



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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



LABORATOIRE
RÉACTIONS
ET GÉNIE
DES PROCÉDÉS

UNIVERSITE DE LORRAINE

LABORATOIRE REACTIONS ET GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 6 Décembre 2013
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lorraine
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Camel MAKHLOUFI

Etude expérimentale et modélisation d'un procédé de captage du CO₂ en postcombustion par l'ammoniaque à l'aide de contacteurs membranaires : du matériau à l'évaluation de l'intensification de l'absorption.

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

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

Composition du jury

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

Rapporteurs
Corinne CABASSUD, Professeur des Universités (INSA, Toulouse)
Stéphanie ROUALDES, Maître de Conférences HDR (IEM, Montpellier)

Examineur :
Arnaud BAUDOT, Ingénieur Chercheur (IFP Energies nouvelles)
Greg FLEMING, Directeur Innovation (Air Liquide)
Yann LE-MOULLEC, Ingénieur Chercheur (EDF - R&D)

Remerciements

L'exercice de la thèse est une aventure noble mais redoutable dont il est difficile d'anticiper l'intensité. Alors que notre faculté de remise en question est inlassablement testée, les questions se multiplient, les réponses se raréfient. En avançant sans certitude vers l'inconnu, on apprend alors à accepter la critique et l'échec, à accueillir la réussite avec modestie, à défendre ses opinions avec conviction et à écouter l'autre. On se sent finalement petit devant l'immensité de la nature qui crée à chaque instant ce que l'on n'arrive pas à reproduire. On se voit l'envie insatiable de découvrir le monde. Finalement, alors que l'on me donne le droit de me considérer en chercheur, je me sens désarmé devant l'infinie connaissance que je n'aurai pas le temps d'acquérir mais heureux d'avoir accompli ce qui me semblait impossible. Au terme de ce travail de longue haleine, je souhaite profiter du temps de la dernière page blanche pour exprimer à ceux qui ont tant donné, la gratitude de celui qui leur doit beaucoup.

En tout premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury lesquels m'ont honoré en acceptant de juger mon travail. Leurs réflexions ont enrichi le champ de mes perspectives, leurs encouragements m'ont profondément touché.

Ces remerciements sont aussi pour moi l'occasion d'exprimer ma reconnaissance la plus profonde à mes directeurs de thèse. Denis, je te remercie pour le savoir partagé, les idées lumineuses, le temps consacré, pour ton soutien permanent dans les moments les plus difficiles et pour l'amitié que tu m'as accordée. Nos balades nocturnes resteront dans ma mémoire. Eric, tu prodigues ton savoir qui me semble infini avec gentillesse, pédagogie et toujours cette humilité incroyable qui te caractérise. Je te remercie pour nos innombrables conversations, les mots réconfortants, les fous rires partagés, les caisses, les brochets et pour toute l'amitié que tu m'as offerte. Votre humanité m'a enrichi.

Je tiens également à remercier Marie Hubert et Pascal Rocklin pour leur soutien précieux et leur patience incroyable. Ce manuscrit vous doit beaucoup.

Ces 3 années auront été, au-delà de tout, une aventure humaine inoubliable qu'il est impossible de traduire en quelques mots. De cette période, je garderai les amitiés infaillibles, le soutien inébranlable, les tonnes de fous rires et tous les moments partagés. Merci à Haifa, Mr Lapin et Marianne sans qui rien n'aurait été possible. Je suis heureux d'avoir partagé ces

moments de joie avec vous. Je n'oublierai pas non plus les temps difficiles où, invariablement, vous vous teniez à mes côtés, incroyables de patience et d'affection.

Merci à Bouchra et Danielle pour leur amitié, leur bonne humeur, leur présence réconfortante et pour les centaines de déjeuners partagés dans le rire et la bonne humeur. Merci à Robobic et Bénébic, Mr Poutous et Hurrigan, Fleur, Elodie, Cédric, David, Karine, Tata, Olivier... Chacun sait l'affection et l'amitié que je lui porte. Chacun d'entre vous est une raison supplémentaire pour garder de ce temps à Nancy, un souvenir impérissable. Merci aussi à Christofche, Christine, Sabine, Jean-Pierre, Roda, Hervé pour leur gentillesse et leur regard toujours bienveillant.

Ce travail doit beaucoup aux membres du SIEL et de l'atelier. Merci à Hakim, Franck, Mathieu, Christian, Yann pour leur aide précieuse et leur sympathie de tous les instants. De moi, vous garderez peut-être les "high-five" devenus pour nous des coutumes.

A l'aube d'une nouvelle étape, ma pensée la plus forte va aux personnes qui m'ont confié leur amitié et leur amour depuis toutes ces années et qui m'ont donné la chance de faire de ma vie ce que j'en voulais.

Merci à Dam, Mr Doudouce, Ced, Youyou, Carine, Solène, Ophélie, Caro, Sylvain pour l'amitié qui a accompagné toutes les étapes de ma vie. Vous avoir à mes côtés est pour moi inestimable. Philippe et Marie-Claire, vous m'avez accueilli dans votre famille il y a maintenant plus de 10 ans. Je vous remercie pour le soutien que vous m'avez apporté pendant toutes ces années et pour la confiance que vous avez placée en moi. Vous êtes ma famille.

Papa et Maman, cette dernière page est un souffle finalement trop court qui ne traduira jamais suffisamment ce que vous avez sacrifié pour faire de nos vies ce qu'elles sont devenues et l'amour que j'ai pour vous. Je suis heureux de pouvoir vous rendre un tout petit peu de ce que vous avez consacré. Grâce à vous, je suis épanoui et heureux. Je vous dois tout. Djamel, Linda, Anaïs et Lulu, vous êtes mes compagnons de route et je vous remercie d'avoir toujours cru en moi. Seb et Lynda, je vous remercie d'être là, simplement aimant. Je vous aime tous.

Sandrine, tu es ma meilleure amie et ma confidente. Depuis 10 ans, tu remplis chaque jour ma vie de bonheur. Je te remercie de croire en moi, je te remercie pour ton courage et ta patience. Dans tes yeux remplis d'un amour inaltérable, je me vois toujours capable du meilleur. Tu es mon âme sœur et je me trouve le plus chanceux de t'avoir à mes côtés pour toujours.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	5
Principales notations	11
Introduction générale.....	18
A. La capture du CO ₂ en postcombustion	23
I. Introduction.....	23
1. Changement climatique et émissions de CO ₂	23
2. Production d'électricité	25
3. Différentes approches pour réduire les émissions de CO ₂	26
3.1 Amélioration de l'efficacité énergétique des centrales thermiques.....	26
3.2 Capture et Stockage du CO ₂	27
II. Le captage du CO ₂ en postcombustion : état de l'art.....	28
1. Différentes voies de captage du CO ₂	28
1.1 Précombustion	28
1.2 Oxycombustion	28
1.3 Postcombustion	29
1.4 Pourquoi le CCS n'est-il pas appliqué ?.....	29
2. Captage du CO ₂ en postcombustion.....	30
2.1 Caractéristiques des fumées de postcombustion	30
2.2 Méthode de référence pour la capture du CO ₂ en postcombustion : absorption chimique par un solvant dans une colonne d'absorption	31
a. Procédé de capture : absorption et régénération.....	31
b. Critères de choix des solvants pour la capture du CO ₂	33
2.3 Solvant de référence : la monoéthanolamine	33

III. Capture du CO ₂ en postcombustion par l'ammoniaque	35
1. Approche la plus répandue	35
2. Mécanisme détaillé d'absorption du CO ₂ par l'ammoniaque	40
2.1 L'ion carbamate, espèce fondamentale du processus d'absorption	40
2.2 Enthalpie d'absorption du CO ₂ dans l'ammoniaque	42
3. Cinétique de réaction du CO ₂ dans l'ammoniaque	44
3.1 Mécanisme employé.....	44
3.2 Effet de la concentration de solution d'ammoniac sur la cinétique	45
4. Procédés de capture du CO ₂ à l'ammoniaque existants	48
4.1 Procédé à l'ammoniaque refroidie	48
4.2 Procédé Powerspan ECO ₂	49
4.3 Procédé CSIRO	50
5. Absorption chimique : réaction et aire interfaciale	51
IV. Contacteur membranaire pour la capture du CO ₂	55
1. Séparation des gaz par membrane	55
1.1 Perméation gazeuse : principe, matériaux et modules	55
1.2 Contacteurs membranaires : définition, avantages et application à la capture du CO ₂ par l'ammoniaque.....	58
2. Transfert de matière dans les contacteurs membranaires.....	60
2.1 Membrane microporeuse.....	60
a. Modèle des résistances en série	61
b. Résistance gaz et liquide	65
c. Résistance opposée par une membrane microporeuse	70
d. Inconvénients liés aux fibres microporeuses : le mouillage.....	73
e. Conclusions sur les membranes microporeuses	75
2.2 Membranes denses	75

2.3 Membranes composites	80
2.4 Objectifs de la thèse	82
B. Transport des gaz au travers de matériaux polymères denses	85
I. Polymères barrières à NH ₃ et perméables au CO ₂ : positionnement du problème.....	85
1. Données de perméabilité disponibles dans la littérature	85
2. Transport des gaz au travers de membranes polymères denses : analyse des perméabilités des gaz purs NH ₃ et CO ₂	88
2.1 Sorption d'un gaz et sélectivité de solubilité	89
2.2 Diffusion et sélectivité de diffusivité	91
2.3 Difficultés et stratégies.....	92
2.4 Nature de la matrice polymère et fraction en volume libre.....	94
a. Matériaux polymères amorphes et semi-cristallins	94
b. Caractéristiques des matériaux amorphes : réseau de volume libre.....	95
c. Transport dans les élastomères	98
d. Transport dans les matériaux amorphes vitreux.....	101
e. Matrice sélective au CO ₂ par rapport à NH ₃ : premières orientations	105
3. Interactions spécifiques pénétrant-polymère : approches prédictives qualitatives	106
a. Solubilités comparées du CO ₂ et de NH ₃ dans les structures polaires	107
b. Solubilités respectives du CO ₂ et de NH ₃ dans les structures fluorées	111
II. Matériels et méthodes	113
1. Matériaux polymères.....	113
2. Méthode du Temps Retard	115
III. Résultats et discussions	121
1. Résultats expérimentaux : perméabilités.....	121
2. Coefficients de diffusion et de solubilité.....	125
2.1 Résultats expérimentaux : coefficients de solubilité	125

2.2 Résultats expérimentaux : coefficients de diffusion	129
3. Influence de la température sur les propriétés de transport.....	131
4. Discussion	136
IV. Du cas idéal à la réalité expérimentale.....	142
1. Matériel et Méthode : contacteur membranaire plan	143
2. Résultats et discussion.....	144
C. Absorption du CO ₂ par l'ammoniac dans les contacteurs membranaires	147
I. Sélection des fibres	147
II. Matériel et méthodes	151
1. Préparation et caractéristiques des fibres creuses employées	151
2. Montage pour les expériences d'absorption gaz/liquide réalisées sur contacteurs membranaires à fibres creuses.....	154
2.1 Descriptif du montage et d'une expérience type.....	154
2.2 Etalonnage et reproductibilité de l'analyseur infrarouge	157
2.3 Conditions opératoires testées.....	158
2.4 Paramètres employés.....	160
III. Résultats expérimentaux.....	161
1. Formation de sels d'ammonium.....	161
1.1 Contacteur membranaire microporeux.....	163
1.2 Contacteur membranaire composite.....	163
1.3 Régénération des contacteurs et reproductibilité des résultats.....	165
2. Performances d'absorption du CO ₂ et pertes en ammoniac lors des expériences d'absorption sur contacteurs composites.....	167
2.1 Effet de la vitesse de passage du gaz sur l'efficacité de capture du CO ₂ pour différentes concentrations	167
2.2 Effet de la vitesse liquide sur les performances d'absorption	171
2.3 Effet de la concentration sur la perte en ammoniac lors de l'absorption	174

2.4 Effet de la température sur les performances de transfert.....	176
a. Effet de la température sur l'efficacité de capture du CO ₂	176
b. Effet de la température sur la fuite en ammoniac.....	178
3. Conclusions	180
D. Transfert et intensification.....	184
I. Introduction.....	184
II. Modélisation	184
1. Modèle du pseudo premier ordre	184
1.1 Performances de transfert du CO ₂	184
1.2 Performances de transfert de NH ₃	188
1.3 Caractéristiques des contacteurs membranaires employés.....	190
2. Prédiction des coefficients de transfert de matière membranaire : modélisation à 2 dimensions sous Comsol®	191
2.1 Construction du modèle	191
2.2 Equations de transfert de matière.....	194
2.3 Transfert de matière dans chacun des compartiments.....	196
a. Phase gazeuse (lumen)	197
b. Phase liquide (calandre)	198
c. Phase membranaire.....	199
i. Support microporeux	200
ii. Couche dense.....	201
d. Conditions aux limites aux interfaces, conditions initiales	201
III. Résultats et discussions	206
1. Modèle du pseudo premier ordre pour le transfert du CO ₂	206
1.1 Effet de la concentration sur les performances de transfert du CO ₂	206
1.2 Effet de la température sur les performances de transfert du CO ₂	211

2. Modèle du pseudo premier ordre pour le transfert de NH ₃	213
3. Performances de transfert du CO ₂ par le modèle 2D	215
3.1 Effet de la concentration sur les performances de transfert du CO ₂	215
3.2 Effet de la température sur les performances de transfert du CO ₂	219
4. Performances de transfert de NH ₃ par le modèle 2D	222
5. Modélisation des performances de transfert: conclusions.....	224
IV. Intensification du transfert du CO ₂ permise par les contacteurs membranaires et comparaison des pertes de NH ₃ avec les procédés conventionnels.....	227
Conclusions Générales et perspectives	230

Principales notations

Symboles Grecs

$\alpha_{i/j}$	Sélectivité du matériau	[-]
δ_c	Couche limite de diffusion	[m]
δ_g	Couche limite gazeuse	[m]
δ_L	Couche limite liquide	[m]
δ_v	Couche limite de vitesse	[m]
ΔH_s	Enthalpie de sorption globale	[kJ.mol ⁻¹]
ΔH_{cond}	Enthalpie de condensation du pénétrant	[kJ.mol ⁻¹]
ΔH_{mix}	Enthalpie de mélange du pénétrant	[kJ.mol ⁻¹]
\wp	Perméabilité	[mol.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹]
\wp_{barrer}	Perméabilité	[barrer]
\mathcal{P}	Perméance	[GPU]
φ	Taux de compacité du module	[-]
μ_g, μ_l	Viscosité dynamique des phases gazeuse et liquide	[Pa.s]
η	Efficacité de capture du CO ₂	[%]
$\eta^{NH_3 \text{ sol}}$	Viscosité de la solution d'ammoniac	[Pa.s]
ρ_g, ρ_l	Masse volumique des phases gazeuse et liquide	[kg.m ⁻³]
ε	Porosité de la membrane microporeuse	[-]
ε/k	Température de Lennard Jones	[K]
τ	Tortuosité de la membrane microporeuse	[-]
λ	Libre parcours moyen du gaz	[m]
γ	Tension de surface	[N.m ⁻¹]
θ_c	Angle de contact	[°]
θ	Temps retard	[s]
ω_{NH_3}	Fraction massique en NH ₃ dans le mélange	[-]

Concentration utilisées: unité [mol.m⁻³]

$\Delta C_{CO_2, ml}$	Concentration logarithmique moyenne CO ₂ en phase gazeuse
$C_{i, dense}$	Concentration en i dans la membrane dense
$C_{i, d-l}^*$	Concentration en CO ₂ à l'interface liquide/ membrane dense (côté membrane)
$C_{i, l-d}^*$	Concentration en i à l'interface gaz/liquide côté liquide

$C_{i,d-M}^*$	Concentration en i à l'interface membrane dense/microporeuse (côté dense)
$C_{i,M-d}^*$	Concentration en i à l'interface membrane microporeuse/dense (côté micro)
$C_{i,g}$	Concentration en CO ₂ dans la phase gazeuse
$C_{i,g}^*$	Concentration en CO ₂ à l'interface gaz/liquide
$C_{i,g \text{ in}}$	Concentration en i dans la phase gazeuse entrante
$C_{i,g \text{ out}}$	Concentration en i dans la phase gazeuse sortante
$C_{i,g-m}^*$	Concentration en i à l'interface gaz/membrane (côté gaz)
$C_{i,m-g}^*$	Concentration en i à l'interface membrane/gaz
$C_{i,g-M}^*$	Concentration en i à l'interface gaz/membrane (côté membrane)
$C_{i,M-g}^*$	Concentration en i à l'interface membrane microporeuse/gaz (côté membrane)
$C_{i,l}$	Concentration en i dans la phase liquide
$C_{i,l-m}^*$	Concentration en i à l'interface liquide/membrane côté liquide
$C_{i,m-l}^*$	Concentration en i à l'interface membrane/liquide (côté membrane)
$C_{i, \text{micro}}$	Concentration de i dans la membrane microporeuse
$C_{\text{CO}_2,g}^{\text{idéale}}$	Concentration en CO ₂ dans la phase gazeuse idéale en équilibre avec le liquide
$C_{\text{NH}_3,g}^{\text{idéale}}$	Concentration en NH ₃ dans la phase gazeuse idéale en équilibre avec le liquide
$C_{\text{NH}_3,l}^{\text{idéale}}$	Concentration en NH ₃ dans la phase liquide idéale en équilibre avec le gaz
$C_{\text{NH}_3, l \text{ in}}$	Concentration en NH ₃ de la solution liquide d'alimentation
$C_{\text{NH}_4^+}$	Concentration en ions ammonium dans la phase liquide
$C_{\text{NH}_3\text{aq}}$	Concentration en ammoniac libre dans la solution

Coefficients de transfert de matière considérés: unité [m.s⁻¹]

$k_{m \text{ i,composite}}$	Coefficient de transfert de matière de i dans la membrane composite
$k_{m \text{ i,dense}}$	Coefficient de transfert de matière de i dans la membrane dense
$k_{m \text{ i,micro}}$	Coefficient de transfert de matière de i dans la membrane microporeuse
$k_{i,g}$	Coefficient de transfert de matière de i dans la phase gazeuse
$K_{i,G}$	Coefficient de transfert de matière global i rapporté au volume du contacteur
$K_{i,G \text{ int}}$	Coefficient de transfert de matière global de i rapporté à la phase gazeuse
$k_{i,l}$	Coefficient de transfert de matière de i dans la phase liquide
$K_{\text{NH}_3,L}$	Coefficient de transfert de matière global de NH ₃ rapporté à la phase liquide
$k_{i,m}$	Coefficient de transfert de matière de i dans la membrane

Paramètres géométriques

a	Surface interne de fibre par unité de volume de phase gazeuse	[m ² .m ⁻³]
---	---	------------------------------------

a_{ext}	Surface de contact gaz/liquide par unité de volume de contacteur	$[m^2.m^{-3}]$
A_m	Surface de la membrane plane	$[m^2]$
d_{cont}	Diamètre interne du contacteur	$[m]$
d_{eq}	Diamètre équivalent de la fibre	$[m]$
d_{ext}	Diamètre externe de la fibre	$[m]$
d_h	Diamètre hydraulique	$[m]$
d_{int}	Diamètre interne de la fibre	$[m]$
d_{lm}	Diamètre logarithmique (composite, dense ou microporeux)	$[m]$
e	Epaisseur de la membrane	$[m]$
$e_{composite}$	Epaisseur de la fibre composite	$[m]$
e_{dense}	Epaisseur de la membrane dense	$[m]$
e_{micro}	Epaisseur de la membrane microporeuse	$[m]$
L	Longueur efficace du contacteur	$[m]$
L_{adim}	Valeur adimensionnelle de la longueur efficace	$[-]$
r_{cont}	Rayon interne de la calandre	$[m]$
r_{eq}	Rayon équivalent	$[m]$
r_{ext}	Rayon externe de la fibre	$[m]$
r_{int}	Rayon interne de la fibre	$[m]$
r_p	Rayon moyen des pores	$[m]$
r_{pmax}	Rayon maximal des pores	$[m]$
R_1	Diamètre interne de la fibre creuse	$[m]$
R_2	Diamètre externe du support microporeux	$[m]$
R_3	Diamètre externe de la fibre composite	$[m]$
R_4	Rayon équivalent	$[m]$
$R_{4\ adim}$	Valeur adimensionnelle du rayon équivalent	$[-]$
\mathbb{R}	Coordonnée radiale réduite	$[m]$
S	Surface d'échange gaz/liquide	$[m^2]$
S_{ext}	Surface externe de la fibre	$[m^2]$
S_{int}	Surface interne de la fibre	$[m^2]$
S_{lm}	Surface moyenne logarithmique des fibres composite, dense ou microporeuse	$[m^2]$
S_{int}	Section interne de la fibre	$[m^2]$
$V_{contacteur}$	Volume du contacteur	$[m^3]$
Z	Coordonnée axiale réduite	$[m]$

Coefficients de diffusion: unité [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]

D	Coefficient de diffusion
D_0	Facteur pré-exponentiel
$D_{i,\text{dense}}$	Coefficient de diffusion de i dans la membrane dense (identique à celui calculé par la méthode de temps retard)
D_D	Coefficient de diffusion lié aux populations de Henry
$D_{\text{eff } i,\text{dense}}$	Coefficient de diffusion effectif de i dans la membrane dense
$D_{\text{eff } i,\text{micro}}$	Coefficient de diffusion effectif de i dans la membrane microporeuse
D_H	Coefficient de diffusion lié aux populations de Langmuir
$D_{i,K}$	Coefficient de diffusion de Knudsen
$D_{i,\text{micro}}$	Coefficient de diffusion dans la membrane microporeuse
$D_{i,\text{mol}}$	Coefficient de diffusion moléculaire
$D_{i,l}$	Coefficient de i dans le liquide
$D_{i,g}$	Coefficient de diffusion de i dans le gaz

Autres:

A	Facteur pré-exponentiel de la loi de Arrhénius	$[\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
C_v	Capacité volumique d'absorption (contacteur membranaire et colonne à garnissage)	$[\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$
d_c	Diamètre cinétique	$[\text{Å}]$
d_{LJ}	Diamètre de collision de Lennard Jones	$[\text{Å}]$
$D_{i/j}$	Sélectivité de diffusivité	[-]
E	Facteur d'accélération	[-]
E_∞	Facteur d'accélération en régime instantané	[-]
E_a	Energie d'activation	$[\text{kJ}.\text{mol}^{-1}]$
E_D	Energie d'activation de diffusion du pénétrant	$[\text{kJ}.\text{mol}^{-1}]$
E_p	Energie d'activation de perméation	$[\text{kJ}.\text{mol}^{-1}]$
FFV	Fraction en volume libre du polymère	[-]
Gz	Nombre de Graetz	[-]
Ha	Nombre de Hatta	[-]
H_{CO_2}	Constante de Henry du CO_2	$[\text{Pa}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1}]$
H_{NH_3}	Constante de Henry de NH_3 rapportée à la concentration totale d'ammoniac	$[\text{Pa}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1}]$
H'_{NH_3}	Constante de Henry rapportée à la concentration en NH_3 libre	$[\text{Pa}.\text{m}^{-3}.\text{mol}^{-1}]$
I	facteur d'intensification	[-]

K_b	Constante de Basicité	[-]
K_e	Produit ionique de l'eau	[-]
K_a	Constante d'acidité	[-]
k_2	Constante cinétique de formation du carbamate	$[m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
k_D	Coefficient de solubilité de Henry	$[mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}]$
M_i	Masse molaire de i	$[g \cdot mol^{-1}]$
n	Nombre de fibres	[-]
$NH_{3aq}(\%)$	Fraction d'ammoniac non ionisé dans la solution	[-]
P	Pression	[Pa]
P_{amont}	Pression de la face amont de la membrane	[Pa]
P_{aval}	Pression de la face aval de la membrane	[Pa]
ΔP	Différence de pression	[Pa]
P_{NH3}	Taux de perte de la solution d'ammoniac	[%]
$Q_{tot \ vol \ in}$	Débit de la phase gazeuse entrante	$[m^3 \cdot s^{-1}]$
$Q_{tot \ vol \ out}$	Débit de la phase gazeuse sortante	$[m^3 \cdot s^{-1}]$
$Q_{NH3 \ vol \ in}$	Débit de la solution d'ammoniac entrante	$[m^3 \cdot s^{-1}]$
S	Coefficient de solubilité de l'espèce i	$[mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}]$
$S_{barrer \ i}$	Coefficient de solubilité de l'espèce i	$[cm^3(STP) \cdot cm^{-3} \cdot cmHg^{-1}]$
$S_{i/j}$	Sélectivité de solubilité	[-]
$R_{CO2-NH3}$	Terme de consommation par réaction	$[mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}]$
Sc	Nombre de Schmidt	[-]
Sh	Nombre de Sherwood	[-]
T	Température	(K)
T_b	Température d'ébullition	[K]
T_c	Température critique	[K]
T_g	Température de transition vitreuse	[K]
T_{NH3}	Taux de conversion de la solution d'ammoniac	[%]
v_g	Vitesse de circulation de la phase gazeuse	$[m \cdot s^{-1}]$
v_l	Vitesse moyenne de la phase liquide	$[m \cdot s^{-1}]$
V_{aval}	Volume du compartiment aval	$[m^3]$
x_{NH3}	Fraction molaire de la solution NH_3	[-]
y_i	Fraction volumique de l'espèce i en phase gazeuse	[-]
$y_{i \ in}$	Fraction volumique de i dans la phase gazeuse entrante	[-]
$y_{i \ out}$	Fraction volumique de i dans la phase gazeuse sortante	[-]

Matériaux membranaires :

ETFE	Copolymère éthylène Tétrafluoroéthylène
FEP	Copolymère d'hexafluoropropylène tétrafluoroéthylène
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEBD	Polyéthylène basse densité
PMP	Poly(4-méthyl-2-pentyne)
PP	Polypropylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTMSP	Poly[1-(triméthylsilyl)-1-propyne]
PVDF	Poly(fluorure de vinylidène)
Teflon AF1600	Poly(2,2-bis(trifluorométhyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxyde-co-tétrafluoroéthylène)
Teflon AF2400	Poly(2,2-bis(trifluorométhyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxyde-co-tétrafluoroéthylène)
TPX	Poly-(4-méthyl-1-pentène)
Hyflon AD 40	Poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluorométhoxy-1,3-dioxyde-co-tétrafluoroéthylène)
Hyflon AD 60	Poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluorométhoxy-1,3-dioxyde-co-tétrafluoroéthylène)

Molécules

CH ₄	Méthane
C ₃ H ₈	Propane
-CF ₃	Groupe Trifluorométhyle
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de Carbone
CO ₃ ²⁻	Ion carbonate
HCO ₃ ⁻	Ion bicarbonate
H ₂	Dihydrogène
H ₂ CO ₃	Acide carbonique
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène
He	Hélium
MEA	Monoéthanolamine
NH ₂ COO ⁻	Ion carbamate
NH ₂ COOH	Acide carbamique

$\text{NH}_2\text{COONH}_4$	Carbamate d'ammonium
NH_3	Ammoniac
$\text{NH}_{3(\text{aq})}$	Ammoniac libre
$\text{NH}_3^+\text{COO}^-$	Zwitterion
NH_4^+	Ion ammonium
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Carbonate d'ammonium
NH_4HCO_3	Bicarbonate d'ammonium
NO_x	Oxydes nitreux
OH^-	Ion hydroxyle
SO_2	Dioxyde de soufre
SO_x	Oxydes soufrés

Introduction générale

Problématique

Les émissions anthropiques de dioxyde de carbone, majoritairement issues de la combustion des énergies fossiles, constituent une menace dont notre société contemporaine prend peu à peu la pleine mesure. A ce jour, les centrales thermiques à charbon sont responsables de près de 8,5 Gt de CO₂ émises chaque année, soit environ 30% des émissions totales de CO₂. Compte tenu des réserves prouvées en charbon et de la dépendance de nombreux pays vis-à-vis de ce combustible, la réduction des émissions de CO₂ générées par les centrales thermiques à charbon est un enjeu d'envergure. Différentes stratégies sont envisagées pour atteindre les objectifs de réduction d'émissions fixés lors des différentes conférences climatiques. Parmi elles, le captage du CO₂ en postcombustion pour son stockage géologique (CCS) s'affirme comme une des approches privilégiées. En dépit de recherches intenses à son sujet, le déploiement à grande échelle d'une filière CCS reste, néanmoins, contrarié par les coûts rédhibitoires liés à l'étape de captage.

Le procédé le plus cité à ce jour pour la capture du CO₂ en postcombustion consiste à absorber chimiquement le CO₂ par un solvant chimique au sein d'une colonne à garnissage. L'énergie nécessaire à la régénération de l'absorbant représente 60% du coût total de l'étape de captage et la recherche de solvants permettant de minimiser cette dépense est fondamentale. Dans la majorité des études traitant de la capture du CO₂ en postcombustion, la monoéthanolamine (MEA) est considérée comme solvant de référence. Néanmoins, l'énergie de régénération élevée de ce solvant et sa capacité importante à se dégrader sous l'effet de la température et d'oxydants présents dans les fumées de combustion pénalisent fortement son utilisation à grande échelle au sein d'une filière CCS.

Depuis quelques années, une littérature abondante discute de la possibilité de faire de l'ammoniaque (NH₃) le solvant de choix pour la capture du CO₂ en postcombustion. Selon ces études où l'absorption du CO₂ est systématiquement réalisée au sein d'une colonne à garnissage, les avantages de NH₃ vis-à-vis de la MEA sont multiples. L'ammoniaque est moins coûteux et il possède une capacité d'absorption du CO₂ supérieure ainsi qu'une demande énergétique pour la régénération inférieure à la MEA. Par ailleurs, NH₃ est un solvant stable thermiquement et qui ne se dégrade pas au contact d'oxydants tels que O₂ ou

les SOx. Plus précisément, l'ammoniaque peut assurer la capture simultanée de tous les gaz acides, particulièrement du CO₂, des SOx et des NOx.

A côté de ces éléments favorables, deux verrous scientifiques majeurs sont associés à l'emploi de l'ammoniaque pour la capture du CO₂ en postcombustion. D'une part, la cinétique de réaction plus faible de l'ammoniac avec le CO₂ implique des absorbeurs volumineux et des coûts d'investissement importants. D'autre part, la fuite en NH₃ gazeux observée lors de l'absorption, en conséquence de la volatilité intrinsèque élevée de ce solvant, constitue un frein considérable au développement des procédés de capture du CO₂ à l'ammoniaque. Les normes drastiques d'émissions de NH₃ en sortie d'absorbeur (10 ppm en France), mises en place du fait de la dangerosité de ce polluant, impliquent l'aménagement d'une section de lavage coûteuse. Par ailleurs, la formation de sels d'ammonium solides en phase gazeuse, sous l'effet de la réaction entre le CO₂ et l'ammoniac volatilisé, gêne considérablement l'opération d'absorption.

En conséquence, le déploiement des procédés de capture du CO₂ à l'ammoniaque implique avant toute chose :

- 1) d'améliorer les performances d'absorption du CO₂ dans le but de réduire la dimension de l'absorbeur ;

- 2) de minimiser la fuite en ammoniac observée lors de l'étape d'absorption pour réduire les coûts supplémentaires de retraitement de la fumée décarbonée et limiter la formation de sels en phase gazeuse.

L'essor des procédés de capture du CO₂ à l'ammoniaque à plus grande échelle implique donc un effort préalable d'intensification afin de développer un procédé plus compact et plus propre.

Objectifs et stratégies

Depuis une trentaine d'années, les contacteurs membranaires se sont affirmés comme des candidats de choix pour les opérations d'absorption des gaz dans les liquides. Dans ce cas, une membrane sert d'interphase support au transfert du gaz vers le liquide sans dispersion de l'une des phases dans l'autre. En conséquence de leur aire interfaciale élevée, de leur modularité conséquente et du contact indirect des phases qu'ils permettent, les contacteurs membranaires sont considérés comme l'une des stratégies d'intensification les plus prometteuses.

Dans le cadre de cette thèse, la faisabilité d'un procédé de capture du CO₂ à l'ammoniaque employant des contacteurs membranaires à fibres creuses polymères comme contacteur gaz/liquide est étudiée pour la toute première fois. Précisément, ce travail vise à évaluer le potentiel des contacteurs membranaires pour intensifier le procédé d'absorption du CO₂ par l'ammoniaque par rapport aux procédés conventionnels à contact direct en permettant conjointement :

- des performances de transfert supérieures du CO₂ de la phase gazeuse à traiter vers la solution ammoniacale absorbante et,
- des pertes réduites d'ammoniac par volatilisation.

Dans ce but, les deux approches suivantes sont actuellement explorées :

D'une part, un procédé d'absorption du CO₂ à l'ammoniaque employant **des contacteurs membranaires fibres creuses microporeuses** non sélectives est examiné. Ces contacteurs, majoritairement employés dans les procédés d'absorption chimique des gaz par membrane, représentent le cas le plus général rapporté dans la littérature.

D'autre part, un procédé d'absorption du CO₂ à l'ammoniaque employant **des contacteurs membranaires à fibres creuses composites** est évalué. Dans ce cas, une attention particulière est portée sur la possibilité de concevoir une fibre présentant une fine couche dense d'un polymère hautement perméable au CO₂ et barrière à NH₃ dans le but de maximiser les flux de CO₂ transférés tout en confinant l'ammoniac en solution.

Les avantages et inconvénients de ces deux procédés ainsi que leurs performances respectives sont comparés à ceux offerts par le procédé conventionnel impliquant le contact direct du CO₂ et de l'ammoniaque au sein d'une colonne à garnissage.

Dans ce but, la démarche suivante a été adoptée :

Dans le **chapitre A**, une analyse détaillée des mécanismes régissant l'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque, de la cinétique réactionnelle et des procédés existants est pour la première fois réalisée dans le but d'identifier les avantages et les limitations de ce solvant pour la capture du CO₂ en postcombustion. Par ailleurs, une description minutieuse des mécanismes de transfert du CO₂ et de NH₃ au travers des différents types de contacteurs membranaires existants est effectuée afin de pouvoir sélectionner les fibres microporeuses et composites les plus à même de fournir des flux de CO₂ élevés de la phase gazeuse vers la phase liquide et des flux de NH₃ faibles de la phase liquide vers la phase gazeuse. Particulièrement, les critères de sélection de la couche dense des fibres composites sont définis.

Le **chapitre B** est dédié au choix de la couche dense polymère constituant les fibres composites. Le transport de NH_3 au travers de matrices polymères denses n'est que très peu détaillé dans la littérature. Pour répondre à cette problématique, les propriétés de transport de NH_3 et de CO_2 seront déterminées, par perméation gazeuse, pour une large gamme de matériaux. Par ailleurs, le transport simultané de CO_2 et de NH_3 ainsi que la formation de sels d'ammonium seront également étudiés.

Dans le **chapitre C**, des expériences d'absorption du CO_2 dans l'ammoniaque sont menées sur des contacteurs membranaires à fibres creuses microporeuses et composites élaborés sur la base des recommandations faites dans les chapitres A et B. L'effet des différents paramètres opératoires sur les performances d'absorption du CO_2 et les pertes en ammoniac est quantifié lors de ces expériences menées sur un montage expérimental conçu à cette attention. Les plages opératoires optimales propres à l'absorption sont discutées et les performances offertes par les différents contacteurs testés sont comparées.

Le **chapitre D** est consacré à la modélisation du procédé d'absorption du CO_2 par l'ammoniaque dans les contacteurs membranaires. Les performances de transfert du CO_2 et de NH_3 sont analysées et les résistances globales et membranaires opposées au transfert de ces deux espèces sont discutées. Des propositions basées sur l'expérience et la simulation sont faites dans le but d'apporter des améliorations substantielles aux procédés d'absorption du CO_2 par l'ammoniaque dans les contacteurs membranaires. Enfin, l'intensification permise par l'emploi des contacteurs membranaires en remplacement des colonnes à garnissage conventionnelles est estimée.

Cette thèse, réalisée dans le cadre du projet ANR Amélie^{CO₂}, a réuni les entités suivantes:

- Le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (Université de Lorraine, Nancy), pour ses compétences en matériaux membranaires polymères et en utilisation, modélisation et simulation des contacteurs membranaires pour les transferts gaz/liquide,
- Le Laboratoire de Génie Chimique (UPS Toulouse), pour ses compétences en élaboration de fibres creuses polymères et assemblage de modules membranaires,
- Le Département Energétique et Procédés, pour ses compétences en absorption gaz/liquide par contact direct (Cellule de Lewis, ...) et en thermodynamique des systèmes gaz acides – solvant chimique y compris la modélisation et simulation de ces systèmes réactifs,
- La société POLYMEM, pour ses compétences en conception et fabrication de modules fibres creuses de type industriel,

- La société EDF R&D, pour ses compétences dans les centrales thermiques et l'intégration de technologies de captage du CO₂.

A. La capture du CO₂ en postcombustion

I. Introduction

1. Changement climatique et émissions de CO₂

En dépit de l'opinion générale qui se veut assez négative à son sujet, l'effet de serre est un processus essentiel à la vie humaine. La nature produit effectivement des gaz tels que le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), la vapeur d'eau (H₂O) ou les oxydes nitreux (NO_x). Ces molécules ont la faculté de capter les radiations infrarouges issues de la réflexion des rayons du soleil sur la terre et piègent sous forme de chaleur l'énergie captée. Sans l'effet de serre de ces gaz, la température sur terre serait de -18°C, largement défavorable à l'épanouissement de la vie telle que nous la connaissons. Il existe donc un équilibre entre émissions de gaz à effet de serre et climat terrestre. Depuis l'époque préindustrielle, cet équilibre est menacé par l'activité humaine, responsable d'émissions considérables de gaz au pouvoir radiatif reconnu et aux longévités diverses dans notre atmosphère. Des transitions climatiques importantes ont déjà eu lieu sur Terre et la survie des différentes espèces a toujours été liée à leur pouvoir d'adaptabilité face à ces situations. L'échelle de temps très grande sur laquelle se produisent ces mutations permet le plus souvent aux organismes vivants de s'acclimater. En ce sens, les émissions de gaz à effet de serre massives observées sur une période de temps relativement courte constituent une menace majeure pour notre société contemporaine, pour la vie en général et pour notre économie. L'accroissement des températures moyennes de l'air et des océans ainsi que la montée du niveau de la mer, survenus consécutivement à l'augmentation conséquente des émissions de gaz à effet de serre, constituent un lien de cause à effet qui n'est plus nié aujourd'hui.

En réponse à ce danger, le protocole de Kyoto (1997) a conduit à définir 6 gaz à effet de serre dont les émissions doivent être massivement réduites pour le maintien de l'équilibre climatique. Le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et le protoxyde d'azote (N₂O) qui représentent plus de 98% des émissions totales de gaz à effet de serre sont les cibles prioritaires pour lesquelles des réductions drastiques des rejets doivent être obtenues. Les émissions minoritaires de molécules hydrofluorocarbonées (HFC), perfluorocarbonées (PFC) ainsi que d'hexafluorure de soufre (SF₆) sont également considérées comme dangereuses du fait principalement de leur longévité atmosphérique estimée à plusieurs dizaines de milliers

d'années.

En 2008, la concentration totale des gaz à effet de serre dans l'atmosphère était de 438 ppm eq-CO₂ soit 58% supérieure au niveau associé à l'époque précédant la révolution industrielle. Particulièrement, le CO₂, qui représente près de 75% des émissions de gaz à effet de serre, a vu sa concentration atmosphérique, initialement proche de 280 ppm croître sans discontinuer pour atteindre récemment (9 mai 2013) la valeur symbolique de 400 ppm. Majoritairement dus à l'activité humaine, les rejets en CO₂ ont augmenté exponentiellement depuis le début de la révolution industrielle. En dépit d'un contexte économique morose, ceux-ci ont atteint en 2010 la valeur la plus élevée jamais recensée : 30,6 GtCO₂. Plus de 85% de ces émissions sont issues de la combustion des sources d'énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) dans le but de satisfaire aux besoins importants de notre société contemporaine et notamment des pays aux populations non pas les plus nombreuses mais les plus favorisées économiquement. Par exemple, les Etats-Unis ont généré en 2010 près de 18% des émissions mondiales en CO₂ alors qu'ils ne représentent que 5% de la population mondiale. De façon générale, près de la moitié des émissions de gaz à effet de serre sont le fruit de l'activité d'un cinquième de la population. La réduction de nos émissions anthropiques de CO₂ implique de reconsidérer nos comportements consommateurs dans le but de pouvoir mettre en place de nouvelles politiques de contrôle. Inévitablement, il apparaît que les secteurs du transport et de la production d'énergie sont des acteurs majeurs responsables de près de deux tiers des émissions globales de CO₂. Plus particulièrement, 41% des émissions de CO₂ ont été, en 2010, induites par la production d'électricité et de chaleur. En l'absence de politiques restrictives ou incitatives, une augmentation drastique des émissions de CO₂ occasionnées par ces besoins en énergie utile est attendue dans un avenir proche. En effet, un accroissement de la population de près de 2 milliards d'individus entraînera, d'ici 2050, une demande en énergie et en ressources naturelles décuplée. En conséquence d'une économie quatre fois plus importante qu'aujourd'hui et de bouleversements démographiques à l'échelle mondiale, près de 70% de la population vivra en zone urbaine et les besoins en énergie auront augmenté de près de 80%. Du fait de l'omniprésence des combustibles fossiles dans nos systèmes de production d'énergie, les émissions de CO₂ devraient alors augmenter à nouveau de 70%. La concentration du CO₂ dans l'atmosphère pourrait alors atteindre la valeur élevée de 685 ppm tandis que la température moyenne aura alors, selon les prévisions, augmenté de près de 6°C par rapport au niveau pré-industriel. Cette augmentation, très supérieure à celle stipulée par les différents accords internationaux, engendrerait des conséquences irréversibles et

dramatiques pour la société que nous connaissons (réduction de la biodiversité, stress hydrique élevé, inondation, pollution et maladies respiratoires ...).

Compte tenu de l'ampleur des émissions actuelles de CO₂ et des prévisions socio-économiques réalisées, notre société contemporaine rencontre le besoin urgent de repenser en profondeur ces modes de production de vecteurs énergétiques. Particulièrement, la réduction des émissions de CO₂ conséquentes à la production d'électricité est un point central dans le but de pouvoir atteindre l'objectif d'une hausse contrôlée de la température de l'ordre de 2°C cité lors de la conférence de Cancun (2010).

2. Production d'électricité

A l'échelle mondiale, les modes de production d'électricité sont dépendants des choix politiques opérés tout autant que des ressources énergétiques disponibles. Le charbon est la source d'énergie fossile la plus abondante avec une richesse prouvée avoisinant le milliard de tonnes. Ces réserves, aux coûts d'extraction relativement faibles et réparties dans près de 75 pays, permettraient une production d'électricité assurée sur une durée de 150 ans à un rythme de consommation identique à celui que nous rencontrons aujourd'hui. Ceci explique qu'en dépit de progrès dans le développement des énergies alternatives, plus de 40% de l'électricité reste produite par la combustion du charbon. Particulièrement, certains pays demeurent extrêmement dépendants au charbon, notamment la Chine (79%), l'Inde (69%) ou les Etats-Unis (49%) lesquels regroupent plus de 3 milliards de consommateurs potentiels au sein de sociétés au développement économique très important. Cette surconsommation mondiale de charbon sur fond de controverse climatique néglige un acquis : le charbon contient une teneur en carbone très élevée variant de 60% dans le cas de la lignite à 97% dans le cas de l'antracite. Chaque gigajoule d'énergie délivré par la combustion de charbon libère 95 kg de CO₂ soit 40% de plus que le gaz naturel.

L'ensemble de ces arguments cumulés explique que près de 75% des émissions de CO₂ liées à la production d'électricité proviennent de la combustion du charbon. Précisément, avec 1600 GW installés dans le monde en 2010 selon l'IEA, les centrales thermiques à charbon sont responsables de près de 8,5 Gt de CO₂ émises chaque année. Compte tenu des réserves prouvées en charbon, cette tendance n'est pas prête de s'infléchir comme l'attestent les 350 GW installés uniquement lors des 5 dernières années. Par ailleurs, 1000 GW supplémentaires devraient être installés d'ici à 2035.

A travers le monde, neuf centrales thermiques à charbon sur dix utilisent la technologie dite du charbon pulvérisé. Dans ce cas, un charbon finement concassé et pulvérisé est brûlé avec un excès d'air pour produire une vapeur d'eau à haute pression et haute température. Celle-ci est utilisée pour entraîner une turbine à vapeur qui permet de produire l'électricité. A ce jour, la grande majorité des centrales thermiques à charbon existantes sont des centrales dites sous critiques dont le rendement moyen à l'échelle mondiale n'est que de 30%. Ce rendement faible joue un rôle clef dans l'amplitude des émissions de CO₂. Pour une quantité d'électricité fixe à produire, la quantité de charbon à employer est d'autant plus importante que le rendement est faible. Les émissions en CO₂ sont d'autant plus conséquentes que la quantité de charbon brûlée est considérable.

3. Différentes approches pour réduire les émissions de CO₂

Différentes approches existent pour réduire les émissions de dioxyde de carbone liées à la production de notre électricité. L'approche la plus élémentaire consiste à modifier nos comportements consommateurs et pour cela, des incitations politiques (taxe carbone, quotas d'émissions) devront être mises en place. Une voie d'intérêt à explorer implique de réduire substantiellement la part qu'occupent les énergies fossiles dans nos modes de production d'électricité (par exemple en augmentant la part des énergies renouvelables ou alternatives dans le mix énergétique). Parallèlement à cela, il est primordial de réfléchir dès maintenant aux différentes opportunités à saisir dans le but d'utiliser plus proprement nos ressources en énergies fossiles.

3.1 Amélioration de l'efficacité énergétique des centrales thermiques

Des efforts considérables ont été concédés dans un passé récent pour améliorer l'efficacité énergétique de nos sources de production d'électricité et particulièrement des centrales thermiques à charbon. Il est généralement considéré que l'augmentation d'un point d'efficacité globale de la centrale pourrait permettre de réduire de 3% ses émissions de CO₂. Ceci permet par ailleurs de diminuer les émissions d'autres polluants tels que celles associées aux SO_x et aux NO_x produits et donc de réduire les coûts liés au prétraitement des fumées. Enfin, augmenter l'efficacité des centrales à charbon préserve les réserves disponibles en charbon.

Plusieurs technologies sont envisagées pour le remplacement des centrales à charbon pulvérisé sous critiques. Particulièrement, les technologies supercritiques et ultra-

supercritiques, dont les rendements respectifs peuvent être 6 points supérieurs à ceux offerts par les centrales sous critiques, permettent de réduire la consommation en combustible et les émissions de 25 à 30%. Ces centrales constituent la majeure partie des remplacements effectués et prévus. La technologie supercritique est considérée comme une norme industrielle dans de nombreux pays et des centrales de ce type peuvent déjà être trouvées dans plus de 18 pays. Enfin, les centrales ultra-supercritiques avancées, toujours en phase de développement, pourraient permettre d'atteindre à terme des PCI de l'ordre de 50% d'ici 10 à 15 ans et de réduire de 15% supplémentaires les émissions de CO₂ par rapport aux centrales à charbon supercritiques. A l'échelle mondiale, la très grande majorité des nouveaux projets de centrales thermiques à charbon utilise des chaudières à charbon pulvérisé.

D'autres technologies sont actuellement en développement (chaudières à lit fluidisé circulant, cycle combiné intégrant la gazéification). Elles restent néanmoins encore marginales pour des raisons de coût.

En dépit d'avancées importantes, l'amélioration de l'efficacité énergétique des centrales thermiques ne peut être qu'un maillon dans la chaîne de réduction des émissions de CO₂. L'IEA recommande qu'elle soit réalisée de façon complémentaire à la capture et au stockage du CO₂ afin d'atteindre l'objectif d'une augmentation contrôlée de la température de 2°C.

