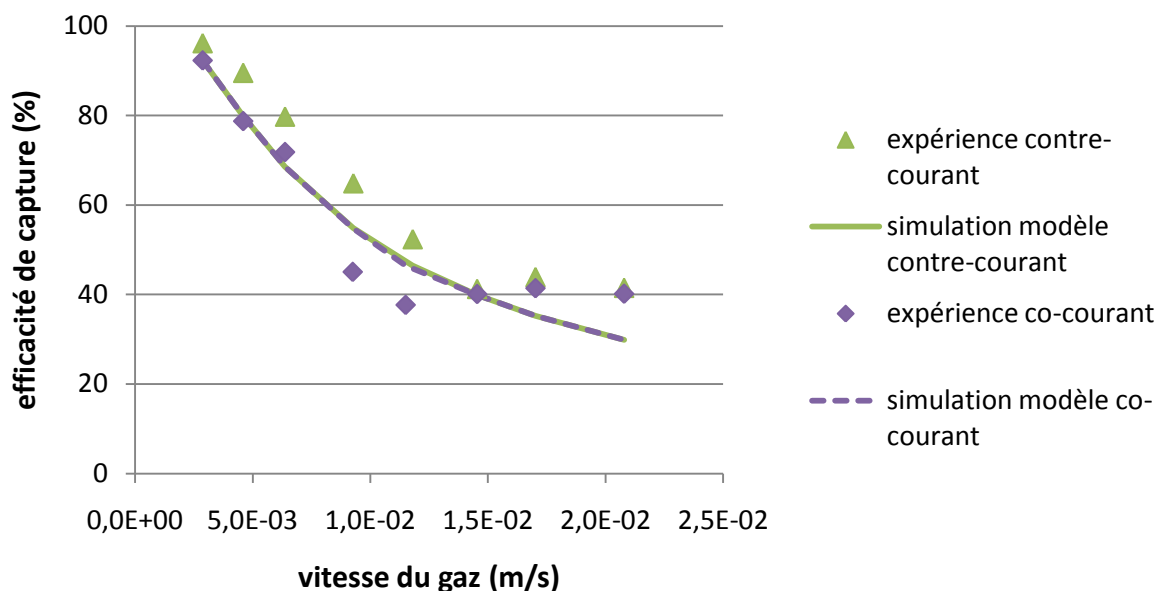


Figure-annexe 19 : Application du modèle mathématique aux conditions de test du module à 54 fibres en PP (liquide à l'intérieur des fibres, gaz côté calandre). Expériences réalisées sur un module à fibres mouillées. Etude des différences entre une circulation des fluides à contre ou à co-courant sur l'efficacité de capture du CO_2 . Conditions opératoires : vitesse du liquide = $4,3 \cdot 10^{-2}$ m/s, 30% vol. CO_2 , 20% mass. MEA, contre-courant.

Publications et Communications scientifiques

Publications dans des revues internationales à comité de lecture

P.T. Nguyen, D. Roizard, D. Thomas, E. Favre

Gas permeability: a simple and efficient method for testing membrane material / solvent compatibility for membrane contactors applications, *Desalination and Water Treatment* 14 (2010) 7-15

N. Boucif, P.T. Nguyen, D. Roizard, E. Favre

Theoretical Studies on Carbon Dioxide Removal from a Gas Stream in Hollow Fiber Membrane Contactors, *Desalination and Water Treatment* 14 (2010) 146-157

Communications orales à des congrès internationaux avec acte

P.T. Nguyen, D. Roizard, E. Favre

Interest of hollow fiber membrane contactor based on outskin dense layer versus microporous contactor for gas-liquid separations, *Permea 2010*, Tatranske Matliare, Slovaquie, 4-8 Septembre 2010

P.T. Nguyen, E. Favre, L. Rougeau, R. Mercier, D. Ferré, F. Porcheron, P. Broutin

CESAR: Hollow Fibers Membrane Contactors, CO2NET Annual Seminar 2010, Rotterdam, Pays-Bas, 19-22 Avril 2010

P.T. Nguyen, D. Roizard, E. Favre

Microporous vs dense materials for hollow fiber membrane contactors: A critical theoretical and experimental study, *Euromembrane 2009*, Montpellier, France, 6-9 Septembre 2009

P.T. Nguyen, D. Roizard, D. Thomas, E. Favre

Investigations of direct methods for the measurement of the mass transfer coefficient of hollow fiber membrane contactor, *Permea 2009*, Prague, République Tchèque, 7-11 Juin 2009