3.2 Capture et Stockage du CO₂

La capture et le stockage du CO₂ généralement caractérisés par l'acronyme CCS (Carbon Capture and Storage) impliquent, dans un premier temps, la séparation du dioxyde de carbone des autres composés gazeux présents dans le flux émis. La méthode de séparation employée devra être choisie en prenant en considération la nécessité de comprimer, dans un second temps, le CO₂ sous une forme supercritique afin, in fine, de le stocker en sous-sol. A ce jour, plus de 80 projets de grande échelle au niveau d'avancement divers visent à évaluer les avantages et limites du CCS. Il doit être souligné que la majorité des nouvelles centrales thermiques à charbon construites ou programmées sont dites CCS ready. Leur construction anticipe une obligation future de réduction d'émissions de CO₂ en rendant possible l'insertion a posteriori d'un système de captage. Une des composantes primordiales du CCS est la voie choisie pour réaliser le captage du CO₂. Trois grandes méthodes, fonction de la nature de la centrale thermique employée, existent pour réaliser la capture du CO₂ : la précombustion, l'oxycombustion et la postcombustion.

II. Le captage du CO₂ en postcombustion : état de l'art

1. Différentes voies de captage du CO₂

1.1 Précombustion

Cette voie consiste à capter le CO₂ avant que la combustion ne soit réalisée et correspond typiquement au cas des cycles combinés intégrant la gazéification (IGCC). Dans ces cycles IGCC, le charbon est, en premier lieu, partiellement oxydé à haute pression et température pour former un gaz de synthèse appelé syngas composé d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Par la suite, le syngas subit une réaction de reformage (Water Gas shift) pendant laquelle un mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène est produit. La capture du dioxyde de carbone présent dans ce mélange gazeux permet, par le principe de Le Châtelier, de maximiser le taux de conversion de la réaction et donc la production d'hydrogène. A la fin, un courant pur de CO₂ est capté tandis que de l'hydrogène, vecteur énergétique, est employé au sein d'une turbine à gaz pour produire de l'électricité. Pour ces raisons, le captage du CO₂ en précombustion ne peut pas être appliqué aux centrales thermiques à charbon pulvérisé. On peut noter que cette méthode de capture du CO₂ peut par ailleurs être employée au sein d'un cycle combiné employant d'autres combustibles que le charbon (par exemple du gaz naturel). Malgré une capture favorisée par une pression élevée et un flux concentré en CO₂, très peu de centrales IGCC existent à l'échelle mondiale. Ceci s'explique particulièrement par le coût élevé et la complexité liés à la phase de conception du combustible.

1.2 Oxycombustion

A la différence de la capture du CO₂ en précombustion, la technologie dite d'oxycombustion peut théoriquement être employée pour les centrales à charbon pulvérisé ainsi que pour les centrales employant des chaudières à lit fluidisé circulant. Lors de la combustion du charbon dans l'air, l'azote qui compose près de 80% de l'atmosphère dilue la fumée de combustion en diminuant la concentration en CO₂. Dans le but d'éviter cette dilution qui pénalise la capture du CO₂, la combustion peut être réalisée dans une atmosphère riche en dioxygène (une concentration typiquement supérieure à 95%). La fumée produite contient alors uniquement du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. L'inconvénient majeur de la capture du CO₂ par oxycombustion est la nécessité d'un flux à forte teneur en O₂

qui augmente de façon importante la pénalité énergétique liée au captage. Le développement de cette voie de captage du CO₂ est largement dépendant de l'amélioration de l'efficacité des méthodes de séparation O₂/N₂ ainsi que de l'état de la centrale.

1.3 Postcombustion

Le captage du CO₂ en postcombustion est la voie la plus directe puisque le CO₂ présent dans la fumée de combustion est capté en sortie de cheminée. Différents éléments font clairement apparaître que si le CCS devait être appliqué à moyen terme, l'étape de captage du CO₂ devrait se dérouler en postcombustion. La très grande majorité des centrales existantes ou en construction ne présente pas de système de captage d'ores et déjà intégré. Compte tenu de la durée de vie de ces centrales, la question de leur modernisation se pose et les possibilités d'implémentation de systèmes de captage du CO₂ sur ces anciennes centrales sont étudiées.

1.4 Pourquoi le CCS n'est-il pas appliqué ?

Malgré la menace climatique pesant sur notre société, l'adoption du CCS comme pratique systématique n'est pas d'actualité. Aucune obligation n'existe pour le moment en ce qui concerne l'emploi du CCS. De façon générale, il a pu être mis en évidence que l'incorporation d'une filière CCS à une centrale thermique à charbon entraînait quel que soit le type de centrale considéré, une perte d'efficacité de près de 10%. Plus concrètement, l'implémentation du CCS à une centrale à charbon pulvérisé supercritique provoquerait une chute de ses performances à hauteur de celles fournies par les centrales sous critiques de génération précédente. Il est estimé que la mise en place du CCS dans les nouvelles centrales à charbon aura pour conséquence d'augmenter le prix de l'électricité générée de 60 à 80% [1]. La pénalité énergétique engendrée par le CCS constitue la raison majeure pour laquelle son déploiement à l'échelle mondiale n'a pas encore eu lieu. Les coûts liés à la compression du CO₂ pour son stockage futur représentent 30% [2], [3] de la pénalité énergétique totale. Sur la base du procédé de capture considéré comme la référence à ce jour pour la capture du CO₂ en postcombustion, l'étape de capture est la plus énergivore (60% de la pénalité énergétique totale) [2],[3]. Il existe donc une réelle nécessité de réduire les coûts liés à l'étape de captage du CO₂ en postcombustion afin que le CCS puisse être déployé à l'échelle mondiale. De manière générale, la capture du CO₂ en postcombustion pourrait être appliquée à de nombreuses autres industries contribuant aux émissions de dioxyde de carbone telles que celles du domaine de la sidérurgie. En conséquence, développer des technologies permettant

de capter le CO₂ efficacement en postcombustion est d'un intérêt majeur.

2. Captage du CO₂ en postcombustion

L'étape de capture du CO₂ est réalisée en introduisant la fumée à traiter dans un séparateur seul (ex : procédé de perméation gazeuse) ou associé à un milieu d'extraction (ex : procédé d'adsorption, d'absorption physique ou chimique). Le coût énergétique lié à l'étape de capture est intimement lié au coût du séparateur, à celui du milieu d'extraction, aux modifications des conditions opératoires de la fumée à traiter (refroidissement, compression) ainsi qu'au coût associé à la régénération du milieu d'extraction.

Les caractéristiques de la fumée à traiter doivent être prises en considération lors du choix du système de captage. Ses conditions de débit, de pression, de température et de composition jouent notamment un rôle clef dans le coût global lié à l'étape de captage.

2.1 Caractéristiques des fumées de postcombustion

Les conditions de pression et de composition en CO₂ de la fumée définissent en grande partie la force motrice lors du transfert du CO₂ de la phase gazeuse vers le milieu d'extraction. En postcombustion, la pression de la fumée est proche de la pression atmosphérique et le CO₂ est assez dilué du fait d'une combustion réalisée dans l'air. Dans le cas des fumées issues des centrales thermiques à charbon pulvérisé, la pression partielle en CO₂ est généralement comprise entre 0,12 et 0,15 bar. En raison de cette force motrice relativement faible en comparaison de ce qui est par exemple observé en précombustion, la méthode de séparation choisie ainsi que les conditions opératoires qui lui sont associées doivent permettre de créer artificiellement une force motrice suffisante pour permettre un captage efficace du CO₂ en postcombustion. L'opération de capture du CO₂ en postcombustion pourra ainsi impliquer la compression de la fumée à traiter en amont du séparateur (adsorption, absorption physique, perméation gazeuse) ou se réaliser à pression atmosphérique lorsque la force motrice de la séparation est suffisante (absorption par un solvant chimique). La méthode choisie devra prendre en considération la nécessité d'une compression sous un état supercritique du CO₂ capté pour son stockage géologique futur.

Une grande partie de l'enjeu de la sélection du système de captage du CO₂ en postcombustion consiste à sélectionner la combinaison la moins coûteuse en énergie. D'autres critères interviennent dans la sélection de la méthode de captage. La température de la fumée issue de

la cheminée est un paramètre essentiel pour lequel un compromis, dépendant largement de la méthode de séparation choisie, doit souvent être trouvé. La température des fumées issues des cheminées d'une centrale thermique à charbon est assez élevée, typiquement comprise entre 85 et 120°C. Par ailleurs, d'autres espèces, aux effets parfois négatifs sur les performances de captage, sont également présentes au sein des fumées de combustion. En particulier, les concentrations en SO_x et NO_x restent conséquentes en dépit d'unités de traitement propres placées en amont du système de captage. Aussi, il est important de ne pas négliger la présence d'eau (11% vol) laquelle peut avoir d'importantes conséquences dans le maintien des performances de captage.

2.2 Méthode de référence pour la capture du CO₂ en postcombustion : absorption chimique par un solvant dans une colonne d'absorption

A ce jour, le procédé le plus cité pour la capture du CO₂ en postcombustion consiste à absorber chimiquement le CO₂ par un solvant au sein d'un contacteur gaz/liquide. Ce procédé continu est particulièrement adapté car il permet de remédier à la force motrice faible due à la pression partielle basse en CO₂ des fumées de postcombustion. Par ailleurs, les procédés d'absorption chimique sont très communs dans l'industrie chimique et l'expérience accumulée peut être mise à profit pour leur implémentation dans le CCS. Cette opération, qui est le plus souvent réalisée au sein de colonnes à garnissage, comporte deux étapes majeures : une étape d'absorption où le CO₂ est sélectivement extrait de la fumée et une étape de régénération du solvant permettant de récupérer un solvant pauvre en CO₂ et réutilisable pour l'absorption.

a. Procédé de capture : absorption et régénération

Dans un premier temps, la fumée à purifier entre au pied de la colonne d'absorption et rencontre, au niveau des garnissages qu'elle comporte, le solvant d'absorption pauvre en CO₂ alimenté initialement en tête de colonne et circulant à contre-courant. Compte tenu des propriétés basiques du solvant d'absorption, une réaction acide base (exothermique) se produit avec le CO₂ purifiant ainsi progressivement la fumée ascendante. Selon la nature du solvant employé, une section de lavage peut être utilisée en tête de colonne afin de récupérer le solvant entraîné mécaniquement ou vaporisé. Le solvant récupéré pourra alors être réutilisé comme solvant d'appoint. En tête de colonne d'absorption, un flux gazeux épuré en CO₂ est émis tandis qu'en fond de l'absorbeur, un solvant riche en CO₂ est récupéré.

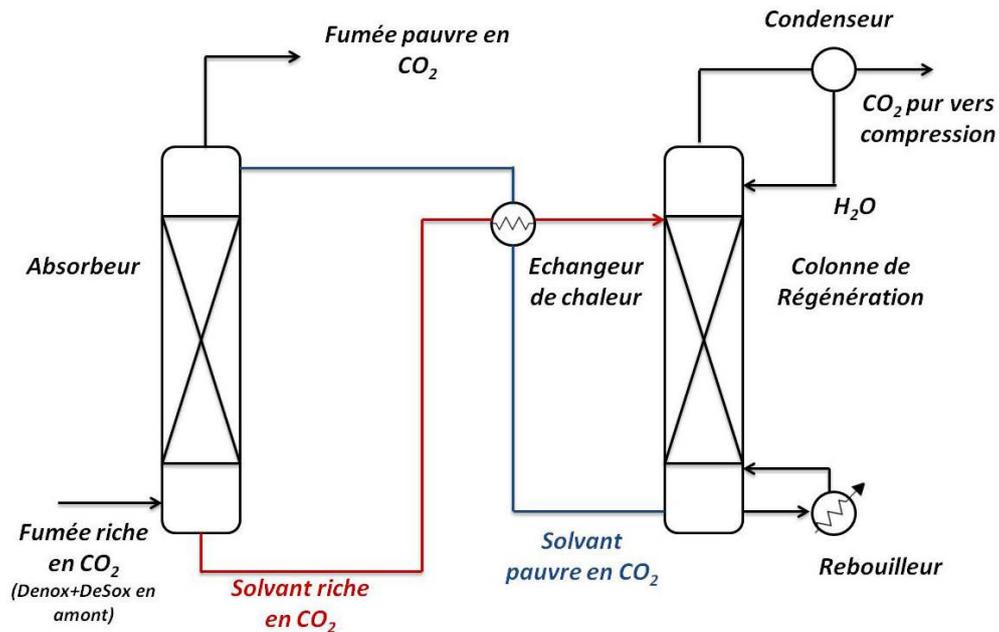


Figure A-1 Schéma de principe d'un procédé de capture du CO₂ par absorption chimique

Le solvant riche en CO₂ présent en pied de colonne d'absorption est dirigé vers une seconde colonne dite colonne de régénération ou de stripping où, le plus souvent, un stripping à la vapeur est opéré. Pour cela, le solvant riche en CO₂ est pompé vers un premier échangeur de chaleur dans le but d'augmenter sa température jusqu'à celle requise pour effectuer la régénération. Au niveau de cet échangeur, le solvant chargé en CO₂ est réchauffé, récupérant la chaleur issue du solvant régénéré. Le solvant régénéré fournit de ce fait la chaleur sensible nécessaire à la régénération du solvant riche. Le solvant riche est dirigé vers le sommet de la colonne de régénération où il subira une opération de stripping par entraînement à la vapeur. Cette vapeur circulant à contre-courant du solvant permet de libérer le CO₂ lequel est entraîné vers le sommet de la colonne. Un condenseur permet de récupérer un flux très pur de CO₂ disponible alors pour compression, transport et stockage. En pied de colonne, le solvant régénéré pauvre en CO₂ est récupéré. Avant d'être redirigé vers la colonne d'absorption via l'échangeur de chaleur, une partie de ce solvant est employée pour générer, par l'intermédiaire d'un rebouilleur, la vapeur nécessaire au stripping.

Les chaleurs sensible et de stripping dépendent fortement de la nature du solvant choisi et des conditions opératoires employées (taux de charge considérés, température, pression, volume de solvant à traiter). Ces contributions définissent majoritairement la pénalité énergétique engendrée par la régénération thermique laquelle joue un rôle prépondérant dans la viabilité économique du procédé de captage du CO₂. De manière générale et en l'état actuel des

connaissances, 60% de l'ensemble de la pénalité énergétique induite par l'implémentation du CCS est générée par l'étape de régénération thermique du solvant.

b. Critères de choix des solvants pour la capture du CO₂

Davison [4] a défini le solvant idéal pour la capture du CO₂ en postcombustion comme celui offrant :

- Une réactivité élevée vis-à-vis du CO₂ (particulièrement une cinétique élevée) dans le but de réduire la taille de l'absorbeur et/ou de réduire les débits de circulation des solvants.
- Une faible chaleur de réaction pour de faibles besoins énergétiques lors de la régénération.
- Une capacité d'absorption élevée dans le but de réduire les débits de solvants.

Par ailleurs, il est fondamental que le solvant choisi présente une stabilité thermique élevée aussi bien qu'une résistance parfaite aux différents composés présents dans la fumée à traiter. Enfin, le solvant idoine devra finalement présenter un impact environnemental mineur ainsi qu'un coût de production faible.

Le respect de ces critères est essentiel dans le but de minimiser le coût lié à l'implémentation d'une chaîne CCS. Malheureusement, la recherche de l'absorbant le plus adapté à la capture du CO₂ en postcombustion est basée, de manière générale, sur un dilemme : les solvants disposant de caractéristiques d'absorption du CO₂ favorables sont aussi ceux dont l'étape de régénération est la plus énergivore. Ceci explique les recherches conséquentes menées à l'échelle mondiale dans le but de mettre en lumière le solvant le plus adéquat pour réaliser la capture du CO₂ en postcombustion.

2.3 Solvant de référence : la monoéthanolamine

Les solvants les plus étudiés pour la capture du CO₂ en postcombustion sont des alcanolamines dont l'emploi pour la capture des gaz acides a été pour la première fois breveté en 1930 par Bottoms [5]. Le solvant de référence pour la capture du CO₂ est la monoéthanolamine (MEA), une amine primaire qui, en conséquence de sa très grande réactivité, assure une efficacité de capture élevée même à concentration en CO₂ faible dans la fumée. La capture du CO₂ par la MEA a, dès les années 70, fait l'objet d'un intérêt industriel important, initialement pour la récupération assistée du pétrole. Particulièrement, Mc Gee/ABB Lummus Crest ont construit, en 1978, une unité employant une solution de MEA à

15%wt pour le captage du CO₂ dans une colonne d'absorption. En conséquence de la chaleur de réaction importante de la MEA, l'énergie nécessaire au stripping à la vapeur du CO₂ a été estimée initialement à une valeur conséquente comprise entre 5 et 6,5 GJ/tCO₂ [6] (base thermique). Dans le but de réduire cette demande énergétique, Fluor Daniel Inc. (Dow Company) ont proposé le procédé Fluor Daniel Econamine qui emploie une solution de MEA plus concentrée (30%wt) pour diminuer les besoins en chaleur sensible, en vapeur de stripping et donc la demande énergétique au rebouilleur. Depuis, de nombreuses études visent à chercher les conditions opératoires (concentration et taux de charge d'entrée et de sortie) optimales pour réduire au maximum la pénalité énergétique liée à la régénération. Même si les chiffres varient énormément selon l'étude et le design adopté pour le procédé, la demande énergétique liée à la capture du CO₂ en postcombustion par la MEA dans des colonnes d'absorption reste économiquement rédhibitoire. Au-delà de cette pénalité énergétique élevée, la MEA souffre de sérieux désavantages qui pénalisent très largement son déploiement à l'échelle supérieure et qui motivent les recherches parallèles menées sur d'autres solvants. Particulièrement, l'emploi de la MEA de façon continue entre absorbeur et stripper pour la capture du CO₂ mène à une dégradation importante de ce solvant laquelle est parfois estimée à environ 10% du coût total de la capture [7]. La MEA est ainsi soumise à une dégradation oxydante par l'oxygène O₂ dissous et par le SO₂ présent dans la fumée de combustion [8]. Ce phénomène mène à la formation de sels stables à la température résistants à la régénération thermique. Un appoint important de solvant frais est alors nécessaire afin d'éviter une chute importante des performances de capture. Au delà de son importance économique, ce phénomène de dégradation a des conséquences environnementales puisqu'un grand nombre des produits formés sont volatils et potentiellement dangereux [9]. Ces pertes par dégradation s'additionnent à celles occasionnées par l'évaporation du solvant du fait de phénomène d'entraînement mécanique et de la tension de vapeur propre à la MEA. Dans une étude récente [10], les pertes en MEA suite à l'oxydation par SO₂ et à l'évaporation ont été évaluées à plus de 6,5 kg de MEA par tonne de CO₂ captée. La MEA est également sujette à une dégradation thermique dont les effets sont amplifiés lors de l'utilisation cyclique de ce solvant entre l'absorbeur et le stripper à une température supérieure à 100°C [11]. L'apport permanent de solvant frais entraîne des coûts opératoires significatifs. Parallèlement, un collecteur doit être employé pour récupérer les produits de dégradation tandis qu'une section de lavage performante devra récupérer la MEA évaporée et les produits de dégradation volatils. Un traitement de cette eau doit alors être envisagé. D'autre part, une désulfurisation poussée de la fumée à traiter devient nécessaire jusqu'à une valeur proche, selon Rubin et al., de 5 ppm [7].

Conjointement à cette problématique de dégradation, un phénomène de corrosion métallique a pu être constaté au sein de colonnes d'absorption dédiées à la capture en postcombustion du CO₂ par la MEA [12]. Ce processus, dont les conséquences économiques sont importantes et qui implique l'emploi d'inhibiteurs de corrosion, est accru par la présence des sels stables ainsi que par l'oxygène, les températures élevées et la concentration en MEA [13].

Pour l'ensemble de ces raisons et malgré le fait que la grande majorité des études portant sur la capture en postcombustion du CO₂ utilisent la MEA comme solvant, le déploiement systématique de ce solvant au sein d'une chaîne CCS reste difficile. Il existe donc un réel besoin de mettre en avant de nouveaux solvants d'absorption du CO₂. Dans cet esprit, de nombreuses études ont fait de l'ammoniaque un candidat sérieux pour réaliser la capture du CO₂ en postcombustion.

III. Capture du CO₂ en postcombustion par l'ammoniaque

L'absorption du CO₂ par l'ammoniaque est un processus mis en jeu dans plusieurs procédés historiques (synthèse de carbonate de sodium, synthèse de l'urée) et qui, de ce fait, a reçu un intérêt marqué de la communauté scientifique dès la fin du 19^{ème} siècle. Au début des années 50, une série d'études toujours considérées à ce jour comme des références, s'est intéressée au mécanisme d'absorption du CO₂ par l'ammoniaque et à la cinétique des réactions engagées. En dépit de l'importance fondamentale de l'ammoniaque dans l'industrie contemporaine, peu de travaux se sont depuis intéressés à ce processus. Le regain d'intérêt fort pour la chimie de l'absorption du CO₂ par NH₃ observé depuis la fin des années 90 coïncide avec les premières études envisageant ce solvant pour la capture du CO₂ en postcombustion.

1. Approche la plus répandue

La capture du CO₂ par une solution ammoniacale est régie par un ensemble de réactions générant des sels d'ammonium de diverses natures. Lors du processus d'absorption chimique du CO₂ dans une solution aqueuse d'ammoniac, le dioxyde de carbone initialement contenu dans la fumée se dissout dans la solution sous l'effet combiné :

- du processus d'absorption physique du CO₂ dans l'eau, régi par une loi de Henry ;
- du processus d'absorption consécutif à la réaction chimique avec l'ammoniac présent en solution.

En se solubilisant dans l'eau, le dioxyde de carbone peut, selon le pH de la solution, se trouver sous 3 formes différentes : l'acide carbonique H_2CO_3 , l'ion hydrogénocarbonate ou bicarbonate HCO_3^- et l'ion carbonate CO_3^{2-} .



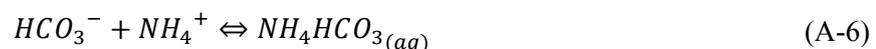
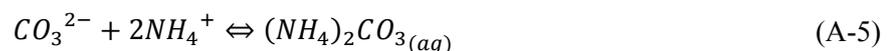
Les teneurs respectives en ions carbonate et bicarbonate sont définies par le pH de la solution. A pH élevé, l'ion carbonate doit être prédominant.

L'ammoniac en solution se trouve sous 2 formes distinctes : les ions ammoniums NH_4^+ et l'ammoniac dit libre $NH_{3(aq)}$.



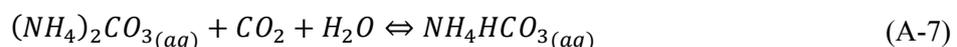
A température ambiante et pour des concentrations initiales en NH_3 supérieures à 1%wt, le pH de la solution est supérieur à 11,5. La majorité de l'ammoniac en solution se trouve sous sa forme non ionisée libre (plus de 99% de la quantité totale d'ammoniac). L'ammoniac est un solvant extrêmement volatil et l'ensemble de ces espèces libres sont disponibles pour volatilisation vers la phase gazeuse.

La réaction des espèces carbonate et bicarbonate avec les ions ammonium peut théoriquement engendrer la formation de carbonate d'ammonium $(NH_4)_2CO_3$ et de bicarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 .



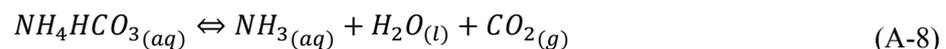
Compte tenu de la limite de solubilité faible de ces sels d'ammonium, des sels solides peuvent, en fonction des conditions de température et de concentration, apparaître en phase liquide.

D'autre part, un équilibre existe entre le carbonate d'ammonium et le bicarbonate d'ammonium. Selon les conditions de pH, du bicarbonate d'ammonium peut être formé à partir de carbonate d'ammonium.

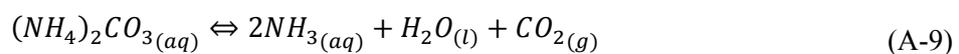


A partir du milieu des années 90, quelques études clefs ont permis de mettre l'ammoniaque au premier plan pour la capture du CO₂ en postcombustion. Un argument majeur revendiqué est la capacité d'absorption élevée du CO₂ par NH₃ en comparaison de ce qui est observé dans le cas des amines conventionnelles. Ceci est généralement expliqué par la faculté de l'ammoniaque à absorber le CO₂ à la fois sous la forme de carbonate d'ammonium et de bicarbonate d'ammonium. Dans une étude de référence, Bai et Yeh [14] (1997) ont conclu sur le potentiel de capture élevé du CO₂ par l'ammoniaque. Selon eux, l'absorption du CO₂ par NH₃ met en jeu des réactions aux cinétiques élevées qui permettent des efficacités de captage pouvant être supérieures à celles observées lorsque la MEA est employée comme solvant. Par ailleurs, ces auteurs concluent, sur la base de leurs travaux expérimentaux, que la capacité d'absorption de CO₂ par NH₃ est de l'ordre de 0,9 kgCO₂/kg de NH₃, valeur très supérieure à celle de 0,36kg de CO₂/kg de MEA trouvée dans la littérature [15]. Cette valeur a même été réévaluée 2 ans plus tard par ces mêmes auteurs qui ont mesuré expérimentalement et dans des conditions opératoires identiques les capacités d'absorption respectives de NH₃ et de la MEA [16]. Dans cette étude, les efficacités de capture du CO₂ par NH₃ mesurées atteignent 99% tandis que la capacité d'absorption du CO₂ par NH₃ est évaluée à 1,2 kg de CO₂/kg de NH₃. D'un autre côté, l'efficacité de capture du CO₂ par la MEA culmine à 94% alors que la capacité d'absorption est de l'ordre de 0,4 kg CO₂/kg de MEA. Les caractéristiques d'absorption très favorables associées à NH₃ constituent un des arguments principaux justifiant l'engouement de la communauté scientifique pour ce solvant d'absorption du CO₂.

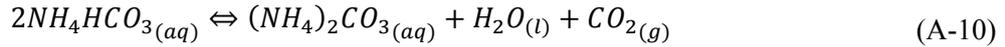
L'atout majeur revendiqué pour l'ammoniaque est la faible demande énergétique nécessaire à sa régénération. L'énergie de régénération implique la chaleur sensible requise pour la chauffe du solvant de la température d'absorption jusqu'à la température de régénération, la chaleur de vaporisation pour l'opération de stripping et la chaleur permettant l'inversion de la réaction d'absorption. Plusieurs produits de réaction peuvent intervenir et, de ce fait, différentes réactions de dissociation sont généralement associées à la régénération de l'ammoniaque :



$$\Delta H=64,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta H=101,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

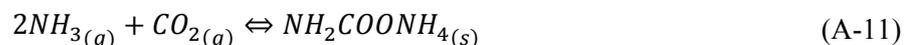


$$\Delta H = 26,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie de réaction (A-10) liée à la transformation du bicarbonate d'ammonium en carbonate d'ammonium est la plus faible parmi toutes les réactions possibles. Cette énergie est par ailleurs largement inférieure à celle associée à la MEA dont la valeur est estimée à 84,4 kJ.mol⁻¹. Pour cette raison, la totalité des études recensées aujourd'hui préconise d'opérer cycliquement entre carbonate d'ammonium en sortie du stripper et bicarbonate d'ammonium en sortie de l'absorbeur [17]. Il est généralement revendiqué que cette réaction intervient pour des taux de charge supérieurs à 0,5 mol CO₂/mol NH₃[18].

Parallèlement à l'enthalpie de dissociation faible du bicarbonate en carbonate, la capacité d'absorption élevée du CO₂ doit permettre une réduction importante de la quantité de solvant employé et donc de la chaleur sensible nécessaire à la chauffe du solvant. La réduction de ce besoin énergétique a dans le passé été évaluée à 45% par rapport à celui associé à la MEA [19]. Sur cette base, Yeh et al [18] ont prédit un besoin énergétique pour la régénération réduit de 62% par rapport au procédé de capture à la MEA. Dans cette même étude, il est indiqué que la réduction du besoin énergétique pour la régénération peut être de 75% par rapport à celui associé à la MEA. L'étape de régénération du solvant constituant environ 60% du coût total du CCS, la très faible énergie de régénération revendiquée pour l'ammoniac a fait de ce solvant l'un des plus convoités pour la capture du CO₂ en postcombustion.

Compte tenu de la dangerosité intrinsèque de l'ammoniac, les pertes en ammoniac par volatilisation constituent un frein considérable au développement des procédés de capture du CO₂ par ce solvant. Un des enjeux majeurs est de minimiser la perte en ammoniac observée lors de l'étape d'absorption pour répondre aux normes drastiques d'émissions de NH₃ en sortie d'absorbeur (10 ppm en France). La nécessité de limiter la perte en ammoniac est, par ailleurs, accrue par l'existence, en phase gaz, de réaction d'absorption du CO₂ par NH₃ engendrant la formation de sels solides d'ammonium [20]. Dans ce cas, le carbamate d'ammonium est prioritairement formé par la réaction de NH₃ et CO₂ en phase gaz avant d'être hydrolysé en présence de H₂O :





La formation de ces sels en phase gaz est un élément gênant les mesures, provoquant le bouchage des canalisations et des vannes.

En conclusion, l'ammoniaque est décrite comme un solvant présentant de multiples intérêts par rapport à la MEA, solvant de référence pour la capture du CO₂ en postcombustion. NH₃ est considéré comme un solvant à la cinétique rapide [14] quoique plus faible que celle de la MEA [21]. NH₃ offre une capacité d'absorption du CO₂ très supérieure à la MEA et des performances de capture élevées. Surtout, l'ammoniaque est présentée comme nécessitant un besoin énergétique lors de la régénération très inférieur à celui de la MEA. Aussi, NH₃ est un solvant stable thermiquement et qui ne se dégrade pas au contact d'oxydants tels que O₂ ou les SOx. Plus précisément, l'ammoniaque peut assurer la capture simultanée de tous les gaz acides, particulièrement du CO₂, des SOx et des NOx. Ceci pourrait potentiellement générer une réduction importante des coûts liés aux étapes de désulfurisation et dénitrification nécessairement présentes en amont de tout système de capture. Par ailleurs, certains auteurs revendiquent la possibilité de valoriser le sulfate d'ammonium et le nitrate d'ammonium produit lors de la capture des SOx et des NOx. Enfin, l'ammoniaque, produit de base de la chimie contemporaine, est un solvant 8 fois moins cher que la MEA. Le désavantage majeur de l'ammoniaque comme solvant d'absorption du CO₂ est lié à la fuite en ammoniac gazeux résultant de sa grande volatilité.

Compte tenu des multiples intérêts associés à l'emploi de l'ammoniaque comme solvant de capture du CO₂ en postcombustion, de nombreux groupes de recherche publics ou privés se sont intéressés au développement de ce procédé. Bai et Yeh (1997) qui ont décrit la capacité d'absorption élevée de l'ammoniaque sur la base de leurs expériences ainsi que le département de l'énergie américain (DOE-NETL) sont clairement à l'origine de l'engouement développé pour les procédés de capture du CO₂ à l'ammoniaque. Les conclusions tirées par ces auteurs sont, jusqu'à aujourd'hui [22], reprises en permanence comme base introductive à toute étude visant à déterminer la cinétique, la thermodynamique, les performances de capture ou les performances économiques de procédé de capture du CO₂ à l'ammoniaque.

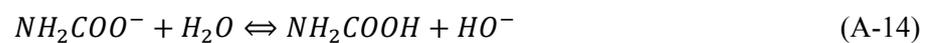
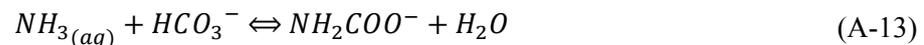
Néanmoins, une étude détaillée des mécanismes d'absorption engagés révèle des différences substantielles par rapport à ce qui est annoncé dans ces études de référence. Dans le but de tirer profit des nombreux avantages de l'ammoniaque comme solvant d'absorption du CO₂ et

d'identifier clairement ces limitations, une analyse détaillée des mécanismes d'absorption est nécessaire.

2. Mécanisme détaillé d'absorption du CO₂ par l'ammoniaque

2.1 L'ion carbamate, espèce fondamentale du processus d'absorption

Des études fondamentales ont, depuis la fin des années 90, visé à éclaircir les mécanismes régissant l'absorption du CO₂ par l'ammoniaque. Ces études ont clairement démontré l'existence d'un intermédiaire réactionnel fondamental lequel définit principalement les performances d'absorption : l'ion carbamate NH₂COO⁻. Même si la possibilité de formation du bicarbonate d'ammonium NH₄HCO₃ par réaction directe entre les ions bicarbonate et les ions ammoniums (équation A-6) existe (dans des conditions de pH favorables), la grande majorité des auteurs s'accorde à dire que le bicarbonate d'ammonium est majoritairement formé par une suite de réactions élémentaires impliquant l'ion carbamate NH₂COO⁻ en équilibre avec l'acide carbamique NH₂COOH.



Malgré l'absence de preuves expérimentales, plusieurs auteurs ont, dès les années 50, anticipé l'importance de l'acide carbamique dans le mécanisme réactionnel global d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque [21], [23]. Par la suite, l'avènement des techniques spectroscopiques a permis d'attester l'existence de cet intermédiaire. En 2006, Mani et al. [24] ont caractérisé, par le biais d'expériences RMN, les espèces présentes en solution lors de l'absorption du CO₂ par l'ammoniaque. Les résultats des différentes investigations menées par ces auteurs ont montré qu'à taux de charge faible et sur une large plage de concentrations (4,3-17,2%wt ; 20°C), l'espèce prédominante en solution était l'ion carbamate. Surtout, il a pu être démontré que la quantité d'ions carbamate était d'autant plus importante que la concentration en ammoniac libre de la solution est élevée. Au fur et à mesure du processus d'absorption, sa concentration chute tandis que de façon concomitante, la concentration de l'ion bicarbonate, initialement minoritaire, augmente continûment. Le processus d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque est en réalité un processus séquentiel où le carbamate, prédominant lorsque la concentration en ammoniac libre est élevée, laisse place au bicarbonate d'ammonium lorsque

la concentration en espèces libres devient insuffisante [25], [26]. Kim et al. (2011) [27] ont proposé que le mécanisme préférentiel de formation du bicarbonate d'ammonium à partir du carbamate d'ammonium consiste en un processus de décomposition/recomposition. L'ion carbamate constituant le carbamate d'ammonium est alors décomposé pour former à nouveau des ions bicarbonates, précurseur du bicarbonate d'ammonium.



Il a pu être vérifié sur une large gamme de concentrations en ammoniac et par différents auteurs [24], [25] que le carbonate d'ammonium n'était finalement qu'un composé minoritaire en conséquence de sa faible vitesse de formation et de sa conversion extrêmement rapide en bicarbonate d'ammonium. Ahn et al. [25] ont, lors de leurs expériences de RMN du carbone 13, étudié l'effet de la température (entre 20°C et 60°C) sur la spéciation de solution d'ammoniac de concentration 4 à 10%wt. Il leur est apparu que la concentration en ions carbonates restait inférieure à celle de l'ion carbamate sur toute la gamme de températures étudiée. Le rôle prépondérant joué par l'ion carbamate ainsi que l'importance mineure de l'ion carbonate contredisent la grande majorité des études de procédés portant sur la capture du CO₂ à l'ammoniac qui font, très généralement, du carbonate d'ammonium un des coproduits majeurs observés [28].

Lors du processus d'absorption du CO₂ par l'ammoniac, le carbamate apparaît comme un composé central dont la formation est une fonction forte de la concentration en ammoniac libre de la solution et du pH de la solution. La capture du CO₂ sous la forme de carbamate d'ammonium se déroule sur une gamme de taux de charge d'autant plus importante que la concentration initiale en ammoniac est élevée. La décomposition du carbamate d'ammonium pour former le bicarbonate d'ammonium se réalise à une valeur de taux de charge qui est fonction de la concentration en ammoniac initiale dans la solution. Ceci semble corroborer le fait qu'il existe une valeur de pH critique associée à la transition carbamate-bicarbonate [29]. Ce pH est atteint d'autant plus tardivement que la concentration en ammoniac libre en solution est grande. La route réactionnelle empruntée est donc déterminée principalement par la concentration initiale de la solution d'ammoniac et par la valeur de pH. Ceci a un impact fort sur la cinétique de réaction et sur l'énergie nécessaire à la régénération de la solution d'ammoniac.

2.2 Enthalpie d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque

Il est généralement avancé que l'emploi de l'ammoniaque permettrait une réduction de près de 75% de l'énergie de régénération par rapport à la MEA. L'hypothèse d'un tel gain énergétique est basée sur le principe que l'absorption du CO₂ par l'ammoniaque pourrait être totalement contrôlée par un cycle carbonate d'ammonium - bicarbonate d'ammonium [22] pour des taux de charge supérieurs à 0,5 mol CO₂/mol NH₃. L'analyse détaillée du mécanisme de réaction semble révéler que ce n'est pas le cas. Une méthode fréquemment employée pour évaluer l'enthalpie de la réaction dominante à inverser lors de la régénération consiste à déterminer l'enthalpie d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque. Dans une étude récente, Qin et al. [30] ont déterminé expérimentalement les enthalpies d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque à plusieurs concentrations (2,5 et 10%wt) et sur une large gamme de températures (40-80°C).

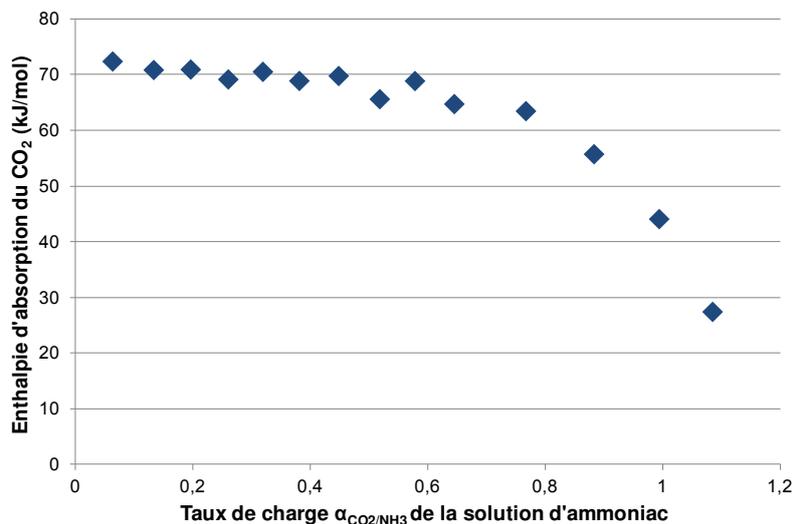
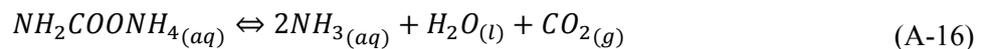


Figure A-2 Evolution de l'enthalpie d'absorption du CO₂ (kJ/mol) en fonction du taux de charge au sein d'une solution d'ammoniac à 2,5% wt à 35°C [30]

Dans ces conditions, l'enthalpie d'absorption peut rester constante à une valeur supérieure à 70 kJ/mol, sur une gamme de taux de charge élevée. Cette valeur est très supérieure à la valeur de 27 kJ/mol associée à la conversion du carbonate d'ammonium en bicarbonate d'ammonium. En conséquence d'une quantité d'ammoniac libre élevée même à taux de charge supérieur à 0,5 mol CO₂/mol NH₃, la réaction entre carbonate d'ammonium et CO₂ pour former le bicarbonate d'ammonium n'est pas la réaction dominante. Leurs résultats font apparaître que ce n'est que lorsque le taux de charge atteint une valeur proche de 1 mol

CO₂/mol NH₃ que l'enthalpie d'absorption chute à une valeur compatible avec celle attendue lors d'une transition carbonate/bicarbonate.

Ces résultats ont par la suite été confirmés par les travaux de Liu et al. [31]. Ceux-ci ont déterminé par calorimétrie directe les enthalpies d'absorption du CO₂ au sein de solution d'ammoniac à 5%wt sur une plage de température comprise entre 313K et 353K. Enfin, Mathias et al. [32] ont employé le modèle électrolyte-NRTL [33] ajusté sur des données d'équilibre liquide-vapeur [34], [35], des données d'équilibre solide-liquide [36], des données calorimétriques [37] et des données de spéciation [38] pour prédire la composition du système électrolytique lors de l'absorption du CO₂ par l'ammoniaque. L'enthalpie d'absorption calculée comprise entre 61,4 et 71,6 kJ/mol de CO₂ est très supérieure à la valeur de 27 kJ/mol de CO₂ attendue. Les valeurs expérimentales et simulées obtenues par ces différents auteurs sont au contraire proches de l'enthalpie liée à la réaction de formation du carbamate d'ammonium qui est donc prédominante sur une large gamme de température, de taux de charge et de concentration en ammoniac.



$$\Delta H = 72,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Même si l'enthalpie d'absorption déterminée reste inférieure à celle associée à la formation du carbamate dans le cas de la MEA (environ 85 kJ/mol)[39], ces résultats montrent qu'il ne semble pas possible de contrôler l'absorption sur une base carbonate/bicarbonate faiblement exothermique. L'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque met en jeu différents produits dont les conditions de formation restent pour le moment obscures. L'ion carbamate est l'élément central du processus d'absorption qui conditionne la formation du bicarbonate d'ammonium. Une importance, semble-t-il trop importante, est donnée aux carbonates d'ammonium. Il apparaît clairement que la réduction de 62% de l'enthalpie de réaction par rapport à la MEA anticipée et largement relayée dans la littérature ne peut vraisemblablement pas être achevée en employant l'ammoniaque.

3. Cinétique de réaction du CO₂ dans l'ammoniaque

3.1 Mécanisme employé

Le mécanisme réactionnel de formation de l'ion carbamate reste à ce jour largement controversé. Plusieurs études publiées récemment contestent l'hypothèse, longtemps admise, d'une réaction instantanée et irréversible [23], [40] entre l'ammoniac libre et les ions bicarbonates pour la formation de l'acide carbamique. Un mécanisme de type zwitterion, comparable à celui employé dans le cas des amines primaires, a été proposé pour expliquer la formation de cet intermédiaire fondamental [41], [42]. Dans ce mécanisme, l'ammoniac réagit directement avec le CO₂ selon une réaction réversible pour former une espèce électriquement neutre NH₃⁺COO⁻. Ce zwitterion est ensuite déprotoné par une base laquelle peut être NH₃ ou OH⁻ pour former respectivement le carbamate d'ammonium NH₂COONH₄ ou l'acide carbamique NH₂COOH :



Des études cinétiques considérées aujourd'hui comme des références par certains auteurs pour la capture du CO₂ à l'ammoniaque sont basées sur ce mécanisme [43], [44]. Néanmoins, aucune preuve expérimentale de la présence d'un intermédiaire zwitterionique lors du processus de capture du CO₂ par l'ammoniaque n'a pu être obtenue [38].

Un autre mécanisme est largement répandu pour expliquer la formation du carbamate : le mécanisme termoléculaire proposé par Crooks et Donnellan [45] et développé par Da Siva et Svendsen [46]. Ces auteurs concluent que la réaction entre le CO₂ et l'amine se réalise en une unique étape et implique trois espèces différentes. Le produit initial n'est alors pas un zwitterion mais un complexe faiblement lié lequel se réarrange pour former l'ion carbamate sous l'action conjuguée de l'ammoniac NH₃ et d'une base B (laquelle peut être NH₃ ou OH⁻) sur une molécule de CO₂.

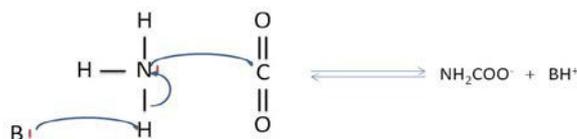


Figure A-3 Mécanisme termoléculaire

Ce mécanisme a également été employé pour caractériser la cinétique réactionnelle globale du CO_2 dans l'ammoniac [47]. Une étude basée sur des calculs *ab initio* a proposé que la formation de l'ion carbamate se fasse préférentiellement via le mécanisme termoléculaire [27], la molécule d'ammoniac jouant le rôle de catalyseur.

3.2 Effet de la concentration de solution d'ammoniac sur la cinétique

Une revue des différentes données cinétiques disponibles dans la littérature est donnée dans les tableaux A-1 et A-2. Celles-ci apparaissent dispersées sur une très large gamme. Dans la plupart des cas, les études visant à déterminer la cinétique de réaction du CO_2 dans l'ammoniac mettent en jeu des solutions fraîches d'ammoniac et considèrent que l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de formation des ions carbamates. Parmi elles, de nombreuses études passées (Pinsent et al. [21] (1956), Andrew et al. [23] (1954)) ou récentes (Diao et al. [48] (2004), Wang et al. [49] (2011)) considérées comme des références ont été réalisées à l'aide de solutions d'ammoniac très peu concentrées (de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Alors que Pinsent et Andrew ont simplifié le mécanisme global, ne considérant que l'étape de formation du carbamate, Wang et al. ont choisi un mécanisme détaillé à 8 étapes prenant en compte l'ensemble des espèces impliquées dans sa formation. Malgré plus de 50 ans d'intervalle entre ces études et des moyens analytiques très différents, ces auteurs ont obtenu des constantes de vitesses similaires. Dans des études récentes, des concentrations en ammoniac plus élevées ont été employées pour déterminer les cinétiques réactionnelles. Que le mécanisme considéré soit à une étape (Puxty et al. [50] (2010)) ou du zwitterion, la constante cinétique de formation du carbamate est très supérieure à celle observée dans les études réalisées à basse concentration. Par exemple, Puxty et al. ont obtenu une constante cinétique environ 8 fois supérieure à celle obtenue par Andrew et al., Pinsent et al. ou plus récemment Wang et al., et 700 fois supérieure à celle obtenue par Diao et al. dont les résultats sont pourtant largement reproduits dans la littérature. En dépit de différences conséquentes, ces données cinétiques sont souvent employées sans prise en compte des conditions opératoires particulières dans lesquelles elles ont été obtenues. Ceci a été le cas lors de la

comparaison, réalisée au MIT, des performances offertes par différents solvants lors de l'absorption du CO₂. La constante cinétique obtenue par Pinsent et al. est alors employée pour caractériser un système 16000 fois plus concentré [51]. Le rôle fondamental de la concentration en ammoniac libre et du pH dans la route réactionnelle et, de ce fait, dans la cinétique de réaction observée, apparaît ici clairement négligé. La cinétique de la réaction de formation du carbamate, composé formé dans les premiers stades de l'absorption du CO₂, est importante en comparaison de celle du bicarbonate [52]. A concentration en ammoniac libre élevée, la capture du CO₂ sous la forme de carbamate se déroule sur une gamme de taux de charge longue. La cinétique de réaction est dans ce cas très importante par rapport à celle observée lorsque la concentration en ammoniac libre est faible.

Tableau A-1 Données cinétiques relatives à l'absorption du CO₂ par NH₃

Mécanisme réactionnel considéré	T (°C)	[NH ₃]	A (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Ea (kJ. mol ⁻¹)	k _(298K) L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Ref.
NH ₃ + CO ₂ → NH ₂ COOH	20-60	0,25-11 N	1,70×10 ⁸	48,73	483,5	[23]
CO ₂ + NH ₃ → NH ₂ COO ⁻ + H ⁺	0-40	0,2-0,3 M	1,34×10 ⁸	48,36	442,6	[21]
CO ₂ + NH ₃ + H ₂ O ↔ NH ₄ HCO ₃	25-55	0,066 M	2,4×10 ²	26,73	4,9	[48]
$\begin{array}{l} k_1 \\ \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \\ k_{-1} \end{array}$	15-45	2-16×10 ⁻³ M				[49]
$\begin{array}{l} k_2 \\ \text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \\ k_{-2} \end{array}$						
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_3} \text{HCO}_3^-$						
$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_4} \text{H}_2\text{CO}_3$						
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_5} \text{NH}_4^+$						
$\text{OH}_{\text{aq}}^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_6} \text{H}_2\text{O}$						
$\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COOH}$ k_7 k_{-7}						
$\text{NH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_8} \text{NH}_2\text{COOH}$						
CO ₂ + NH ₃ → NH ₂ COO ⁻ + H ⁺	5-20	3-6 M	1,68×10 ¹¹	61	3375,4	[50]

Tableau A-2 Données cinétiques relatives à l'absorption du CO₂ par NH₃ (suite)

Mécanisme réactionnel considéré	T (°C)	[NH ₃]	A	Ea (kJ. mol ⁻¹)	k _(298K) s ⁻¹	Ref.
$NH_{3(aq)} + CO_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_2} NH_3^+ COO^-$	5-25	0.1-7 M	2,99×10 ⁵ (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	24,9	k _{app1%NH3} 727,4	[43]
			4,1×10 ⁹ (m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹)	70,6	k _{app3%NH3} 4624,4	
			709,3 (m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹)	45,7	k _{app5%NH3} 10775,6	
$NH_3^+ COO^- + B \xrightleftharpoons[k_{-B}]{k_B} NH_2 COO^- + BH^+$ <p>si NH₃ et H₂O sont les bases dominantes</p> $R_{CO_2-NH_3} = \frac{C_{CO_2} C_{NH_3}}{\frac{1}{k_2} + \frac{k_{-1}}{k_2} \left(\frac{1}{k_{NH_3} C_{NH_3} + k_{H_2O} C_{H_2O}} \right)}$ $k_{app} = k_{OH} C_{OH} + \frac{R_{CO_2-NH_3}}{C_{CO_2}}$	25-49	1-5 M	1,78×10 ²⁰ (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	75,30	k _{app1%NH3} 588,2	[47]
			3,94×10 ² (m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹)	36,99	k _{app3%NH3} 1962,3	
			4,70×10 ⁻⁵ (m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹)	2,51	k _{app5%NH3} 3586,7	
$k_{NH_3}^z = \frac{k_2 k_{NH_3}}{k_{-1}}$ $k_{H_2O}^z = \frac{k_2 k_{H_2O}}{k_{-1}}$		5-10%wt	1,45×10 ²² (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	116,3	k _{app1%NH3} 631,6	[44]
			4,97×10 ⁻¹ (m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹)	18,28	k _{app3%NH3} 2431,4	
			2,88×10 ²¹ (m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹)	149,58	k _{app5%NH3} 4904,1	

En conclusion, de nombreuses zones d'ombre entourent encore le mécanisme et la cinétique d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque. Quoique plus faible que celle associée à la MEA, solvant de référence pour l'absorption du CO₂ (rapport de 2,8 avec NH₃ selon Puxty et al.), la cinétique de réaction du CO₂ dans l'ammoniaque est rapide et dépend fortement de la concentration en ammoniac libre dans la solution. Maximiser la cinétique de réaction du CO₂ avec NH₃ implique d'augmenter la concentration en ammoniac libre. Une telle augmentation favorise l'étape d'absorption en réduisant la dimension de l'absorbeur. Par ailleurs, augmenter la concentration a également un effet positif sur la régénération en diminuant la chaleur sensible nécessaire mais aussi, la chaleur de vaporisation. Ici apparaît un premier dilemme pour l'utilisation de l'ammoniaque comme solvant d'absorption du CO₂ puisque augmenter la concentration de la solution d'absorption a aussi pour conséquence d'augmenter fortement la

perte en ammoniac par volatilisation. Réduire les pertes en ammoniac lors de l'absorption tout en maintenant des performances de capture élevées est donc une nécessité. Plusieurs procédés de capture du CO₂ à l'ammoniac de conception très différente ont été développés dans la dernière décennie. Les choix technologiques opérés par chacun des constructeurs ont visé à atteindre ces deux objectifs.

4. Procédés de capture du CO₂ à l'ammoniac existants

4.1 Procédé à l'ammoniac refroidie

Sur la base du brevet déposé en 2006 par Eli Gal [53], Alstom a développé un procédé de capture du CO₂ à l'ammoniac refroidie ou Chilled Ammonia. Ce procédé consiste à absorber le CO₂ contenu dans la fumée refroidie à une température inférieure à 10°C, préférablement de l'ordre de 2°C. Une solution d'ammoniac concentrée à 28%wt permet l'absorption du CO₂ sous la forme d'une suspension visqueuse de sels d'ammonium ou slurry. Dans ce procédé, il est revendiqué que la solution d'absorption pauvre employée est composée de carbonate d'ammonium. En sortie d'absorbeur, le slurry formé est majoritairement composé de bicarbonate d'ammonium, solution qui est envoyée dans le stripper pour régénération. Le procédé Alstom a pour but de minimiser la fuite en ammoniac en réduisant la température à une valeur où la pression de vapeur de l'ammoniac est faible. Opérer à une température aussi basse permet aussi de réduire considérablement le volume de fumée à traiter [54] et d'augmenter la solubilité du CO₂. A la température d'absorption choisie, la cinétique de réaction est néanmoins plus basse. Aussi, la pression de vapeur de l'ammoniac est toujours de 40 Pa à une température de 1°C de telle façon qu'il n'est pas possible d'annihiler totalement les pertes en ammoniac. Une section de lavage à l'eau impliquant des coûts de refroidissement importants est de ce fait employée. Dans ce procédé, la régénération est opérée à une pression supérieure à 20 bar ce qui a pour intérêt de limiter les pertes en ammoniac lors de la régénération et de réduire les coûts de compression du CO₂ pour son transport et son stockage. Compte tenu de la prépondérance du bicarbonate d'ammonium, l'énergie nécessaire à la dissociation des sels serait faible et la demande énergétique lors de la régénération également. Une valeur de 2GJ/t-CO₂ captée est revendiquée [54]. Cette énergie de régénération basse doit être considérée en regard de la demande énergétique importante et souvent considérée comme rédhibitoire engendrée par le refroidissement nécessaire lors de l'absorption. Par ailleurs, on notera que la très grande

majorité des données de régénération divulguées sont basées sur des travaux de simulation et qu'aucune étude expérimentale n'est disponible dans la littérature ouverte pour les corroborer. Aussi, ce procédé implique de gérer des slurry riches en ammoniac et potentiellement dangereux. Par ailleurs, la formation de sels solides d'ammonium en phase liquide peut entraîner le bouchage des canalisations et la mise hors service de l'installation. Des essais sur pilote menés conjointement par Alstom Power, Eprri et We Energies sont actuellement en cours à la centrale de Pleasant Prairie dans le Wisconsin (Etats-Unis).

4.2 Procédé Powerspan ECO₂

En 2009, les droits associés aux recherches menées par le NETL ont été cédés à Powerspan qui a développé son propre procédé baptisé ECO₂. Alors que le procédé à l'ammoniac refroidie fonctionne à concentration élevée en ammoniac et à basse température pour limiter la fuite en ammoniac et maximiser l'absorption du CO₂, le procédé ECO₂ Powerspan s'appuie sur une stratégie différente. Même si très peu de données sont disponibles dans la littérature, il semble que les expériences d'absorption soient menées à concentration intermédiaire en ammoniac (entre 7 et 21%wt) et à température proche de l'ambiante [19] où la fuite en ammoniac est plus importante. La particularité du procédé ECO₂ est qu'il intègre une capture simultanée des SO_x à partir de l'ammoniac volatilisé. Ceci est réalisé via une section de lavage à l'eau permettant de solubiliser l'ammoniac passé en phase gazeuse. La solution d'ammoniac faiblement concentrée est envoyée vers une nouvelle colonne d'absorption où les SO_x contenus dans la fumée non préalablement désulfurisée sont sélectivement retirés. Ce procédé présente l'intérêt de réduire les coûts liés à la désulfuration de la fumée et de valoriser les pertes en ammoniac via la formation de sulfate d'ammonium.

En 2009, Mc Larnon et Duncan (Powerspan Corp) [55] ont déclaré que leur essais réalisés à l'échelle du laboratoire démontraient une efficacité de capture élevée du CO₂ et permettaient d'évaluer l'énergie nécessaire à la régénération de la solution ammoniacale à une valeur aussi basse que 1,15 GJ/t-CO₂ captée. Selon eux, la demande énergétique serait équivalente à seulement 27% de l'énergie nécessaire à la régénération d'une solution de MEA typique. Par la suite, Powerspan, dans un communiqué de presse, a réévalué l'énergie de régénération à 2,8 GJ/t-CO₂ captée [56]. Aucune donnée expérimentale n'est fournie pour étayer ces propos. Beaucoup de zones d'ombre entourent ce procédé dont les performances ne sont que très peu documentées. Particulièrement, aucune information n'est donnée sur la formation potentielle de sels solides en phase gaz lors de l'absorption. Celle-ci devrait être favorisée par la

température et les concentrations élevées. Par ailleurs, l'incorporation d'une colonne d'absorption pour la désulfurisation implique la présence d'un espace suffisant, ce que beaucoup de sites ne peuvent offrir. Enfin, certaines publications [57] font état d'une reformulation du procédé pour employer un mélange d'amines en lieu et place de l'ammoniaque ce qui laisse planer des doutes sur sa viabilité.

4.3 Procédé CSIRO

Récemment, le CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) et Delta Electricity ont conjointement développé un procédé de capture du CO₂ à l'ammoniaque testé sur le pilote installé sur la centrale de Munmorah (Australie). L'absorption est opérée à une température comprise entre 10 et 30°C et avec une concentration en ammoniac inférieure à 6%wt dans le but de minimiser la volatilisation de NH₃. Une section de lavage à l'eau récupère l'ammoniac volatilisé et la solution produite est employée au sein d'une colonne de prétraitement pour capter les SO_x. Plus de 95% du SO₂ présent dans la fumée à traiter y est capté. L'efficacité de capture maximale observée lors des essais réalisés est d'environ 85% tandis que la perte en ammoniac mesurée en tête de colonne avant lavage est comprise entre 10000 et 12000 ppm [58] soit une valeur très supérieure à celle admise. Par ailleurs, la section de lavage ne permet pas d'éliminer la totalité de l'ammoniac présent dans la fumée et environ 2000 ppm sont évacués en sortie de colonne. Cette fuite en ammoniac élevée a également provoqué la formation de sels d'ammonium solides en phase gazeuse lesquels ont entraîné le bouchage des canalisations, des mesures erronées et l'arrêt de l'installation. Lors de ces essais expérimentaux, la demande énergétique pour la régénération a été évaluée à la valeur élevée de 4,2 GJ/t-CO₂ [59]. Même si les performances offertes par ce procédé ne sont pas les plus intéressantes, les études précises le décrivant donnent un très bon aperçu des avantages et limitations de l'ammoniaque pour la capture du CO₂. Ce solvant permet bien une capture intégrée du SO₂. Par ailleurs, des performances de capture du CO₂ proches des objectifs fixés par la communauté internationale sont atteintes pour des concentrations faibles en ammoniac. Néanmoins, même dans ces conditions de concentration et à une température aussi basse que 10°C, la fuite en ammoniac observée est très importante. Enfin, une concentration faible en ammoniac entraîne une énergie de régénération élevée en raison d'un besoin en chaleur sensible important (environ 50% de la demande totale).

Il est clair que pour atteindre conjointement des performances d'absorption élevées et une énergie de régénération faible, une concentration importante de la solution d'ammoniac devra être employée. Ceci aura pour conséquence une augmentation très importante de la fuite en ammoniac. Même si l'emploi d'une colonne de prétraitement semble très favorable pour capter le SO_2 et valoriser une fraction de l'ammoniac volatilisé, la perte en ammoniac implique une section de lavage très performante et coûteuse. Une telle colonne de prétraitement pourrait, dans de nombreux cas, ne pas pouvoir être employée pour une raison simple d'espace disponible sur site. Compte tenu des multiples avantages de l'ammoniac pour la capture du CO_2 en postcombustion, il existe un grand intérêt de répondre aux deux verrous scientifiques majeurs limitant son essor. La cinétique de NH_3 apparaît moins favorable que celle de la MEA et il devrait en découler des absorbeurs de dimensions supérieures ce qui augmente de façon importante les coûts d'investissement. Par ailleurs, un des enjeux majeurs des procédés de capture du CO_2 à l'ammoniac est de réduire les pertes en ammoniac observées lors de l'étape d'absorption pour abaisser les coûts de traitements post-absorption et limiter la formation de sels en phase gazeuse. Il pourrait être du plus grand intérêt de trouver un contacteur gaz/liquide permettant :

- d'intensifier le transfert du CO_2 de la fumée vers la solution d'ammoniac absorbante
- de minimiser la fuite en ammoniac de la solution d'ammoniac vers la phase gazeuse.

Particulièrement, il semble que la fuite en ammoniac soit accrue par le contact direct observé dans les colonnes à garnissage conventionnellement employées pour la capture du CO_2 à l'ammoniac.

5. Absorption chimique : réaction et aire interfaciale

Lors de son absorption dans un solvant physique tel que l'eau, le transfert du CO_2 de la phase gazeuse vers la phase d'absorption liquide sous l'effet de sa force motrice implique :

1. La diffusion du CO_2 de la phase gazeuse vers l'interface gaz/liquide ;
2. La dissolution du CO_2 à partir de l'interface gaz/liquide et sa diffusion vers le sein du liquide.

Les conditions au voisinage de l'interface étant difficilement déterminables expérimentalement, différents modèles peuvent être employés pour décrire le transfert à l'interface. Le modèle le plus simple est celui du double film de Whitman où les résistances gaz et liquide sont considérées comme localisées exclusivement au sein de deux films

stagnant d'épaisseurs respectives δ_g et δ_L situés de part et d'autre de l'interface gaz/liquide. Le transfert du CO_2 au sein du film se fait uniquement par diffusion sous l'effet du gradient de concentration y régnant. L'interface gaz/liquide est considérée à l'équilibre thermodynamique et la résistance au transfert de matière y est négligeable. Au delà de ces films, l'écoulement est considéré turbulent et aucun gradient de concentration n'existe.

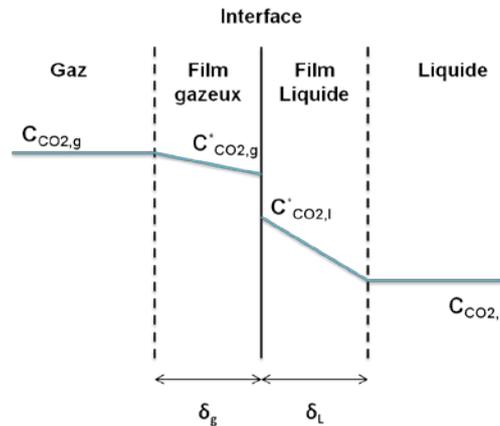


Figure A-4 Modèle du double film de Whitman : absorption physique du CO_2

La densité de flux $J_{\text{CO}_2\text{phy}}$ du CO_2 en présence d'une absorption physique seule peut s'écrire en fonction des coefficients de transfert de matière individuels du CO_2 respectivement dans la phase gaz k_g et dans la phase liquide k_l . Elle s'écrit alors :

$$J_{\text{CO}_2\text{phy}} = k_g(C_{\text{CO}_2,g} - C_{\text{CO}_2,g}^*) = k_l(C_{\text{CO}_2,l}^* - C_{\text{CO}_2,l}) \quad (\text{A-19})$$

$$k_g = \frac{D_{\text{CO}_2,g}}{\delta_g} \quad (\text{A-20})$$

$$k_l = \frac{D_{\text{CO}_2,l}}{\delta_L} \quad (\text{A-21})$$

où $J_{\text{CO}_2\text{phy}}$ est exprimé en $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$, k_g et k_l sont exprimés en $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ alors que $D_{\text{CO}_2,g}$ et $D_{\text{CO}_2,l}$ sont les coefficients de diffusion du CO_2 respectivement dans la phase gaz et la phase liquide $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$.

Compte tenu de la faible solubilité du CO_2 dans l'eau, les quantités absorbées physiquement restent faibles à pression atmosphérique. Les flux absorbés peuvent être significativement améliorés lorsque le CO_2 réagit chimiquement comme c'est le cas avec l'ammoniaque. La réaction permet, selon sa cinétique et la concentration des espèces en solution, la consommation du CO_2 lors de sa diffusion dans la phase liquide et, de ce fait, le maintien d'une force motrice élevée. L'effet positif exercé par la réaction chimique sur le flux de CO_2 transféré est caractérisé par le facteur d'accélération E . Ce dernier permet de comparer le flux

de CO₂ transféré sous l'effet de la réaction chimique J_{CO_2chim} au flux de CO₂ qui serait absorbé physiquement J_{CO_2phy} dans le cas où la force motrice serait identique.

$$E = \frac{J_{CO_2chim}}{J_{CO_2phy}} \quad (A-22)$$

Le flux de CO₂ absorbé sous l'effet de la réaction chimique s'écrit alors :

$$J_{CO_2chim} = k_g(C_{CO_2,g} - C_{CO_2,g}^*) = Ek_l(C_{CO_2,l}^* - C_{CO_2,l}) \quad (A-23)$$

Le facteur d'accélération E peut être prédit analytiquement. Sa valeur dépend du modèle choisi, de la cinétique de la réaction, de la concentration en espèce absorbante, de la géométrie du réacteur et des conditions hydrodynamiques.

Le choix du contacteur gaz/liquide le plus adéquat pour une séparation donnée peut être réalisé à l'aide d'un nombre adimensionnel particulier : le nombre de Hatta Ha. Le nombre de Hatta permet de comparer la quantité maximale de CO₂ pouvant être consommée par la réaction chimique au sein du film à la quantité maximale de CO₂ pouvant diffuser au travers du film. La réaction d'absorption prédominante du CO₂ dans l'ammoniac consiste, sur une large gamme de taux de charge, en la formation de l'ion carbamate (équation A-13). La constante cinétique dans le sens direct de cette réaction est très supérieure à celle associée à la réaction inverse de telle façon que l'on puisse considérer cette réaction comme irréversible (équation A-24).



Dans le cas d'une réaction irréversible d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, le modèle du double film permet d'écrire le nombre de Hatta de la façon suivante :

$$Ha^2 = \frac{S \times \delta_L \times k_2 \times C_{CO_2,l}^* C_{NH_3,l}}{D_{CO_2,l} \times S \times \frac{(C_{CO_2,l}^* - 0)}{\delta_L}} = \frac{k_2 C_{NH_3,l} D_{CO_2,l}}{k_l^2} \quad (A-25)$$

où S est la surface d'échange gaz/liquide et $C_{NH_3,l}$ la concentration en ammoniac dans le sein du liquide.

La valeur prise par le nombre de Hatta permet de distinguer plusieurs régimes de réaction et de localiser le lieu de la réaction. Particulièrement, si $Ha < 0,3$, le taux de conversion du CO₂ dans le film est faible devant sa diffusion de telle façon que la réaction se réalise

exclusivement dans le sein du liquide. Dans ce cas, le choix du contacteur gaz/liquide devra se diriger vers un dispositif présentant un volume de rétention important. Le cas où $0,3 < Ha < 3$ correspond à une situation intermédiaire où la réaction se déroule simultanément dans le film et dans le sein du liquide. Enfin, si $Ha > 3$, la réaction d'absorption du CO_2 est rapide et se déroule exclusivement dans le film. Particulièrement, on distingue le cas où la vitesse de réaction est très importante devant la diffusion de telle façon que l'absorption puisse être considérée comme se réalisant instantanément dans un plan situé à la proximité immédiate de l'interface gaz/liquide. Dans ce cas, le transfert de matière est totalement limité par la diffusion des espèces réagissant vers le lieu de la réaction. L'accélération permise par la réaction est alors égale au facteur d'accélération en régime instantané (ou facteur d'accélération infini) E_∞ . L'expression associée à E_∞ est dépendante du modèle choisi. L'expression générale est donnée ici :

$$E_\infty = \left(1 + \frac{C_{NH_3,l} D_{NH_3,l}}{C_{CO_2,l}^* D_{CO_2,l}} \right) \left(\frac{D_{CO_2,l}}{D_{NH_3,l}} \right)^n \quad (A-26)$$

Dans le cas du modèle du double film, $n=0$.

Dans le cas d'une réaction rapide telle que $Ha > 3$, l'accélération permise par la réaction peut être déterminée à partir de la relation suivante [60] :

$$E = \frac{Ha \sqrt{\left[\frac{E_\infty - E}{E_\infty - 1} \right]}}{\tanh \left\{ Ha \sqrt{\left[\frac{E_\infty - E}{E_\infty - 1} \right]} \right\}} \quad (A-27)$$

L'absorption du CO_2 par l'ammoniaque met en jeu une réaction rapide [61] et pour cette raison, les contacteurs gaz/liquide choisis devront présenter une aire interfaciale élevée dans le but de maximiser le transfert. Habituellement, des colonnes à garnissage dont l'aire interfaciale est généralement comprise entre 100 et 500 m^2/m^3 sont employées. Intensifier le transfert du CO_2 de la fumée à traiter vers la solution d'ammoniac absorbante implique d'employer des contacteurs gaz/liquide innovants présentant des aires interfaciales supérieures à celles associées aux colonnes à garnissage.

IV. Contacteur membranaire pour la capture du CO₂

1. Séparation des gaz par membrane

Une membrane est une structure dont les dimensions latérales sont très grandes devant son épaisseur et au travers de laquelle le transport d'un composé peut survenir sous l'effet d'une variété de forces motrices. Cette interphase qui peut être solide ou liquide, homogène ou hétérogène, sépare deux milieux pouvant avoir des compositions, des natures différentes et permet, selon sa structure, un transfert qui peut être sélectif ou non. Compte tenu de leurs nombreux avantages (faible coût de production, reproductibilité, grande variété de structures disponibles), les membranes polymères sont omniprésentes dans les procédés membranaires de séparation des gaz.

1.1 Perméation gazeuse : principe, matériaux et modules

La méthode membranaire de référence pour la séparation des gaz est la perméation gazeuse. Dans ce cas, une séparation sélective est assurée par une membrane dense, c'est-à-dire ne présentant pas de réseau poreux physique. La séparation est effectuée selon un processus de solubilisation-diffusion impliquant la sorption du composé cible au niveau de la surface amont de la membrane, sa diffusion au travers du matériau entre les chaînes polymères, puis sa désorption en aval de la membrane. La caractéristique propre au couple membrane/gaz traduisant la faculté du pénétrant à se mouvoir de la face amont vers la face aval du matériau dense est le coefficient de perméabilité φ . Ce paramètre prend en compte les contributions de sorption (coefficient de solubilité S) et de diffusion (coefficient de diffusion D) du pénétrant.

$$\varphi = D \times S \quad (\text{A-28})$$

Lorsque la face amont de la membrane est alimentée par un mélange gazeux à la pression P_{amont} tandis que la face aval se trouve à une pression P_{aval} telle que $P_{\text{aval}} \ll P_{\text{amont}}$, la densité de flux de l'espèce i au travers de la membrane d'épaisseur e est définie de la façon suivante :

$$J_i = \frac{\varphi \times (P_{\text{amont}} - P_{\text{aval}})}{e} \quad (\text{A-29})$$

où φ est exprimé en $[\text{mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}]$, e en $[\text{m}]$, P_{amont} et P_{aval} en $[\text{Pa}]$.

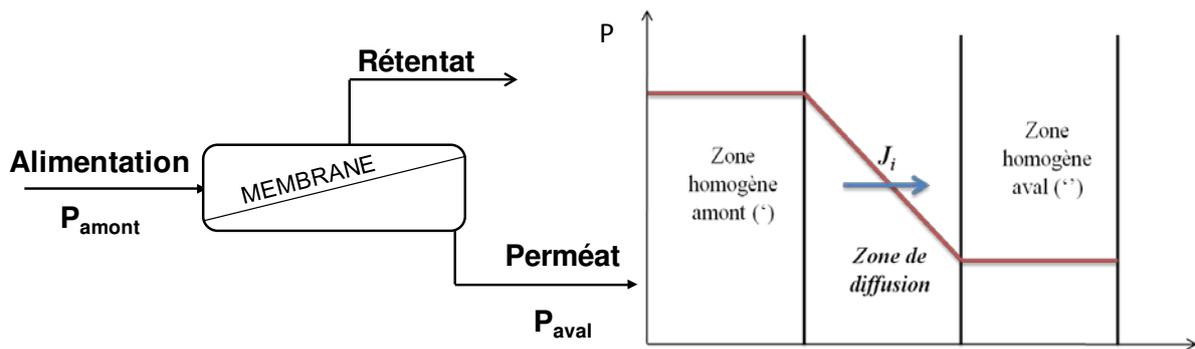


Figure A-5 Schéma de principe d'un procédé de séparation des gaz par perméation gazeuse

Pour une force motrice donnée, le flux du composé cible i au travers de la membrane sera d'autant plus important que la perméabilité ρ sera élevée, que l'épaisseur de la membrane sera faible et que la surface membranaire développée sera importante. Par ailleurs, ce flux sera, pour une force motrice donnée, d'autant plus pur que la faculté du matériau membranaire à discriminer les molécules du mélange à séparer sera importante. Cette faculté est caractérisée par la sélectivité $\alpha_{i/j}$ du matériau.

Séparer des gaz à l'échelle industrielle implique, pour limiter la surface membranaire nécessaire, des densités de flux transférés élevées. Compte tenu des perméabilités finies dont disposent les matériaux denses disponibles à l'heure actuelle, des épaisseurs de membranes extrêmement faibles sont nécessaires. Pour des raisons mécaniques, employer des membranes denses autosupportées suffisamment fines n'est pas réalisable. Une des avancées majeures est liée au développement de membranes anisotropes [62]. Dans ce cas, une couche dense extrêmement fine permettant une densité de flux élevée et assurant la sélectivité de la séparation est apposée à un support microporeux épais offrant la résistance mécanique. Parmi les membranes anisotropes, on distingue les membranes asymétriques des membranes composites.



Figure A-6 Photographie MEB de membranes asymétriques (gauche-LRGP) et composite (droite) [63]

Les membranes asymétriques sont composées d'un unique matériau et leur porosité augmente continûment entre la face amont, où se trouve la fine peau dense, et la face aval de

porosité élevée. Les membranes composites sont, elles, composées de l'association de deux matériaux différents : une fine couche dense sélective recouvrant un support microporeux isotrope. Les membranes composites présentent l'intérêt de permettre l'association d'une fine couche dense polymère à haute valeur ajoutée et d'un support peu cher dont l'intérêt est principalement mécanique.

Pour que le flux total transféré soit élevé, la surface membranaire totale développée par le dispositif de séparation doit aussi être importante. En ce sens, une autre avancée majeure est liée au développement, à faible coût, de modules membranaires présentant une aire interfaciale importante. On distingue ainsi les modules plans et spiralés au sein desquels des membranes planes sont respectivement empilées et enroulées. Les aires interfaciales associées à ces modules sont typiquement comprises entre 100 et 400 m^2/m^3 pour les modules plans et entre 100 et 300 m^2/m^3 pour les modules spiralés. A côté de ces membranes planes, le développement de modules constitués de membranes fibres creuses a constitué un pas en avant important. En fonction du taux de compacité du module (lequel peut typiquement atteindre 60%) et de la géométrie de la fibre utilisée, ces modules permettent d'atteindre des aires interfaciales de l'ordre de 10000 m^2/m^3 .



Figure A-7 Module de perméation gazeuse à fibres creuses SEPURAN® (Evonik)[64]

De nombreuses études sont consacrées au captage du CO_2 en postcombustion par perméation gazeuse. Malgré les efforts considérables déployés pour développer des matériaux présentant des couples perméabilité/sélectivité plus favorables au sein de modules compacts, ce procédé souffre d'un désavantage majeur : un déficit de force motrice. En effet, les fumées de postcombustion sont diluées et à pression proche de la pression atmosphérique. Dans le but de limiter la surface membranaire et le nombre d'étages nécessaires à la séparation, une compression de l'alimentation et/ou un tirage sous vide du perméat sont nécessaires. Le coût engendré par ces besoins pénalise le développement de procédés de capture du CO_2 en postcombustion par perméation gazeuse.

Les procédés de capture du CO₂ en postcombustion par perméation gazeuse et par absorption chimique dans une colonne à garnissage semblent complémentaires. Alors que dans le premier cas l'aire interfaciale avantageuse est contrebalancée par une force motrice médiocre, c'est la situation réciproque qui prédomine dans le second. Face à ce constat, il a été proposé en 1985 par Qi et Cussler [65] de combiner les avantages liés à ces deux technologies en employant une membrane mise sous forme de fibre creuse comme contacteur gaz/liquide pour l'absorption de gaz. La membrane est dans ce cas employée comme contacteur membranaire.

1.2 Contacteurs membranaires : définition, avantages et application à la capture du CO₂ par l'ammoniaque

Selon Drioli et al. [66], « le terme contacteur membranaire identifie un système membranaire employé pour mettre en contact deux phases. A contrario de l'idée traditionnelle voulant que les membranes réalisent la séparation grâce à leur sélectivité, les contacteurs membranaires n'offrent pas de sélectivité pour une espèce particulière par rapport à une autre, mais agissent simplement comme barrière entre les phases impliquées, en permettant leur contact selon une aire interfaciale bien définie... ». La définition proposée par ces auteurs résume bien l'emploi fait à ce jour des contacteurs membranaires pour la séparation des gaz et particulièrement pour la capture du CO₂. Alors que les procédés de perméation gazeuse emploient une fine couche dense sélective pour effectuer la séparation, une membrane, le plus souvent microporeuse non sélective, est utilisée comme interphase pour mettre en contact la phase gaz à traiter avec la phase liquide absorbante. La membrane sert de support au transfert de matière qui se réalise sous l'effet du gradient de concentration induit par l'absorption en phase liquide.

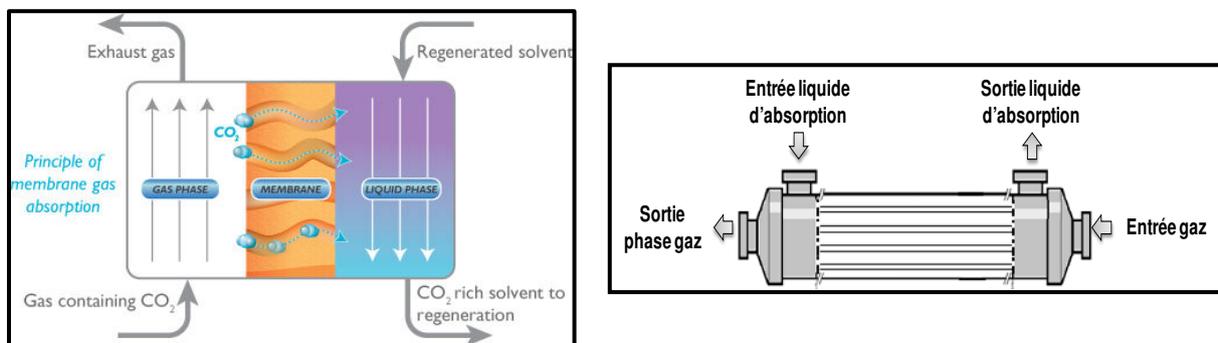


Figure A-8 Gauche : Principe de l'absorption des gaz dans les contacteurs membranaires (CO₂CRC[67]).
Droite : Contacteur membranaire avec écoulement parallèle et à contre-courant des phases

Les contacteurs membranaires présentent deux avantages majeurs en comparaison des colonnes à garnissage, communément employées pour l'absorption du CO₂.

1. A la différence des dispositifs à contact gaz/liquide direct, les contacteurs membranaires assurent le transfert de matière de la phase gaz vers la phase liquide sans dispersion d'une phase dans l'autre. Les débits des phases gazeuse et liquide peuvent de ce fait être contrôlés indépendamment. Cette flexibilité opérationnelle élimine certaines des contraintes inhérentes à l'emploi des colonnes à garnissage conventionnelles telles que les phénomènes d'engorgement, d'entraînement ou de moussage.

2. L'absorption chimique du CO₂ dans les contacteurs membranaires met en jeu des modules membranaires compacts développant des surfaces membranaires très élevées. Particulièrement, les contacteurs membranaires à fibres creuses présentent des aires interfaciales qui peuvent être plus de 20 fois supérieures à celles développées par les colonnes à garnissage.

Au sein du contacteur membranaire, les avantages des procédés de séparation membranaire et d'absorption chimique sont intégrés au sein du même équipement. La membrane offre modularité, flexibilité ainsi qu'une aire interfaciale élevée. Le procédé d'absorption permet une sélectivité élevée et une force motrice importante au transport et ceci, même à une concentration très basse de l'espèce à traiter. L'emploi des contacteurs membranaires comme contacteur gaz/liquide ne présente néanmoins pas que des avantages vis-à-vis des colonnes à garnissage. La membrane constitue une résistance supplémentaire au transfert de matière. Cette résistance peut, en fonction du système réactif considéré, être très supérieure aux résistances opposées par les phases gaz et liquide [65], [68]. En ce sens, le coefficient de transfert de matière global $K_{CO_2,G}$ du CO₂ est généralement inférieur à celui observé dans le cas des colonnes à garnissage. Néanmoins, l'aire interfaciale développée par les contacteurs membranaires permet, dans de nombreux cas, de compenser cette valeur plus faible de $K_{CO_2,G}$ et d'assurer une réduction conséquente du volume de l'installation nécessaire à l'absorption. Ce gain en volume est généralement quantifié par l'intermédiaire du facteur d'intensification I qui donne une mesure quantitative du facteur de réduction permis par l'usage de contacteurs membranaires. De nombreux travaux discutent de l'intensification permise par l'emploi des contacteurs membranaires pour la capture du CO₂ et les valeurs, dépendantes du solvant d'absorption employé et de la méthode de calcul adoptée, sont étalées sur une gamme large. Il a déjà été mentionné qu'une réduction d'un facteur allant de 10 [69],[70] à 34 [71] du volume de l'absorbeur pouvait être obtenue en substituant les colonnes à garnissage conventionnelles

par des contacteurs membranaires. Pour ces raisons, les contacteurs membranaires sont considérés comme l'une des stratégies d'intensification les plus prometteuses pour l'absorption gaz/liquide [72].

L'ammoniac présente un intérêt indéniable pour la capture du CO₂ en postcombustion. Intensifier le transfert du CO₂ lors de l'étape d'absorption tout en réduisant drastiquement la perte en ammoniac qui y est associée est néanmoins essentiel. Améliorer les performances de transfert du CO₂ implique d'employer un contacteur gaz/liquide avec une aire interfaciale très supérieure à celle offerte par les colonnes à garnissage généralement employées. Pour cette raison, il pourrait potentiellement être intéressant d'employer une membrane mise sous forme de fibres creuses comme contacteur gaz/liquide pour l'absorption du CO₂ à l'ammoniac. Les phases liquide et gazeuse étant contrôlées indépendamment lorsque le contacteur employé est membranaire, on peut, dans un premier temps, envisager une réduction de la fuite en ammoniac observée lors de l'étape d'absorption en éliminant le risque d'entraînement mécanique. Par ailleurs, la membrane s'interposant entre les phases gazeuse et liquide, on peut s'interroger sur la possibilité qu'une membrane puisse se comporter comme une barrière au passage de NH₃. En dépit du vif intérêt existant pour l'emploi des contacteurs membranaires, aucune étude, à ce jour, ne discute de leur application pour la capture du CO₂ à l'ammoniac.

Dans le but de comprendre les avantages, inconvénients et défis d'un procédé de capture du CO₂ à l'ammoniac employant les contacteurs membranaires, les mécanismes de transfert de matière au sein des différents types de fibres disponibles doivent être discutés.

2. Transfert de matière dans les contacteurs membranaires

Plusieurs types de membranes peuvent potentiellement être employés pour l'absorption chimique du CO₂ par l'ammoniac, chacune présentant des avantages et des inconvénients.

2.1 Membrane microporeuse

Dans la très grande majorité des cas, l'absorption chimique des gaz au sein de contacteurs membranaires met en jeu une membrane microporeuse. Le transport des gaz se fait alors selon un mécanisme de diffusion au sein du réseau poreux (la pression faible associée à la fumée de combustion rend négligeable les mécanismes convectifs de type

Poiseuille). Selon la nature de la membrane et de la phase liquide considérée, la phase remplissant les pores peut être liquide ou gazeuse. Dans le premier cas, on dit que la membrane est employée en mode mouillé tandis que dans le second, on parle de mode non mouillé. La faculté de diffusion d'un constituant en phase gazeuse est très supérieure à celle que ce même constituant aura en phase liquide (coefficient de diffusion respectivement de l'ordre de $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ et $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Afin que la diffusion du CO_2 soit optimale, la membrane microporeuse est employée en mode non mouillé : le contact gaz/liquide s'effectue à la bouche du pore et le liquide est exclu du réseau poreux.

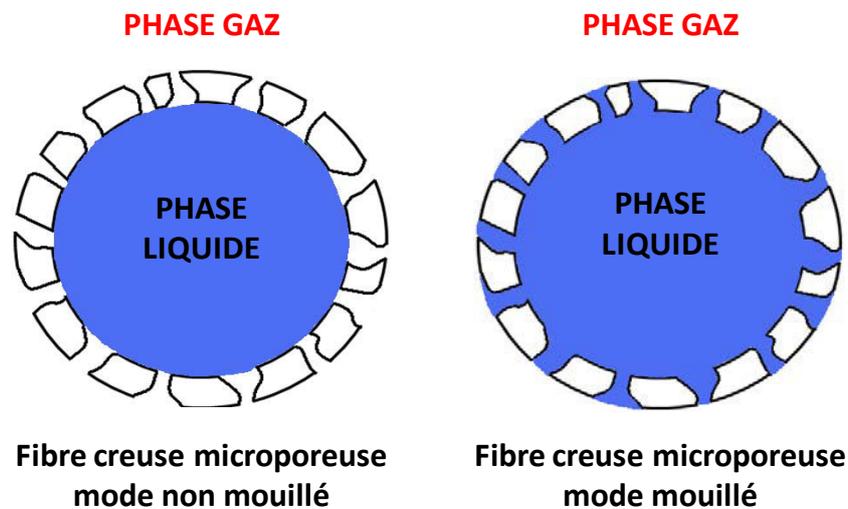


Figure A-9 Schématisation de fibres creuses microporeuses employées en mode mouillé ou non mouillé (cas particulier de la circulation du liquide dans le lumen des fibres)

a. Modèle des résistances en série

Dans le cas où la phase liquide circule à l'extérieur des fibres (côté calandre du contacteur), le processus global de transfert du CO_2 vers la solution d'absorption implique 3 étapes successives :

1. La diffusion du CO_2 au sein du gaz ($C_{\text{CO}_2,\text{g}}$) vers l'interface gaz/membrane (côté gaz) où la concentration en CO_2 est notée $C_{\text{CO}_2,\text{g-m}}^*$.
2. La diffusion du CO_2 de la face amont de la membrane où la concentration est notée $C_{\text{CO}_2,\text{m-g}}^*$ à la face aval de la membrane où la concentration est notée $C_{\text{CO}_2,\text{m-l}}^*$.
3. La solubilisation du CO_2 à partir de l'interface liquide/membrane ($C_{\text{CO}_2,\text{l-m}}^*$) et son absorption chimique en phase liquide où sa concentration est notée $C_{\text{CO}_2,\text{l}}$. La concentration dans la phase gaz hypothétiquement en équilibre avec la phase liquide est notée $C_{\text{CO}_2,\text{g}}^{\text{idéale}}$.

Les profils de concentration associés au transfert du CO₂ et de NH₃ au travers d'une fibre microporeuse sont donnés à titre illustratif dans la figure A-10

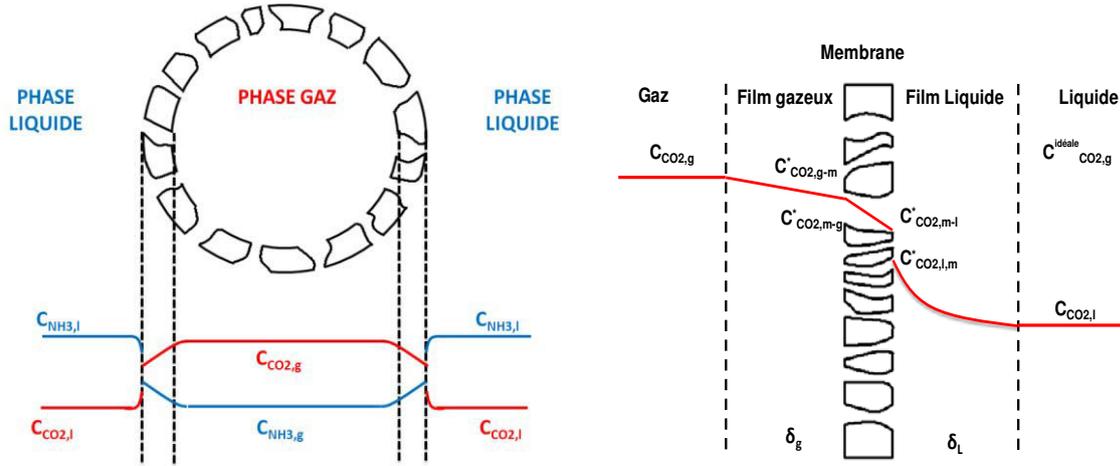


Figure A-10 Gauche : Transfert du CO₂ de la phase gaz vers la phase liquide et de NH₃ de la phase liquide vers la phase gaz au travers d'une fibre microporeuse (gaz circulant dans le lumen). Droite : Transfert détaillé du CO₂

La résistance globale opposée au transfert du CO₂ est quantifiée à l'aide du coefficient de transfert de matière global $K_{CO_2,G}$ ($[m.s^{-1}]$) lequel traduit « la vitesse » du transfert de la phase gaz vers la phase liquide d'absorption.

$$J_{CO_2,molaire} = S_{ext} K_{CO_2,G} (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,g}^{idéale}) \quad (A-30)$$

où S_{ext} , prise comme référence, est la surface externe de la fibre au niveau de laquelle se réalise le contact gaz/liquide.

Par analogie aux circuits électriques, la résistance globale opposée au transfert du CO₂ peut être décomposée en ses contributions individuelles rencontrées successivement : la résistance gaz, la résistance induite par la membrane et la résistance liquide.

La conservation des flux molaires aux interfaces permet d'écrire, dans le cas d'un système en régime permanent, l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} J_{CO_2,molaire} &= S_{int} k_{CO_2,g} (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,g-m}^*) = S_{lm} k_{m,CO_2,micro} (C_{CO_2,m-g}^* - C_{CO_2,m-l}^*) \\ &= S_{ext} E k_{CO_2,l} (C_{CO_2,l-m}^* - C_{CO_2,l}) \end{aligned} \quad (A-31)$$

où S_{int} , S_{lm} sont respectivement les surfaces interne et moyenne logarithmiques de la fibre. $k_{CO_2,g}$, $k_{CO_2,l}$ et $k_{m,CO_2,micro}$ sont les coefficients de transfert de matière individuels du CO₂ respectivement dans les phases gaz, liquide et membranaire $[m.s^{-1}]$.

Si la membrane est employée en mode mouillé, les pores sont remplis de gaz et aucune discontinuité de concentration n'existe à l'interface gaz/membrane :

$$C_{CO_2,g-m}^* = C_{CO_2,m-g}^* \quad (A-32)$$

Par ailleurs, les concentrations en CO₂ à l'interface membrane/liquide sont supposées à l'équilibre thermodynamique exprimé par la loi de Henry:

$$C_{CO_2,m-l}^* = \frac{H_{CO_2}}{RT} C_{CO_2,l-m}^* \quad (A-33)$$

De même :

$$C_{CO_2,g}^{id\acute{e}ale} = \frac{H_{CO_2}}{RT} C_{CO_2,l} \quad (A-34)$$

où H_{CO₂} est la constante de Henry du CO₂ dans la solution d'ammoniac ([Pa.m³.mol⁻¹])

Les équations A-30 et A-31 peuvent être réécrites de la façon suivante :

$$\begin{aligned} S_{ext} K_{CO_2,G} (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,g}^{id\acute{e}ale}) &= S_{int} k_{CO_2,g} (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,g-m}^*) \\ &= S_{lm} k_{mCO_2,micro} \left(C_{CO_2,g-m}^* - \frac{H_{CO_2}}{RT} C_{CO_2,l-m}^* \right) \\ &= S_{ext} \frac{RT}{H_{CO_2}} E k_{CO_2,l} \left(\frac{H_{CO_2}}{RT} C_{CO_2,l-m}^* - C_{CO_2,g}^{id\acute{e}ale} \right) \end{aligned} \quad (A-35)$$

Le modèle des résistances en série permet, à partir de cette dernière équation, d'exprimer la relation existant entre la résistance globale au transfert et les résistances individuelles :

$$\frac{1}{K_{CO_2,G}} = \frac{d_{ext}}{d_{int}} \times \frac{1}{k_{CO_2,g}} + \frac{d_{ext}}{d_{lm}} \times \frac{1}{k_{mCO_2,micro}} + \frac{H_{CO_2}}{RT} \times \frac{1}{E k_{CO_2,l}} \quad (A-36)$$

Similairement au CO₂, la résistance globale opposée au transfert de NH₃ de la phase liquide (concentration notée C_{NH₃,l}) vers la phase gazeuse (C_{NH₃,g}) peut être quantifiée à l'aide du coefficient de transfert de matière global K_{NH₃,G} ([m.s⁻¹]). Dans ce cas, la phase gazeuse est prise comme référence pour exprimer le transfert de NH₃.

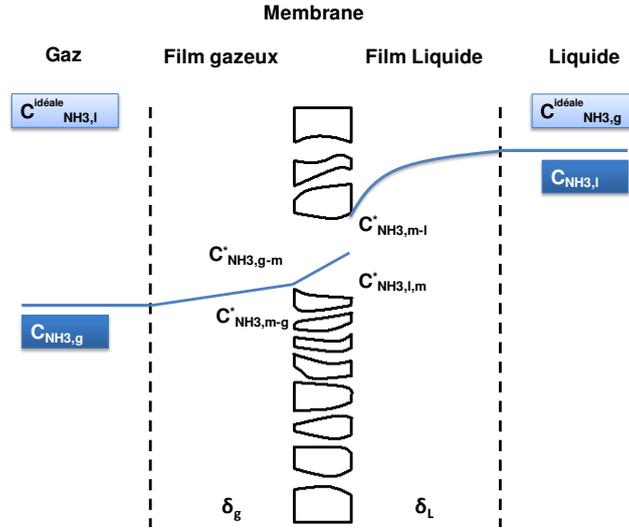


Figure A-11 Profil de concentration de NH₃ lors de son transfert au travers d'une fibre microporeuse

Le flux peut alors être écrit à partir de ce coefficient traduisant l'enrichissement de la phase gazeuse en ammoniac :

$$J_{NH3\text{ molaire}} = S_{ext} K_{NH3,G} (C_{NH3,g}^{idéale} - C_{NH3,g}) \quad (A-37)$$

où $C_{NH3,g}^{idéale}$ est la concentration en ammoniac dans la phase gazeuse hypothétique en équilibre avec la phase liquide.

La relation existant entre $K_{NH3,G}$ et les résistances individuelles opposées au transfert de NH₃ est alors la suivante :

$$\frac{1}{K_{NH3,G}} = \frac{d_{ext}}{d_{int}} \times \frac{1}{k_{NH3,g}} + \frac{d_{ext}}{d_{lm}} \times \frac{1}{k_{mNH3,micro}} + \frac{H_{NH3}}{RT} \times \frac{1}{k_{NH3,l}} \quad (A-38)$$

où H_{NH3} est la constante de Henry de l'ammoniac ([Pa.m³.mol⁻¹]), $k_{NH3,g}$, $k_{NH3,micro}$ et $k_{NH3,l}$ sont les coefficients de transfert de NH₃ dans les phases gaz, membranaire et liquide.