P.T. Nguyen, D. Roizard, E. Favre

CO₂ removal by hollow fiber membrane contactor using PDMS, Network Young Membrain NYM10, Berlin, Allemagne, 18-19 Septembre 2008

Communications orales sans actes

P.T. Nguyen, D. Roizard, E. Favre

Experimental study on hollow fiber membrane contactor: determination of permeability, 5ème Séminaire Franco-Russe, Moscou, Russie, 7-11 Octobre 2008

P.T. Nguyen, D. Roizard, E. Favre

Analysis of dense hollow fiber membrane contactor for carbon dioxide removal: general presentation, 4ème Séminaire Franco-Russe, Nancy, France, Octobre 2007

Présentation de poster avec acte

P.T. Nguyen, D. Roizard, E. Favre

Etude comparative de contacteurs membranaires gaz/liquide microporeux et denses: de l'expérience à la modélisation prédictive des performances, MemproIV, Aix-en-Provence, France, 6-8 Octobre 2010

Présentation de poster sans acte

P.T. Nguyen, D. Roizard, E. Favre

Interest of hollow fiber membrane contactor based on dense layer versus microporous contactor for gas-liquid separations, Gordon Research Conference, New London, USA, 24-30 Juillet 2010

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Pierre AIMAR, Directeur de Recherche, Université Paul Sabatier, Toulouse

Monsieur Alain GRASMICK, Professeur, Université Montpellier

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame NGUYEN Phuc Tien

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide
intensifiés. Application à la capture du CO2 en post combustion ."**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandoeuvre, le 21 février 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés. Application à la capture du CO₂ en post combustion.

Résumé

Dans le cadre de la recherche de procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés, cette étude vise au développement des contacteurs membranaires pour la capture du CO₂ en post combustion, comparativement aux colonnes garnies. Les contacteurs à membranes fibres creuses microporeuses permettent un transfert de matière élevé mais sont confrontés à des problèmes de mouillage entraînant une dégradation importante des performances dans le temps. Notre but est de concevoir des fibres composites constituées d'une structure microporeuse et d'une peau dense fine et fortement perméable au CO₂ afin d'établir une barrière au passage du liquide et de limiter la résistance au transfert de matière. Pour cela, nous avons sélectionné des polymères super vitreux comme le PTMSP et le Téflon AF2400 qui se caractérisent par une très forte perméabilité au CO₂ et une bonne compatibilité chimique avec la MEA (liquide d'absorption de référence). Les fibres composites ont été réalisées par un procédé de recouvrement conduisant à une faible épaisseur de peau dense (1 à 2 microns). Des modules à fibres composites ont été testés pour séparer un mélange CO₂/N₂ avec une solution aqueuse de MEA. Les fibres composites présentent des efficacités de capture similaires à celles des fibres microporeuses mais assurent en plus le maintien des conditions de non mouillage. Des simulations, reposant sur une modélisation 2D du transfert de matière, ont permis de prédire les performances des contacteurs membranaires à fibres composites dans des conditions plus proches de la réalité industrielle et ont mis en évidence un facteur d'intensification pouvant aller jusqu'à 6 par rapport aux colonnes garnies.

Mots clés : *intensification, absorption gaz-liquide, capture du CO₂, contacteur membranaire, mouillage, membrane dense*

Dense membrane contactors for intensified gas-liquid absorption processes. Application to CO₂ capture by post combustion.

Abstract

The present work aims to explore the intensification of gas-liquid absorption processes. This study is applied to post combustion CO₂ capture by means of membrane contactors in comparison to packed columns. Microporous hollow fiber membrane contactors lead to high mass transfer but wetting problems are likely to occur and result in tremendous deterioration in performances with time. Our objective is to develop composite hollow fibers based on a microporous structure and a thin dense layer highly permeable to CO₂, in order to create a real barrier to liquid penetration and to limit mass transfer resistance. Super glassy polymers as PTMSP and Teflon AF2400 were selected for their extremely high CO₂ permeability and their chemical resistance to MEA (reference absorption liquid). Composite hollow fibers were made by coating and the dense layers obtained are thin (1 to 2 microns). Composite hollow fiber membrane contactors were tested for the separation of a CO₂/N₂ mixture with an aqueous solution of MEA. Capture ratios achieved by composite hollow fibers are similar to those measured for microporous membranes and the dense layer prevents from wetting problems. Simulations based on 2D modeling of the mass transfer, show that the performances of composite hollow fiber membrane contactors, under operating conditions close to the industrial case, can lead to an intensification factor up to 6 compared to packed columns.

Key words: *intensification, gas-liquid absorption, CO₂ capture, membrane contactor, wetting, dense membrane*