Le transfert de NH₃ de la phase liquide vers la phase gaz peut également être discuté en exprimant la résistance globale opposée à son transfert par le biais d'un coefficient de transfert global de NH₃ rapporté à la phase liquide $K_{NH3,L}$. $K_{NH3,L}$ caractérise l'appauvrissement de la phase liquide sous l'effet de la différence de concentration en NH₃ existant entre la phase liquide ($C_{NH3,l}$) et la phase liquide en équilibre hypothétique avec la phase gaz (concentration $C_{NH3,l}^{idéale}$).

$$J_{NH3\text{ molaire}} = S_{ext} K_{NH3,L} (C_{NH3,l} - C_{NH3,l}^{idéale}) \quad (A-39)$$

Comme précédemment, NH_3 est en équilibre de Henry à l'interface liquide/membrane tandis qu'aucune discontinuité de concentration n'existe à l'interface membrane/gaz. L'égalité suivante existe en régime permanent :

$$\begin{aligned}
 S_{ext} K_{\text{NH}_3, L} (C_{\text{NH}_3, l} - C_{\text{NH}_3, l}^{\text{idéale}}) &= S_{ext} k_{\text{NH}_3, l} (C_{\text{NH}_3, l} - C_{\text{NH}_3, l-m}^*) \\
 &= S_{lm} \frac{H_{\text{NH}_3}}{RT} k_{m\text{NH}_3, \text{micro}} \left(C_{\text{NH}_3, l-m}^* - \frac{RT}{H_{\text{NH}_3}} C_{\text{NH}_3, g-m}^* \right) \\
 &= S_{int} \frac{H_{\text{NH}_3}}{RT} k_{\text{NH}_3, g} \left(\frac{RT}{H_{\text{NH}_3}} C_{\text{NH}_3, g-m}^* - C_{\text{NH}_3, l}^{\text{idéale}} \right)
 \end{aligned} \tag{A-40}$$

La relation existant entre $K_{\text{NH}_3, L}$ et les résistances individuelles opposées au transfert de NH_3 peut être facilement déduite :

$$\frac{1}{K_{\text{NH}_3, L}} = \frac{d_{ext}}{d_{int}} \times \frac{RT}{H_{\text{NH}_3}} \times \frac{1}{k_{\text{NH}_3, g}} + \frac{d_{ext}}{d_{lm}} \times \frac{RT}{H_{\text{NH}_3}} \times \frac{1}{k_{m\text{NH}_3, \text{micro}}} + \frac{1}{k_{\text{NH}_3, l}} \tag{A-41}$$

b. Résistance gaz et liquide

Les performances de transfert sont une fonction forte de la résistance opposée par la phase liquide et dans une moindre mesure par la phase gaz. Dans le cadre de ce mémoire, l'analyse des résistances gaz et liquide restera sommaire. Le cadre analytique permettant de caractériser ces résistances est présenté afin de mettre en lumière les paramètres opératoires pouvant agir sur les performances de transfert.

Le concept du double film selon lequel les résistances gaz et liquide seraient entièrement comprises dans des films stagnants d'épaisseurs constantes δ_g et δ_L est une vision simplifiée facile d'accès du processus de transfert de matière. Dans ce cas, les interfaces sont en équilibre thermodynamique et les profils de concentrations au sein des films sont supposés établis. Dans la réalité, les forces de cisaillement s'exerçant entre les couches du fluide entraînent l'existence d'une couche limite δ_v au sein de laquelle est localisé le gradient de vitesse. L'épaisseur de cette couche limite de vitesse augmente jusqu'à une longueur L_e dite longueur d'entrée à partir de laquelle le profil de vitesse est totalement développé. Le profil de vitesse établi dépend de la nature de la phase circulante, des conditions hydrodynamiques et des propriétés géométriques du contacteur. De même, le transfert du composé par diffusion vers ou depuis l'interface n'est pas instantané et l'établissement du profil de concentration n'est pas immédiat. Une couche limite de concentration δ_c (couche limite de diffusion), qui contient le gradient de concentration traduisant le transport par diffusion, se développe progressivement à partir de l'entrée du fluide. Pour une certaine longueur, l'épaisseur de la

couche limite de concentration est maximale et le profil de concentration est supposé constant sur l'ensemble du contacteur.

De manière générale, le profil de vitesse influe sur le profil de concentration qui détermine la résistance au transfert de matière. Les coefficients de transfert de matière des phases gaz et liquide sont généralement exprimés à partir du nombre de Sherwood (Sh) lequel prend en compte ces deux composantes.

Tableau A-3 Expression du nombre de Sherwood pour CO₂ et NH₃

<i>Phase gaz</i>		<i>Phase liquide</i>	
$Sh_{CO_2,g} = \frac{k_{CO_2,g}d_h}{D_{CO_2,g}}$	$Sh_{NH_3,g} = \frac{k_{NH_3,g}d_h}{D_{NH_3,g}}$	$Sh_{CO_2,l} = \frac{k_{CO_2,l}d_h}{D_{CO_2,l}}$	$Sh_{NH_3,l} = \frac{k_{NH_3,l}d_h}{D_{NH_3,l}}$
(A-42)	(A-43)	(A-44)	(A-45)

où d_h est le diamètre hydraulique associé à la zone de circulation de la phase considérée :

Tableau A-4 Expression du diamètre hydraulique

<i>Expression</i>	<i>Calandre</i>	<i>Lumen</i>
$d_h = \frac{4 \times \text{section de passage d'écoulement}}{\text{périmètre mouillé}}$	$d_h = \frac{2 \times (1 - \varphi)}{\frac{1}{r_{cont}} + \frac{\varphi}{r_{ext}}}$	$d_h = d_{int}$
(A-46)	(A-47)	(A-48)

d_{int} est le diamètre interne de la fibre ([m]), r_{ext} et r_{cont} ([m]) sont respectivement le rayon externe de la fibre et le rayon interne de la calandre, φ est le taux de compacité ([-]).

Déterminer les coefficients de transfert de matière individuels côté gaz et liquide implique de déterminer au préalable le nombre de Sherwood. Ce dernier permet de comparer le transfert de matière par convection au transfert de matière par diffusion. Pour cette raison, il est le plus souvent défini par des corrélations dépendant des nombres adimensionnels de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc) :

$$Sh \propto Re^\alpha \times Sc^\beta \times f(\text{géométrie}) \quad (\text{A-49})$$

avec $f(\text{géométrie})$ une fonction des paramètres géométriques du contacteur.

Le nombre de Reynolds compare l'importance des forces d'inertie et des forces visqueuses lors de l'écoulement du fluide. Il constitue une mesure de l'épaisseur de la couche limite de vitesse.

Tableau A-5 Expression du nombre de Reynolds

<i>Phase gaz</i>	<i>Phase liquide</i>
$Re_g = \frac{\rho_g v_g d_h}{\mu_g}$ (A-50)	$Re_l = \frac{\rho_l v_l d_h}{\mu_l}$ (A-51)

où μ et ρ sont respectivement la viscosité dynamique ([Pa.s]) et la masse volumique de la phase considérée ([kg.m⁻³]), v_g et v_l sont les vitesses moyennes d'écoulement du gaz et du liquide ([m.s⁻¹]).

Le nombre de Schmidt permet de comparer la faculté du fluide à transporter la quantité de mouvement et la matière par diffusion. Il compare, de ce fait, les épaisseurs respectives des couches limites de concentration δ_c et de vitesse δ_v .

Tableau A-6 Expression du nombre de Schmidt

<i>Phase gaz</i>		<i>Phase liquide</i>	
$Sc_{CO_2,g} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{CO_2,g}}$	$Sc_{NH_3,g} = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{NH_3,g}}$	$Sc_{CO_2,l} = \frac{\mu_l}{\rho_l D_{CO_2,l}}$	$Sc_{NH_3,l} = \frac{\mu_l}{\rho_l D_{NH_3,l}}$
(A-52)	(A-53)	(A-54)	(A-55)

L'importance des coefficients k_g et k_l dépend fortement de l'épaisseur de la couche limite de concentration et la résistance au transfert de matière sera d'autant plus importante que le profil de concentration est développé. Le nombre de Graetz permet de comparer le temps de pénétration du composé vers l'axe du cylindre défini par le diamètre hydraulique d_h au temps de résidence moyen de la phase fluide :

$$Gz = \frac{v d_h^2}{DL} \quad (A-56)$$

avec L la longueur de fibre ([m]), D le coefficient de diffusion (du CO₂ ou de NH₃) ([m.s⁻²]), v la vitesse moyenne de la phase considérée (gaz v_g ou liquide v_l) ([m.s⁻¹])

Pour $Gz < 10$, la couche limite de concentration est totalement développée. Le nombre de Sherwood moyen atteint alors une valeur limite minimale [73] :

$$Sh = \frac{kd_h}{D} = 3,67 \quad (A-57)$$

Pour $Gz > 20$, la couche limite de concentration n'est pas encore développée :

1. Si la phase considérée s'écoule dans le lumen, l'équation de Lévêque est applicable dans le cas où le profil de vitesse est laminaire et totalement développé. Le nombre de Sherwood moyen est donné par l'équation suivante :

$$Sh = 1,62 \left(\frac{vd_h^2}{DL} \right)^{1/3} = 1,62(Gz)^{1/3} \quad (A-58)$$

Tableau A-7 Expression du nombre de Sherwood moyen pour une circulation dans le lumen des fibres

<i>Phase gaz</i>		<i>Phase liquide</i>	
$Sh_{CO_2,g}$	$Sh_{NH_3,g}$	$Sh_{CO_2,l}$	$Sh_{NH_3,l}$
$1,62 \left(\frac{v_g d_{int}}{D_{CO_2,g} L} \right)^{1/3}$	$1,62 \left(\frac{v_g d_{int}}{D_{NH_3,g} L} \right)^{1/3}$	$1,62 \left(\frac{v_l d_{int}}{D_{CO_2,l} L} \right)^{1/3}$	$1,62 \left(\frac{v_l d_{int}}{D_{NH_3,l} L} \right)^{1/3}$
(A-59)	(A-60)	(A-61)	(A-62)

2. Dans le cas où la phase considérée circule dans la calandre, il n'existe pas de corrélation unique permettant de déterminer le nombre de Sherwood. Compte tenu de l'arrangement irrégulier des fibres dans la calandre, de la polydispersion des diamètres, des phénomènes d'écoulement préférentiels ou de volume mort dû à l'augmentation du taux de compacité, les corrélations sont propres aux modules employés et à ses caractéristiques géométriques. Un grand nombre d'études traitant de l'écoulement côté calandre est disponible dans la littérature et le recensement des différentes corrélations existantes ne sera pas détaillé ici.

Théoriquement, le coefficient de transfert de matière côté gaz peut être déterminé (avec plus ou moins de précision selon un écoulement côté calandre ou dans le lumen) à l'aide des propriétés d'écoulement et géométriques du contacteur. Dans la pratique, la réaction possible en phase gaz entre CO_2 et NH_3 peut générer un écart à cette idéalité en modifiant dans de grandes proportions les profils de concentrations. Le manque de connaissances sur les réactions engagées en phase gaz limite la prédiction des performances de transfert.

Les résistances côté liquide opposées au transfert du CO_2 vers la solution d'ammoniac et de

NH₃ vers la phase gazeuse sont dépendantes, dans une certaine mesure, de l'hydrodynamique de la phase liquide. De manière générale, les écoulements sont, pour des raisons économiques, laminaires et k_l est généralement inférieur à ce qui est rencontré dans le cas de colonnes à garnissage. Ce point est défavorable au transfert du CO₂ mais favorable à une réduction de la perte en ammoniac par volatilisation. L'aire interfaciale élevée associée aux contacteurs membranaires contrebalance cette évolution et la comparaison des performances doit mettre en jeu l'inverse du temps caractéristique $k_l.a$ ([s⁻¹]).

La résistance globale côté liquide ne peut être pleinement déterminée que si le facteur d'accélération E l'est aussi. Les performances de transfert de CO₂ et NH₃ sont largement dépendantes de la quantité d'ammoniac libre en solution et donc du taux de charge qui évolue constamment entre l'entrée et la sortie du contacteur. Les théories sur lesquelles s'appuient les différentes expressions du facteur d'accélération disponibles stipulent la présence d'une zone du fluide présentant une concentration constante (bulk). Or, compte tenu du diamètre hydraulique faible caractérisant la circulation des phases dans le lumen et dans la calandre, la présence d'un bulk où les concentrations seraient homogènes n'est pas nécessairement garantie.

1. Pour des nombres de Graetz élevés, le temps de pénétration du soluté par diffusion est très grand devant le temps de contact gaz/liquide. Si le taux de charge de la solution est faible et que la concentration en ammoniac libre est importante, la zone de transfert de matière est, du fait de la rapidité de la réaction, restreinte à une zone proche de l'interface gaz/liquide tandis qu'à distance de cette interface, la solution absorbante n'est pas perturbée. L'accélération du transfert par la réaction chimique E est donnée par le nombre de Hatta telle que :

$$E = Ha = \frac{\sqrt{k_2 C_{NH_3,l} D_{CO_2,l}}}{k_l} \quad (A-63)$$

Dans ce cas, les flux de CO₂ absorbé et de NH₃ volatilisé sont indépendants de l'hydrodynamique de la phase liquide et la vitesse de circulation n'a plus d'influence sur les performances de transfert. La situation est semblable au cas d'une réaction du pseudo premier ordre. Les performances de transfert de CO₂ sont maximales pour les conditions opératoires considérées. Le renouvellement de NH₃ à l'interface est important et la quantité d'ammoniac disponible pour volatilisation est aussi maximale.

2. Pour des nombres de Graetz faibles, le temps de pénétration du soluté est petit devant le temps de résidence de la solution. La concentration en ammoniac libre chute au fur et à mesure que l'absorption se produit et ceci d'autant plus que la fibre est longue. Le CO_2 peut diffuser jusqu'au cœur de la solution avant de réagir et l'absorption peut avoir lieu sur tout le volume (lumen ou calandre). De manière générale, la concentration en ammoniac proche de l'interface chute et la perte en ammoniac est réduite du fait de la réduction de la quantité d'ammoniac libre. Pour les mêmes raisons, les performances d'absorption du CO_2 sont également réduites.

Pour diminuer la résistance opposée par la phase liquide au transfert du CO_2 , la concentration en ammoniac libre doit être élevée. Néanmoins, un tel critère mène également à une réduction de la résistance opposée par la phase liquide lors de la volatilisation de NH_3 vers la phase gaz. Ici encore, le compromis entre performances de capture du CO_2 et pertes en ammoniac par volatilisation apparaît.

La membrane constitue une résistance supplémentaire au transfert de matière en comparaison des contacteurs directs conventionnels. Pour obtenir à la fois des performances de transfert de CO_2 élevées et des pertes en ammoniac restreintes, une voie à explorer consiste à moduler les résistances opposées par la membrane au transfert de CO_2 et NH_3 et chercher une membrane qui présenterait :

1. un coefficient de transfert de matière du CO_2 le plus élevé possible et,
2. un coefficient de transfert de matière de NH_3 le plus faible possible.

A la différence de la grande majorité des études employant un contacteur membranaire pour la capture du CO_2 par absorption chimique, la membrane employée pour effectuer le contact gaz/liquide exercerait ici une action sélective.

Dans un premier temps, il est intéressant de savoir dans quelle mesure cet objectif peut être atteint lorsqu'une membrane microporeuse est employée. Quels sont les paramètres contrôlant le transfert du CO_2 et de NH_3 au travers de ce type de membrane ? Quels sont les avantages et les inconvénients liés à leur l'emploi pour la capture du CO_2 à l'ammoniac ?

c. Résistance opposée par une membrane microporeuse

Le transfert du CO_2 et de NH_3 entre les faces amont et aval de la membrane a lieu par diffusion au sein de la phase gaz remplissant le réseau poreux. D'après l'équation A-31 et la 1^{ère} loi de Fick, les égalités suivantes peuvent être écrites pour décrire le flux de ces deux

espèces au travers de la membrane (en considérant le coefficient de diffusion constant sur toute l'épaisseur de la membrane) (figure A-10 et A-11) :

$$J_{i,molaire} = S_{lm} k_{m,i,micro} (C_{i,m-g}^* - C_{i,m-l}^*) = S_{lm} \frac{D_{eff,i,micro}}{e_{micro}} (C_{i,m-g}^* - C_{i,m-l}^*) \quad (A-64)$$

$$k_{mCO_2,micro} = \frac{D_{effCO_2,micro}}{e_{micro}}$$

(A-65)

$$k_{mNH_3,micro} = \frac{D_{effNH_3,micro}}{e_{micro}}$$

(A-66)

où $D_{effCO_2,micro}$ et $D_{effNH_3,micro}$ sont les coefficients de diffusion effectifs du CO_2 et de NH_3 au sein de la membrane microporeuse ($[m^2.s^{-1}]$). Naturellement, le coefficient de transfert de matière est d'autant plus important que l'épaisseur de la membrane est faible. Le coefficient de diffusion effectif décrit ici contient l'ensemble des paramètres qui influencent le processus de diffusion. La résistance au transfert de matière est d'autant plus faible que le coefficient de diffusion du gaz dans la membrane est élevé, que la porosité ϵ de la membrane microporeuse est grande et que sa tortuosité τ est faible.

$$D_{eff,i,micro} = \frac{D_{i,micro}\epsilon}{\tau} \quad (A-67)$$

La nature de l'écoulement du gaz est une fonction directe de la dimension des pores et des caractéristiques physiques du pénétrant considéré. Particulièrement, le régime d'écoulement est généralement caractérisé en comparant le libre parcours moyen λ de la molécule considérée défini comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions avec le rayon moyen des pores r_p . λ est défini par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{k_B \times T}{\pi \times d_{gaz}^2 \times P \times \sqrt{2}} \quad (A-68)$$

où λ est le libre parcours moyen du gaz [m], k_B est la constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$], d_{gaz} est le diamètre de la molécule [m] et P la pression [Pa]. Dans le cas d'une membrane microporeuse, deux mécanismes principaux interviennent.

1. Lorsque $r_p \gg \lambda$, les molécules de gaz collisionnent préférentiellement entre elles et le transport est réalisé par diffusion moléculaire. Aucune sélectivité de séparation ne peut être obtenue.

2. Lorsque $r_p \leq \lambda$, les collisions entre molécules de gaz et parois membranaires deviennent prépondérantes. Dans ce cas, la séparation est réalisée selon un mécanisme de

Knudsen qui peut être décrit par la relation suivante :

$$D_{i,K} = 97.0 \times r_p \times \left(\frac{T}{M_i}\right)^{1/2} \quad (\text{A-69})$$

$D_{i,K}$ est le coefficient de diffusion de Knudsen [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], r_p le rayon moyen des pores [m], M_i est la masse molaire du gaz considéré [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Une sélectivité, généralement faible, donnée par le ratio des masses moléculaires des deux pénétrants considérés peut être obtenue :

$$\alpha_{i/j} = \frac{D_{i,K}}{D_{j,K}} = \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/2} \quad (\text{A-70})$$

Les fibres microporeuses employées pour la séparation des gaz par absorption chimique ont un diamètre de pores compris dans une gamme définissant la distribution en taille des pores. Très fréquemment, cette distribution étalée entraîne un transport par diffusion au travers de la membrane qui est le fruit des deux mécanismes combinés : une diffusion de Knudsen et une diffusion moléculaire. Dans ce cas, le coefficient de diffusion du gaz est souvent pris comme la combinaison de ces deux mécanismes et l'expression suivante est souvent admise :

$$\frac{1}{D_{i,micro}} = \frac{1}{D_{i,mol}} + \frac{1}{D_{i,K}} = \frac{1}{D_{i,mol}} + \frac{3}{d_p} \left(\frac{8RT}{\pi M_i}\right)^{-0.5} \quad (\text{A-71})$$

Une détermination exacte du coefficient de transfert de matière dans une membrane microporeuse est difficile compte tenu de l'impossibilité de connaître avec précision les caractéristiques de son réseau poreux. Typiquement, la porosité de la membrane peut être comprise entre 20 et 80% tandis que la tortuosité évolue généralement dans une gamme comprise entre 2 et 3 [74].

Les membranes microporeuses généralement employées au sein des contacteurs membranaires sont caractérisées par un réseau poreux ne permettant ni d'effectuer une séparation sélective du couple CO_2/NH_3 , ni de moduler les performances de transfert respectives de NH_3 et CO_2 . La membrane sert ici d'interface support au transfert et la sélectivité de la séparation est assurée par le solvant. Le rapport $k_{m \text{ CO}_2, \text{micro}}/k_{m \text{ NH}_3, \text{micro}}$ est idéalement défini par le ratio des coefficients de diffusion effectifs et $k_{m \text{ NH}_3, \text{micro}}$ sera d'autant plus grand que $k_{m \text{ CO}_2, \text{micro}}$ le sera. De ce fait, les pertes en NH_3 seront d'autant plus importantes que les performances de capture du CO_2 seront élevées. Néanmoins, compte tenu du contact indirect en CO_2 et solution d'ammoniac, une réduction de la perte en ammoniac

par rapport au procédé à contact direct peut toujours être envisagée conjointement à un transfert du CO₂ intensifié.

Les relations précédentes décrivant les résistances rencontrées par CO₂ et NH₃ lors de leur transfert respectif se situent dans un cadre idéal. Jusqu'à présent, il a été considéré que la membrane était employée en mode non mouillé et la réaction en phase gaz pouvant survenir entre CO₂ et NH₃ a été négligée. Dans tout ce qui précède, le matériau a également été considéré résistant au liquide d'absorption avec lequel il est mis en contact. La réalité expérimentale implique de devoir prendre en considération la problématique de mouillage propre aux membranes microporeuses.

d. Inconvénients liés aux fibres microporeuses : le mouillage

L'un des enjeux majeurs lors de l'utilisation de contacteurs membranaires microporeux pour l'absorption chimique des gaz est de maintenir la membrane sèche. Dans ce but, le couple absorbant/membrane ainsi que les conditions opératoires appliquées (pression des phases gaz et liquide) doivent être choisies avec précaution. La loi de Young-Laplace décrit le lien existant entre ces 3 paramètres :

$$\Delta p = - \frac{2\gamma \cos \theta_c}{r_{p_{max}}} \quad (\text{A-72})$$

Cette loi exprime que la différence de pression maximale ΔP ([Pa]) (« pression de percée ») pouvant être appliquée entre les phases liquide et gazeuse avant que le liquide ne pénètre dans le réseau poreux dépend :

1. du matériau (du rayon maximal de ses pores $r_{p_{max}}$ ([m])),
2. de l'absorbant (de sa tension de surface γ ([N.m⁻¹]),
3. du couple matériau/absorbant (de l'angle de contact θ_c).

La pression de percée est d'autant plus grande que la différence de polarité existant entre le matériau membranaire et le liquide absorbant est importante, que le rayon maximal des pores est faible et que la distribution en taille de ses pores est étroite. Les solutions absorbantes du CO₂ telles que l'ammoniaque étant aqueuse ou polaire, la membrane est généralement choisie hydrophobe. Les matériaux les plus employés sont le polypropylène PP, le polytétrafluoroéthylène PTFE et le poly(fluorure de vinylidène) PVDF dont les angles de contact sont généralement très supérieurs à 90°. Moins hydrophobes que les membranes PTFE et PVDF, les membranes PP sont particulièrement employées compte tenu de leur

disponibilité commerciale sous forme modulaire et de leur coût faible.

En opération, la pression liquide est toujours légèrement supérieure à la pression gaz dans le but d'éviter la dispersion du gaz dans le liquide. La pression de percée est, en théorie, toujours très supérieure à la différence de pression gaz/liquide nécessaire de telle façon que le mouillage peut en principe être évité. Des études menées, le plus souvent, sur des temps courts (quelques heures) révèlent d'ailleurs des performances d'absorption stables et reproductibles. Néanmoins, quelques travaux menés sur des échelles de temps longues [75], [76] (typiquement des centaines d'heures) démontrent que le mouillage des membranes microporeuses est un problème récurrent. Dans ce cas, la pénétration partielle ou totale du liquide dans le réseau poreux provoque la formation d'un film stagnant au sein du réseau poreux qui entraîne l'augmentation de la résistance membranaire.



Figure A-12 Mouillage des membranes microporeuses

Les causes de ce phénomène peuvent être diverses. Par exemple, une pénétration partielle du liquide au sein du réseau poreux peut être observée en conséquence des pertes de charge associées aux écoulements gaz et liquide. Les à-coups de pression liés à la nature de la pompe employée pour faire circuler le liquide peuvent également être responsables d'un mouillage partiel à l'entrée liquide. Aussi, il a déjà été recensé des cas où la membrane employée voyait la morphologie de son réseau poreux (taille des pores, hydrophobicité) modifiée par un contact prolongé avec la solution d'absorbant [77], [78].

Même partielles, les conséquences du mouillage sur le transfert de matière au travers de la membrane peuvent être dramatiques. Ainsi, un mouillage de moins de 2% de la surface poreuse peut provoquer une réduction de près de 60% du coefficient de transfert de matière [70]. Parmi les membranes les plus employées, celles en polypropylène sont les plus sensibles tandis que celles en polytétrafluoroéthylène présentent une meilleure résistance [79]. Ceci s'explique en partie par l'hydrophobicité plus élevée des membranes PTFE. Toute comparaison plus poussée est compliquée par le fait que les fibres PTFE et PP ne présentent pas les mêmes caractéristiques géométriques (porosité, épaisseur et rayon des pores différents). Même plus résistantes que les membranes PP, les membranes microporeuses en PTFE, aussi touchées à long terme par le mouillage, sont désavantagées par leur coût

nettement plus élevé [68] ainsi que par leur diamètre externe important (2 fois plus élevé que celui associé aux membranes PP) qui réduit leur aire interfaciale spécifique.

e. Conclusions sur les membranes microporeuses

Employées pour la capture du CO₂ à l'ammoniaque, les membranes microporeuses pourraient potentiellement permettre une réduction de la quantité d'ammoniac perdue par tonne de CO₂ captée conjointement à un transfert du CO₂ intensifié. La faiblesse majeure des fibres microporeuses réside dans leur propension à mouiller suite à un contact prolongé avec un absorbant liquide. Ce risque est accru dans le cas de l'absorption du CO₂ par l'ammoniaque. La situation considérée implique effectivement 3 composés hautement réactifs en phase gazeuse : CO₂, NH₃ et H₂O. La vapeur d'eau est présente à la fois dans la fumée à traiter (environ 11% vol) et en équilibre avec la solution ammoniacale. Ce composé essentiel est susceptible d'être transféré dans un sens ou dans l'autre selon le gradient rencontré. Par réaction avec CO₂ et NH₃, des sels solides d'ammoniums sont susceptibles d'être formés en phase gazeuse. On peut de ce fait s'interroger sur l'effet de la présence du ternaire CO₂/NH₃/H₂O au sein du réseau poreux. Il est envisageable que des processus de condensation voire de cristallisation soient favorisés par la surface importante développée à l'intérieur du réseau poreux. Il existe un besoin très important de limiter drastiquement la volatilisation de NH₃ au travers de la membrane jusqu'en phase gaz. A nouveau apparaît la nécessité de contrôler indépendamment le transfert du CO₂ et de NH₃ au travers de la membrane.

Alors que les membranes microporeuses ne permettent pas un contrôle sélectif du transfert des espèces, une fine membrane dense autosupportée ou associée à un support mécanique microporeux pourrait, lorsqu'elle est intercalée en phase gazeuse et phase liquide, permettre :

1. d'éliminer la problématique de mouillage liée aux membranes microporeuses;
2. un transport sélectif du CO₂ vers la solution d'ammoniac avec conjointement une résistance membranaire importante opposée à NH₃ et une résistance faible opposée au CO₂.

2.2 Membranes denses

Comme expliqué précédemment, le transport au travers d'une membrane dense se réalise par un processus de solubilisation diffusion (équation A-28) et implique des conditions d'équilibre aux interfaces différentes de celles associées aux membranes microporeuses.

Le processus global de transfert du CO₂ vers la solution d'absorption implique :

1. La diffusion du CO₂ du sein du gaz ($C_{CO_2,g}$) vers l'interface gaz/membrane (côté gaz).
2. La sorption du CO₂ puis sa diffusion de la face amont de la membrane à la face aval de la membrane.
3. La désorption du CO₂ au niveau l'interface liquide/membrane suivie de sa solubilisation et de son absorption chimique en phase liquide.

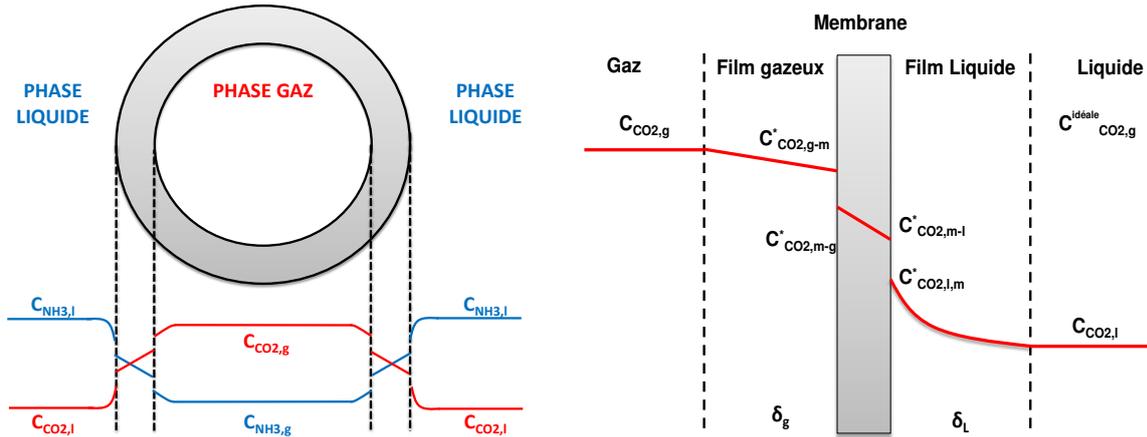


Figure A-13 Gauche: Transfert du CO₂ et de NH₃ au travers d'une fibre dense (gaz circulant dans le lumen). Droite : Transfert détaillé du CO₂

La conservation des flux molaires transférés permet d'écrire l'égalité suivante :

$$\begin{aligned}
 J_{CO_2, molaire} &= S_{ext} K_{CO_2, g} (C_{CO_2, g} - C_{CO_2, g}^{idéale}) = S_{int} k_{CO_2, g} (C_{CO_2, g} - C_{CO_2, g-m}^*) \\
 &= S_{lm} k'_{mCO_2, dense} (C_{CO_2, m-g}^* - C_{CO_2, m-l}^*) = S_{ext} E k_{CO_2, l} (C_{CO_2, l-m}^* - C_{CO_2, l})
 \end{aligned} \quad (A-73)$$

$k'_{mCO_2, dense}$ caractérise le processus de diffusion de l'espèce déjà solubilisée au travers de la membrane dense ($D_{CO_2, dense}$ est le coefficient de diffusion du CO₂ dans la membrane dense d'épaisseur e_{dense}).

$$k'_{mCO_2, dense} = \frac{D_{CO_2, dense}}{e_{dense}} \quad (A-74)$$

Dans le cas d'une membrane dense, le gaz à l'interface gaz/membrane est en équilibre avec la quantité sorbée au sein de la matrice dense. Comme il sera montré ultérieurement, cet équilibre peut, à faible pression, être généralement décrit à l'aide d'une loi de sorption de type Henry et la relation suivante peut être écrite :

$$C_{CO_2, m-g}^* = P_{CO_2, g-m}^* \times S_{CO_2} = S_{CO_2} R T C_{CO_2, g-m}^* \quad (A-75)$$

où $P^*_{CO_2,g-m}$ ([Pa]) est la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse située à proximité immédiate de la membrane dense, en équilibre avec la quantité solubilisée dans la membrane. S_{CO_2} est le coefficient de solubilité du CO_2 dans la membrane dense ($[mol.m^{-3}.Pa^{-1}]$).

A l'interface membrane/liquide, le CO_2 se trouve en équilibre de désorption avec le polymère et en équilibre de sorption de Henry avec la phase aqueuse. La relation suivante existe entre les concentrations à l'interface :

$$C^*_{CO_2,m-l} = S_{CO_2} H_{CO_2} C^*_{CO_2,l-m} \quad (A-76)$$

L'équation A-74 peut donc être réécrite de la façon suivante :

$$\begin{aligned} S_{ext} K_{CO_2,G} (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,g}^{idéale}) &= S_{int} k_{CO_2,g} (C_{CO_2,g} - C^*_{CO_2,g-m}) \\ &= S_{lm} S_{CO_2} RT k'_{mCO_2,dense} \left(C^*_{CO_2,g-m} - \frac{H_{CO_2}}{RT} C^*_{CO_2,l-m} \right) \\ &= S_{ext} \frac{RT}{H_{CO_2}} E k_{CO_2,l} \left(\frac{H_{CO_2}}{RT} C^*_{CO_2,l-m} - C_{CO_2,g}^{idéale} \right) \end{aligned} \quad (A-77)$$

A partir de la relation précédente, une loi de résistances en série peut être écrite pour exprimer le lien entre la résistance globale au transfert et les résistances individuelles :

$$\frac{1}{K_{CO_2,G}} = \frac{d_{ext}}{d_{int}} \times \frac{1}{k_{CO_2,g}} + \frac{d_{ext}}{d_{lm}} \times \frac{1}{S_{CO_2} RT k'_{mCO_2,dense}} + \frac{H_{CO_2}}{RT} \times \frac{1}{E k_{CO_2,l}} \quad (A-78)$$

Le coefficient de transfert de matière membranaire traduisant la résistance opposée au transfert du CO_2 de la face amont d'une membrane dense à sa face aval doit prendre en considération à la fois les contributions de sorption/désorption et de diffusion. Son expression est la suivante :

$$k_{mCO_2,dense} = S_{CO_2} RT k'_{mCO_2,dense} = \frac{\wp_{CO_2} RT}{e_{dense}} \quad (A-79)$$

On définit alors un coefficient de diffusion effectif du CO_2 au travers de la membrane dense

$$D_{eff\ CO_2,dense} = \wp_{CO_2} RT \quad (A-80)$$

Avec \wp_{CO_2} la perméabilité du CO_2 au travers de la membrane dense ($[mol.m.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}]$).

Identiquement à ce qui a été présenté dans le cas d'une membrane microporeuse, deux possibilités existent pour exprimer le transfert de NH_3 .

La résistance globale opposée au transfert de NH_3 de la phase liquide (concentration notée $C_{\text{NH}_3,l}$) vers la phase gazeuse ($C_{\text{NH}_3,g}$) peut être quantifiée à l'aide du coefficient de transfert de matière global $K_{\text{NH}_3,g}$ ($[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$) rapporté à la phase gazeuse.

NH_3 est décrit par le même type d'équilibre aux interfaces que le CO_2 (profils illustratifs figure A-14) de telle façon qu'il est aussi possible d'écrire la relation suivante pour décrire l'enrichissement en ammoniac de la phase gazeuse :

$$\frac{1}{K_{\text{NH}_3,G}} = \frac{d_{\text{ext}}}{d_{\text{int}}} \times \frac{1}{k_{\text{NH}_3,g}} + \frac{d_{\text{ext}}}{d_{\text{lm}}} \times \frac{1}{S_{\text{NH}_3}RTk'_{m_{\text{NH}_3,dense}}} + \frac{H_{\text{NH}_3}}{RT} \times \frac{1}{k_{\text{NH}_3,l}} \quad (\text{A-81})$$

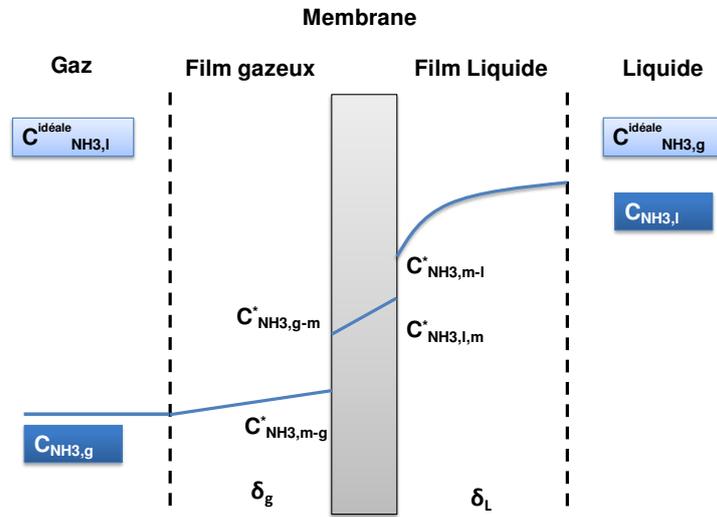


Figure A-14 Profil de concentration de NH_3 lors de son transfert au travers d'une fibre dense

Dans le cas où l'appauvrissement en ammoniac de la solution absorbante sera décrit à partir du coefficient de transfert de matière global $K_{\text{NH}_3,L}$, l'égalité suivante peut être écrite en régime permanent :

$$\begin{aligned} S_{\text{ext}}K_{\text{NH}_3,L}(C_{\text{NH}_3,l} - C^{\text{id\^eale}}_{\text{NH}_3,l}) &= S_{\text{ext}}k_{\text{NH}_3,l}(C_{\text{NH}_3,l} - C^*_{\text{NH}_3,l-m}) \\ &= S_{\text{lm}}S_{\text{NH}_3}H_{\text{NH}_3}k_{m_{\text{NH}_3,dense}} \left(C^*_{\text{NH}_3,l-m} - \frac{RT}{H_{\text{NH}_3}}C^*_{\text{NH}_3,g-m} \right) \\ &= S_{\text{int}} \frac{H_{\text{NH}_3}}{RT} k_{\text{NH}_3,g} \left(\frac{RT}{H_{\text{NH}_3}}C^*_{\text{NH}_3,g-m} - C^{\text{id\^eale}}_{\text{NH}_3,l} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-82})$$

La relation suivante décrivant la résistance globale opposée au transfert de matière de NH_3 devient alors :

$$\frac{1}{K_{NH_3,L}} = \frac{d_{ext}}{d_{int}} \times \frac{RT}{H_{NH_3}} \times \frac{1}{k_{NH_3,g}} + \frac{d_{ext}}{d_{lm}} \times \frac{1}{S_{NH_3}H_{NH_3}k'_{m,NH_3,dense}} + \frac{1}{k_{NH_3,l}} \quad (A-83)$$

Selon que la phase prise comme référence pour décrire le transfert de NH₃ est la phase gaz ou la phase liquide, deux expressions différentes du coefficient de transfert de matière membranaire existent :

Tableau A-8 Expression du coefficient de diffusion effectif et du coefficient de transfert de matière de NH₃ dans la membrane dense lorsque la phase gaz est prise comme référence

$k_{m,NH_3,dense} = S_{NH_3}RTk'_{m,NH_3,dense} = \frac{\wp_{NH_3}RT}{e_{dense}}$	$D_{eff\ NH_3,dense} = \wp_{NH_3}RT$
(A-84)	(A-85)

Avec \wp_{NH_3} la perméabilité de NH₃ au travers de la membrane dense, ([mol.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹]).
S_{NH₃} est le coefficient de solubilité de NH₃ dans la membrane dense ([mol.m⁻³.Pa⁻¹]).

Tableau A-9 Expression du coefficient de diffusion effectif et du coefficient de transfert de matière de NH₃ dans la membrane dense lorsque la phase liquide est prise comme référence

$k_{m,NH_3,dense} = S_{NH_3}H_{NH_3}k'_{m,NH_3,dense} = \frac{\wp_{NH_3}H_{NH_3}}{e_{dense}}$	$D_{eff\ NH_3,dense} = \wp_{NH_3}H_{NH_3}$
(A-86)	(A-87)

avec H_{NH₃} la constante de Henry de NH₃ ([Pa.m³.mol⁻¹]).

Dans un souci d'uniformisation, les coefficients de perméabilité sont souvent donnés en Barrer soit en 10⁻¹⁰ cm³(STP).cm.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹. Le facteur de conversion à appliquer à partir d'une perméabilité \wp_{barrer} exprimée en Barrer est le suivant :

$$\wp = 3.347 \times 10^{-16} \wp_{barrer} \quad (A-88)$$

Les membranes denses sont sélectives et les propriétés de transport du CO₂ et de NH₃ peuvent être théoriquement modulées indépendamment pour peu que le matériau choisi présente les propriétés adéquates. Malheureusement, plusieurs études ont permis de montrer que la résistance membranaire opposée par une membrane dense autosupportée au transfert du CO₂ était, en l'état actuel des connaissances, toujours très supérieure à celle opposée par une membrane microporeuse sèche [80]. En effet, les matériaux microporeux non mouillés permettent d'atteindre des coefficients de transfert de matière membranaire du CO₂ élevés,

généralement compris entre 10^{-2} m.s^{-1} [81] et 10^{-4} m.s^{-1} [82]. Du fait de l'absence de porosité au sein des membranes denses, les coefficients de diffusions effectifs des molécules transportées sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs à ceux observés dans le cas des membranes microporeuses. Synthétiser des fibres creuses denses autosupportées d'épaisseur suffisamment faible pour compenser la faculté de diffusion inférieure qui les caractérise est rendu difficile par certaines limitations techniques. Dans leur étude, Nguyen et al. ont par exemple montré que le PDMS, matériau élastomère pourtant hautement perméable au CO_2 , ne pouvait, compte tenu de son épaisseur importante (165 μm), permettre d'atteindre un coefficient de transfert de matière membranaire supérieur à $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ [83]. Cette valeur faible, proche de celle associée à une membrane microporeuse partiellement mouillée [68], a des conséquences néfastes sur les performances de transfert globales du contacteur à fibres denses et annihile totalement l'intérêt qui lui est conféré par son aire interfaciale élevée [84]. Il est souligné que malgré sa perméabilité élevée au CO_2 , l'épaisseur de ce matériau devrait être portée à une valeur aussi faible que 1 μm pour concurrencer les performances des membranes microporeuses sèches ce qui n'est pas envisageable à l'heure actuelle.

Dans le but de réduire au maximum la résistance membranaire opposée au transfert du CO_2 , des épaisseurs très faibles de la membrane dense doivent être atteintes. Du fait des difficultés rencontrées pour atteindre cet objectif avec une membrane dense autosupportée, une alternative intéressante consiste, identiquement à ce qui se fait en perméation gazeuse, à employer des membranes composites.

2.3 Membranes composites

Une membrane composite est composée de l'association d'un support microporeux qui assure la résistance mécanique et d'une peau dense, d'épaisseur extrêmement faible (pouvant atteindre 10 nm).

La résistance membranaire opposée par la membrane composite au transfert du CO_2 et de NH_3 peut être considérée comme la somme des résistances individuelles dues à la membrane microporeuse et à la membrane dense.

$$\frac{1}{d_{lm \text{ composite}}} \times \frac{1}{k_{m_i, \text{composite}}} = \frac{1}{d_{lm \text{ micro}}} \times \frac{1}{k_{m_i, \text{micro}}} + \frac{1}{d_{lm \text{ dense}}} \times \frac{1}{k_{m_i, \text{dense}}} \quad (\text{A-89})$$

où $d_{lm \text{ composite}}$, $d_{lm \text{ microporeux}}$ et $d_{lm \text{ dense}}$ sont les diamètres logarithmique moyen associés respectivement à la fibre composite, au support microporeux et à la couche dense

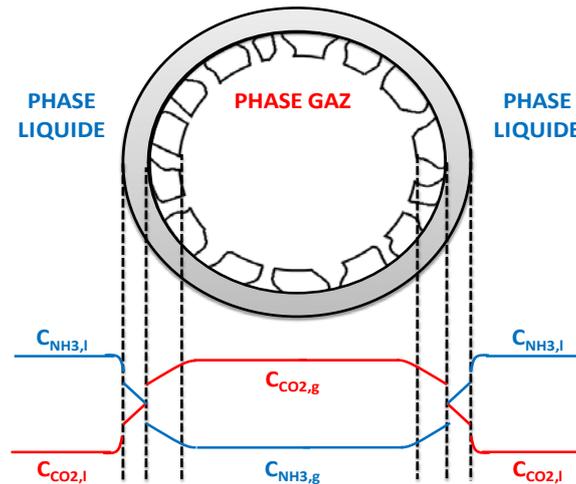


Figure A-15 Gauche : Profils de concentration du CO₂ et de NH₃ au travers de la fibre creuse composite

Les membranes composites présentent plusieurs avantages pour la capture du CO₂ à l'ammoniaque. La fine couche dense, qui peut être disposée d'un côté de la membrane ou des deux, permet d'éliminer la problématique de mouillage. Chabanon et al. [76] ont montré qu'au contraire de membranes microporeuses PP et PTFE, des membranes composites employées comme contacteurs gaz/liquide pour l'absorption du CO₂, pouvaient permettre des performances stables et reproductibles sur une période longue (1200 heures). La couche dense, directement exposée au liquide, constitue une barrière efficace au solvant d'absorption. Par ailleurs, l'emploi d'un support microporeux permet de pouvoir atteindre des épaisseurs de couche dense extrêmement faibles tout en offrant une résistance mécanique importante. Compte tenu de l'existence de matériaux hautement perméables au CO₂, des études ont permis de démontrer que des fibres composites pouvaient présenter des performances de transfert du CO₂ comparables à celles offertes par les membranes microporeuses [84].

De manière générale, très peu d'études discutent de l'emploi de contacteurs membranaires à fibres creuses composites pour la capture du CO₂ en postcombustion [85],[86] et dans la totalité des cas, l'absorption du CO₂ est réalisée dans un solvant présentant une tension de vapeur faible. Identiquement à une membrane microporeuse, la membrane composite n'est, dans ce cas, pas employée pour ses propriétés de sélectivité. La tâche prioritaire consiste à employer un matériau dense le plus fin et le plus perméable possible au CO₂ pour minimiser la résistance membranaire. Dans le cas d'un procédé de capture du CO₂ à l'ammoniaque où une réduction de la perte en NH₃ par volatilisation doit être achevée conjointement à un transfert du CO₂ intensifié, le défi à relever apparaît plus compliqué. Pour qu'une fibre composite présente un coefficient de transfert de matière membranaire du CO₂ élevé tout en

opposant une résistance membranaire importante à NH_3 , la couche dense choisie devra présenter :

1. Une perméabilité au CO_2 la plus élevée possible;
2. Une perméabilité à NH_3 la plus faible possible;
3. Une épaisseur la plus faible possible.

Les propriétés de transport du dioxyde de carbone au travers de membranes polymères denses sont très largement disponibles et explicitées dans la littérature. A l'opposé, celles associées à l'ammoniac, molécule d'intérêt industriel parmi les plus produites à l'échelle mondiale, restent paradoxalement largement inconnues. L'ensemble des données recensées démontre qu'il n'existe pas à ce jour de matériau connu présentant une perméabilité du CO_2 supérieure à celle de NH_3 .

2.4 Objectifs de la thèse

L'ammoniaque est actuellement un des solvants d'absorption les plus prometteurs pour la capture du CO_2 en postcombustion. Un développement à plus grande échelle de ce procédé implique une intensification du transfert du CO_2 et une réduction de la perte en ammoniac par volatilisation. Pour la première fois, l'utilisation de contacteurs membranaires comme contacteur gaz/liquide pour l'absorption du CO_2 dans l'ammoniaque est proposée. Le but de cette thèse est d'étudier les avantages et inconvénients de l'utilisation de contacteurs membranaires microporeux et composites pour la capture du CO_2 dans l'ammoniaque et de discuter de l'intensification permise par l'emploi de ce type de contacteur en comparaison des procédés conventionnels.

Trois tâches majeures seront réalisées par la suite :

1. Sélection de matériaux denses composant la fibre composite.

Compte tenu du manque d'information sur le transport de NH_3 au travers de matériaux denses et de l'absence de matériau permettant un transport sélectif du CO_2 vis-à-vis de NH_3 , un travail théorique et expérimental sera d'abord présenté. Au-delà de l'intérêt porté au développement d'un procédé à l'ammoniaque pour la capture du CO_2 , un des enjeux du projet Amélie^{CO2} est également d'apporter un éclairage sur le transport au travers de matrices polymères denses de la molécule d'ammoniac.

2. Expériences d'absorption gaz/liquide du CO_2 dans l'ammoniaque employant les fibres creuses microporeuses et composites sélectionnées.

La faisabilité du procédé d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque sera discutée sur la base de travaux expérimentaux menés sur des fibres microporeuses commerciales et des fibres composites constituées de la couche dense sélectionnée. L'effet des paramètres opératoires sur les performances d'absorption du CO₂ et sur les pertes en ammoniac sera discuté.

Au-delà de l'intérêt pratique de cette étude, un intérêt fondamental important existe. Une littérature fournie discute de l'intérêt fondamental et pratique des contacteurs membranaires. Généralement, ces études mettent en jeu le transfert d'une unique espèce, soit lors de son absorption, soit lors de son stripage (figure A-16).

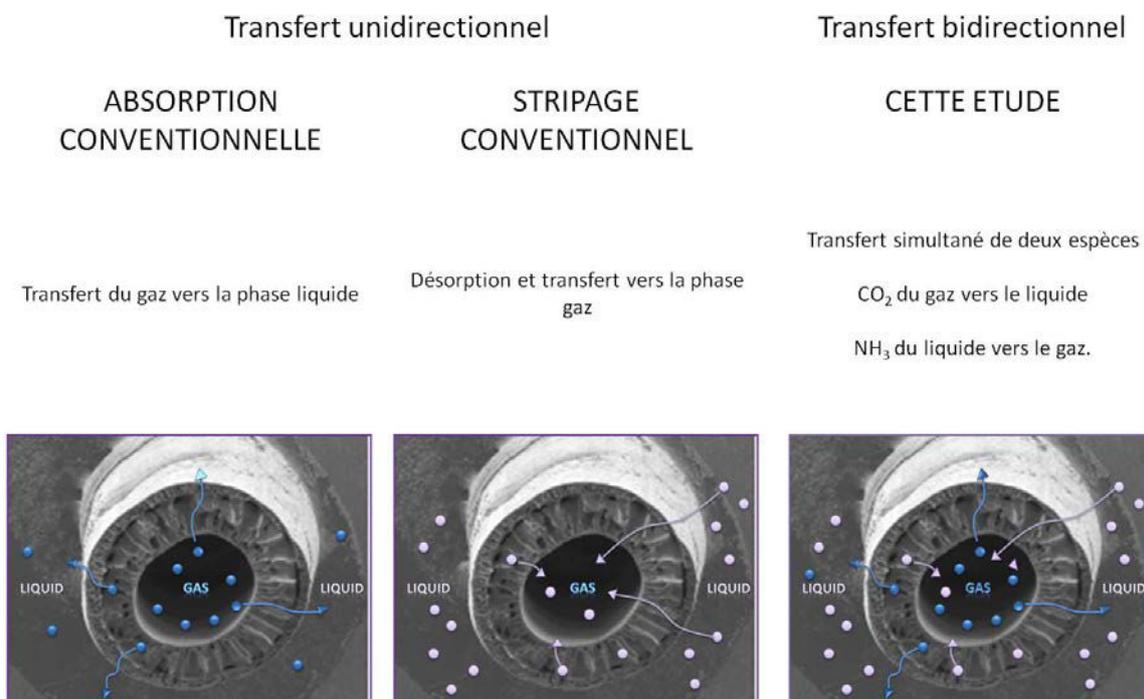


Figure A-16 Différentes possibilités d'études impliquant les contacteurs membranaires

L'étude présentée ici considère le transport simultané de deux espèces réactives dans des directions opposées. Ce système est même compliqué par la présence de vapeur d'eau ainsi que par la possibilité d'une réaction en phase gaz entre CO₂, NH₃ et H₂O. Compte tenu de la causticité intrinsèque de l'ammoniac gazeux et en solution aqueuse, des échanges gazeux multi-constituants intervenant et de la possibilité de formation de sels solides d'ammonium à la fois en phase gaz et en phase liquide, la sélection de la fibre creuse et de la couche dense en particulier doit prendre en considération l'environnement agressif qu'elle devra supporter.

3. Détermination des performances de transfert au travers des membranes, des performances de transfert global et de l'intensification permise par l'emploi des contacteurs membranaires en substitution des colonnes à garnissage pour la capture du

CO₂ à l'ammoniaque. Pour cela, des travaux expérimentaux et de modélisation seront confrontés.

Tableau A-10 Clef de lecture du mémoire

Chapitre	Objectifs	Problématique	Objet
B	Sélection des polymères denses	Matériaux polymères Processus de transport (diffusion, solubilité...)	Films polymères
C	Validation du concept sur fibres creuses	Détermination expérimentale des performances	Modules fibres creuses
D	Modélisation, simulation, évaluation du potentiel d'intensification	Transfert de matière, procédé	Unité d'absorption gaz/liquide

B. Transport des gaz au travers de matériaux polymères denses

I. Polymères barrières à NH₃ et perméables au CO₂ : positionnement du problème

Un élément déterminant pour le développement d'un procédé employant des contacteurs membranaires à peau dense pour la capture du CO₂ à l'ammoniaque concerne le choix du matériau polymère destiné à réaliser la séparation.

La matrice choisie devra, pour maximiser le flux de CO₂ transféré et minimiser les pertes en NH₃, prioritairement présenter :

- une perméabilité élevée au CO₂ ;
- une perméabilité faible à NH₃.

Les propriétés de transport du CO₂ au travers de membranes polymères denses sont très largement disponibles et explicitées dans la littérature. A l'opposé, celles associées à l'ammoniac, molécule à l'intérêt industriel considérable et parmi les plus produites à l'échelle mondiale, restent paradoxalement largement inconnues. Afin de mettre en lumière des matériaux barrières à NH₃ et perméables au CO₂ destinés à être employés au sein de contacteurs membranaires à fibres creuses composites, il est nécessaire de développer des connaissances sur le transport des gaz purs CO₂ et NH₃ au travers de matrices polymères denses.

Dans ce but, une étude bibliographique recensant les données de la littérature sur le transport du gaz NH₃ au travers de polymères denses a été réalisée.

1. Données de perméabilité disponibles dans la littérature

La large revue réalisée montre que seul un nombre très restreint d'auteurs s'est intéressé aux propriétés de transport de l'ammoniac au travers de matrices polymères denses. Ce constat est très certainement lié à la causticité et à la dangerosité intrinsèque de la molécule d'ammoniac qui rendent particulièrement délicate et risquée sa manipulation. Ces

éléments impliquent, d'une part, la mise en œuvre de pilotes expérimentaux spécialement conçus à l'effet de l'étude de cette molécule et, d'autre part, la mise en place de protocoles lourds pour une utilisation sereine. Ce manque de données expérimentales pénalise très largement une analyse systématique des polymères et des groupements chimiques favorisant le transport du CO_2 au détriment de celui de NH_3 . Des valeurs de perméabilité ont pu être trouvées pour quelques polymères élastomères, vitreux, semi-cristallins, polaires et apolaires. Il apparaît très clairement que la sélection d'un matériau permettant un transport préférentiel du CO_2 par rapport à NH_3 est une tâche compliquée. En effet, sur l'ensemble des valeurs recensées, lesquelles s'étendent pourtant sur une large plage de coefficients de perméabilité, aucune des structures proposées ne montre de perméabilité du CO_2 supérieure à celle de NH_3 . Par ailleurs, les sélectivités idéales de séparation inventoriées, toujours favorables à NH_3 , peuvent atteindre des valeurs très élevées (tableau B-1).

Tableau B-1 Données de perméabilité disponibles dans la littérature. Perméabilités exprimées en Barrer

<i>Polymères</i>	$\delta_{\text{barrer}}\text{CO}_2$	$\delta_{\text{barrer}}\text{NH}_3$	$\alpha_{\text{NH}_3/\text{CO}_2}$
PEBD	12,7[87]	28[88]	2,2
PEHD	0,4[87]	10,7[88]	26,8
Polypropylène	5,2[89]	9,2[88]	1,8
Poly(diméthyl siloxane)	4652[90]	12020[90]	2,6
Poly(méthyl éthyl siloxane)	1507[91]	3780[90]	2,5
Poly(méthyl propyl siloxane)	2303[91]	4805[90]	2,1
Poly(méthyl octyl siloxane)	920[90]	2950[90]	3,2
Poly(trifluoropropyl méthyl siloxane)	1388[91]	3483[90]	2,5
Poly(phényl méthyl siloxane)	239[91]	1103[90]	4,6
Poly(diméthyl silylméthylène)	550[91]	2607[90]	4,8
Poly(siléthylène siloxane)	1883[91]	5322[90]	2,8
Poly(silhexylène siloxane)	1307[91]	2191[90]	1,7
Poly(meta-silphénylène siloxane)	519[91]	2092[90]	4
Poly(para-silphénylène siloxane)	51[90]	298[90]	5,8
Polyvinyltriméthylsilane	180[92]	830[92]	4,6
Polyamide 6	0,088[93]	1,17[88]	11,4
Hydrate de cellulose (humidité relative 0%)	0,0047[94]	0,016[94]	3,3
Hydrate de cellulose (cellophane) (humidité relative 100%)	0,26[94]	177[94]	681
Nitrate de Cellulose	2,1[95]	57[95]	25
Ethylcellulose	85[95]	529[95]	6,2
Polytriméthylsilylpropyne	33099[96]	56700[96]	1,7
Polytriméthylsilylpropyne	35700[92]	360000[92]	10,1
Tetrabromopolycarbonate	74[92]	200[92]	2,7
Hexafluorinepolysulfone	3,2[92]	10[92]	3,1
Polyvinylchloride	0,094[97]	4,9[88]	52,2
Polyétherimide	8,9[98]	48,4[98]	5,5
Polysulfone	5,8[99]	6,4[99]	1,1

Pour identifier la structure la plus appropriée pour la séparation considérée, il est nécessaire de rentrer plus en détail dans les mécanismes régissant le transport de pénétrants gazeux au travers d'une matrice polymère.

2. Transport des gaz au travers de membranes polymères denses : analyse des perméabilités des gaz purs NH₃ et CO₂

Un polymère est un ensemble de chaînes macromoléculaires constituées de motifs répétés respectant une alternance dépendant de sa méthode de synthèse. Les différents groupements qui composent ces chaînes définissent, par leurs interactions, leur dimension ou encore les liaisons qu'ils établissent, l'arrangement tridimensionnel des chaînes polymères. Les espaces interstitiels localisés entre ces chaînes forment un réseau dynamique de volume libre défini conjointement par la fraction en volume libre du polymère, la distribution en taille de ces cavités et leur connectivité. Le transport d'un gaz au travers d'une membrane polymère dense est un processus séquentiel incluant :

1. La sorption du pénétrant gazeux sur la face amont de la membrane et sa solubilisation au sein du réseau de volume libre du polymère. Ce processus thermodynamique est défini par le coefficient de solubilité S du gaz dans le polymère.
2. La diffusion de la molécule de gaz de la face amont de la membrane vers la face aval selon son gradient de concentration. Ce processus cinétique défini par le coefficient de diffusion D du gaz dans la matrice traduit la mobilité du pénétrant considéré au travers du réseau de volume libre du polymère.
3. La désorption de la molécule de gaz au niveau de la face aval de la membrane.

Le coefficient de perméabilité regroupe les contributions de diffusion et de solubilité du gaz. Il permet de quantifier la densité de flux du pénétrant au travers de la membrane d'épaisseur e par unité de force motrice appliquée et d'épaisseur. La perméabilité \wp d'un gaz au travers d'une membrane polymère s'exprime typiquement par le produit du coefficient de solubilité S de ce pénétrant au sein de la matrice polymère et du coefficient de diffusion de l'espèce considérée au travers du matériau.

$$\wp = D \times S \quad (\text{B-1})$$

La sélectivité idéale α_{NH_3/CO_2} d'une membrane en faveur de NH_3 et, par rapport à CO_2 , s'exprime par le produit de la sélectivité de solubilité S_{NH_3/CO_2} et de la sélectivité de diffusivité D_{NH_3/CO_2} de la membrane :

$$\alpha_{NH_3/CO_2} = \frac{\varphi_{NH_3}}{\varphi_{CO_2}} = \frac{S_{NH_3}D_{NH_3}}{S_{CO_2}D_{CO_2}} = \left(\frac{S_{NH_3}}{S_{CO_2}}\right) \times \left(\frac{D_{NH_3}}{D_{CO_2}}\right) = S_{NH_3/CO_2} \times D_{NH_3/CO_2} \quad (B-2)$$

La prédiction des performances de transport d'un gaz au travers d'une matrice polymère est délicate. En effet, les coefficients de solubilité et de diffusion sont tous deux largement dépendants des caractéristiques de la molécule considérée, de la nature du polymère et des conditions opératoires (pression, température). Une prédiction correcte de la perméabilité d'un gaz au travers d'un matériau ne peut se faire qu'en prenant en compte rigoureusement ces différents paramètres.

Afin de déterminer quelles structures polymères pourraient permettre un transport préférentiel du CO_2 au détriment de celui de NH_3 , il est nécessaire de comprendre en premier lieu les raisons pour lesquelles l'ensemble des données de perméabilité recueillies dans la littérature sont défavorables au CO_2 . Pour cela, les paramètres contrôlant les processus de sorption et de diffusion des gaz au travers des membranes denses doivent être analysés.

2.1 Sorption d'un gaz et sélectivité de solubilité

La solubilité, à conditions opératoires constantes (i.e. à température, pression et composition constante), d'un pénétrant au sein d'un polymère est une fonction de la condensabilité du pénétrant dans la matrice considérée et des interactions pénétrant-polymère [100]. Ce phénomène est souvent schématisé selon un processus en deux étapes impliquant :

1) La condensation du pénétrant gazeux sous une forme quasi liquide. A cette étape est généralement associée une contribution enthalpique dite de condensation. Le processus de condensation du pénétrant est un phénomène exothermique et l'enthalpie de condensation de tout gaz dans un polymère est de ce fait toujours négative.

2) Le mélange des molécules de pénétrant condensées avec les segments polymères. L'enthalpie de mélange associée à cette étape est proportionnelle à l'énergie que doit fournir le réseau tridimensionnel de chaînes polymères pour créer une cavité de dimension suffisante au sein du réseau de volume libre pour l'incorporation de la molécule pénétrante sous sa forme condensée [101]. Cette contribution implique la réorganisation du réseau de

macromolécules selon un processus généralement endothermique défini conjointement par la nature du pénétrant et la nature du polymère. L'enthalpie de mélange est aussi une fonction des interactions établies entre pénétrant et groupements constitutifs du matériau.

L'enthalpie de sorption globale ΔH_s d'un pénétrant gazeux au sein d'une matrice polymère peut, de ce fait, être considérée comme la somme des variations d'enthalpie associées à ces deux étapes :

$$\Delta H_s = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mix} \quad (B-3)$$

où ΔH_{cond} et ΔH_{mix} sont les variations d'enthalpie associées respectivement au phénomène de condensation du pénétrant dans la matrice polymère et au phénomène de mélange des molécules de pénétrant avec les segments de chaînes [102].

Très généralement, le système gaz/polymère considéré ne met pas en jeu d'interaction spécifique pénétrant/polymères. Les interactions mises en jeu sont de nature électrostatique et de faible amplitude (de type Van der Waals majoritairement). L'enthalpie de mélange est généralement considérée comme négligeable devant l'enthalpie de condensation laquelle détermine alors le processus de sorption du gaz dans la matrice considérée. Le coefficient de solubilité est, dans ce cas, principalement déterminé par les propriétés de condensabilité des gaz telles que température critique T_c , température d'ébullition T_b ou température de Lennard Jones ϵ/k [103]. En effet, ces propriétés qui peuvent être simplement reliées entre elles [104], ont permis d'établir il y a plus de 70 ans, des corrélations simples, toujours largement employées aujourd'hui, pour prédire l'évolution des coefficients de solubilité d'une série de pénétrants gazeux au sein d'une matrice donnée. Il a ainsi été noté que le logarithme de la solubilité des gaz dans un polymère était souvent une fonction croissant linéairement avec une mesure de ces paramètres clefs [105]–[107]. Par ailleurs, cette tendance apparaît respectée quelle que soit la nature de la matrice en dépit des différences structurelles pouvant exister. Ainsi, il a pu par exemple être démontré que le coefficient de solubilité de gaz permanents évoluait linéairement avec le carré de la température critique réduite dans le cas de matrices élastomères telles que le PDMS [108] ou le polyisobutylène [109], de matrices semi-cristallines comme le polyéthylène [110] ou de matrices vitreuses telles que les Teflon AF 2400 [111] et 1600 [112].

Sur cette base et en l'absence d'interaction spécifique pénétrant/polymère, la sélectivité de solubilité vis-à-vis de deux molécules augmente généralement lorsque la différence de

condensabilité des deux pénétrants de ce mélange augmente. Une revue des propriétés de condensabilité respectives des molécules de CO₂ et de NH₃ montre que la molécule d'ammoniac est une molécule beaucoup plus condensable que la molécule de dioxyde de carbone. Ainsi, les températures critiques respectives de ces deux composés sont de 406 K et 304 K.

Tableau B-2 Propriétés de condensabilité des molécules de CO₂, NH₃ et N₂

	T_c (K) [113]	T_b (K) [113]	ε/k (K) [113]
CO₂	304	195	195
NH₃	405	240	558
N₂	126	77	71

En conséquence, les corrélations habituellement employées pour prédire le comportement en sorption d'un couple de gaz au sein d'une matrice donnée conduisent à conclure qu'en l'absence d'interactions spécifiques pénétrant/polymère, la sélectivité de solubilité associée à la séparation du couple NH₃/CO₂ sera toujours favorable à l'ammoniac.

2.2 Diffusion et sélectivité de diffusivité

Les coefficients de diffusion de molécules gazeuses traduisent la mobilité de ces pénétrants au travers du réseau de volume libre de la membrane. La sélectivité de diffusivité d'un couple de gaz compare les mobilités respectives de chacun de ces pénétrants au sein d'une matrice donnée. La diffusion de molécules de gaz au travers d'une matrice polymère est un processus généralement considéré comme activé et qui, dans ce cas, est décrit par une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (\text{B-4})$$

où D est le coefficient de diffusion du pénétrant considéré, D₀ est le facteur pré-exponentiel, E_D est l'énergie d'activation de diffusion.

La diffusion d'un gaz au travers d'une matrice polymère est étroitement liée aux propriétés du pénétrant ainsi qu'à celles du matériau employé. L'énergie d'activation de diffusion sera d'autant plus importante que la zone activée nécessaire à la diffusion disposera d'une

dimension réduite. La diffusion d'un gaz sera ainsi d'autant plus facilitée que la molécule sera petite et que les chemins de diffusion proposés par le matériau seront importants.

De manière générale, le carré d'une dimension caractéristique du pénétrant est souvent employé pour corrélérer le logarithme du coefficient de diffusion. En l'absence d'interaction forte entre pénétrant et polymère, une molécule diffuse généralement d'autant plus vite qu'elle est petite et pour ces raisons, le diamètre cinétique [114] ou le diamètre de Lennard Jones [115] sont souvent employés pour prédire les comportements en diffusion d'un couple de pénétrants. Le tableau suivant, regroupant les propriétés essentielles des molécules de dioxyde de carbone, d'ammoniac et d'azote, révèle que l'ammoniac, molécule plus condensable que celle de dioxyde de carbone, présente également une dimension qui lui est bien inférieure. En conséquence, il apparaît impossible en l'absence d'interaction spécifique gaz/polymère de trouver un matériau polymère au sein duquel la molécule de dioxyde de carbone diffuserait plus rapidement que la molécule d'ammoniac. Dans le cas idéal, la sélectivité de diffusivité $D_{\text{NH}_3/\text{CO}_2}$ est toujours favorable à NH_3 et, par conséquent, l'ensemble des matériaux présentera un transport préférentiel de NH_3 vis-à-vis de CO_2 .

Tableau B-3 Dimensions caractéristiques des molécules de CO_2 , NH_3 et N_2

	Diamètre cinétique d_c [115], [116] (Å)	Diamètre de collision de Lennard Jones d_{LJ} [116] (Å)
CO_2	3,3	3,94
NH_3	2,6	2,9
N_2	3,64	3,8

2.3 Difficultés et stratégies

Un des enjeux essentiels du projet Amélie consiste à mettre en lumière un matériau résistant chimiquement et mécaniquement qui présente une perméabilité élevée au CO_2 ainsi qu'une sélectivité de séparation CO_2/NH_3 favorable au CO_2 et la plus élevée possible. Néanmoins, il apparaît clairement, compte tenu des propriétés de condensabilité et des dimensions respectives, que les coefficients de diffusion et de solubilité de l'ammoniac sont, en l'absence d'interactions spécifiques pénétrant/polymère, toujours supérieurs à ceux du CO_2 . A priori, ceci aboutit systématiquement à des perméabilités supérieures de NH_3 par rapport à CO_2 .

Trouver des matériaux présentant une sélectivité NH_3/CO_2 inférieure à 1 est un véritable défi. Nous sommes ici à la recherche de matériaux présentant une sélectivité inverse. La littérature décrit de nombreux matériaux auxquels sont attribuées des propriétés de sélectivité inverse pour certains couples de gaz [117], [118]. Néanmoins, très généralement, un matériau polymère est considéré comme présentant une sélectivité inverse [119] lorsqu'il permet la perméation préférentielle d'une molécule volumineuse par rapport à une molécule plus petite. La molécule volumineuse est alors un gaz condensable tandis que la plus petite est un gaz permanent. Dans le tableau suivant, les diamètres cinétiques et températures critiques des gaz les plus fréquemment étudiés sont répertoriés. Un exemple typique de séparation impliquant une membrane de sélectivité inverse est la séparation CO_2/H_2 pour la séparation sélective du CO_2 en précombustion. Des stratégies claires et définies existent pour réaliser ce type de séparation.

Tableau B-4 Diamètres cinétiques et températures critiques des principaux gaz

Gaz	H₂	N₂	CO	O₂	CH₄	CO₂	C₃H₈	NH₃	H₂O
T_c [K]	33	126	133	155	191	304	370	406	647
d_c [Å]	2,89	3,64	3,76	3,46	3,8	3,3	4,3	2,6	2,65

La situation qui nous occupe est autrement plus compliquée. La molécule de dioxyde de carbone est à la fois plus volumineuse et moins condensable que la molécule de NH_3 . En conséquence, les stratégies précédentes ne peuvent permettre d'obtenir des matériaux à sélectivité inverse à la fois hautement perméables au CO_2 et permettant un transport préférentiel du CO_2 vis-à-vis de NH_3 . Compte tenu de sa dimension faible et de sa très grande réactivité, l'ammoniac est, avec l'eau, une des molécules les plus rapides existantes.

Les corrélations présentées précédemment permettent généralement de rationaliser l'évolution de S et D pour une série de pénétrants au sein d'une matrice donnée. Néanmoins, ne prenant en compte que les propriétés des pénétrants, elles ne permettent pas de prédire, a priori, l'amplitude des sélectivités de solubilité et de diffusivité observées. Les sélectivités de diffusivité et de solubilité sont des fonctions fortes de la nature et de la structure du polymère. Particulièrement, la mobilité des segments de chaînes polymères ainsi que les caractéristiques du réseau de volume libre qui lui sont associées jouent un rôle clef dans les processus de sorption et de diffusion des molécules de gaz ou de vapeur au travers de toute membrane dense. Pour anticiper le comportement en perméation du couple NH_3/CO_2 et déterminer quels

matériaux pourraient permettre le comportement atypique souhaité, il est nécessaire de rentrer plus en détail dans les mécanismes régissant le transport des gaz au travers des différentes familles de polymères.

2.4 Nature de la matrice polymère et fraction en volume libre

a. Matériaux polymères amorphes et semi-cristallins

De manière générale, les matériaux polymères peuvent être amorphes, cristallins ou comporter une combinaison de zones amorphes et de zones cristallines. On parle de matériaux amorphes lorsque le réseau polymère ne présente aucune régularité d'organisation. Cet état est caractérisé par la température de transition vitreuse T_g dont la valeur est fonction de la nature des groupements mis en jeu et des interactions établies. Parmi les polymères amorphes, on distingue les élastomères dont la température de transition vitreuse est inférieure à leur température d'utilisation et les polymères amorphes vitreux dont la T_g est plus élevée.

Outre les polymères amorphes, il existe des polymères semi-cristallins dans lesquels cohabitent des zones amorphes et des zones cristallines. Il s'agit de polymères dont les chaînes macromoléculaires sont souvent composées d'unités monomères arrangées avec une certaine régularité (isotactique ou syndiotactique) ou qui présentent des interactions favorables assurant la cohésion des chaînes macromoléculaires. Un refroidissement suffisamment lent du matériau à partir de son état de pelote statistique permet l'apparition de zones organisées dites cristallines caractérisées par leur température de fusion. Les premières études visant à élucider le mécanisme de transport des gaz au travers de matrices semi-cristallines remontent à la fin des années 50. Dans ces études de référence, Michaels démontra avec Parker [120] (1959) puis avec Bixler [87] (1961) que les propriétés de solubilité et de diffusion de gaz au sein d'échantillons de polyéthylène étaient une fonction forte du taux de cristallinité. Ces constats leur permirent de proposer un concept à deux phases dans lequel les régions cristallines du polymère sont considérées imperméables aux gaz. Ces résultats furent confirmés par la suite par Alter [121] (1962) dans un travail pionnier où l'unité de perméabilité Barrer fut proposée comme standard pour la première fois. Dans cette étude, Alter démontra qu'une diminution de faible amplitude de la quantité de zone amorphe pouvait provoquer une baisse de la perméabilité d'un ordre de grandeur. Désormais, il est établi que, dans la très grande majorité des cas, les zones cristallines ne participent pas au transport des gaz. Ces zones parfaitement arrangées constituent une résistance à la diffusion de toute molécule gazeuse qui lors de son transport suivra le chemin diffusionnel le moins

contraignant : la zone amorphe. Les polymères semi-cristallins présentent donc des perméabilités d'autant plus faibles que leur taux de cristallinité est élevé. De manière générale, le transport d'un pénétrant gazeux au travers de toute matrice polymère dense (semi-cristalline ou amorphe) est défini par les propriétés des zones amorphes qui la composent. Dans le but de pouvoir comprendre quel matériau pourrait potentiellement permettre une sélectivité de séparation NH_3/CO_2 favorable au CO_2 , il est nécessaire de comprendre le processus de transport des gaz au travers de ces régions désorganisées.

b. Caractéristiques des matériaux amorphes : réseau de volume libre

A une température supérieure à leur température de transition vitreuse, les chaînes polymères amorphes se trouvent dans un état dit de pelote statistique où les macromolécules sont enchevêtrées et où l'orientation des segments polymères est aléatoire. Dans ce cas, la mobilité des chaînes est élevée et le polymère est dit dans un état caoutchoutique. L'arrangement imparfait du réseau polymère définit un ensemble d'interstices formant un réseau dynamique de volume libre. L'évolution avec la température des caractéristiques de ce réseau est illustrée sur la figure B-1.

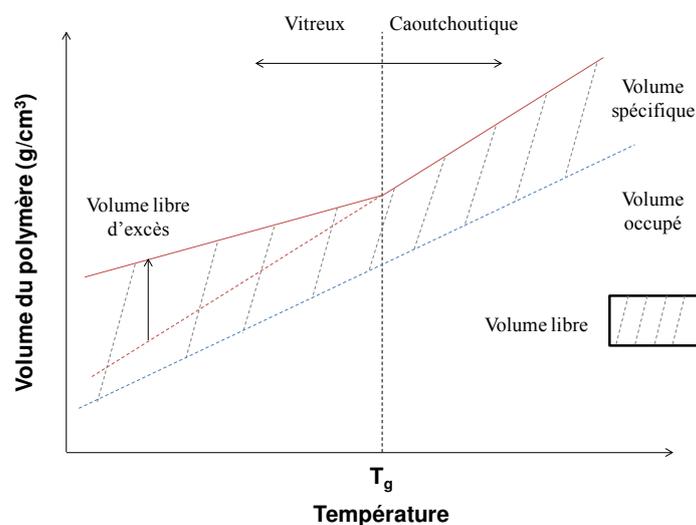


Figure B-1 Evolution des volumes spécifique, occupé et libre avec la température

Au fur et à mesure que la température diminue, le volume spécifique du polymère, correspondant à la somme du volume libre et du volume physiquement occupé par le polymère, décroît. D'une part, le volume occupé par le polymère diminue sous l'effet de la contraction du matériau. D'autre part, le volume libre diminue sous l'effet de la réduction de la mobilité des segments polymères. A la température de transition vitreuse, l'échelle de temps sur laquelle se déroulent les mouvements rotatoires des chaînons polymères devient

très importante. Lorsque la température devient très inférieure à la température de transition vitreuse, les chaînes polymères s'immobilisent et une fraction conséquente des éléments de volume libre restant se fige. Le polymère qui est typiquement hors équilibre compte tenu de l'échelle de temps sur laquelle se déroulent les mouvements de ces chaînes, est cassant et rigide. Il est alors dit vitreux. En dépit de la réduction du volume occupé du polymère par contraction, la fraction en volume libre totale reste quasiment constante du fait de la présence de ces éléments de volume libre « gelés » considérés comme un « excès de volume libre » prenant la forme de microvides.

La mobilité du réseau polymère ainsi que la structuration du réseau de volume libre du polymère sont très différentes selon que le matériau est caoutchoutique ou vitreux. En conséquence du rôle prépondérant de ce réseau de cavités lors du processus de sorption et de diffusion, des différences notables des processus de transport existent.

Compte tenu de l'importance du réseau de volume libre dans la diffusion des molécules, d'autres théories prédictives tentant de faire le lien entre les caractéristiques du pénétrant et celles du matériau ont été proposées. Une des plus employées est la théorie dite du volume libre basée sur les travaux de Doolittle [122], Cohen et Turnbull [123], et Fujita [124] qui permet de corréler le coefficient de diffusion d'une espèce au volume libre du polymère. A la différence de la théorie d'Eyring dans laquelle le processus de diffusion est considéré comme un processus activé thermiquement, la théorie du volume libre considère que la diffusion d'un gaz au sein du polymère est fonction de la probabilité avec laquelle la molécule trouvera un élément de volume libre de dimension suffisante dans son voisinage immédiat. Le coefficient de diffusion peut alors s'exprimer de la façon suivante [125] :

$$D = A_0 \times \exp\left(-\frac{\gamma^* V^*}{V_f}\right) \quad (\text{B-5})$$

où A_0 est un préfacteur, γ^* est un paramètre évitant de compter deux fois le même élément de volume libre, V^* caractérise la dimension de l'espèce diffusante et V_f est le volume libre moyen du polymère.

Comme explicité précédemment, le volume libre moyen du polymère est défini comme la différence entre le volume spécifique du polymère (lequel correspond à l'inverse de la densité du polymère) et le volume occupé par le polymère. La méthode la plus usitée à ce jour pour évaluer le volume libre moyen du polymère consiste à estimer le volume occupé par le polymère par la méthode développée par Bondi [126]. Le volume de Van der Waals de la

molécule est déterminé par une méthode de contribution des groupes, chaque groupement se caractérisant par un incrément fonction de sa dimension. Le volume de Van der Waals est alors simplement lié au volume occupé par le polymère de la façon suivante :

$$V_{occ} = 1,3 \times V_{VDW} \quad (B-6)$$

et :

$$V_f = V_{sp} - 1,3 \times V_{VDW} \quad (B-7)$$

où V_{sp} est le volume spécifique du polymère et V_{VDW} le volume de Van der Waals.

De manière générale, le coefficient de diffusion est préférablement corrélé à la fraction en volume libre FFV définie par :

$$FFV = \frac{V_f}{V_{sp}} \quad (B-8)$$

L'équation définissant le coefficient de diffusion est écrite :

$$D = A^* \times \exp\left(-\frac{B^*}{FFV}\right) \quad (B-9)$$

Les constantes A^* et B^* dépendent de la nature du gaz et du polymère et sont déterminées par l'expérience.

Il a pu être mis en évidence que cette équation pouvait, dans certaines conditions, être étendue au coefficient de perméabilité.

$$\phi = A^* \times \exp\left(-\frac{B^*}{FFV}\right) \quad (B-10)$$

La théorie du volume libre marque une progression certaine dans la prédiction des performances de transport de pénétrants au sein de matrices denses. En effet, ces corrélations tentent de prendre en considération à la fois les propriétés du pénétrant et celles de la matrice. Néanmoins, plusieurs désavantages majeurs desservent cette méthode. En tout premier lieu, elle ne peut être utilisée ab initio pour prédire les performances de transport de gaz dans un polymère donné. En effet, les constantes A^* et B^* sont empiriques et données par l'expérience. Aussi, le FFV est calculé à partir de la méthode de Bondi et implique de

connaître la densité du polymère. Par ailleurs, les méthodes de contribution des groupes ne sont que très approximatives dans leur capacité à caractériser le volume libre d'un polymère. En effet, le volume total occupé est considéré comme une somme d'incrément et les mouvements des segments polymères les uns par rapport aux autres ne sont pas pris en considération. La connaissance du volume libre fractionnaire même exacte n'est pas suffisante pour pouvoir prédire correctement les propriétés de transport d'un gaz au travers de ce réseau macromoléculaire. Des polymères présentant des FFV élevés peuvent par exemple se caractériser par des perméabilités faibles. La connectivité des éléments et leur dimension doivent impérativement être prises en compte.

Ces méthodes ne peuvent permettre de prédire a priori les performances de transport de l'ammoniac au travers d'une membrane dense. Ici encore, le manque flagrant d'informations concernant le transport de NH_3 est fortement préjudiciable à toute prédiction. Globalement, la théorie du volume libre prédit qu'il n'est pas possible de trouver un matériau permettant un transport sélectif du CO_2 vis-à-vis de NH_3 . En effet, la dimension de NH_3 est inférieure à celle de CO_2 ($V_{\text{NH}_3}^* < V_{\text{CO}_2}^*$) et selon cette corrélation la sélectivité de séparation sera, quel que soit le volume libre, favorable à NH_3 .

Compte tenu du fait qu'aucune des corrélations prédictives disponibles ne peut permettre d'isoler un matériau permettant un transport préférentiel de CO_2 par rapport à NH_3 , le processus de transfert des gaz au travers des matériaux amorphes doit être détaillé.

c. Transport dans les élastomères

Parmi les matériaux amorphes, on distingue les élastomères dont la température de transition vitreuse est très faible en conséquence de forces de cohésion très faibles entre chaînes macromoléculaires. Ces polymères aux propriétés élastiques présentent une mobilité élevée des chaînes impliquant le plus souvent une réticulation pour maintenir leur intégrité physique. Le polydiméthylsiloxane dont la température de transition vitreuse est évaluée à -123°C est l'un des polymères élastomères de référence. En l'absence d'interaction spécifique entre le pénétrant et le polymère, le pénétrant est dispersé de façon homogène dans l'ensemble de la structure et la concentration en espèces sorbées augmente linéairement avec la pression partielle du gaz selon une loi simple de type Henry.

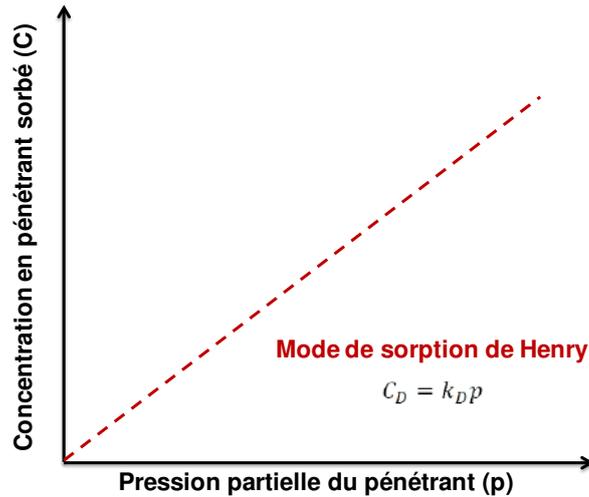


Figure B-2 Isotherme de sorption de Henry

Ces structures ont majoritairement la particularité de ne pas discriminer les molécules du point de vue de leur taille. En effet, même si leur fraction en volume libre est généralement faible (de l'ordre de 15%), l'extrême mobilité de leurs chaînes macromoléculaires permet une diffusion à moindre coût énergétique de tout pénétrant gazeux, indépendamment de sa dimension. Pour ces raisons, les performances de transport d'un couple de gaz donné au travers d'une matrice élastomère se caractérisent le plus souvent par des sélectivités de diffusivité faible. Puisque l'énergie nécessaire à la réorganisation du réseau macromoléculaire est faible, le coefficient de sorption est, en l'absence d'interaction spécifique entre le pénétrant et le polymère, majoritairement déterminé par les propriétés de condensabilité du pénétrant. Pour ces raisons, on considère souvent que les élastomères sont des matrices similaires aux liquides (« liquid like matrix ») [127] et la sélectivité de solubilité représente bien de manière générale la sélectivité idéale de séparation d'un couple de gaz. Compte tenu des propriétés de condensabilité de l'ammoniac très supérieures à celles du dioxyde de carbone, les matrices élastomères permettront toujours un transport préférentiel de NH_3 au dépend de CO_2 en l'absence d'interaction pénétrant/polymère spécifique. De manière générale, les quelques données disponibles dans la littérature corroborent cette assertion. Dans un travail pionnier sur la perméation des gaz au travers de membrane silicone, Robb [128] fournit des résultats d'expériences dites de temps retard menées sur des membranes PDMS chargées de particules de silice. Ces résultats, confirmés par la suite par Stern et Bhide [90], ont révélé une perméabilité élevée de l'ammoniac ainsi qu'une sélectivité idéale de séparation $\text{NH}_3/\text{CO}_2 > 1$. A priori, les matériaux élastomères ne constituent pas de bons candidats pour

obtenir conjointement un transport préférentiel du CO_2 vis-à-vis de NH_3 et une perméabilité élevée du CO_2 .

Ce constat est par ailleurs amplifié par la polarité de la molécule d'ammoniac lui permettant d'engendrer, dans certaines conditions, des interactions électrostatiques fortes pénétrant/polymère ou pénétrant/pénétrant. En effet, les élastomères sont des matériaux connus pour leur faculté à sorber de façon conséquente les molécules de gaz et de vapeur condensables sous l'effet, généralement, d'interactions électrostatiques pénétrant/polymère fortes. Compte tenu de l'extrême mobilité de leurs chaînes polymères, le réseau macromoléculaire s'adapte facilement à l'insertion en quantité importante du pénétrant considéré et la matrice gonfle en conséquence. Ce gonflement remanie en profondeur le réseau de volume libre, accroissant encore la mobilité de chaînes polymères et provoquant une augmentation drastique des coefficients de diffusion. Ce phénomène dit de plastification [129] entraîne le plus souvent une diminution importante de la sélectivité de séparation et peut, dans certains cas, altérer l'état mécanique de la membrane. Dans cette situation non idéale, le coefficient de solubilité augmente de façon très importante avec la pression partielle du pénétrant et son évolution n'est plus décrite par une loi de Henry. Ce comportement est alors préférentiellement décrit par une isotherme de Flory-Huggins laquelle prend en considération les interactions par le biais du paramètre d'interaction.

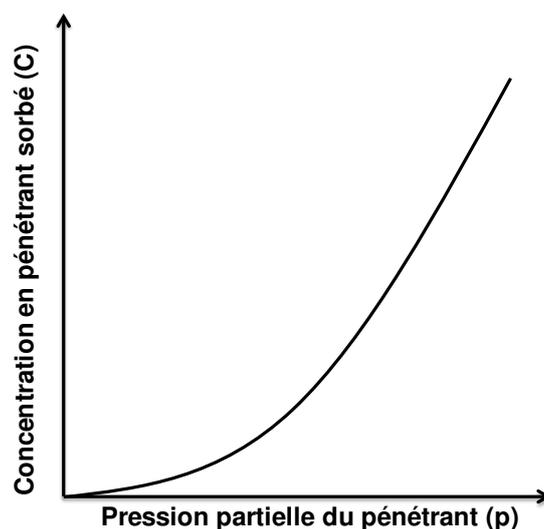


Figure B-3 Isotherme de Flory-Huggins

Lors du processus de sélection des matériaux denses pour la capture du CO_2 à l'ammoniac, la faculté des élastomères à gonfler sous l'effet de la sorption d'une molécule condensable et réactive devra être prise en compte. L'utilisation de telles matrices polymères impliquerait de

limiter au possible toute interaction NH_3 /polymère afin d'éviter le phénomène de plastification et donc de comprendre les propriétés et possibilités d'interactions de l'ammoniac.

Enfin, il a pu être reconnu, dans le passé, une faculté de certaines molécules polaires à générer, dans certaines conditions, des agrégats moléculaires formés de l'association de plusieurs molécules. En effet, lorsque les molécules de pénétrant présentent la capacité d'interagir entre elles par liaison hydrogène par exemple, les interactions pénétrant/pénétrant entrent en compétition avec les interactions pénétrant/polymère. Un phénomène d'agrégation moléculaire peut alors survenir seul ou de façon complémentaire au phénomène de plastification. Par exemple, le transport de la molécule d'eau hautement polaire au travers de la matrice élastomère hydrophobe de PDMS [130] entraîne la formation d'agrégats moléculaires de dimensions importantes provoquant une réduction des coefficients de diffusion [131]. Compte tenu des fluctuations importantes du réseau macromoléculaire des élastomères et de leur faculté à gonfler, ces matériaux présentent une capacité d'adaptation importante lors du passage des clusters et des coefficients de sorption élevés peuvent être observés.

Alors même que les matrices élastomères ne semblent pas permettre un transport préférentiel du CO_2 au détriment de NH_3 , il est légitime de s'interroger sur les processus de transport au travers des membranes vitreuses.

d. Transport dans les matériaux amorphes vitreux

Tandis que les matériaux élastomères sont caractérisés par une grande mobilité de leur réseau macromoléculaire, les structures vitreuses sont plus de 1000 fois plus rigides [132] et leur réseau de volume libre est riche en micro-vide figé [133]. En conséquence de ces différences structurelles, il a pu être mis en évidence que le mécanisme de dissolution des gaz au travers des polymères vitreux ne pouvait être décrit par un mécanisme de type Henry. Particulièrement, à la différence des élastomères pour lesquels le coefficient de perméabilité est idéalement invariant avec la pression, une dépendance est constatée dans le cas des polymères vitreux, notamment lorsque le gaz est condensable et à pression élevée. Dans cet esprit, Barrer [134] (1958) puis Vieth [135] (1965-1972) ont proposé que deux mécanismes de sorption distincts contribuent au transport des gaz dans les polymères vitreux. D'une part, les molécules de pénétrant ont la possibilité de se dissoudre selon un mécanisme conventionnel de Henry. D'autre part, ce mécanisme est concurrencé par un mécanisme

d'adsorption de type Langmuir à la surface des microvides constituant le volume libre d'excès des polymères vitreux. La concentration en espèces sorbées au sein du polymère peut donc être écrite distinguant une population sorbée de Henry C_D ainsi qu'une population de Langmuir C_H , selon l'équation suivante :

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (\text{B-11})$$

où C est la concentration totale en espèce sorbée, k_D est le coefficient de solubilité de Henry, C'_H est la concentration de saturation des sites de Langmuir, b est la constante d'affinité des sites de Langmuir.

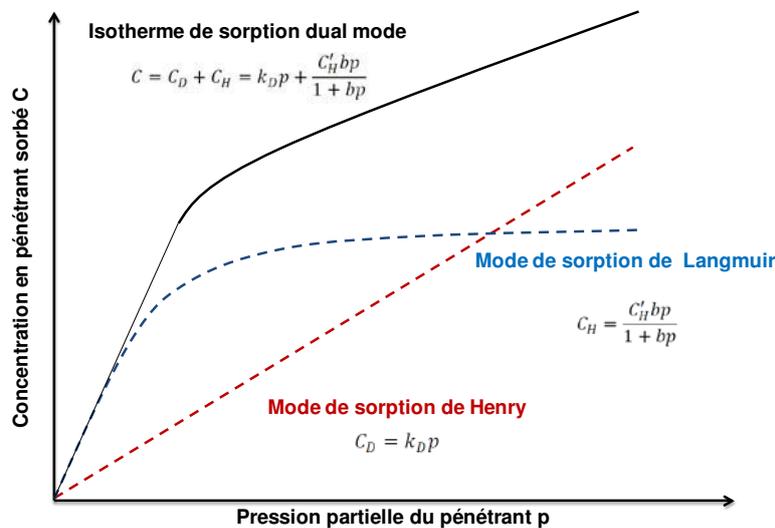


Figure B-4 Isotherme de sorption des gaz dans les polymères vitreux

Le modèle dual mode a été initialement bâti sur une hypothèse d'immobilisation où les espèces adsorbées à la surface des microvides de Langmuir ne participaient pas au transport à la différence des populations de Henry. Ce postulat fut réévalué par la suite par Petropoulos [136] (1970) lequel proposa que les espèces adsorbées ne soient que partiellement immobilisées et attribua finalement des mobilités différentes (coefficients de diffusion différents) aux populations de Henry et de Langmuir :

$$J = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (\text{B-12})$$

où D_D et D_H sont les coefficients de diffusion liés respectivement aux populations de Henry et de Langmuir.

Par la suite, ce modèle fut étendu par Barrer [137] (1984) qui proposa que les populations de Henry et de Langmuir s'échangent continuellement par diffusion [138]. Ce mode de sorption additionnel en comparaison de ce qui est observé dans le cas des élastomères explique que les matériaux vitreux présentent des coefficients de solubilité élevés malgré la rigidité de leur réseau polymère. Il disparaît naturellement au-dessus de la température de transition vitreuse lorsque les chaînes macromoléculaires récupèrent leur mobilité. La constante d'affinité de Langmuir est généralement proportionnelle à la température critique du gaz et, la présence de gaz condensable tel que l'eau ou l'ammoniac induit en conséquence des constantes d'affinité qui devraient être supérieures [139]. En ce sens, l'emploi de matériaux vitreux pour la séparation NH_3/CO_2 semble désavantageux. La concentration limite des sites de Langmuir est, elle, souvent considérée comme directement liée à la fraction en volume libre du polymère et augmente avec le volume libre d'excès du polymère vitreux [140]. Même si les propriétés de condensabilité des pénétrants gazeux jouent un rôle fondamental dans les phénomènes de sorption de Henry et de Langmuir, elles ne déterminent que partiellement le processus de sorption du gaz. La sorption de tout gaz sera d'autant plus importante que la fraction en volume libre du polymère sera grande et que les sites de sorption seront multiples. En ce sens, les polymères vitreux possédant le réseau de volume libre le plus développé présentent souvent les coefficients de solubilité les plus importants.

Tout comme les matériaux élastomères, les matériaux vitreux sont soumis à la plastification par les gaz et vapeurs condensables [141]. La sorption importante d'un agent plastifiant provoque une diminution de la T_g du polymère et induit, à une pression partielle dite de plastification, le passage de la matrice d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Le comportement en sorption initialement caractéristique de celui des matériaux vitreux devient proche de celui des élastomères, la quantité de gaz sorbé évoluant linéairement avec la pression partielle du pénétrant. La pression partielle du gaz augmentant, un gonflement de la matrice initialement vitreuse devient alors possible. Néanmoins, les matériaux vitreux apparaissent, du fait de la rigidité intrinsèque de leur réseau macromoléculaire, plus résistants vis-à-vis du gonflement que les matériaux élastomères.

De manière générale, les coefficients de solubilité des gaz dans les polymères évoluent dans une gamme beaucoup plus restreinte que les coefficients de diffusion et l'effet du volume libre sur la solubilité est généralement beaucoup plus faible que celui sur la diffusion. Particulièrement, la structuration du réseau de volume libre du polymère vitreux est absolument fondamentale dans le processus de diffusion des gaz au travers des matrices

vitreuses. En effet, compte tenu de la rigidité du réseau macromoléculaire, les déplacements diffusifs respectifs de pénétrants gazeux d'un site de sorption vers un autre seront très dépendants de la fraction en volume libre du polymère, de la connectivité entre chacun des éléments de vide, et de la distribution en taille de ces volumes. Alors que les élastomères sont sélectifs du point de vue de la solubilité, les polymères vitreux conventionnels se comportent généralement comme des tamis moléculaires. La sélectivité idéale de séparation est majoritairement déterminée par la sélectivité de diffusivité.

Les polymères vitreux conventionnels présentent généralement une fraction en volume libre comprise entre 15 et 20% et la dimension des éléments de vide est proche de la dimension moléculaire (majoritairement comprise entre 2 et 4 Å). Du fait de la dimension plus faible de la molécule d'ammoniac, il est attendu que des sélectivités idéales de séparations élevées puissent être atteintes lorsque des matériaux présentant une distribution en taille étroite des volumes libres sont utilisés. Le tableau B-1 regroupant les différentes données de perméabilité de NH₃ et CO₂ révèle bien une sélectivité idéale de séparation favorable à NH₃ pour l'ensemble des matériaux vitreux conventionnels recensés (polychlorure de vinyle, polyetherimide, polysulfone, polyamide ...).

Dans un article fondateur, Robeson [142] (1991) a mis en évidence le compromis permanent existant entre perméabilité et sélectivité. Il apparaît que les polymères les plus perméables sont aussi généralement les moins sélectifs tandis qu'à l'opposé, les polymères les plus sélectifs sont aussi souvent les moins perméables. Une limite haute ou « upper bound » définie conjointement par la dimension des pénétrants considérés et par leurs propriétés de condensabilité caractérise la frontière supérieure de performances des matériaux polymères disponibles pour un couple de gaz donné. Le cœur de la recherche menée sur les séparations membranaires a toujours consisté à élaborer des matériaux permettant de déplacer vers le haut cette limite supérieure. De manière générale, il a pu être constaté que, pour un couple de gaz donné, les matériaux définissant la limite supérieure étaient des matériaux vitreux [143]. Une des avancées majeures qui a permis de repousser significativement la limite supérieure de performances est le développement de matériaux dits super vitreux. Il s'agit de polymères amorphes vitreux présentant une température de transition vitreuse élevée (généralement supérieure à 100°C) obtenus par introduction de groupements volumineux limitant toute organisation des chaînes. Ces polymères ont pour caractéristique principale une fraction en volume libre très élevée, parfois proche de 35%. Par ailleurs, la dimension des volumes libres de ces polymères, généralement comprise entre 5 et 10 Å, est bien supérieure à celle associée

aux polymères vitreux conventionnels. La distribution en taille des volumes libres est très étroite et la connectivité entre éléments est très importante. Ces caractéristiques conduisent à des performances de séparation bien différentes de celles obtenues par le biais de polymères vitreux conventionnels. Les perméabilités observées y sont généralement très élevées. Par ailleurs, à la différence des autres polymères vitreux qui se comportent comme des tamis moléculaires, les polymères super vitreux mènent généralement à des sélectivités de diffusivité faibles et la séparation est basée sur la différence de solubilités respectives des gaz.

Des exemples typiques de structures super vitreuses sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau B-5 Polymères super vitreux parmi les plus employés

	FFV (Bondi)	Structure
poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] PTMSP	34%	
Poly(4-methyl-2-pentyne) PMP	28%	
poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxide-co-tetrafluoroethylene) Teflon AF2400	32%	
poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxide-co-tetrafluoroethylene) Teflon AF1600	28%	

Dans la littérature, les perméabilités respectives de NH₃ et CO₂ au sein de polymères super vitreux n'ont pu être trouvées que pour une seule structure : le poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]. Comme dans le cas des élastomères et des polymères vitreux conventionnels, la sélectivité idéale de séparation NH₃/CO₂ est alors favorable à l'ammoniac.

e. Matrice sélective au CO₂ par rapport à NH₃ : premières orientations

La molécule de NH₃ étant plus petite que la molécule de CO₂, il apparaît évident qu'il n'est pas raisonnable d'espérer une sélectivité de diffusivité $D_{\text{NH}_3/\text{CO}_2}$ favorable au CO₂. En conséquence, il semble fondamental de réduire l'impact de la sélectivité de diffusivité en employant des matériaux constitués d'un réseau de volume très étendu, présentant une distribution en taille de ces éléments à la fois étroite et centrée sur une valeur supérieure aux dimensions caractéristiques de la molécule de CO₂. Ceci aura pour conséquence de faciliter la

diffusion du CO_2 dans la matrice pour obtenir une sélectivité de diffusivité NH_3/CO_2 proche de 1. Pour qu'un transport préférentiel du CO_2 vis-à-vis de NH_3 puisse être observé, une sélectivité de solubilité favorable au CO_2 devra nécessairement être obtenue conjointement à la sélectivité de diffusivité unitaire. Compte tenu des propriétés de condensabilité élevées de la molécule de NH_3 et de sa nature hautement réactive, une sélectivité de solubilité favorable au CO_2 ne pourra être obtenue qu'en introduisant volontairement dans le polymère des groupements chimiques particuliers permettant :

1. des interactions spécifiques $\text{CO}_2/\text{polymère}$ favorisant la solubilisation du CO_2 ;
2. des interactions spécifiques $\text{NH}_3/\text{polymère}$ défavorisant la solubilisation de NH_3 .

Ces interactions devront être suffisamment fortes pour compenser la différence (défavorable à CO_2) entre les enthalpies de condensation de NH_3 et CO_2 .

En conséquence de leur réseau structuré et rigide, les matériaux super vitreux semblent être les plus à même de permettre d'atteindre conjointement une sélectivité de diffusivité proche de 1 tout en limitant au possible les processus de plastification liés à une sorption importante de l'ammoniac. Néanmoins, trouver des matériaux présentant des groupements chimiques défavorisant la solubilisation de NH_3 tout en favorisant celle du CO_2 est une tâche compliquée compte tenu de la polarité de la molécule d'ammoniac qui lui confère une réactivité très importante. Ceci implique une étude minutieuse des propriétés d'interactions respectives des molécules d'ammoniac et de dioxyde de carbone.

A ce jour, aucune étude ne traite de la séparation NH_3/CO_2 et les données expérimentales liées au transport de NH_3 sont très limitées. L'état de l'art ne rend donc pas possible d'isoler des groupements chimiques particuliers permettant ces interactions spécifiques. Par conséquent, une approche prédictive basée sur une analogie avec les systèmes liquides, pour lesquels davantage de données sont généralement disponibles, est employée. Celle-ci doit permettre de pouvoir réaliser un crible préliminaire des groupements chimiques pouvant générer une sélectivité de solubilité favorable au CO_2 .

3. Interactions spécifiques pénétrant-polymère : approches prédictives qualitatives

Les données de solubilité de gaz au sein de solvants liquides sont souvent employées comme base pour prévoir le comportement en solubilité d'un gaz dans un polymère. Selon Koros et al. [144], la sélectivité de solubilité des polymères est présumée suivre un

comportement identique à celle des solvants liquides ayant une structure chimique identique. Notons cependant qu'une telle démarche ne mène qu'à des résultats qualitatifs. En effet, les gaz sont généralement beaucoup moins solubles au sein de polymères qu'au sein de liquides. Une réponse à ce phénomène est proposée par Freeman et Lin [145] qui attribuent ce comportement aux volumes libres beaucoup plus importants des liquides vis-à-vis des polymères. Néanmoins, cette analogie peut permettre d'anticiper un comportement particulier d'une espèce gazeuse en présence de groupes fonctionnels spécifiques. Dans ce but, une revue de la littérature a permis de relever un certain nombre de solvants pour lesquels il existait à la fois des données de solubilité de l'ammoniac et du dioxyde de carbone.

a. Solubilités comparées du CO₂ et de NH₃ dans les structures polaires

A ce jour, de nombreuses études qualitatives et quantitatives portant sur la solubilité du CO₂ dans les solvants liquides sont disponibles. De ce fait, une étude systématique des groupements chimiques favorisant la solubilisation du CO₂ dans ces milieux peut être réalisée. A l'opposé, compte tenu de la volatilité très importante de la molécule d'ammoniac, seul un nombre très restreint de travaux explore la solubilité de cette molécule de grand intérêt au sein de solvants liquides. Ceci rend particulièrement difficile une étude comparative des solubilités respectives des molécules de CO₂ et NH₃ pour une large gamme de solvants.

La revue bibliographique réalisée a permis de regrouper au sein des tableaux suivants quelques solvants pour lesquels des données de solubilité étaient disponibles pour CO₂ et NH₃. Les familles de molécules suivantes sont représentées :

- Molécules aromatiques substituées (chlorobenzène, aniline, quinoline) ou non (benzène)
- Alcools (méthanol, éthanol)
- Cétone (acétone)
- Molécules chlorées (trichlorométhane et tétrachlorométhane)
- Amide (N méthyl pyrrolidone)
- Molécules perfluorées (perfluorohexane)

Dans son étude, Lin [146] (2005) a discuté la solubilité du CO₂ au sein de différents solvants liquides contenant un spectre large de groupements polaires. Il a pu être démontré à cette occasion que les atomes d'oxygène de fonctions éthers, les fonctions nitriles, carbonyles, acétates et amides présentaient un intérêt pour accroître la solubilité du CO₂ au sein de solvants liquides par rapport aux solvants présentant des groupements carbonates,

sulfoxydes, hydroxydes ou halogénés. Les tendances observées par Lin sont en accord avec les données expérimentales recensées. Notamment, il apparaît que la molécule de CO₂ est particulièrement soluble au sein de solvants porteurs de groupements carbonyles tels que l'acétone.

Tableau B-6 Données de solubilités respectives de CO₂ et NH₃ dans des solvants

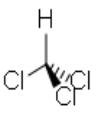
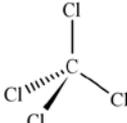
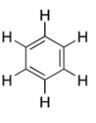
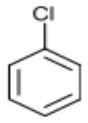
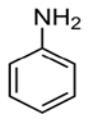
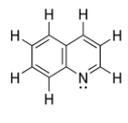
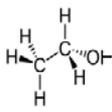
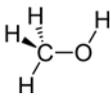
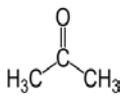
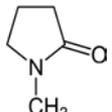
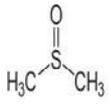
		Trichloro méthane	Tétrachloro méthane	Benzène	Chloro benzène	Aniline	Quinoline
	Structure						
Fraction molaire du gaz dans le solvant 1 atm (298K)	CO ₂	0,0128	0,0107	0,00912	0,00982	0,00493	0,00906
	NH ₃	0,125	0,0281	0,0359	0,0409	0,1199	0,06
	Sélectivité de solubilité NH₃/CO₂	9,8	2,7	4	4,2	24,3	6,6

Tableau B-7 Données de solubilités respectives de CO₂ et NH₃ dans des solvants

		Ethanol	Méthanol	Acétone	N methyl pyrrolidone	DMSO
	Structure					
Fraction molaire du gaz dans le solvant 1 atm (298K)	CO ₂	0,0065	0,006	0,0211	0,0151	0,0009
	NH ₃	0,179	0,304	0,0842	0,096	0,119
	Sélectivité de solubilité NH₃/CO₂	27,5	50,7	4	6,4	132

Ce comportement doit être interprété à la lumière des interactions auxquelles la molécule de CO₂ est susceptible de participer. Bien que le dioxyde de carbone ne dispose pas de moment dipolaire permanent, cette molécule dispose d'un moment quadrupolaire important. La séparation quadrupolaire des charges de la molécule de CO₂ lui permet de

pouvoir interagir en tant qu'acide de Lewis et/ou en tant que base de Lewis. Particulièrement, l'acidité de Lewis de la molécule de CO₂ résulte de l'électropositivité de son atome de carbone. Celle-ci s'explique par la déficience en densité électronique de ce site en comparaison de celle associée aux atomes d'oxygène. De ce fait, une interaction de type donneur-accepteur de Lewis est mise en jeu lorsque le dioxyde de carbone est mis en contact d'une structure présentant des sites de Lewis basiques. Par ailleurs, la charge négative portée par les atomes d'oxygène de la molécule de CO₂ lui permet d'agir en tant que faible base de Lewis notamment via la formation de liaisons hydrogène de type C-H...O. Ceci explique que les solvants liquides au sein desquels le CO₂ est particulièrement soluble, comportent généralement des groupements basiques tels que des groupements carbonyles.

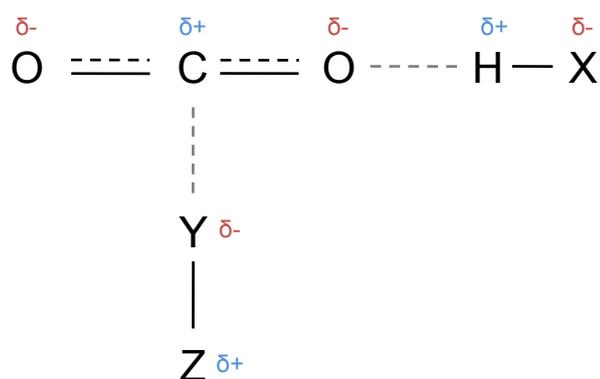


Figure B-5 Interactions de Lewis potentielles du CO₂

La littérature montre que les observations réalisées lors de l'analyse des interactions établies dans les systèmes CO₂/polymères sont généralement bien en accord avec celles réalisées dans les systèmes CO₂/solvants. En 1996, Kazarian et al. [147] ont essayé, via des études FTIR, d'expliquer la nature des interactions existant entre le dioxyde de carbone et un panel de matériaux polymères porteurs de groupements basiques de Lewis. L'existence d'interactions spécifiques intermoléculaires entre le CO₂ et les systèmes polymères électrodonneurs a été démontrée à cette occasion. Le dioxyde de carbone se comporte, dans la plupart des cas, comme un accepteur d'électrons, plutôt que comme un donneur d'électrons (par le biais de ses atomes d'oxygène). Ces auteurs ont pu conclure que le nombre de complexes spécifiques formés entre le CO₂ et les sites basiques de Lewis augmente avec la teneur en sites basiques au sein du polymère. Ceci corrobore les conclusions expérimentales de Koros et al. [144] selon lesquelles la solubilité du CO₂ au sein d'un polymère donné augmente avec la densité en groupements carbonyles en raison de ces interactions intermoléculaires spécifiques. En

conséquence, l'introduction de groupements polaires électrodonneurs favorise considérablement la sorption du CO_2 à la fois au sein de solvants et de polymères.

Malheureusement, il apparaît de manière générale que l'introduction de groupements polaires provoque également une augmentation très importante de la solubilité de NH_3 . Dans une étude de référence, Lagowski [148] a décrit qualitativement la solubilité mutuelle de l'ammoniac et de divers solvants liquides. L'ammoniac y est décrit comme un moins bon solvant que l'eau pour les molécules polaires mais un meilleur solvant pour les molécules qui le sont moins. Selon cet auteur, l'introduction d'atomes hautement polarisables au sein de la structure des molécules de solvant liquide mène à des interactions fortes avec les dipôles de la molécule d'ammoniac augmentant ainsi la solubilité de ces substances. Ces prédictions qualitatives sont en accord avec les données expérimentales relevées dans la littérature. De manière générale, l'introduction de groupements polaires tels que des fonctions hydroxyles, cétones, amides ou des groupements chlorés provoque également une augmentation importante de la solubilité de NH_3 (tableau B-6 et B-7). Par ailleurs, la revue établie précédemment montre que l'effet des groupements polaires sur la solubilité du CO_2 reste toujours faible en comparaison de ce qui est observé pour NH_3 . Ceci s'explique naturellement par les caractéristiques respectives des molécules d'ammoniac et de dioxyde de carbone. L'ammoniac est une molécule polaire possédant un moment dipolaire équivalent à 80% de celui de l'eau (1,49 et 1,84 Debye respectivement) et qui peut théoriquement se comporter en tant que donneur ou accepteur de liaisons hydrogène. Un nombre restreint d'études a d'ailleurs démontré ce comportement bivalent de la molécule d'ammoniac, généralement sur des composés de petites dimensions tels que le glycidol [149], l'aminoéthanol [150] et l'anisole [151]. Dans ces cas, l'introduction de groupements fortement polarisés augmente la fraction solubilisée de NH_3 du fait des interactions dipôle-dipôle et des liaisons hydrogènes engendrées. La grande solubilité de l'ammoniac dans les solvants polaires est en accord avec les quelques études étudiant le comportement en solubilité de l'ammoniac au sein de polymères porteurs de groupements polaires. Par exemple, Belyakov et al. [152] ont reporté des coefficients de solubilité élevés de l'ammoniac dans les polyamides qu'ils ont expliqués par l'occurrence d'interactions fortes accepteur-donneur de Lewis entre le carbone électrophile de la fonction amide et la molécule d'ammoniac. Par ailleurs, des phénomènes de plastification [153] et de dégradation [154] de polymères porteurs de fonctions polaires ont déjà été revendiqués sous l'effet de la solubilisation de l'ammoniac. Ce comportement en solubilité de l'ammoniac explique que les perméabilités de cette molécule soient toujours

supérieures à celle de la molécule de CO₂ au sein d'un polymère polaire (e.g polyamide, cellulose, polyetherimide. Voir tableau B-1). L'utilisation de tels matériaux ne paraît pas pertinente dans le but d'obtenir un transport préférentiel du CO₂ par rapport à NH₃.

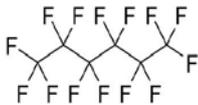
La polarité élevée de la molécule d'ammoniac lui confère sa faculté importante de solubilisation dans les structures polaires. Néanmoins, une analyse détaillée des mécanismes engagés démontre une interprétation souvent erronée du comportement de la molécule d'ammoniac lors de son interaction avec des composés polaires. En effet, même si des études ont montré que la molécule de NH₃ pouvait simultanément adopter des comportements donneur et accepteur de liaisons hydrogène lors de son interaction avec certaines molécules (particulièrement des alcools), cette situation ne reflète pas le comportement généralement adopté par la molécule d'ammoniac. Dans la grande majorité des systèmes étudiés où l'ammoniac pouvait jouer le double rôle de donneur de protons et d'accepteur de protons, seules les formes où NH₃ présente un caractère basique de Lewis ont été observées [155]–[157]. Ainsi, au contraire de l'eau, l'ammoniac, dans les complexes moléculaires que cette molécule forme, se comporte très majoritairement en tant qu'accepteur de protons (c'est-à-dire en tant que base de Lewis) formant ainsi une liaison H intermoléculaire grâce à la paire d'électrons célibataires portée par l'atome d'azote [158].

Pour limiter les possibilités d'interactions de NH₃ par liaison hydrogène, il est nécessaire, du fait de son caractère accepteur de protons prédominant, de minimiser le nombre d'atomes d'hydrogène disponibles dans la structure moléculaire choisie. Par ailleurs, la présence de fragments aromatiques, lesquels sont souvent employés au sein de polymères pour augmenter la rigidité du polymère, engendre également la formation de liaisons hydrogène avec NH₃ [159] et doit donc être évitée. Enfin, il apparaît aussi qu'une condition pour réduire au possible la solubilité de l'ammoniac au sein de polymères implique de trouver des structures porteuses de groupements dont la faculté à accepter les protons est faible.

b. Solubilités respectives du CO₂ et de NH₃ dans les structures fluorées

Parmi tous les solvants pour lesquels la comparaison des solubilités respectives du CO₂ et de NH₃ a été réalisée, un seul montre des résultats en faveur du CO₂ : le perfluorohexane. La fraction solubilisée en CO₂ dans le perfluorohexane est la plus élevée parmi tous les solvants comparés. A l'opposé, la fraction solubilisée en NH₃ est la plus faible parmi tous les solvants considérés.

Tableau B-8 Données de solubilité respectives du CO₂ et de NH₃ dans le perfluorohexane

		Perfluorohexane
	Structure	
Fraction molaire du gaz dans le solvant à 1 atm (298K)	CO₂	0,02
	NH₃	0,0044
	Sélectivité de solubilité NH₃/CO₂	0,2

La solubilité accrue du CO₂ dans les solvants fluorés est en accord avec les connaissances accumulées à ce jour sur la solubilité du CO₂ dans les polymères fluorés. La fluoration progressive est ainsi un procédé largement répandu pour augmenter la solubilité mutuelle du CO₂ avec des molécules organiques. En dépit du constat selon lequel la solubilité du CO₂ est favorisée par la présence de groupements fluorés, aucun consensus n'a à ce jour encore été trouvé pour expliquer la nature des interactions existant entre ces deux partenaires [160], [161].

L'observation selon laquelle la présence de groupements fluorés favorise très fortement la solubilité du CO₂ a également été faite dans le cas des systèmes CO₂/fluoropolymères. En 2006, Fried [162] a pu mettre en évidence la perméabilité élevée du dioxyde de carbone au travers de polyphosphazènes fluorés. Cette valeur étonnamment élevée de perméabilité du CO₂ a été attribuée à un comportement en solubilité largement supérieur à celui induit par ses propriétés de condensabilité. Le coefficient de solubilité élevé du CO₂ dans ce polymère fluoré a été expliqué par la présence d'interactions favorables de type dipôle-quadrupôle entre le CO₂ et les groupements trifluoro CF₃ présents.

A ce jour, des explications controversées visant à traduire l'existence d'interactions favorables entre le CO₂ et les groupements fluorés existent. A contrario, aucune étude n'aborde le comportement en solubilité étonnamment faible de l'ammoniac dans les solvants fluorés et une unique donnée est actuellement disponible dans la littérature.

Alors que la molécule de NH₃ se comporte majoritairement comme un accepteur de protons, un atome de fluor lié de façon covalente à un atome de carbone au sein d'une molécule n'a pas cette faculté. En 1997, Dunitz et al. [163] ont observé, à partir d'une base de données

regroupant des structures moléculaires de petite taille, la fréquence avec laquelle un atome de fluor jouait un rôle d'accepteur de protons. Sur 5947 liaisons C-F (au sein de 1218 structures cristallines), seules 37 de ces liaisons mettaient en jeu un atome de fluor jouant le rôle d'accepteur de protons (soit 0.6%). A titre d'exemple, 42% des liaisons carbonyles recensées dans cette base voyaient leur atome d'oxygène accepter des protons. Il est donc très peu commun d'observer un comportement d'accepteur de protons de la part d'un atome de fluor engagé dans une liaison C-F. La faculté extrêmement faible de F à créer des liaisons H peut être attribuée à sa très faible affinité protonique (atome fortement électronégatif et faiblement polarisable).

Les éléments avancés précédemment laissent à penser que l'introduction d'atomes de fluor dans une structure moléculaire ne présentant pas d'atome d'hydrogène ni cycle aromatique pourrait permettre de réduire la faculté de solubilisation de NH₃ tout en accroissant sensiblement celle de la molécule de CO₂.

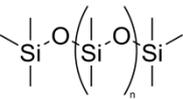
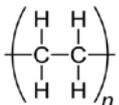
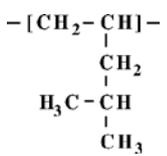
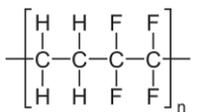
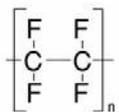
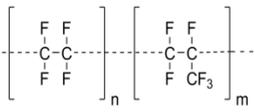
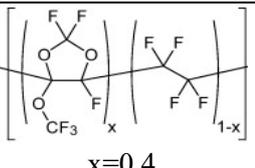
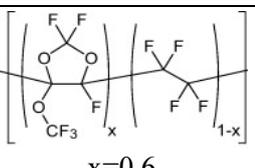
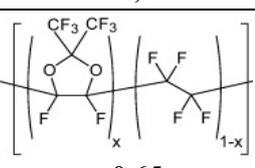
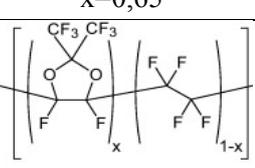
L'emploi de matériaux fluorés dans le but d'obtenir une sélectivité favorable au CO₂ vis-à-vis de NH₃ constitue une voie d'intérêt qui, à notre connaissance, est inexplorée. En ce sens, des essais expérimentaux de temps retard ont été réalisés dans le but de déterminer les performances de transport du CO₂, de NH₃ et de N₂ au travers d'une gamme de films polymères avec une emphase particulière pour les matériaux fluorés.

II. Matériels et méthodes

1. Matériaux polymères

Puisque le comportement en perméation de l'ammoniac au travers de matrices polymères est largement inconnu, une large gamme de matériaux polymères couvrant l'ensemble des structures communément employées pour la séparation des gaz a été testée. L'ensemble des matériaux employés est résumé dans le tableau suivant. Des matériaux non fluorés élastomère (polydiméthylsiloxane ou PDMS), semi-cristallin caoutchoutique (polyéthylène basse densité PEBD) et semi-cristallin vitreux (poly-(4-méthyl-1-pentène) ou TPX®) ont été sélectionnés. Une série de matériaux fluorés semi-cristallins (copolymère éthylène tétrafluoroéthylène ETFE, polytétrafluoroéthylène PTFE et copolymère d'hexafluoropropylène tétrafluoroéthylène FEP) et amorphes vitreux (Hyflon AD40X®, Hyflon AD60X®, Teflon AF1600X® et Teflon AF2400X®) a également été testée.

Tableau B-9 Caractéristiques des différents polymères étudiés. [□] Données obtenues par calorimétrie différentielle à balayage, * Données fournisseurs

<i>Polymères</i>	<i>Catégories et symboles</i>	<i>T_g (C)</i>	<i>Densité (g/cm³)</i>	<i>Structure</i>
Polydiméthylsiloxane (PDMS)	Elastomère ◆	-123[90]	0,97 ⁶¹	
Polyéthylène basse densité (PEBD)	Polyoléfine semi-cristalline caoutchoutique ●	-125 [164]	0,92*	
Poly(4-methyl-1-pentène) (TPX®)	Polyoléfine semi-cristalline vitreuse ×	30 [□]	0,835*	
Copolymère d'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE)	Fluoré semi-cristallin vitreux ▲	119 [□]	1,7*	
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	Fluoré semi-cristallin vitreux ▲	130 [□]	2,2*	
Perfluoroéthylène propylène (FEP)	Fluoré semi-cristallin vitreux ▲	157 [□]	2,15*	
Hyflon AD40X®	Fluoré amorphe vitreux ●	85*	1,98*	
Hyflon AD60X®	Fluoré amorphe vitreux ●	124*	1,93*	
Teflon AF 1600®	Fluoré amorphe super vitreux ■	159*	1,82*	
Teflon AF 2400®	Fluoré amorphe super vitreux ■	239*	1,75*	

Les films de PDMS ont été fournis par Pérouse Plastique tandis que les films de PEBD, ETFE, PTFE, FEP et TPX® ont été acquis chez Goodfellow Cambridge Limited®. Chaque film a été utilisé tel que reçu. Par ailleurs, des membranes planes constituées de copolymères de poly(2,2-bis(trifluorométhyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroéthylène) (Teflon AF®, Dupont) et de poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluorométhoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroéthylène) (Hyflon AD®, Solvay Solexis) ont été coulées à partir de granules de ces polymères. Des films homogènes de Teflon AF® et de Hyflon AD® ont été préparés au sein de moules en verre en coulant une solution à 1%wt de ces polymères, au préalable filtrés à 0,45 µm. Les solvants employés étaient respectivement le Fluorinert FC72™ (3M) et le Galden® HT-55 (Solvay Solexis). Après une évaporation lente et contrôlée du solvant, chaque film a été séché à une température inférieure à sa température de transition vitreuse jusqu'à stabilisation de la masse. Les températures de transition vitreuse de l'ensemble des polymères ont été données par le fournisseur, proviennent de la littérature ou ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

2. Méthode du Temps Retard

La détermination expérimentale des coefficients de solubilité S , diffusion D et perméabilité ρ associés aux différents matériaux testés lors de cette étude a été réalisée selon la méthode dite de « temps retard » ou de « Time Lag ». Initialement proposée par Daynes [165] en 1920, la méthode de temps retard fut mise en œuvre pour la première fois par Barrer [166] en 1939. Il s'agit désormais d'une méthode classique dans les études de perméation de gaz au travers de membranes denses [167]. Cette technique dite de « perméation intégrale » [168] permet un suivi continu de la quantité de gaz traversant la membrane en fonction du temps et une mesure directe des coefficients de perméabilité et de diffusion des gaz. Le montage expérimental employé est constitué de deux compartiments séparés par un support mécanique poreux sur lequel est disposé le film polymère à étudier. Avant chaque expérience, les compartiments amont et aval du montage sont mis sous vide et l'infiltration d'air (ou taux de fuite), préjudiciable à la précision des mesures, est vérifiée. L'ensemble du système est thermostaté et la température est contrôlée à tout moment entre 5 et 50°C. Les pressions des compartiments amont et aval sont suivies en continu à l'aide respectivement de capteurs MKS Baratron 870B (0-7 bar) et MKS 826B (0-20 torr). L'acquisition des pressions est réalisée automatiquement à l'aide d'un module UE9 Labjack conçu au laboratoire (Service Siel). Lorsque les conditions préliminaires à toute expérience sont remplies (résistance mécanique

de la membrane, taux de fuite inférieur à 10^{-5} mbar/s), un test peut être réalisé. Initialement, l'ensemble des vannes est fermé et au temps t_0 , l'électrovanne #1 est ouverte. Un échelon de pression est envoyé dans le compartiment amont. La concentration du pénétrant est nulle dans l'ensemble de la membrane. Un régime transitoire s'installe alors pendant lequel la concentration au sein du matériau et le flux transféré évoluent avec le temps. Le processus de diffusion est limitant et le flux transféré peut être exprimé par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{B-13})$$

Dans le cas simple où le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, cette dernière relation peut s'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{B-14})$$

Dans ces conditions, la solution générale décrivant la concentration C en gaz au sein d'une matrice polymère initialement à la concentration C_0 a été donnée par Crank considérant la face amont ($x=0$) soumise à une concentration en pénétrant C_2 et la face aval ($x=e$) à une concentration C_1 .

$$C = C_2 + (C_1 - C_2) \frac{x}{e} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_1 \cos n\pi - C_2}{n} \times \sin \left(\frac{n\pi x}{e} \right) \exp \left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{e^2} \right) + \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \times \sin \left(\frac{(2m+1)\pi x}{e} \right) \exp \left(\frac{-D(2m+1)^2\pi^2 t}{e^2} \right) \quad (\text{B-15})$$

Dans les expériences menées, la membrane et les compartiments constituant le pilote expérimental sont initialement mis sous vide de telle façon que les concentrations C_0 et C_1 soient nulles.

De ce fait, la quantité de gaz traversant la membrane peut être mesurée simplement par intégration du flux transféré :

$$n_{gaz} = \int_0^t -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_e dt = \frac{DC_2 t}{e} - \frac{eC_2}{6} - \frac{2eC_2}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{e^2} \right) \quad (\text{B-16})$$

Pour des temps longs, le terme exponentiel devient négligeable et le régime permanent est atteint. L'équation précédente devient alors :

$$n_{gaz} = \frac{DC_2}{e} \left(t - \frac{e^2}{6D} \right) \quad (\text{B-17})$$

Le temps retard noté θ est donné par l'intersection entre la droite définie par l'équation précédente et l'axe du temps. Il est caractéristique du temps nécessaire au gaz pour diffuser au travers de la membrane et percer dans le compartiment aval. Il peut être relié simplement au coefficient de diffusion du pénétrant gazeux par la relation suivante :

$$D = \frac{e^2}{6\theta} \quad (\text{B-18})$$

De façon générale, le pilote expérimental ne peut être totalement exempt des infiltrations d'air et le temps retard sera déterminé en prenant en considération le taux de fuite propre à l'installation. Le temps retard est alors considéré comme l'intersection de la droite définissant le régime permanent avec celle définissant le taux de fuite dans le pilote.

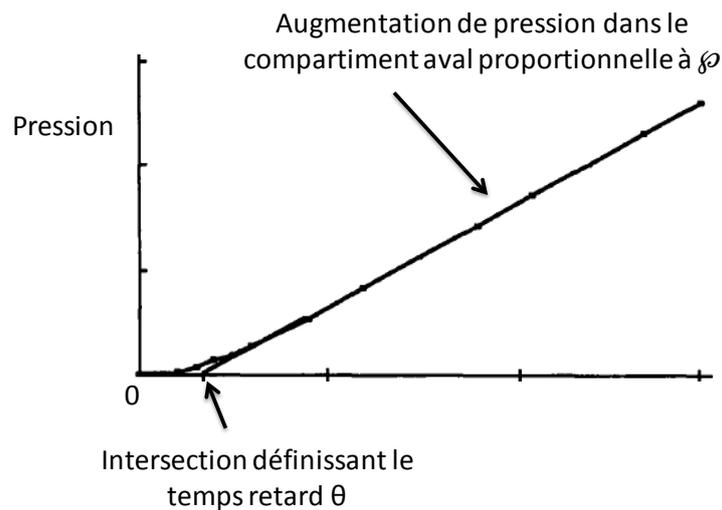


Figure B-6 Une expérience de temps retard classique

Koros et al.[169] ont établi que le régime permanent pouvait être considéré comme atteint au terme de 5 temps retard. Dans ce cas, le flux de gaz transféré peut être simplement exprimé par la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{B-19})$$

Considérant le cas idéal où le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration et où le coefficient de solubilité s'exprime simplement par une loi de type Henry, l'expression précédente s'écrit de la façon suivante :

$$J = \frac{\wp \times (p_{amont} - p_{aval})}{e} = \frac{n_{gaz}}{A_m \times t} \quad (B-20)$$

où

A_m	Surface de la membrane ($[m^2]$)
P_{amont} et P_{aval}	Pression amont et aval ($[Pa]$)
\wp	Coefficient de perméabilité ($[mol.m.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}]$)

Dans les expériences menées, le compartiment aval est maintenu à pression négligeable devant la pression amont de telle façon que la perméabilité puisse être exprimée de la façon suivante :

$$\wp = \frac{n_{gaz} \times e}{A_m \times t \times p_{amont}} = \frac{dp_{aval}}{dt} \times \frac{V_{aval}}{RT} \times \frac{e}{A_m \times p_{amont}} \quad (B-21)$$

Dans un souci d'uniformisation, les perméabilités sont généralement exprimées en Barrer :

$$\text{Barrer} \quad 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}$$

$$\wp_{barrer} = 2,953 \times 10^{15} \times \wp \quad (B-22)$$

La détermination précise du coefficient de perméabilité d'un gaz implique de ce fait une mesure précise de la surface membranaire mise en jeu, de l'épaisseur de la membrane ainsi que de la remontée en pression dans le compartiment aval.

Grâce à la mesure directe des coefficients de diffusion et de perméabilité du gaz au travers de la matrice polymère, une valeur déduite du coefficient de solubilité du pénétrant peut être obtenue par l'équation B-1. De manière générale, \wp est connue avec la plus grande précision et la valeur obtenue du coefficient de diffusion combine les incertitudes sur \wp et D.

Lorsque l'expérience est terminée, les volumes gazeux ne peuvent, compte tenu de la dangerosité de l'ammoniac, être relâchés à l'atmosphère. Pour ces raisons, le pilote employé, spécialement conçu pour l'utilisation en sécurité de ce gaz, implique un protocole d'évacuation imaginé à cet effet. Lorsque l'expérience est terminée, l'ammoniac est tout d'abord évacué du compartiment amont sous haute pression par un gaz de purge (généralement de l'azote) et envoyé vers une solution de neutralisation d'acide sulfurique. Pour ces raisons, les vannes #7, #4 et #1 sont ouvertes tandis que la vanne #5 est dirigée vers le bac de neutralisation. Après une durée de purge définie empiriquement à une minute, les vannes #6 et #2 sont ouvertes simultanément et le gaz de purge alimente les deux

compartiments qui ne sont alors plus isolés. Les pressions des compartiments amont et aval sont alors parfaitement équilibrées ce qui est absolument fondamental afin qu'aucune surpression ne vienne endommager la membrane. Après un temps de purge d'environ 10 minutes, le système est considéré comme purgé et le gaz de purge présent dans le montage expérimental est simplement évacué dans l'atmosphère à l'aide de la pompe à vide. Le système est alors mis sous vide pendant environ 30 minutes avant l'expérimentation suivante.

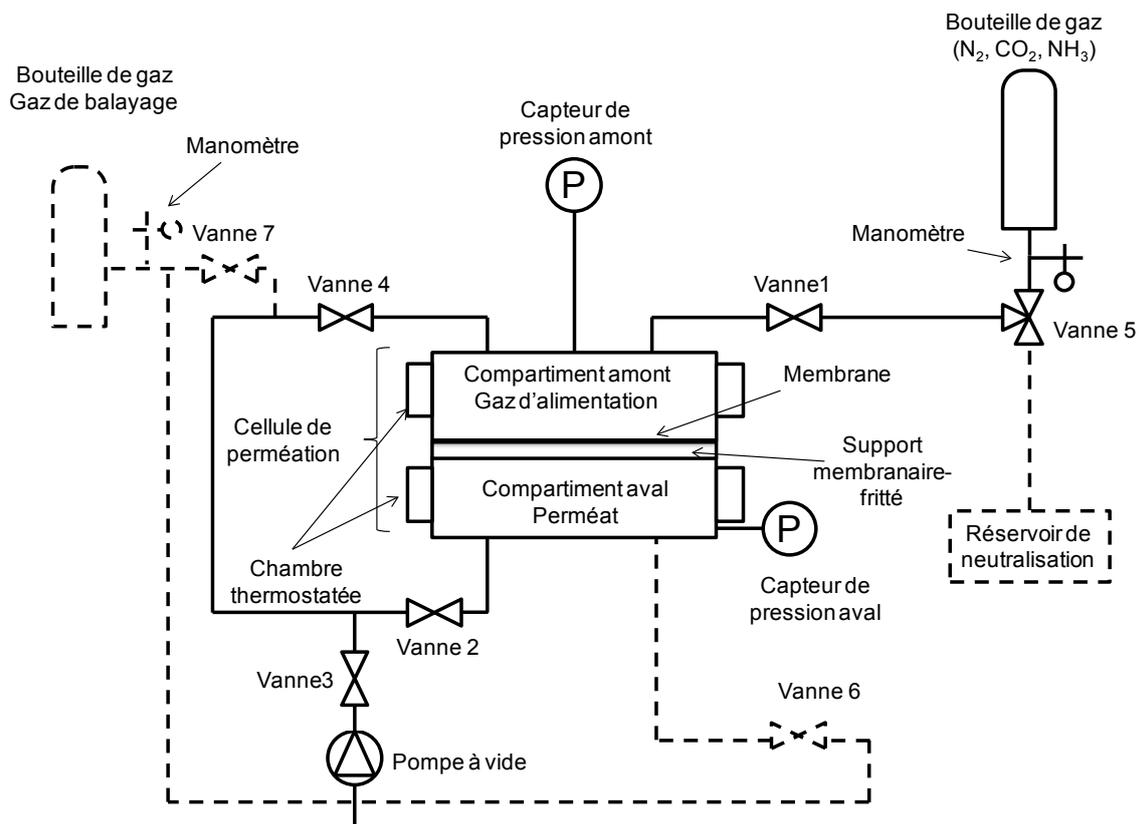


Figure B-7 Montage de temps retard employé

Chacune des expériences de temps retard réalisées a été systématiquement répétée pour un jeu de conditions données dans le but d'estimer l'écart type sur la mesure [170]. Pour chacun des matériaux étudiés, chacune des expériences a été répétée sur 3 échantillons différents à 3 températures différentes. Pour un échantillon donné, chacune des expériences a été renouvelée de manière à satisfaire un critère de 5 expériences consécutives présentant des résultats avec un écart type de 5%. Un exemple d'expérience de temps retard est fourni ici montrant la reproductibilité des différentes expériences menées.

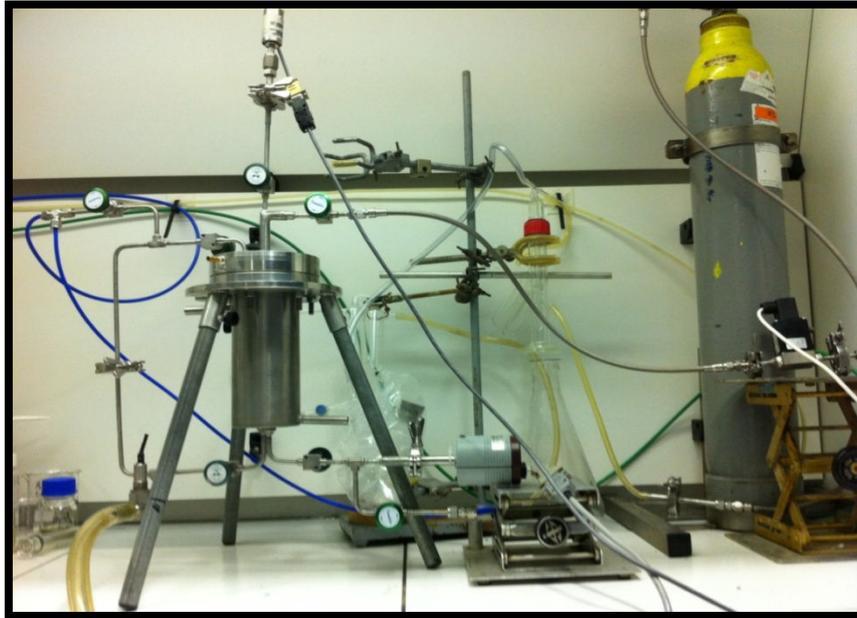


Figure B-8 Photographie du montage temps retard

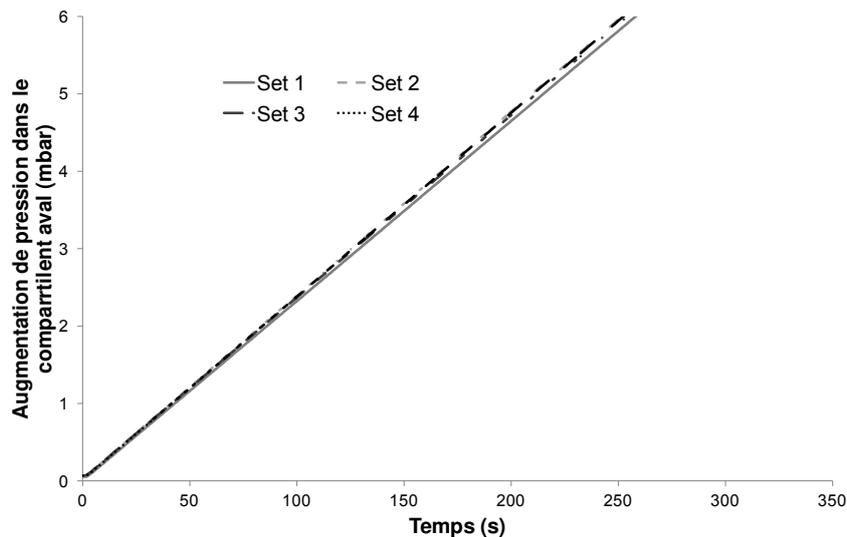


Figure B-9 Reproductibilité des essais de temps retard

Dans le cas des matériaux à faible perméabilité (typiquement inférieure à 1 barrer), une attention particulière a été portée à la mesure des taux de fuite qui peuvent introduire des erreurs significatives [171] dans la mesure des coefficients de transport. Dans le cas des polymères hautement perméables tels que les polymères super vitreux, le temps nécessaire pour que l'échelon de pression puisse s'établir a été systématiquement comparé au temps retard. En effet, des mesures incorrectes des coefficients de diffusion ont pu être mises en évidence particulièrement dans le cas de gaz condensables [172].

Les résultats présentés par la suite ont été obtenus pour différents gaz et différentes conditions opératoires sur le même échantillon polymère. A la suite des expériences menées pour une température donnée avec N₂, CO₂ et NH₃, toute altération de la membrane a été vérifiée en réalisant des expériences de référence.

Tableau B-10 Essais réalisés pour chaque échantillon

21°C			21°C références		5°C			21°C références		40°C ou 50°C			21°C références	
N ₂	CO ₂	NH ₃	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	NH ₃	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	NH ₃	N ₂	CO ₂
5×	5×	5×	5×	5×	5×	5×	5×	5×	5×	5×	5×	5×	5×	5×

Enfin, des bouteilles de N₂, NH₃ et CO₂ de haute pureté obtenues chez Messer ont été employées pour toutes les expériences.

III. Résultats et discussions

1. Résultats expérimentaux : perméabilités

Les données expérimentales de perméabilité des gaz purs N₂, CO₂ et NH₃ obtenues par la méthode de temps retard à 21°C pour les différents polymères présentés dans le tableau B-9 sont données dans le tableau B-11. Les déviations standards, données entre parenthèses, montrent une très bonne reproductibilité des expériences même dans le cas de polymères très peu perméables. Dans un but de comparaison, les sélectivités idéales CO₂/N₂ disponibles dans la littérature ouverte sont également données. Il apparaît que les sélectivités idéales de séparation obtenues sont en très bon accord avec les données recensées dans la littérature. Cette observation conjuguée aux faibles déviations standards calculées donne un crédit fort aux différentes valeurs de perméabilité obtenues et particulièrement à celles de NH₃ obtenues ici pour la première fois. Le tableau B-11 montre que les données de perméabilité de NH₃, qui s'étalent sur 4 ordres de grandeurs, couvrent une très large gamme de coefficients de perméabilité. Les perméabilités les plus faibles sont logiquement obtenues pour les polymères semi-cristallins dont seule la phase amorphe participe aux propriétés de perméation des gaz. Ces polymères (PEBD, ETFE, PTFE et FEP) montrent des perméabilités pouvant être aussi basses que 0,5 barrer et ont donc un comportement barrière.

Tableau B-11 Perméabilités des gaz purs N₂, CO₂ et NH₃ à 21°C au travers des différents polymères étudiés. Les déviations standards sont données entre parenthèses.

<i>Polymères</i>	<i>Perméabilité (Barrer)</i>			<i>Sélectivité Idéale globale α_{ij}</i>		<i>Sélectivité idéale α_{CO_2/N_2} référence</i>
	<i>N₂</i>	<i>CO₂</i>	<i>NH₃</i>	<i>α_{CO_2/N_2}</i>	<i>α_{NH_3/CO_2}</i>	<i>α_{CO_2/N_2}</i>
PDMS	238,1 (0,2%)	2652,4 (0,7%)	6551,9 (0,4%)	11,1	2,5	10,6[128] 11,1[173] 9,5[174]
TPX®	7,4 (8,1%)	99,1 (1,5%)	188,4 (2,9%)	13,4	1,9	14[175] 13,1[176]
PEBD	0,6 (8,0%)	9,0 (0,6%)	15,0 (2,0%)	15,0	1,7	14,9[175]
ETFE	0,5 (0,0%)	7,7 (1,3%)	17,3 (7,5%)	15,4	2,2	15[175]
PTFE	0,4 (0,0%)	2,5 (8,0%)	0,5 (8,0%)	6,3	0,2	7[175]
FEP	1,0 (0,0%)	8,3 (0,6%)	2,5 (0,0%)	8,3	0,3	10[175]
Hyflon AD40X	5,7 (3,9%)	43,0 (7,3%)	17,2 (3,0%)	7,5	0,4	8[177]
Hyflon AD60X	13,8 (5,1%)	100,6 (0,8%)	41,0 (1,6%)	7,3	0,4	7,3[177] 8,2[178]
Teflon AF1600	79,4 (1,0%)	531,5 (0,6%)	228,8 (0,7%)	6,7	0,4	7,1[178]
Teflon AF2400	537,0 (0,6%)	3127,1 (0,3%)	1635,4 (0,6%)	5,8	0,5	5,1[178] 5,0[179] 5,7[180]

Un polymère semi-cristallin particulier, le poly(4-méthyl-1-pentène) ou TPX, présente de par ses perméabilités relativement élevées, un comportement en perméation atypique. A la différence de la majorité des polymères semi-cristallins, ce matériau dispose d'une phase cristalline singulière dont la densité est faible par rapport à sa phase amorphe [181], [182]. En conséquence, les régions cristallines de ce polymère participe au transport des gaz [183]. Particulièrement, ce phénomène est rendu possible par la dimension moyenne des volumes libres (4Å) constituant la phase cristalline, supérieure aux dimensions caractéristiques de la dimension de la molécule de CO₂ [184].

Les perméabilités les plus importantes sont logiquement obtenues pour les polymères

élastomères (PDMS) et super vitreux comme le Teflon AF2400.

Du point de vue des sélectivités idéales de séparation NH_3/CO_2 , les résultats laissent logiquement apparaître des valeurs de perméabilité de l'ammoniac supérieures à celles du dioxyde de carbone au travers de plusieurs structures. Compte tenu de sa dimension plus faible et de ses propriétés de condensabilité supérieures, NH_3 dispose d'une perméabilité supérieure au travers de l'élastomère PDMS, du polymère semi-cristallin de faible T_g PEBD et du semi-cristallin vitreux TPX. A l'opposé et de façon totalement inattendue, une sélectivité idéale de séparation inverse, c'est-à-dire une sélectivité NH_3/CO_2 inférieure à 1, est occasionnellement observée dans certains matériaux polymères dont les caractéristiques communes sont, d'une part, de présenter au sein de leur structure des groupements fluorés et, d'autre part, de ne pas comporter d'atomes d'hydrogène. Plus particulièrement, une sélectivité de séparation favorable au CO_2 est observée au sein de matrices vitreuses semi-cristallines telles que le PTFE et le FEP, au sein de polymères amorphes vitreux (Hyflon AD40X et Hyflon AD60X) et de matériaux super vitreux tels que le Teflon AF1600 et le Teflon AF2400.

Une courbe de trade-off montrant l'évolution de la sélectivité de séparation NH_3/CO_2 en fonction de la perméabilité de la molécule d'ammoniac est présentée sur la figure B-10. Sur cette figure, qui fournit une vue d'ensemble de la situation, est représentée la totalité des données de perméabilité recensées dans le tableau B-11 ainsi que les données expérimentales obtenues lors de cette étude. Pour la première fois, des matériaux polymères permettant un transport préférentiel du CO_2 vis-à-vis de l'ammoniac ont été identifiés. Ce constat est surprenant puisque les sélectivités inverses de séparation présentées sont clairement en désaccord avec les arguments généralement avancés pour expliquer, selon le modèle de solution diffusion, le transport d'un pénétrant gazeux au travers d'une matrice dense. Ceci est d'autant plus vrai que les structures présentant ce comportement atypique sont très différentes dans leur nature et donc engagent des processus sélectifs clairement distincts et parfois contraires.

De façon surprenante, les polymères présentant les sélectivités de séparation les plus favorables au CO_2 sont des polymères vitreux semi-cristallins barrières (FEP, PTFE). Compte tenu de leur faculté à discriminer les molécules selon leur dimension et de la faible dimension de la molécule d'ammoniac par rapport à celle de la molécule de CO_2 , une sélectivité favorable à l'ammoniac est attendue. Ce comportement typique est d'ailleurs celui constaté dans le cas du TPX et de l'ETFE, polymères vitreux semi-cristallins respectivement

hydrocarboné et partiellement fluoré. A l'opposé, un transport préférentiel du CO₂ est observé au sein des matrices PTFE et FEP dont le squelette carboné totalement fluoré ne présente aucun atome d'hydrogène.

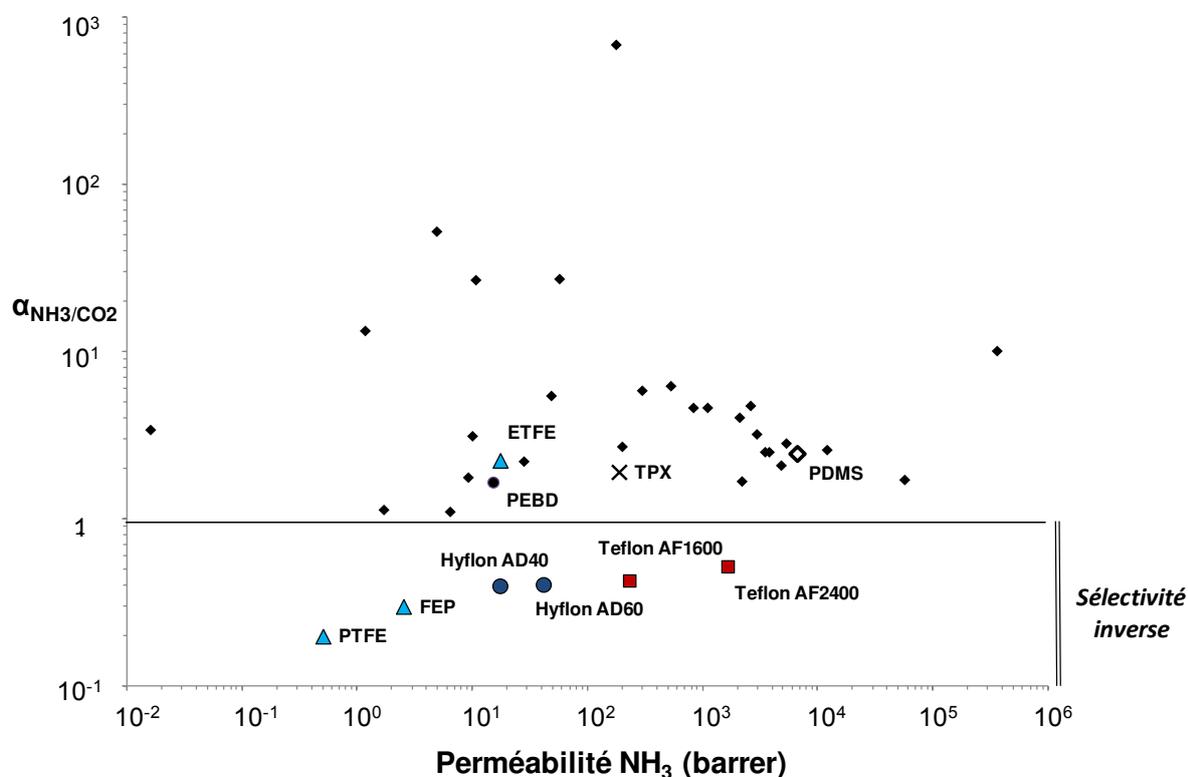


Figure B-10 Courbe de trade-off entre sélectivité et perméabilité pour le couple NH₃/CO₂

Un comportement clairement atypique est également obtenu pour les polymères amorphes vitreux Hyflon AD40X, Hyflon AD60X ainsi que pour les polymères super vitreux Teflon AF1600 et Teflon AF2400. Ces matrices sont des copolymères porteurs de groupements volumineux dioxole substitués leur conférant un caractère complètement amorphe. La fraction en volume libre de ces polymères est d'autant plus importante que la teneur en fragment dioxole est élevée et que les groupements qu'ils portent sont volumineux. Les copolymères Hyflon AD40X, Hyflon AD60X sont composés respectivement à hauteur de 40% et de 60% d'un motif dioxolane substitué par deux atomes de fluor. Le Hyflon AD60X, grade le plus perméable, présente une fraction en volume libre de 23% et une Tg proche de 100°C. Les copolymères Teflon AF1600 et Teflon AF2400 sont, eux, composés respectivement à hauteur de 65% et de 87% d'un fragment dioxolane substitué par deux groupements volumineux trifluorométhyle CF₃. Ces caractéristiques expliquent leur fraction en volume libre élevé (respectivement de 30% et 33%) et les valeurs de perméabilité très importantes qui leur sont associées. Conformément à ce qui est par exemple observé dans le cas du PTMSP, polymère

acétylénique super vitreux à FFV élevé, une sélectivité idéale de séparation favorable à NH_3 est attendue compte tenu des propriétés de condensabilité élevées de la molécule de NH_3 . Pourtant, l'ensemble de ces matériaux perfluorés permet un transport préférentiel du CO_2 vis-à-vis de NH_3 .

Il apparaît donc clairement que les matériaux fluorés peuvent permettre dans certaines conditions une sélectivité idéale de séparation NH_3/CO_2 inverse, c'est-à-dire favorable au CO_2 . Dans le but d'acquiescer une meilleure compréhension des processus de transport et des sélectivités idéales de séparation NH_3/CO_2 observées, les coefficients de solubilité et de diffusion des gaz étudiés sont nécessaires. Par ailleurs, une meilleure connaissance de la structuration du réseau de volume libre pourrait fournir des informations précieuses.

2. Coefficients de diffusion et de solubilité

2.1 Résultats expérimentaux : coefficients de solubilité

Les coefficients de solubilité déduits des expériences de temps retard sont donnés dans le tableau B-12. Ces valeurs fournissent des informations importantes sur la nature des mécanismes régissant le transport des pénétrants gazeux au travers des matrices denses et notamment sur l'écart à l'idéalité pouvant exister. Naturellement, les coefficients de solubilité associés à N_2 , gaz faiblement condensable, sont, pour toute matrice, très inférieurs à ceux associés à CO_2 et NH_3 . De manière générale, le coefficient de solubilité associé à la molécule de diazote, laquelle ne participe à aucune interaction particulière avec les groupements constitutifs du polymère, est un bon indicateur de l'effet de la structure du polymère sur le processus de sorption. Les résultats montrent que le coefficient de sorption de N_2 augmente, dans le cas des polymères vitreux, avec la fraction en volume libre du polymère. Ce constat est visible en s'appuyant sur les valeurs associées aux copolymères de Teflon AF dont la variation structurelle repose uniquement sur la composition en fragment dioxole. Le coefficient de sorption de N_2 augmente avec la fraction en volume libre en passant du Teflon AF1600® au Teflon AF2400®. Plus particulièrement, la solubilité de cette espèce faiblement condensable mais de dimension comparable à la molécule de CO_2 augmente lorsque la fraction en volume libre augmente et lorsque les sites de sorption de Langmuir se multiplient. De manière générale, les coefficients de solubilité les plus élevés sont obtenus dans le cas du PDMS, des Teflon AF1600® et 2400®.

Tableau B-12 Coefficients de solubilité de N₂, CO₂ et NH₃ au sein des polymères étudiés

<i>Polymères</i>	<i>Coefficient de solubilité S_{barrer}</i> <i>($\times 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{cmHg}^{-1}$)</i>			<i>Sélectivité de solubilité</i> <i>S_{ij}</i>	
	<i>N₂</i>	<i>CO₂</i>	<i>NH₃</i>	<i>S_{CO2/N2}</i>	<i>S_{NH3/CO2}</i>
PDMS	2,7	30,5	156,7	11,3	5,1
TPX®	1,6	18,9	27,9	11,8	1,5
PEBD	0,2	2,2	5,0	11	2,3
ETFE	1,2	21,1	29,5	17,6	1,4
FEP	1,5	10,4	3,9	6,9	0,4
PTFE	0,8	4,5	0,9	5,6	0,2
HyflonAD40X	3,6	17,7	17,8	4,9	1
HyflonAD60X	3,6	24,2	21,1	6,7	0,9
TeflonAF1600	10,0	56,2	28,7	5,6	0,5
TeflonAF2400	21,4	115,8	61,5	5,4	0,5

Les figures B-11 et B-12 montrent l'évolution du logarithme décimal du coefficient de solubilité en fonction de la température critique des gaz considérés. La figure B-11 compare les évolutions respectives du PDMS, du TPX et du Teflon AF2400 avec ce paramètre. Il apparaît, comme prévu par les corrélations conventionnellement employées, que le logarithme du coefficient de solubilité augmente linéairement avec la température critique des gaz dans le cas de l'élastomère PDMS et du vitreux TPX. Particulièrement, le PDMS, qui présente une sélectivité de solubilité CO₂/N₂ proche de la sélectivité idéale de séparation CO₂/N₂, apparaît sélectif du point de vue de la solubilité. Cette matrice montre le coefficient de solubilité de NH₃ le plus important parmi l'ensemble des structures considérées. Ceci est conforme à la faculté reconnue qu'ont les élastomères à sorber de façon conséquente les molécules condensables.

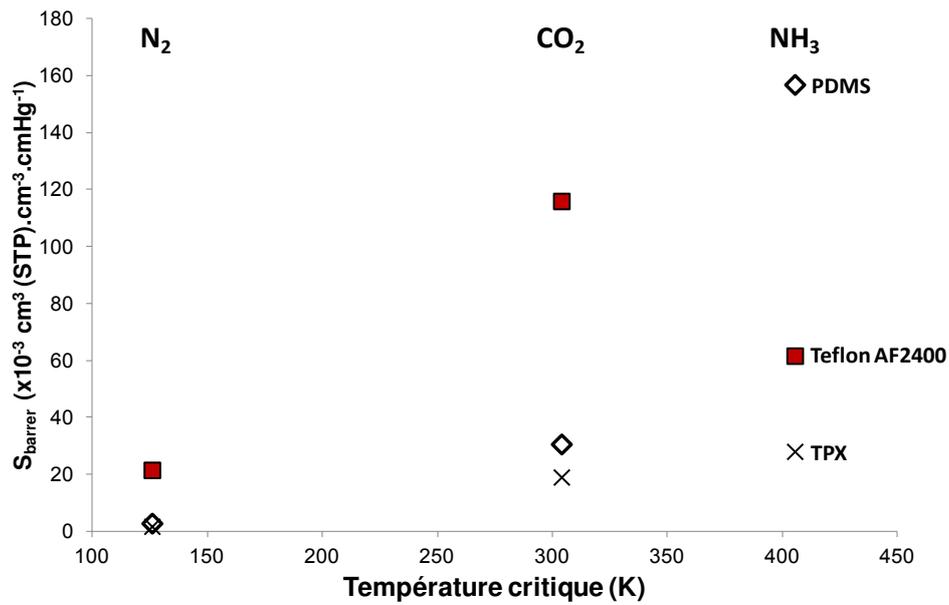


Figure B-11 Evolution des coefficients de solubilité en fonction de la température critique des gaz N_2 , CO_2 et NH_3 pour le PDMS, le TPX et le Teflon AF2400

A côté de ces comportements classiques, il apparaît que l'ensemble des polymères fluorés étudiés ici présente une sélectivité de solubilité NH_3/CO_2 très inférieure à celle attendue par le biais des corrélations discutées précédemment.

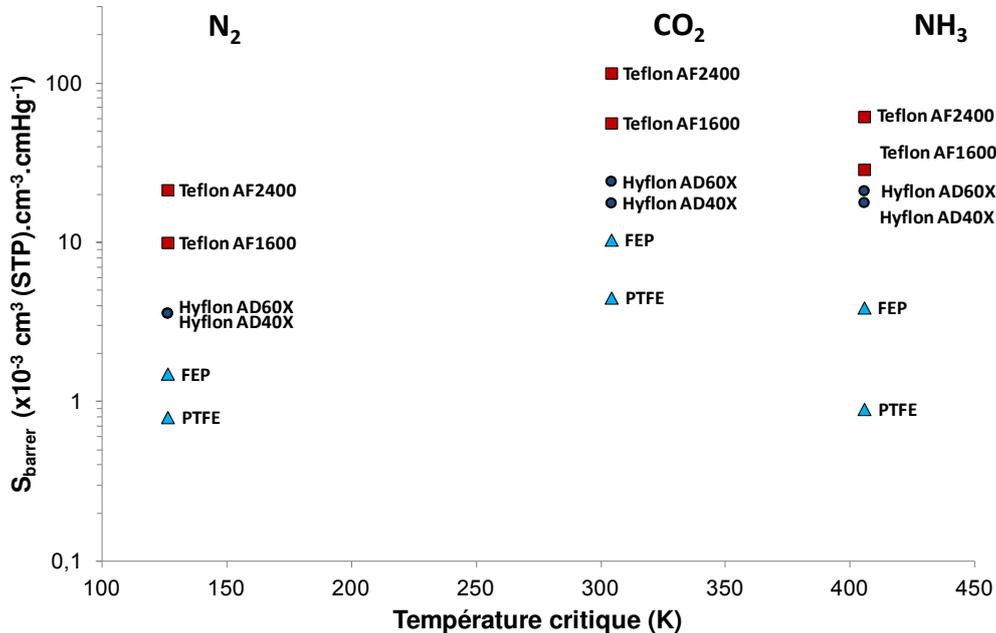


Figure B-12 Evolution des coefficients de solubilité en fonction de la température critique des gaz N_2 , CO_2 et NH_3 pour les polymères fluorés étudiés

Dans le cas des matrices Hyflon AD40X et Hyflon AD60X, des sélectivités de solubilité proches de 1 sont obtenues. De façon encore plus surprenante, des sélectivités de solubilité NH_3/CO_2 inférieures à 1 sont obtenues dans le cas des Teflon AF1600, Teflon AF2400, du

FEP et du PTFE, polymères dont les structures sont pourtant très différentes. L'évolution du coefficient de solubilité n'est, dans le cas des matrices fluorées, plus linéaire avec la température critique des gaz.

Les copolymères de Teflon AF se caractérisent, en plus de leur fraction en volume libre élevée, par une dimension moyenne de leurs cavités très supérieure à la dimension des molécules de gaz étudiées ici (Tableau B-13). Par ailleurs, ces matériaux présentent une connectivité très importante entre ces éléments de vide et la distribution en taille des volumes libres est bimodale, étroite et centrée sur une valeur supérieure à la dimension de la molécule de CO₂ (figure B-13). La dimension très importante des éléments de volume libre de ces polymères super vitreux participe à expliquer les coefficients de solubilité très élevés du CO₂. Dans ce cas, l'énergie nécessaire à la réorganisation du réseau pour l'incorporation de cette molécule devrait être faible. Compte tenu de sa condensabilité intrinsèque, des valeurs de coefficients de solubilité élevées sont atteintes. Néanmoins, la sélectivité de solubilité inverse NH₃/CO₂ observée dans les copolymères de Teflon AF ne peut être expliquée simplement. NH₃ est à la fois plus petite et plus condensable que CO₂ et le réseau de volume libre de ces polymères devrait être favorable à sa solubilisation.

Tableau B-13 Dimensions des cavités du réseau de volume libre obtenues par spectroscopie d'annihilation de positrons et RMN ¹²⁹Xe (modèle de cavité sphérique Rsp et cylindrique Rcyl) - données de la littérature

	RMN ¹²⁹ Xe		Annihilation de positron	
	Rsp (Å)	Rcyl(Å)	Rsp(Å)	Rcyl(Å)
Teflon AF2400	8,04	5,12	5,95	6,33
Teflon AF1600	6,66	4,43	4,89	5,43
Hyflon AD60X	6,00	4,10	-	-
PTFE	5,69	3,94	4,20	4,90
FEP			3,97	
PEBD	2,60	2,40	3,30	4,10
TPX®	-	-	3,0	-

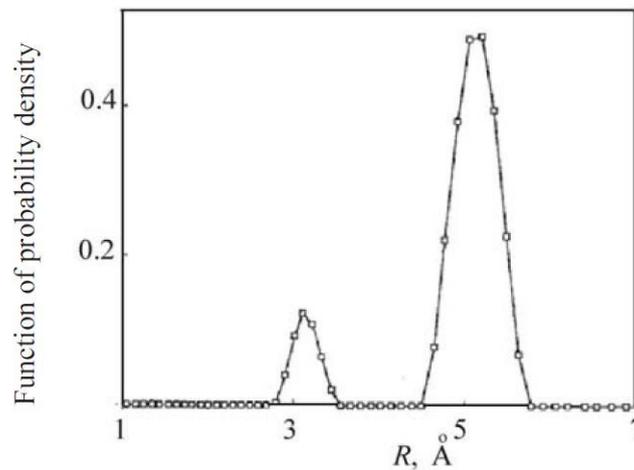


Figure B-13 Distribution en taille des cavités de vide du Teflon AF2400- Source[185]

Ce constat est d'ailleurs renforcé par ce qui est observé dans le cas du FEP et du PTFE où la solubilité du CO_2 est respectivement 3 et 5 fois supérieure à celle de NH_3 . Les cavités de ces matériaux rigides et semi-cristallins ont une dimension moyenne légèrement supérieure à la dimension de la molécule de CO_2 . La réduction de la dimension des éléments de vide par rapport à ce qui est observé dans le cas des polymères super vitreux ne devrait pas être favorable au CO_2 . En effet, l'enthalpie de mélange du CO_2 avec les segments de ce polymère devrait, en l'absence d'interaction spécifique, devenir davantage endothermique. La solubilité du CO_2 devrait donc diminuer de telle façon que la sélectivité de solubilité NH_3/CO_2 soit très favorable à NH_3 . Les résultats sont donc encore inattendus, particulièrement à la lumière des condensabilités respectives des molécules de CO_2 et de NH_3 qui devraient générer une sélectivité de solubilité favorable à NH_3 .

En conclusion, les sélectivités de solubilité NH_3/CO_2 observées dans les matrices totalement fluorées sont très inférieures à celle attendues. Ce constat suggère l'existence d'interactions spécifiques défavorisant le mélange des molécules de NH_3 avec les segments polymères et favorisant celui des molécules de CO_2 .

2.2 Résultats expérimentaux : coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion de N_2 , CO_2 et NH_3 obtenus par les expériences de temps retard à 21°C sont donnés dans le tableau B-14. La très grande majorité des résultats obtenus présente une déviation standard inférieure à 10%. Ce fait expérimental doit être souligné compte tenu de la difficulté liée à l'obtention d'une mesure de D reproductible, particulièrement pour les polymères très perméables où le temps retard est généralement

extrêmement faible. Les valeurs de coefficient de diffusion recensées sont comprises dans une gamme large s'étalant entre $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs les plus élevées sont logiquement obtenues pour le PDMS et le Teflon AF2400.

Tableau B-14 Coefficients de diffusion de N_2 , CO_2 et NH_3 obtenus lors des expériences de temps retard à 21°C pour les différents polymères étudiés

<i>Polymères</i>	<i>Coefficient de diffusion $D \times 10^{-11} \text{ (m}^2/\text{s)}$</i>			<i>Sélectivité de diffusivité D_{ij}</i>	
	N_2	CO_2	NH_3	$D_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$D_{\text{NH}_3/\text{CO}_2}$
PDMS	86,7 (6,8%)	86,9 (7,8%)	41,8 (4,5%)	1	0,5
TPX®	4,71 (7,7%)	5,24 (5,8%)	6,74 (5,2%)	1,1	1,3
PEBD	3,45 (13,3%)	4,03 (3,2%)	2,97 (8,2%)	1,2	0,7
ETFE	0,41 (10,5%)	0,36 (3,9%)	0,59 (6,8%)	0,9	1,6
FEP	0,65 (3,6%)	0,80 (6,1%)	0,62 (2,0%)	1,2	0,8
PTFE	0,52 (14,1%)	0,55 (2,6%)	0,56 (9,9%)	1,1	1,0
Hyflon AD40X	1,58 (7,8%)	2,43 (6,0%)	0,97 (4,8%)	1,5	0,4
Hyflon AD60X	3,84 (4,6%)	4,15 (1,9%)	1,94 (6,8%)	1,1	0,5
Teflon AF1600	7,94 (10,7%)	9,45 (7,2%)	7,97 (6,0%)	1,2	0,9
Teflon AF2400	25,1 (5,5%)	27,0 (11,3%)	26,6 (11,9%)	1,1	1

De manière générale, les coefficients de diffusion des différents gaz étudiés sont assez proches pour un polymère donné (figure B-14) et les sélectivités de diffusivité observées sont donc relativement faibles.

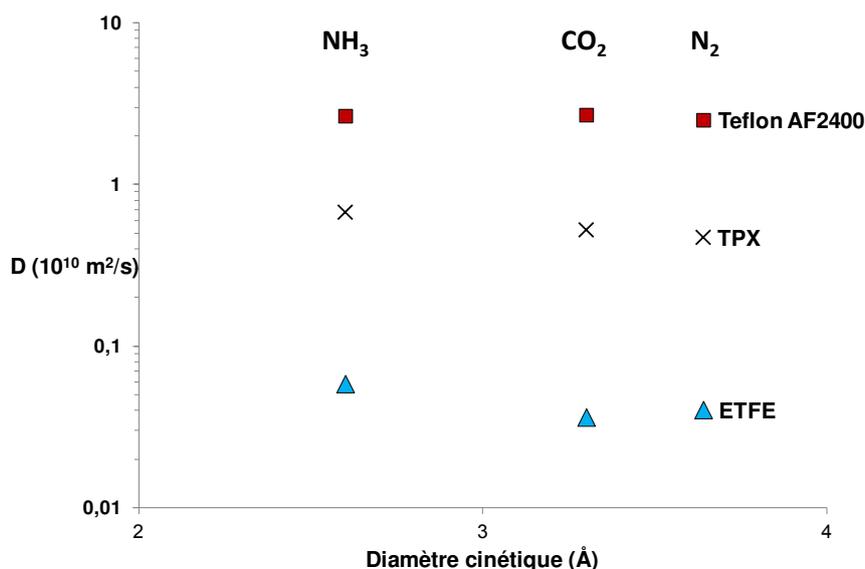


Figure B-14 Evolution des coefficients de diffusion de N₂, CO₂ et NH₃ avec leur diamètre cinétique pour les différents polymères étudiés

Le PDMS montre une sélectivité de diffusivité en faveur du CO₂, molécule pourtant plus volumineuse. Ce comportement est certainement lié à la solubilité élevée de l'ammoniac dans cette matrice qui influencerait sa diffusion.

Dans les matrices semi-cristallines vitreuses TPX et ETFE, la sélectivité de diffusivité est favorable à l'ammoniac. Ces polymères se comportent comme des tamis moléculaires au sein desquels les molécules les plus petites diffusent plus rapidement. A l'opposé, les coefficients de diffusion de N₂, CO₂ et NH₃ sont d'amplitudes très proches dans le cas des structures super vitreuses Teflon AF2400 et Teflon AF1600. Ici encore, compte tenu de la dimension moyenne élevée de leur cavité de vide et de la connectivité très importante de chacun de ces éléments, il n'apparaît pas étonnant que le couple NH₃/CO₂ présente une sélectivité de diffusivité proche de 1 lors de son transport au travers des copolymères de Teflon AF. Enfin, une sélectivité de diffusivité NH₃/CO₂ inverse est, de façon inattendue, observée dans le cas de fluoropolymères disposant de fraction en volume libre intermédiaire tels que le FEP, Hyflon AD 40X et Hyflon AD 60X.

3. Influence de la température sur les propriétés de transport

Au delà des contributions de solubilité et de diffusion qui jouent un rôle majeur dans l'analyse du processus de perméation des gaz au travers de membranes denses, l'évolution des propriétés de transport avec la température fournit des indications intéressantes sur les

phénomènes mis en jeu. Une expression de type Arrhenius est généralement proposée pour décrire l'évolution de la perméabilité avec la température :

$$\rho = \rho_0 \times \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (\text{B-23})$$

L'énergie d'activation de perméation E_p peut être considérée comme la somme de l'enthalpie molaire de sorption ΔH_s et de l'énergie d'activation de diffusion E_D du pénétrant dans la matrice considérée. L'enthalpie de sorption dépend de la faculté de la molécule à se condenser et de la facilité avec laquelle les molécules de pénétrant se mélangeront avec les segments polymères. L'énergie d'activation de diffusion représente l'énergie nécessaire à l'ouverture des chaînes macromoléculaires par le biais de déplacements synergiques d'amplitude suffisante pour permettre un saut diffusif de la molécule d'une cavité vers une autre. La valeur de E_p est la somme de ces deux contributions et dépend à la fois du matériau polymère et du pénétrant engagé.

Les valeurs d'énergie d'activation de perméation obtenues lors des expériences de temps retard sont indiquées dans le tableau B-15. Il doit être noté en premier lieu qu'aucune valeur n'est communiquée pour le TPX®. Ce polymère dispose d'une T_g proche de 30°C et une augmentation brutale de la perméabilité est logiquement observée à cette température. L'évolution de la perméabilité ne suit plus une loi d'Arrhenius. Les résultats présentés ici semblent en très bon accord avec ceux disponibles dans la littérature. Par ailleurs, chacune des données de perméabilité déterminée respecte, quelle que soit la température, le principe de reproductibilité énoncé précédemment et présente une déviation standard inférieure à 5%. Compte tenu des différences structurelles importantes existant entre les différents matériaux considérés, les valeurs de E_p présentées sont comprises dans un intervalle très large. Une analyse succincte pour chacun des polymères révèle que toutes les valeurs de E_p associées au transport de N_2 au travers des matrices étudiées sont supérieures à celles de CO_2 . Gardant en mémoire les corrélations exposées précédemment basées sur les propriétés de taille et de condensabilité des gaz, les énergies d'activation de diffusion de N_2 et CO_2 devraient être très proches. Le processus de condensation de CO_2 étant beaucoup plus exothermique que celui de N_2 , l'énergie d'activation de perméation de CO_2 doit être très inférieure à celle de N_2 . En ce sens, les données obtenues sont conformes à celles attendues. A l'opposé, il apparaît clairement que le processus de perméation de NH_3 est complexe. Alors que NH_3 est une molécule à la fois plus condensable et plus petite que CO_2 et N_2 , l'énergie d'activation de perméation de NH_3 est systématiquement très supérieure à celle de CO_2 dans l'ensemble des

matrices perfluorées ou totalement fluorées étudiées, quelle que soit la nature des structures engagées. Particulièrement, $E_p(\text{NH}_3) > E_p(\text{CO}_2)$ dans le cas de matrices vitreuses semi-cristallines (PTFE et FEP) et amorphes vitreuses (Hyflon AD40X, Hyflon AD60X, Teflon AF1600, Teflon AF2400). A l’opposé, les énergies d’activation de perméation de NH_3 au travers des matrices PEBD, ETFE et PDMS sont soit inférieures à celles de CO_2 , soit du même ordre de grandeur. Ce constat corrobore le comportement particulier observé lors de la perméation de l’ammoniac au travers de matrices fluorées.

Tableau B-15 Energies d'activation de perméation déduites d'expériences de temps retard réalisées entre 5 et 50°C. Déviation standard sur les perméabilités toujours inférieure à 5%.

<i>Polymères</i>	<i>Energie d'activation de perméation E_p (kJ/mol)</i>					
	N_2		CO_2		NH_3	
	Cette étude	Littérature	Cette étude	Littérature	Cette étude	Littérature
PDMS	10,2	10,8[186]	-1,3	-2,4[187]	-3,9	-
PEBD	37,0	49,4[87]	29,0	38,9[87]	31,2	-
ETFE	35,3	31,2[188]	19,2	23,3[188]	16,7	-
PTFE	32,4	24,4[189]	14,1	14,0[189]	27,0	-
FEP	26,4	30,6[190]	21,3	20,9[190]	30,6	-
Hyflon AD40X	23,5	-	18,8	-	25,6	-
Hyflon AD60X	12,6	-	6,3	-	11,9	-
Teflon AF1600	6	4,6[112]	-0,9	-1,8[112]	4,4	-
Teflon AF2400	0,4	0,4[179]	-5,4	-6,7[179]	-1,3	-

Une analyse rigoureuse voudrait que les énergies d’activation de perméation soient discutées conjointement avec les enthalpies de sorption et les énergies d’activation de diffusion déterminées chacune par des méthodes directes. Compte tenu de la difficulté à opérer avec NH_3 et du temps imparti pour établir la faisabilité d’un procédé de capture du CO_2 à l’ammoniac par des contacteurs membranaires, des mesures directes d’enthalpie de sorption n’ont pu être réalisées. Les énergies d’activation de diffusion ont été obtenues par le biais d’expériences de temps retard réalisées à différentes températures. Très peu de valeurs d’énergie d’activation de diffusion sont disponibles dans la littérature. Aucune donnée concernant l’ammoniac n’a pu être recensée. Dans une démarche d’interprétation, les énergies

d'activation de diffusion déterminées à partir des mesures de coefficients de diffusion réalisées aux trois températures sont présentées dans le tableau B-16. Tous les matériaux pour lesquels des données de perméabilité sont données n'y sont pas répertoriés. Il a été choisi d'éliminer tout jeu de données de diffusion présentant une déviation standard supérieure à 10%. Un exemple de mesure d'énergie d'activation de diffusion pour les 3 gaz dans le PDMS est présenté à la figure B-15. Une évolution linéaire du logarithme du coefficient de diffusion avec l'inverse de la température est obtenue avec une bonne précision.

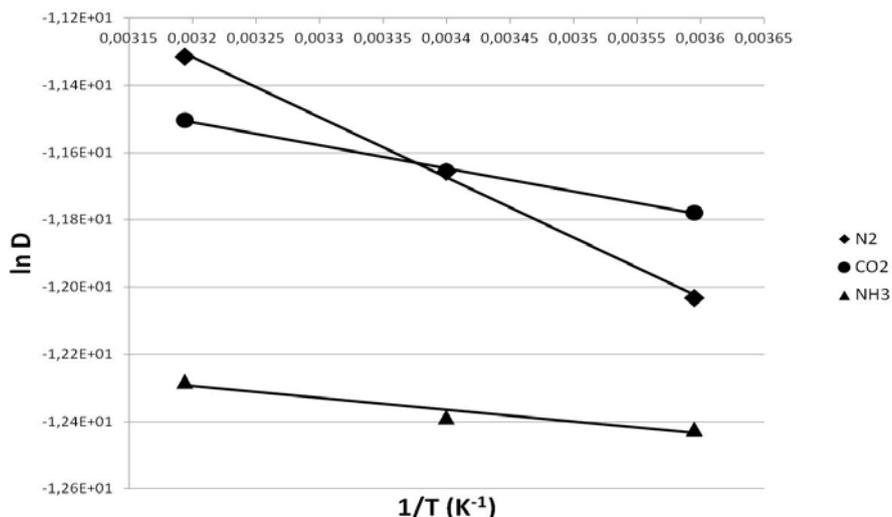


Figure B-15 Exemple de détermination d'énergies d'activation de diffusion de N₂, CO₂ et NH₃ dans le PDMS

Les valeurs d'énergie d'activation de perméation les plus élevées sont obtenues pour les matériaux barrières tels que le PEBD, le PTFE et le FEP. Ces valeurs élevées impliquent que la perméabilité des gaz augmente avec la température. Dans le cas de ces matériaux rigides à faible volume libre, l'énergie nécessaire à la réorganisation du réseau macromoléculaire pour la diffusion de la molécule est importante. La diffusion joue donc un rôle prépondérant dans le processus de transport et augmenter la température favorise la diffusion des espèces. En conséquence, les énergies d'activation de diffusion sont élevées. Les valeurs d'énergie d'activation de diffusion indiquées dans le tableau B-16 le confirment. Comme on peut le voir, E_D représente une part majeure de E_P dans des matériaux tels que l'ETFE ou le FEP. Il semble intéressant de noter que dans le cas de la matrice totalement fluorée FEP, l'énergie d'activation de diffusion de NH₃ est, de façon surprenante, supérieure à celle de CO₂. Cet élément apparaît clairement en contradiction avec le comportement escompté prenant en considération les dimensions respectives des molécules de CO₂ et de NH₃ ainsi que la nature de ce matériau. A l'opposé, l'ETFE dont les énergies d'activation de

perméation sont favorables à NH₃ présente un comportement typique et une énergie d'activation de diffusion de NH₃ inférieure à celle de CO₂.

Tableau B-16 Energies d'activation de diffusion de N₂, CO₂ et NH₃ déterminées par le biais d'expériences de temps retard menées à 3 températures

<i>Polymères</i>	<i>Energie d'activation de diffusion E_D (kJ/mol)</i>		
	N₂	CO₂	NH₃
PDMS	14,9	5,7	2,9
ETFE	39,0	33,8	32,4
FEP	32,8	32,8	34,7
Hyflon AD60X	17,9	18,2	18,1
Teflon AF2400	10,6	3,1	6,2

A la différence des matériaux barrières, les matériaux super vitreux Teflon AF1600 et 2400 permettent, quel que soit le gaz, des énergies d'activation de perméation très faibles. Ceci est particulièrement vrai pour le Teflon AF2400 pour lequel des valeurs négatives sont obtenues pour CO₂ et NH₃. Les perméabilités de ces deux molécules diminuent avec la température. Ces valeurs d'énergie d'activation de perméation peuvent être comprises en prenant en considération les caractéristiques structurales particulières de ces polymères super vitreux. Ces matrices présentent un réseau de volume libre élevé et les cavités qui y sont associées ont majoritairement des dimensions supérieures à celles des molécules de N₂, CO₂ et NH₃. Compte tenu de la dimension des chemins de diffusion disponibles associés à ces matériaux, augmenter la température devrait avoir un effet restreint sur la diffusion et les énergies d'activation de diffusion devraient être faibles. Les valeurs de E_D données dans le tableau B-16 sont en accord avec ce constat et les valeurs associées à N₂, CO₂ et NH₃ dans le Teflon AF2400 sont faibles. Les valeurs faibles de E_D associées à CO₂ et NH₃ sont compensées par l'enthalpie de sorption exothermique de ces gaz qui permet, dans le cas du Teflon AF2400, une énergie d'activation de perméation inférieure à zéro et une réduction de la perméabilité avec la température.

Une analyse plus détaillée des valeurs respectives de E_p et E_D dans les polymères super vitreux perfluorés étudiés révèlent des résultats surprenants. Au-delà des valeurs inattendues E_p(CO₂) et E_p(NH₃) dans ces polymères, l'énergie d'activation de diffusion de CO₂ est inférieure à celle de NH₃ dans le Teflon AF2400. Ceci apparaît contradictoire avec les

dimensions respectives de ces molécules qui laisseraient présager d'une énergie d'activation de diffusion de NH_3 plus faible que celle de CO_2 . Les valeurs élevées d'énergie d'activation de diffusion de NH_3 systématiquement observées dans les polymères fluorés montrent clairement un comportement en diffusion particulier de NH_3 au sein de ces structures.

Compte tenu des dimensions proches des molécules de diazote et de dioxyde de carbone, il semble par ailleurs étonnant que l'énergie d'activation de diffusion de N_2 dans le Teflon AF2400 soit très supérieure à celle de CO_2 . Il est très fréquent dans la littérature de trouver des valeurs d'énergie d'activation de diffusion de N_2 et CO_2 très différentes, celle de N_2 étant le plus souvent la plus grande. Merkel et al. ont, par exemple, obtenu une valeur de E_D (N_2) très supérieure à celle de CO_2 dans le Teflon AF2400 [111]. Ceci amène à se questionner sur la nature du critère de dimension choisi pour corrélérer le coefficient de diffusion. Le diamètre cinétique est-il le plus adapté pour caractériser le comportement en diffusion ? Quel est l'effet de la forme de la molécule sur le coefficient de diffusion ?

Aussi, NH_3 étant une molécule plus condensable que CO_2 , son enthalpie de condensation devrait être supérieure, en valeur absolue, à celle de CO_2 . La molécule d'ammoniac étant plus petite que la molécule de CO_2 , l'enthalpie de mélange devrait, en l'absence d'interaction spécifique, être moins endothermique que celle du CO_2 . Ainsi, l'enthalpie molaire de sorption de NH_3 devrait être très négative en comparaison de celle de CO_2 . Même si aucune mesure directe de ΔH_s n'a été réalisée, les valeurs de ΔH_s déduites de E_p et E_D n'indiquent pas un tel comportement. Ceci laisse à penser que le processus de mélange des molécules de NH_3 avec les segments polymères implique un apport d'énergie qui le défavorise. On peut ainsi légitimement s'interroger sur la présence potentielle d'interactions pénétrant/polymère ou pénétrant/pénétrant et sur leur rôle dans le processus de sorption et de diffusion.

4. Discussion

Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence des matériaux pour lesquels des sélectivités de séparation NH_3/CO_2 inverses étaient observées. Ce fait expérimental est avéré en dépit des propriétés respectives des molécules de CO_2 et NH_3 et des arguments généralement avancés pour prédire selon le modèle de solution-diffusion les propriétés de transport de gaz au travers de matrices denses. L'ensemble de ces matériaux, de nature très différente, a pour particularité commune de présenter une structure totalement fluorée ou perfluorée. En tout premier lieu, il doit être souligné que des comportements en perméation atypique ont déjà été notés dans le passé avec les matériaux fluorés.

1) Dans de nombreuses études, une solubilité extrêmement faible des gaz hydrocarbonés a déjà été observée [111], [191] dans les polymères fluorés. Ces observations corroboraient les données, disponibles dans la littérature, de solubilités mutuelles des molécules hydrocarbonées et fluorocarbonées dans un état gazeux ou liquide. En effet, une des propriétés les plus spectaculaires de molécules fluorocarbonées est leur immiscibilité avec de nombreux hydrocarbures. Ce phénomène, observé pour la première fois il y a plus de 50 ans [192], était complètement inattendu puisque la théorie des solutions régulières prédit une miscibilité de ces mélanges en toutes proportions [193]. En dépit d'efforts considérables pour décrire la solubilité mutuelle des molécules hydrocarbonées [191], les phénomènes sous-jacents responsables de cette faible solubilité restent toujours incompris. La solubilité anormalement faible des hydrocarbures dans les fluoropolymères ou solvants fluorés est généralement expliquée par l'existence, entre ces molécules, d'interactions d'amplitude plus faible que prévu par les théories communément admises.

2) Dans une étude précédente par Merkel et al. [194], un comportement en perméation particulier du couple H_2S/CO_2 a été identifié au sein des matrices polymères fluorées. Alors que la molécule de sulfure d'hydrogène présente une condensabilité supérieure à celle de la molécule de dioxyde de carbone, H_2S est apparu faiblement soluble dans les matériaux fluorés tels que le Teflon AF2400 de telle manière qu'une sélectivité de solubilité inverse a pu être constatée. Ce fait expérimental contredit le comportement en solubilité de H_2S généralement observé dans les matrices non fluorées. Cette solubilité faible de H_2S dans les polymères perfluorés a été expliquée par ces auteurs par l'existence d'interactions pénétrant/polymère défavorables qui annihilent l'avantage généralement associé à H_2S en terme de solubilité. Ce comportement atypique a aussi été constaté au sein de polymères perfluorés à fraction en volume libre plus faible tel que le Cytop. CO_2 est une molécule plus petite que H_2S . Diminuer la fraction en volume libre favorise sa diffusion au détriment de celle de H_2S . La perméation de la molécule la plus petite est alors favorisée. De façon intéressante, ces auteurs observent que diminuer la fraction en volume libre du polymère a pour conséquence de diminuer encore la sélectivité de solubilité H_2S/CO_2 , c'est-à-dire de favoriser la solubilité de la molécule la moins condensable. Une augmentation de l'amplitude des interactions défavorables H_2S /polymère suite au contact plus intime entre molécules de pénétrant et segments polymères a été proposée pour rendre compte de cette observation. Il doit être souligné que contrairement à NH_3 qui est à la fois plus petite et plus condensable que CO_2 , H_2S est une molécule plus volumineuse que CO_2 . En ce sens, réduire la fraction en volume libre

défavorise nécessairement la sorption de la molécule de H₂S puisque l'enthalpie molaire de mélange devient alors plus endothermique. La réorganisation du réseau macromoléculaire pour la solubilisation du pénétrant implique un apport d'énergie supérieur. Des essais complémentaires doivent être réalisés avant d'attribuer unilatéralement la diminution de la sélectivité de solubilité aux interactions défavorables existant entre H₂S et le polymère.

3) Dans une étude récente, Jansen et al. [178] révèlent des propriétés de perméation inattendues de certaines molécules polaires dans les matrices fluorées. Des régimes transitoires inhabituellement longs ont été observés lors d'expériences de temps retard menées sur des molécules polaires telles que le méthanol. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs proposent l'existence d'un phénomène d'agrégation moléculaire des pénétrants lequel induit une diminution importante de leur coefficient de diffusion au travers du réseau de volume libre du polymère.

Une analyse détaillée des processus de sorption et de diffusion de CO₂ et NH₃ au travers des matrices étudiées a permis de mettre en évidence une sélectivité de solubilité NH₃/CO₂ toujours très inférieure à celle attendue par le biais des corrélations basées sur les propriétés de condensabilité des gaz. Une sélectivité de solubilité inverse est même observée dans le cas de polymères barrières (FEP, PTFE) et super vitreux perfluorés Teflon AF1600 et 2400. Compte tenu des propriétés de condensabilité et de dimension des molécules de NH₃ et de CO₂, les enthalpies de mélange respectives de ces deux molécules dans les matrices fluorées semblent jouer un rôle prépondérant dans la sélectivité idéale de séparation NH₃/CO₂ observée. Conformément à l'étude prédictive réalisée a priori dans le but de mettre en lumière des structures favorisant la solubilisation du CO₂ et défavorisant celle de NH₃, il est suggéré que :

- Des interactions CO₂/fluoropolymère favorables soient responsables de la solubilité accrue du CO₂ au sein de ces structures fluorées;
- Des interactions NH₃/fluoropolymères répulsives existant entre les molécules d'ammoniac et les segments de chaînes polymères soient partiellement responsables de la sélectivité de solubilité inverse occasionnellement observée. Les molécules d'ammoniac se comportent majoritairement en tant qu'accepteur de protons. Les atomes de fluor se caractérisent par une propension faible à les accepter. Dans les structures fluorées ne présentant pas d'atome d'hydrogène, la molécule de NH₃ ne peut établir d'interaction favorisant sa sorption. Il est proposé que des interactions dipôle-dipôle répulsives intervenant entre le doublet libre porté par l'atome d'azote de la molécule d'ammoniac et le nuage

électronique des atomes de fluor soient responsables de la solubilité plus faible de NH_3 dans les matrices fluorées. En particulier, la force de ces interactions répulsives devrait être particulièrement accentuée dans le cas de polymères à volume libre plus faible où les contacts pénétrant/segment de polymère sont plus intimes. Les résultats expérimentaux révèlent bien que l'ensemble des structures fluorées ne présentant ni atome d'hydrogène ni cycle aromatique se caractérise par une solubilité anormalement faible de NH_3 . Par ailleurs, les sélectivités de solubilité les plus élevées sont bien obtenues pour les matériaux barrières (PTFE, FEP).

Au-delà de la sélectivité de solubilité inverse du couple NH_3/CO_2 dans les fluoropolymères, une sélectivité de diffusivité inverse est aussi occasionnellement observée dans certains matériaux fluorés tels que le FEP et les copolymères de Hyflon AD. Dans le cas des polymères Hyflon AD, la sélectivité de solubilité est proche de 1 et la sélectivité inverse peut être attribuée à la sélectivité de diffusivité. Ce phénomène apparaît contre-intuitif compte tenu des dimensions respectives généralement considérées des molécules de CO_2 et NH_3 (respectivement 3,3 Å et 2,6 Å). En tout premier lieu, il est important de signaler que les dimensions prises comme références pour les prédictions doivent être employées avec précaution. En effet, une étude précédente par Kanezashi et al. [195] démontre que l'ordre de perméation des gaz He, H_2 , NH_3 et N_2 au travers de membranes poreuses de silice est incompatible avec l'ordre des diamètres cinétiques. Les auteurs concluent que la dimension réelle de la molécule d'ammoniac doit être significativement plus élevée que 2,6 Å. Finalement, une dimension de NH_3 estimée à 3,26 Å en accord avec celle obtenue par Van Leuween [196] par simulation semble plus raisonnable pour prédire le comportement en perméation de NH_3 . Par ailleurs, des sélectivités de diffusivité inverse ont déjà été observées pour de petites molécules polaires telles que le méthanol ou l'eau dans des systèmes polymères. En conséquence d'interactions répulsives entre pénétrant et polymère, il est connu que des interactions pénétrant/pénétrant énergétiquement favorables puissent mener à la formation d'agrégats moléculaires de dimensions supérieures. Du fait de l'augmentation de la dimension des espèces diffusantes dans le réseau de volume libre rigide, des coefficients de diffusion plus faibles sont observés. Plusieurs études ont montré la faculté de l'ammoniac à former des clusters à la fois en phase gaz et dans un état condensé [197]. En raison des interactions répulsives NH_3 /fluoropolymère et d'interactions NH_3/NH_3 énergétiquement favorisées, la formation d'agrégats de molécules d'ammoniac est proposée comme explication potentielle à la sélectivité inverse de diffusion observée dans certaines matrices fluorées.

En conclusion, l'existence d'interactions favorables CO_2 /groupements fluorés et défavorables NH_3 /groupements fluorés est suggérée comme explication clef pour la sélectivité de séparation NH_3/CO_2 inverse observée dans les matériaux fluorés. D'une part, les interactions défavorables entre molécules d'ammoniac et groupements fluorés mènent à une solubilité de NH_3 inférieure à celle attendue compte tenu de ses propriétés de condensabilité. Ce phénomène couplé à la solubilité accrue déjà avérée du CO_2 dans les matrices fluorées explique la sélectivité de solubilité inverse observée dans les polymères fluorés étudiés. De plus, il est proposé que la faculté de solubilisation amoindrie de NH_3 dans les polymères fluorés entraîne, dans le cas de polymères à faible volume libre, la formation d'agrégats moléculaires responsables de la sélectivité de diffusivité observée. Il ne s'agit ici que d'une proposition et de nombreuses interrogations subsistent.

On peut s'interroger tout d'abord sur la raison pour laquelle le PTFE, polymère barrière à faible FFV, ne présente pas de sélectivité de diffusivité inverse. La valeur du coefficient de diffusion de NH_3 est une fonction de la dimension des agrégats formés. Or cette dimension dépend de l'amplitude des interactions établis entre les molécules d'ammoniac. Ces interactions pénétrant/pénétrant sont en compétition avec les interactions pénétrant/polymère et la dimension du cluster devrait être d'autant plus importante que les interactions entre les molécules d'ammoniac et les segments polymères sont répulsives. La dimension du cluster est donc aussi une fonction forte de la structure du polymère puisque la distance entre les molécules de pénétrant et les groupements répulsifs joue, comme dans toute interaction électrostatique, un rôle prépondérant dans l'amplitude des interactions. Les clusters formés devraient être d'autant plus grands que la distance avec les groupements répulsifs est faible. La dimension du cluster est aussi une fonction de la rigidité du réseau macromoléculaire. Pour toutes ces raisons, il semble compliqué d'expliquer simplement pourquoi le PTFE, à la différence du FEP et des Hyflon AD, ne met pas en jeu de sélectivité de diffusivité inverse. La structure du PTFE est riche en atomes de fluor tandis que la structure des polymères fluorés FEP et Hyflon AD est riche en groupements CF_3 . Changer la densité ou la nature d'un groupement chimique s'accompagne d'une modification du réseau de volume libre et change :

- L'énergie nécessaire à la réorganisation du réseau lors de la sorption;
- La force des interactions favorables CO_2 /fluoropolymère;
- La force des interactions défavorables NH_3 /fluoropolymère.

Avant que des conclusions définitives puissent être tirées, l'effet d'un groupement fluoré donné sur les solubilités respectives de CO₂ et de NH₃ doit être étudié d'un point de vue fondamental.

En résumé, les différentes interactions auxquelles les molécules de CO₂ et NH₃ peuvent participer génèrent 3 types de situations de transport représentés à la figure B-16.

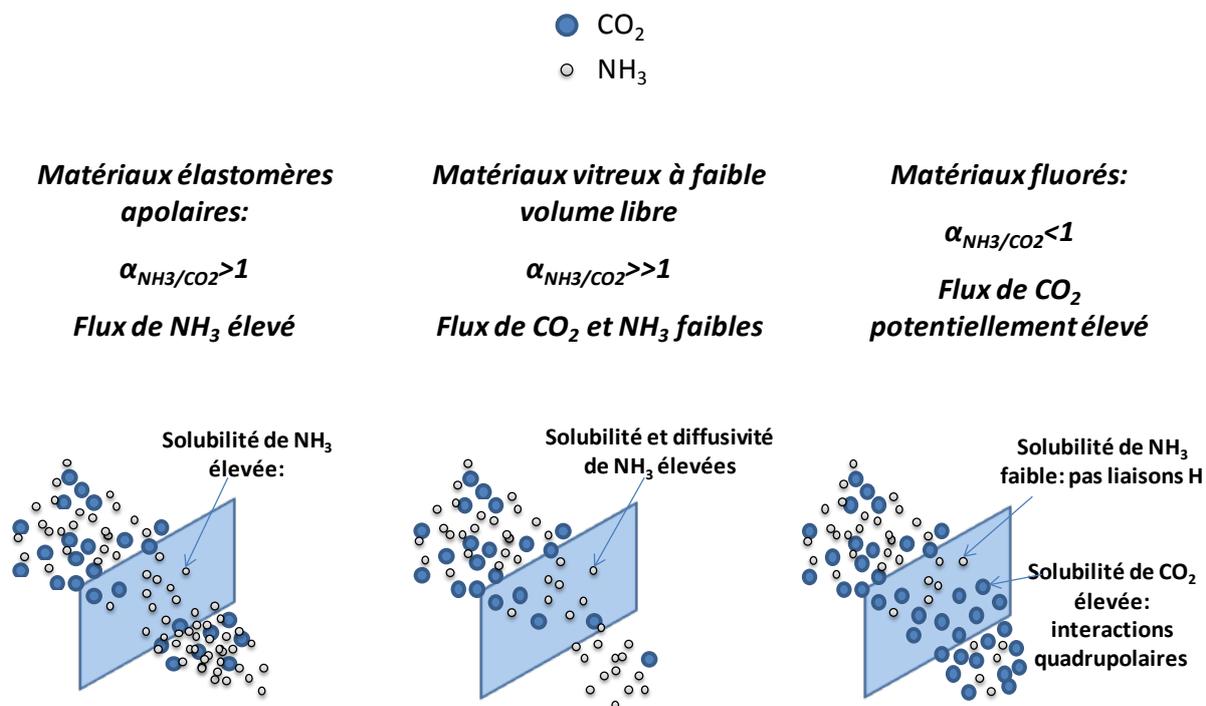


Figure B-16 Résumé des 3 grands types de comportements pouvant être rencontrés

Le travail réalisé a permis de combler, en partie, le vide existant à ce jour sur le transport de NH₃, une des molécules les plus produites au travers de membranes denses. Des données de perméabilité, solubilité et diffusion sont désormais disponibles pour NH₃ pour une large gamme de matériaux (élastomère, amorphe vitreux, super vitreux, vitreux semi-cristallins). Elles peuvent être, par ailleurs, déterminées sur une large gamme de températures. Ces paramètres peuvent être comparés avec les performances de CO₂, un autre gaz rapide et l'ensemble des résultats obtenus apparaît reproductible et présente une déviation standard faible. Par ailleurs, une analyse des interactions potentielles de la molécule de NH₃ a permis d'expliquer les propriétés de transport de ce gaz au travers de différents polymères disponibles dans la littérature. Surtout, une étude prédictive a permis de mettre en évidence des structures polymères permettant de minimiser les paramètres de transport de l'ammoniac par rapport à ceux attendus par le biais des corrélations usuelles. Plus particulièrement, des matériaux présentant des sélectivités inverses de séparation CO₂/NH₃ ont pu être mis en

évidence et de nombreux procédés pour lesquels des mélanges gazeux CO_2/NH_3 sont mis en jeu pourraient y trouver un grand intérêt. Ceci apparaît prometteur pour tous les procédés où la nécessité de contrôler les pertes en ammoniac existe (procédé Solvay pour la formation de carbonate par exemple). Bien évidemment, cette étude ne constitue qu'un premier pas et des travaux de recherche supplémentaires sont nécessaires pour comprendre les mécanismes sous-jacents. Particulièrement, des mesures directes de coefficients de solubilité seraient très intéressantes. Déterminer l'effet de la pression sur les coefficients de perméabilité et de diffusion semble utile. Mesurer les perméabilités des mélanges de gaz est aussi essentiel.

IV. Du cas idéal à la réalité expérimentale

Dans le chapitre suivant, la faisabilité du procédé d'absorption du CO_2 dans l'ammoniaque sera discutée sur la base de travaux expérimentaux menés sur des fibres microporeuses et composites.

Le travail expérimental réalisé a permis de fournir les perméabilités des gaz purs NH_3 et CO_2 au travers d'une série de matériaux polymères pouvant potentiellement être employés comme couche dense d'une fibre composite. Ces données de perméabilité peuvent être employées pour prédire le coefficient de transfert de matière de ces composés au travers de la couche dense. Dans ce cas, on considère, en première approximation, que les transports du CO_2 de la phase gaz vers la phase liquide et de NH_3 de la phase liquide vers la phase gaz sont indépendants l'un de l'autre (pas de couplage) et que les perméabilités (et donc les coefficients de transfert de matière) sont indépendantes de la pression partielle des gaz.

Contrairement aux expériences réalisées jusqu'à présent mettant en jeu des gaz purs, l'absorption du CO_2 dans l'ammoniaque par un contacteur membranaire implique le transport simultané et dans des directions opposées du CO_2 et de NH_3 , espèces réactives. Ce système est de surcroît compliqué par la présence de vapeur d'eau, transférée de la phase liquide vers la phase gazeuse, pouvant participer activement à la formation de sels d'ammonium par réaction avec CO_2 et NH_3 . Par ailleurs, le matériau dense employé doit être capable de résister à un contact prolongé avec l'ammoniac en solution aqueuse ou en phase gazeuse.

La question de la résistance chimique de la couche dense sélectionnée vis-à-vis de l'environnement agressif considéré doit être abordée.

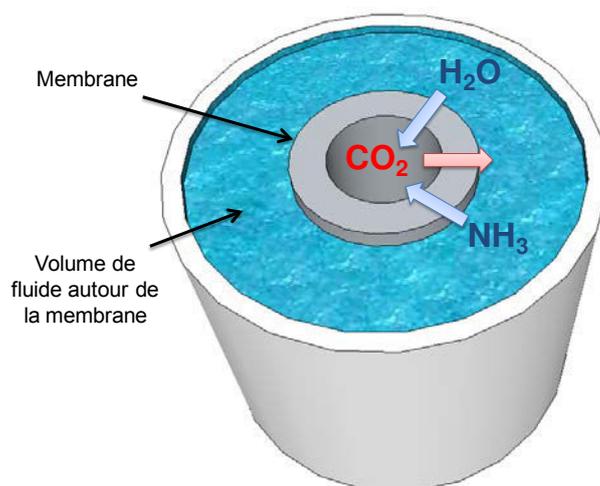


Figure B-17 Section d'un module membranaire présentant une seule fibre creuse, : schématisation du transfert simultané du CO_2 , de NH_3 et de H_2O

Au préalable des expériences d'absorption gaz/liquide sur fibres creuses, des expériences d'absorption préliminaires ont été réalisées sur membranes planes afin d'évaluer la résistance chimique des matériaux engagés et d'accéder à une meilleure compréhension des réactions pouvant survenir en phase gazeuse et/ou au niveau de la membrane.

1. Matériel et Méthode : contacteur membranaire plan

Le montage expérimental (figure B-18) consiste en deux compartiments séparés par une membrane plane. Une solution d'ammoniac de concentration donnée est disposée dans le compartiment inférieur, en contact direct avec la membrane. Un flux de CO_2 pur circule dans la partie supérieure du dispositif. Le montage est placé au sein d'un cryostat dans le but de contrôler précisément la température. La solution d'ammoniac employée lors de chacune des expériences présente une concentration de 10%wt. Par ailleurs, toutes les expérimentations ont été réalisées pour une même valeur de débit en CO_2 ($0,4 \text{ ml.s}^{-1}$) déterminée par un débitmètre à bulle de savon et contrôlée qualitativement à l'aide d'un bulleur à huile. Le temps de séjour moyen du CO_2 dans le compartiment supérieur est estimé à 200 secondes. Trois familles de membranes denses ont été employées :

1. un polymère élastomère, le polydiméthylsiloxane (PDMS);
2. un polymère vitreux, le poly-(4-méthyl-1-pentène) (TPX);
3. un polymère vitreux fluoré, le copolymère d'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE)

Les membranes employées pour ces expériences qualitatives sont identiques à celle utilisées pour les expériences de temps-retard.

L'aspect physique des membranes ainsi que la quantité de sels d'ammonium absorbés ou adsorbés par le matériau sont considérés. Cette quantité est mesurée par pesée des différentes membranes sur une balance de précision Sartorius LE244 S +/-0,1 mg.

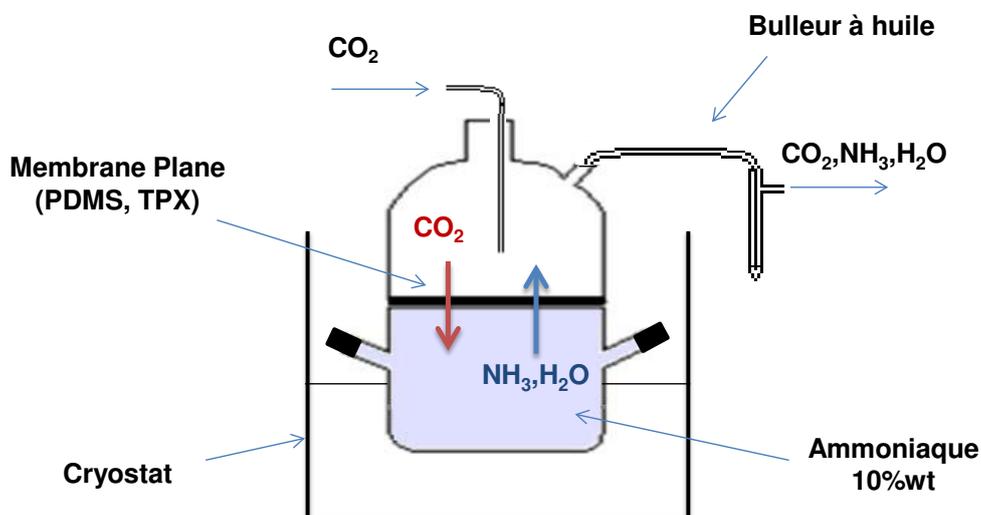


Figure B-18 Schéma du montage d'absorption gaz/liquide employant une membrane plane

2. Résultats et discussion

Les résultats observés lors de ces expériences ne sont que qualitatifs mais fournissent une tendance claire des phénomènes réactionnels qui seront potentiellement rencontrés dans le cas de fibres creuses. L'épaisseur des membranes denses employées est importante et les perméances associées au transport de CO_2 et NH_3 au travers de ces structures sont faibles. Les quantités d'ammoniac et de CO_2 transférées d'un compartiment vers l'autre sont donc logiquement restreintes. Néanmoins, la présence de sels d'ammonium solides sur les parois du compartiment supérieur du réacteur révèle bien, dans tous les cas, l'existence d'échanges gazeux.

Tableau B-17 Caractéristiques des différentes membranes testées

Matériaux	Épaisseur (μm)	Perméance CO_2 (GPU)	Perméance NH_3 (GPU)
PDMS	125	21	52
ETFE	25	0,3	0,7
TPX	50	2	4

Parmi les différents matériaux testés, des comportements totalement différents sont observés. Particulièrement, une quantité très importante de sels d'ammonium solides est, de façon totalement inattendue, observée au cœur du matériau élastomère PDMS (figure B-19). En conséquence de l'incorporation de ces sels au sein du matériau, la masse de la membrane a augmenté de près de 400% par rapport à sa masse initiale et la membrane apparaît déformée, inutilisable pour des expérimentations futures.



Figure B-19 Membrane élastomère en PDMS. Gauche : membrane native; Centre et droite: membrane après expérience d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque

En conséquence du transfert au travers de la membrane et en direction opposée du CO₂, de NH₃ et de H₂O, une réaction chimique entre ces différents composés peut, dans certaines conditions, avoir lieu au cœur même du matériau.

En dépit d'un contact prolongé (plusieurs heures) avec une solution d'ammoniac concentrée, aucune dégradation des matériaux TPX et ETFE n'est observée au cours de ces expériences qualitatives. Par ailleurs, les membranes ne présentent pas de signe d'une formation in-situ de sels d'ammonium et la quantité adsorbée est négligeable.

Tableau B-18 Quantité de sels d'ammonium absorbés ou adsorbés par la membrane

Matériaux	Quantité de sels d'ammonium absorbés ou adsorbés par la membrane (exprimée en %, relativement à la masse de la membrane native)
PDMS	381,6
ETFE	1,1
TPX	0,3

Il est proposé que la formation d'une quantité importante de sels d'ammonium au sein du PDMS s'explique par la nature élastomère de ce matériau qui confère une grande mobilité à ses segments polymères. Le réseau de volume libre dynamique de ce polymère pourrait se

réarranger sous l'effet du transfert simultané et en direction opposée du CO_2 et de NH_3 au travers de cette matrice. Ceci permettrait d'expliquer pourquoi les matériaux vitreux rigides tels que le TPX ou l'ETFE ne présentent pas de sels solides d'ammonium.

Naturellement, les résultats de ces expériences préliminaires ne sont que qualitatifs et les perméances faibles des matériaux utilisés doivent être prises en compte. Néanmoins, la tendance observée laisse à penser que les matériaux vitreux présentent une résistance chimique et mécanique plus adaptées au procédé de capture du CO_2 à l'ammoniaque que les matériaux élastomères.

Les matériaux perfluorés étudiés sont des matériaux présentant de manière générale une très bonne résistance chimique et mécanique, une sélectivité de séparation NH_3/CO_2 favorable au CO_2 et, dans certains cas, des perméabilités élevées au CO_2 . Ces matériaux constituent donc des candidats très intéressants pour les expériences d'absorption du CO_2 dans l'ammoniaque. Leur emploi pourrait potentiellement permettre un transfert de matière important du CO_2 tout en limitant drastiquement les pertes en ammoniac généralement observées dans les procédés conventionnels à contact direct. L'évaluation expérimentale de ces performances sur des modules à fibres creuses composites constitue l'enjeu du chapitre suivant.

C. Absorption du CO₂ par l'ammoniaque dans les contacteurs membranaires

Préambule

Les présents travaux ont été menés dans le cadre d'un programme de recherche collaboratif de type ANR auquel ont participé le CES et le LRGP. Deux thèses ont été menées en parallèle : celle de Madame Carol Toro-Molina pour MINES ParisTech soutenue le 26 juin 2013, et celle de Monsieur Camel Makhloufi pour l'Université de Lorraine

Deux montages distincts ont été utilisés : l'un mis en place au LRGP pour faire des mesures en absorption avec des solutions fraîches d'ammoniaque, et l'autre déjà en place au CES [198] qui utilise une méthode de mesure consistant à faire des mesures en cycle de captage (absorption/désorption) permettant notamment l'utilisation d'une solution ammoniacale pauvre en CO₂ (taux de charge faible).

Tous les résultats ont été obtenus avec des modules réalisés au LGC (Toulouse, E. Lasseguette). Particulièrement, les contacteurs originaux Oxyphan-Teflon AF2400 utilisés par le CES et le LRGP lors de ce projet auront été préalablement sélectionnés par le LRGP (thèse de Camel Makhloufi) pour leur propriétés de sélectivité inverse

En mai 2013, Monsieur Roizard et Monsieur Makhloufi du LRGP ont été informés par le CES du contenu du manuscrit de thèse de Madame Toro-Molina. A sa lecture, et compte tenu de l'apport du LRGP aux résultats obtenus par le CES, il a été acté entre les établissements qu'un préambule explicatif concernant cet apport soit ajouté au chapitre de thèse concerné de Madame Toro-Molina.

Particulièrement, il a été souligné dans ce préambule que le fort potentiel d'absorption par l'ammoniaque du dioxyde de carbone, présent dans un mélange gazeux modèle de type postcombustion, grâce à ces modules membranaires composites (Oxyplus, Oxyphan-Téflon) avait été établi initialement au LRGP (Thèse de C. Makhloufi-LRGP) pour différentes conditions de concentration, de vitesses de gaz et de liquide et de température. Compte tenu de la perméabilité de l'ammoniac coté gaz, cela n'a pu être obtenu qu'en contrôlant la formation des sels d'ammonium qui intervenait en phase gazeuse de façon concomitante à l'absorption de CO₂ coté liquide. Les conditions nécessaires au fonctionnement stationnaire des contacteurs lors de l'absorption et notamment, la nécessité de la régénération thermique des contacteurs chargés en sels d'ammonium ont été établies par le LRGP et communiquées aux partenaires du projet Amélie. Suite aux recommandations du LRGP, le montage du CES a été complété d'un réservoir de manière à récupérer le liquide sortant côté gaz du contacteur membranaire et la procédure de régénération thermique a été instaurée. Cette modification a permis de remédier au problème rencontré au démarrage de la campagne expérimentale menée au CES et de poursuivre les mesures parallèlement à celles du LRGP. Ce mode de travail a permis de montrer au LRGP puis, dans un second temps, au CES que l'on pouvait atteindre avec des solutions fraîches des efficacités de captage très significatives et un potentiel d'intensification du captage par les contacteurs membranaires allant de 5 à 10 par rapport à un contacteur direct à garnissage

Ce chapitre regroupe les résultats originaux réalisés par le LRGP, qui ont été obtenus en parallèle des autres résultats propres au CES [199].

I. Sélection des fibres

Afin d'évaluer le potentiel d'intensification permis par l'emploi des contacteurs membranaires lors de l'absorption du CO₂ par l'ammoniac ainsi que leur faculté à réduire la perte en ammoniac par rapport aux procédés à contact direct, des expériences d'absorption du CO₂ concluantes ont, pour la première fois, été réalisées sur des montages originaux et des fibres creuses de différente nature.

En raison de leur faible coût et de leur résistance chimique et mécanique élevée vis-à-vis de l'ammoniac [200], des fibres creuses microporeuses hydrophobes en polypropylène, dont le coefficient de transfert de matière est généralement compris dans l'intervalle 10⁻⁴ à 10⁻² m.s⁻¹, ont été employées comme matériau membranaire de référence.

Au-delà des contacteurs microporeux communément adoptés pour l'absorption chimique des gaz, des contacteurs membranaires composites composés d'une fine couche dense hautement perméable au CO₂ mais barrière à NH₃ pourraient combiner des performances de transfert du CO₂ intensifiées et des pertes en ammoniac réduites. Le travail exposé dans le chapitre précédent a démontré que l'ammoniac, molécule théoriquement plus rapide que le CO₂, pouvait exceptionnellement présenter une perméabilité inférieure à celle du CO₂ au travers de matériaux méticuleusement choisis. Particulièrement, six structures différentes présentant comme caractéristique commune un squelette fluoré ont démontré les propriétés de sélectivité inverse recherchées. Ces matrices vitreuses, dont la faculté supérieure à résister au contexte agressif d'un procédé de capture du CO₂ à l'ammoniac a été révélée lors d'expériences d'absorption préliminaires, sont les suivantes : PTFE, FEP, Hyflon AD40, Hyflon AD60, Teflon AF1600 et Teflon AF2400. En dépit de propriétés de sélectivité inverse, aucun matériau actuellement disponible ne peut permettre de confiner totalement l'ammoniac en solution tout en permettant un flux de CO₂ transféré élevé. Le critère prioritaire pour le procédé de capture du CO₂ à l'ammoniac employant des contacteurs membranaires est d'atteindre des performances de transfert du CO₂ supérieures à celles offertes par les colonnes à garnissage conventionnelles. Pour qu'un contacteur membranaire à fibres composites permette d'atteindre cet objectif, la résistance offerte par la couche dense doit être la plus faible possible et au moins comparable à celle opposée par le support microporeux lequel sera considéré en polypropylène et identique à la fibre microporeuse employée par ailleurs. La figure suivante montre les épaisseurs nécessaires à chacun des six matériaux denses pour atteindre une valeur de coefficient de transfert de matière semblable à celle offerte par un

support en polypropylène. Ces coefficients sont déterminés à partir des relations suivantes déjà communiquées dans le chapitre A (équation A-79 et A-84) et des valeurs de perméabilités déterminées expérimentalement dans le chapitre B.

$$k_{mCO_2,dense} = \frac{\rho_{CO_2}RT}{e_{dense}} \quad (C-1)$$

$$k_{mNH_3,dense} = \frac{\rho_{NH_3}RT}{e_{dense}} \quad (C-2)$$

On rappelle que le rapport du coefficient de perméabilité et de l'épaisseur de la couche dense est défini comme la perméance du matériau au gaz considéré. La perméance traduit la densité de flux normalisée du gaz au travers de la membrane d'épaisseur e_{dense} et est fréquemment exprimée en GPU (Gas Permeation Unit avec $1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$).

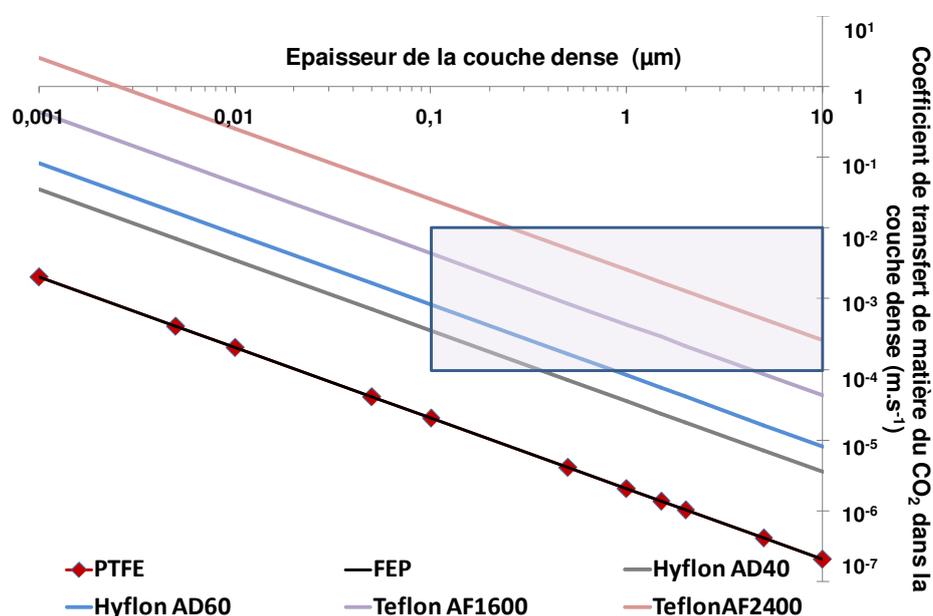


Figure C-1 Evolution du coefficient de transfert de matière k_m du CO_2 en fonction de l'épaisseur des 6 matériaux denses présentant une sélectivité de séparation idéale CO_2/NH_3 inverse

Généralement, les fibres composites commerciales ou de laboratoire présentent des couches denses dont l'épaisseur est comprise dans l'intervalle 0,1 à 10 μm en fonction du matériau employé. La figure précédente laisse apparaître que certains des matériaux présentant des propriétés de sélectivité inverse ne peuvent, en l'état actuel, être employés pour la capture du CO_2 à l'ammoniaque. En dépit de sélectivités CO_2/NH_3 plus favorables, le PTFE et le FEP présentent des perméabilités au CO_2 réduites et des épaisseurs aussi faibles que 10 nm devraient être atteintes pour que des coefficients de transfert de matière semblables à ceux des fibres microporeuses soient obtenus. Les polymères Hyflon AD40 et 60 qui présentent des perméabilités au CO_2 de l'ordre de quelques dizaines de Barrer pourraient potentiellement être employés pour cette application. Pour cela, des épaisseurs de l'ordre de 0,1 μm sont

nécessaires. Une étude publiée en 2006 par Jansen et al. a démontré qu'il était possible de concevoir des fibres composites présentant une fine couche dense en Hyflon AD60 dont l'épaisseur est, selon le support employé [201], comprise entre 1 et 1,5 μm . Dans ces conditions, la résistance au transfert du CO_2 opposée par une couche dense en Hyflon AD reste trop élevée. Selon la figure C-1, seuls les polymères fluorés super vitreux Teflon AF1600 et Teflon AF2400 présentent des perméabilités suffisantes pour atteindre, sur une large gamme d'épaisseurs, la valeur de coefficient de transfert de matière cible. Par ailleurs, Lasseuguette et al. ont récemment démontré qu'il était possible de concevoir des fibres composites présentant une peau dense en Teflon AF2400 d'épaisseur faible et homogène (épaisseur moyenne de 1,15 μm à 0,2 μm près) sur une longueur de l'ordre du kilomètre [202]. Pour cette épaisseur, une valeur aussi élevée que $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ du coefficient de transfert de matière membranaire du CO_2 peut théoriquement être atteinte (figure C-2).

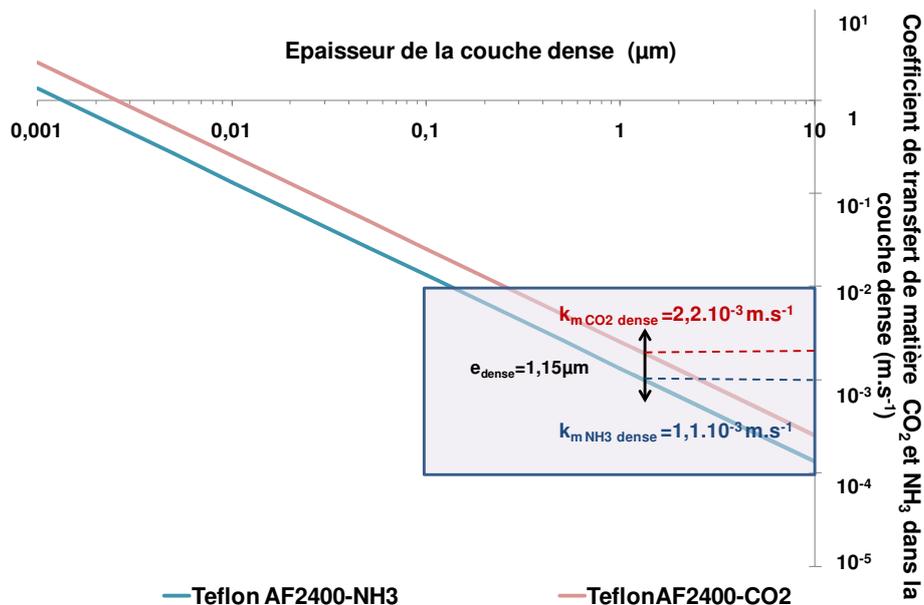


Figure C-2 Coefficient de transfert de matière $k_{m,i,\text{dense}}$ du CO_2 et de NH_3 au travers du Teflon AF2400 en fonction de son épaisseur

Du fait de sa perméance élevée au CO_2 (de l'ordre de 2700 GPU pour l'épaisseur citée de 1,15 μm), ce matériau pourrait potentiellement permettre, lorsqu'il est utilisé sous la forme d'une fine peau dense d'une fibre composite, d'obtenir un transfert du CO_2 intensifié par rapport aux contacteurs conventionnels.

En dépit de ses propriétés de sélectivité inverse et de la perméabilité à l'ammoniac de ce matériau inférieure à celle attendue par les corrélations usuelles, la figure C-2 révèle que pour l'épaisseur citée, le coefficient de transfert de matière de l'ammoniac au travers d'une peau

dense en Teflon AF2400 est élevé ($k_{mNH_3,dense}=1,1.10^{-3}m.s^{-1}$). La perméance élevée du Teflon AF à l'ammoniac (1400 GPU environ pour une épaisseur de 1,15 μm) démontre l'impossibilité de confiner totalement l'ammoniac en solution lorsqu'un flux de CO_2 élevé au travers de la membrane est nécessaire.

Compte tenu des propriétés de perméation intéressantes de ce matériau, des expériences d'absorption du CO_2 menées sur des fibres composites porteuses d'une couche dense de Teflon AF2400 ont été réalisées conjointement aux expériences de référence mettant en jeu des fibres microporeuses. Par ailleurs, des essais ont également été réalisés sur des fibres creuses composites commerciales nommées Oxyplus. Ces fibres, constituées d'un support en polypropylène, présentent une couche dense extrêmement fine (d'épaisseur inférieure à 0,1 μm) en poly(4-méthyl-1-pentène). Ce polymère dont les perméabilités ont été déterminées dans le chapitre B présente, contrairement au Teflon AF2400, une sélectivité idéale de séparation CO_2/NH_3 favorable à NH_3 .

L'effet de paramètres opératoires clefs tels que la concentration en ammoniac, la température, les vitesses de passage de phases sur les performances d'absorption du CO_2 et les pertes en ammoniac sera étudié pour chacune de ces fibres.

II. Matériel et méthodes

1. Préparation et caractéristiques des fibres creuses employées

Deux familles de contacteurs membranaires à fibres creuses ont été employées pour les expériences d'absorption gaz/liquide : des contacteurs à fibres microporeuses constitués de fibres commerciales en polypropylène Oxyphan® obtenues chez Membrana® et des contacteurs à fibres composites. Parmi les contacteurs membranaires composites employés, des fibres composées d'un support microporeux en polypropylène Oxyphan et d'une fine couche dense de Teflon AF2400 ont été spécialement fabriquées dans le cadre du projet Amélie^{CO2} par le laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC). Dans ce cas, la fibre microporeuse vierge Oxyphan, traversant un récipient contenant une solution à 1%wt de Teflon AF2400, est recouverte sur sa face externe puis séchée par le biais de lampe infrarouge. La solution de Teflon AF2400 est préparée par dissolution du polymère (DupontTM) dans le Fluorinert FC 72TM (3MTM). La procédure d'enduction des fibres dites Oxyphan-Teflon AF2400 est discutée en détail par ailleurs [202].

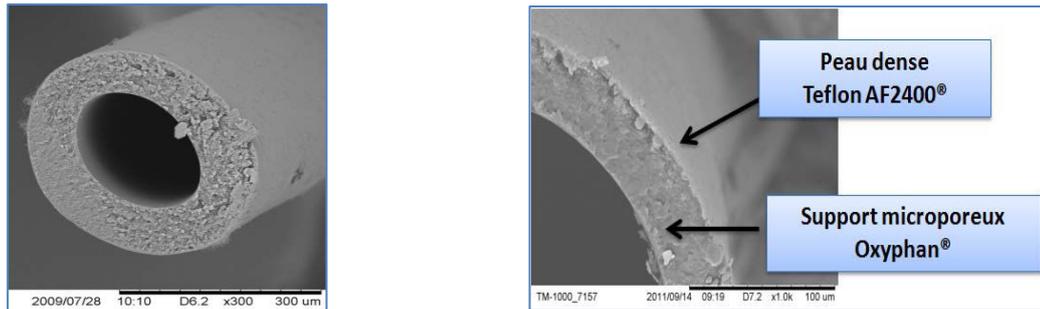


Figure C-3 Photographies MEB (LGC) de coupes transversales de fibres creuses : microporeuse en polypropylène Oxyphan® (gauche) ; composite avec peau dense en Teflon AF2400® et support microporeux Oxyphan® (droite)

A côté des fibres Oxyphan-Teflon AF2400, des fibres composites commerciales Oxyplus® composées d'un support en polypropylène recouvert sur sa face externe d'une fine couche dense en poly(-4-méthyl-1-pentène) ont également été employées.

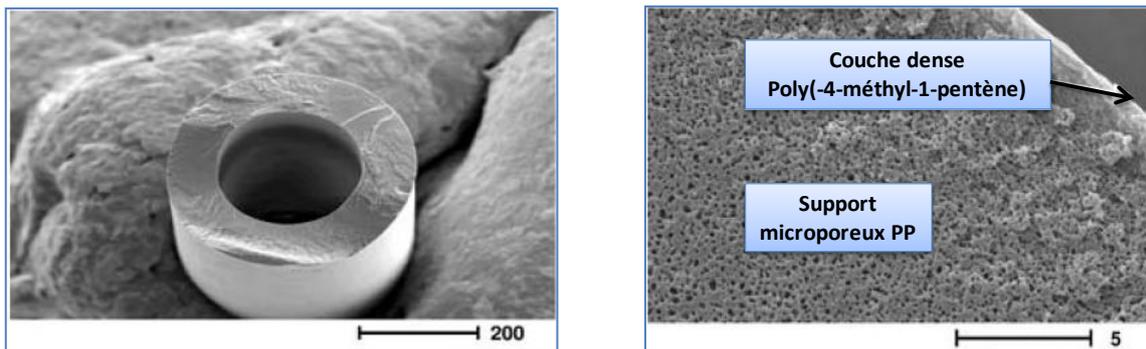


Figure C-4 Coupe transversale d'une fibre composite avec peau dense en poly(4-méthyl-1-pentène) et support microporeux en polypropylène [203]

Les fibres microporeuses et composites ont été assemblées sous la forme de module de 54 fibres par le LGC. La résistance à l'ammoniaque de la colle époxy employée pour l'empottage des fibres et de la calandre en PVC a été testée préalablement aux expériences d'absorption. Quatre joints plats en Teflon, résistant à NH_3 , sont fabriqués avant chaque expérience d'absorption afin d'assurer l'étanchéité du contacteur. Les caractéristiques des modules et des fibres employées sont détaillées dans le tableau C-1.

Tableau C-1 Caractéristiques des fibres microporeuses et composites employées lors des expériences d'absorption

	Oxyphan®	Oxyphan-Teflon AF 2400®	Oxyplus®
Diamètre interne du module (m)	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Nombre de fibres	54	54	54
Nature de la fibre	Microporeuse	Composite	Composite
Nature de la couche dense	X	Teflon AF2400®	Poly(4-méthyl-1-pentène)
Epaisseur couche dense (µm)	X	1,3	0,1
Nature matériau microporeux	Polypropylène	Polypropylène	Polypropylène
Diamètre externe fibre microporeuse (µm)	380	380	380
Diamètre interne fibre creuse (µm)	280	280	200
Epaisseur (µm)	50	50	90
Longueur efficace des fibres (m)	0,27	0,27	0,25
Surface d'échange gaz/liquide (m²)	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$
Aire interfaciale (m²/m³)	486	489	486
Taux de compacité (%)	4,6	4,7	4,6

2. Montage pour les expériences d'absorption gaz/liquide réalisées sur contacteurs membranaires à fibres creuses

2.1 Descriptif du montage et d'une expérience type

Un montage expérimental original a été spécialement conçu dans le but de réaliser des expériences d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque en neutralisant chaque effluent liquide ou gazeux.

Un mélange idéal CO₂/N₂ est généré par l'intermédiaire de deux débitmètres massiques (Bronckhorst, EL-FLOW Select) dont le contrôle est réalisé par une interface RS-232. Au préalable de toute expérience d'absorption, le mélange à traiter est dirigé, à l'aide d'un premier by-pass, vers un volumètre Bios Definer 220 (gamme 5-500 ml) dans le but de mesurer avec précision le débit total (erreur sur lecture inférieure à 1%). Puis, à l'aide d'un second by-pass, le mélange CO₂/N₂ est envoyé vers un analyseur infrarouge Gruter MGA 3000 pour déterminer la concentration volumétrique en CO₂ présente dans la fumée d'alimentation.

Parallèlement, la solution d'ammoniac d'absorption, contenue dans un réservoir en Inox 316L (5 litres), est pompée à l'aide d'une pompe péristaltique (Watson et Marlow 314D, 4 têtes d'alimentation) vers le contacteur membranaire disposé verticalement au sein d'une enceinte thermostatée (Incubateur réfrigéré XBR - 125 litres 0-60°C). La couche dense des fibres composites étant localisée sur la face externe du support microporeux, la solution d'ammoniac est, sauf indication contraire, alimentée côté calandre du contacteur. La phase gazeuse circule de ce fait dans le lumen des fibres. Il doit être souligné que la solution d'ammoniac est toujours introduite avant la phase gazeuse dans le but d'éviter tout risque d'endommagement de la couche dense des fibres composites (la perte de charge engendrée par la circulation du gaz dans le lumen des fibres peut, en raison de vitesses de circulation importantes et de diamètres de fibres faibles, entraîner une surpression à l'entrée gaz). En sortie du contacteur membranaire, côté liquide, une vanne de précision et un manomètre permettent, dans le cas où le contacteur employé est microporeux, de contrôler la pression de la phase liquide. Une légère surpression (inférieure à la pression de percée du contacteur microporeux) est alors appliquée dans le but d'éviter la dispersion de bulles de gaz côté liquide.

Lors du remplissage du contacteur, de l'ammoniac gazeux traverse la membrane pour atteindre le lumen de la fibre et former un gaz stagnant qui doit être évacué. Pour éviter toute

réaction en phase gazeuse entre le CO_2 du mélange d'alimentation et de l'ammoniac présent initialement en conséquence du remplissage du contacteur, un balayage à l'azote est réalisé avant chaque expérience d'absorption. Ce balayage est effectué, à l'aide d'un by-pass, dès que le contacteur membranaire est totalement rempli par la solution en circulation. Le mélange NH_3/N_2 formé est directement envoyé vers une solution d'acide sulfurique pour neutralisation.

Une fois le balayage effectué, le mélange gazeux d'alimentation, initialement orienté vers l'analyseur pour mesurer la concentration initiale en CO_2 , est dirigé vers le contacteur membranaire. Avant d'entrer dans le contacteur membranaire pour circulation dans le lumen des fibres à contre-courant de la phase liquide, le gaz d'alimentation traverse une spirale de 20 mètres de long en acier inoxydable disposée en amont du contacteur. Cette bobine, également située dans l'enceinte thermostatée, permet d'assurer au gaz le temps de séjour suffisant pour que sa température soit celle fixée par l'incubateur. Le gaz traité issu du contacteur est dirigé vers l'analyseur infrarouge MGA 3000 pour une mesure simultanée et en continu des concentrations volumiques en NH_3 et CO_2 . Le mélange gazeux sortant de l'analyseur est neutralisé par une solution d'acide sulfurique. Deux pièges en verre situés en amont de l'analyseur permettent de recueillir, par gravité, les sels d'ammonium éventuellement formés lors de l'étape d'absorption. Ces pièges, disposés en parallèle, permettent de pouvoir travailler en continu malgré la présence de sels d'ammonium. En sortie liquide du contacteur, la solution d'ammoniac chargée peut être soit dirigée vers un bac de neutralisation contenant de l'acide sulfurique (dans le cas où la solution d'absorption employée est fraîche), soit recyclée directement dans le réservoir d'alimentation.

Lorsque le régime permanent est atteint, le gaz sortant du contacteur, appauvri en CO_2 et enrichi en ammoniac, est dirigé vers un compteur à gaz (Ritter TG-05) pour mesure du débit total associé aux concentrations relevées sur l'analyseur. Le flux quittant le compteur à gaz est dirigé vers une solution d'acide sulfurique pour neutralisation.

A la fin de l'expérience, le mélange d'alimentation CO_2/N_2 est substitué, à l'entrée du contacteur, par le gaz de balayage (N_2). Parallèlement, une vanne trois voies située en amont de l'entrée liquide du contacteur permet de remplacer la solution d'ammoniac par de l'eau. Un lavage à l'eau de la calandre du contacteur est réalisé pendant 30 minutes tandis que de l'azote balaye le lumen des fibres. Le gaz de balayage contenant de l'ammoniac est envoyé vers une solution d'acide sulfurique. Au terme de cette opération, la situation est supposée sans danger et le contacteur membranaire peut être remplacé pour une prochaine expérience.

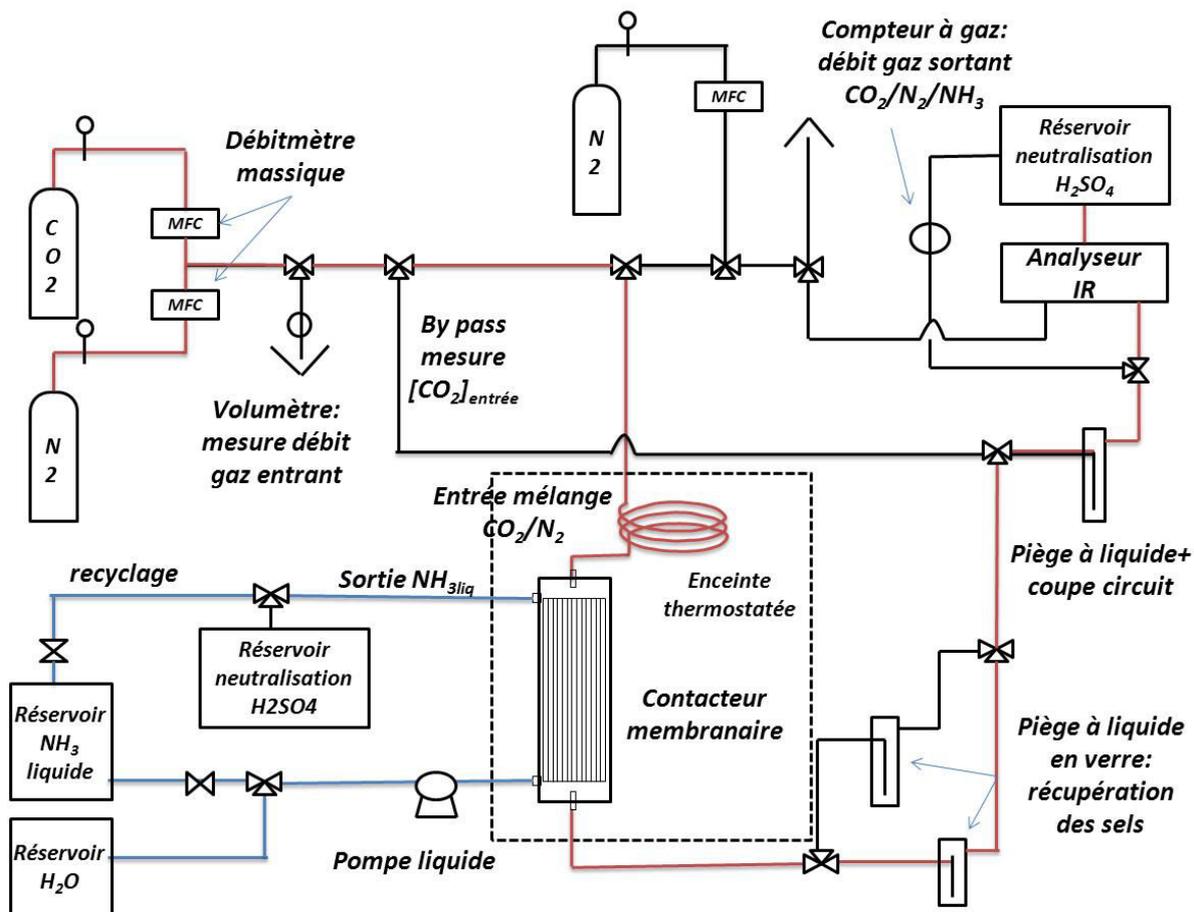


Figure C-5 Schéma du montage contacteur membranaire employé. Ligne rouge : Circulation mélange gazeux analysé- Ligne Bleue : Circulation solution d'ammoniac absorbante

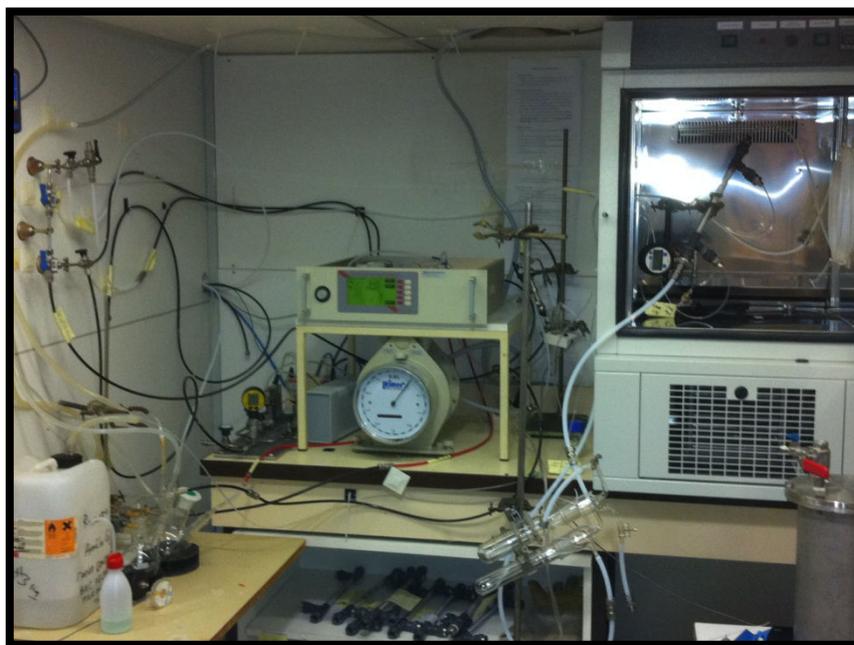


Figure C-6 Photographie du montage d'absorption gaz/liquide contacteur membranaire

2.2 Etalonnage et reproductibilité de l'analyseur infrarouge

L'analyseur MGA 3000 employé dispose de plusieurs voies infrarouges indépendantes et permet une analyse simultanée et continue des concentrations en CO_2 et NH_3 . La détection de l'ammoniac est réalisée par deux détecteurs infrarouges de gamme respective 0-1% vol et 0-10% vol utilisés en fonction de la concentration de la solution d'ammoniac considérée. La précision de ces détecteurs est de 1% de la pleine échelle. L'étalonnage de ces deux détecteurs a été réalisé mensuellement par la société Gruter et Marchand à l'aide d'une bouteille d'ammoniac étalon de concentration égale à 20% de la pleine échelle de mesure. Après chaque étalonnage, des expériences de référence ont été réalisées au laboratoire avec des solutions d'ammoniac étalons de concentrations différentes. Ne disposant pas de débitmètre massique capable de générer un mélange N_2/NH_3 , des solutions d'ammoniac de concentration connue ont été mises en circulation côté calandre du contacteur. Un balayage à l'azote dans le lumen des fibres permet un stripage de l'ammoniac et le courant généré est envoyé directement à l'analyseur pour mesure de concentrations de référence. Dans le but de vérifier que les valeurs de concentrations d'ammoniac ne souffraient d'aucune déviation, ces expériences ont été reproduites plusieurs fois par semaine.

Dans le cas du CO_2 , le détecteur infrarouge permet une mesure sur la gamme 0-30% vol à +/- 0,3% près. L'étalonnage du détecteur infrarouge a été réalisé en premier lieu par la société Gruter et Marchand. Puis celui-ci a été réalisé hebdomadairement, au laboratoire, en générant des mélanges successifs CO_2/N_2 avec une concentration en CO_2 comprise entre 0 et 30% vol.

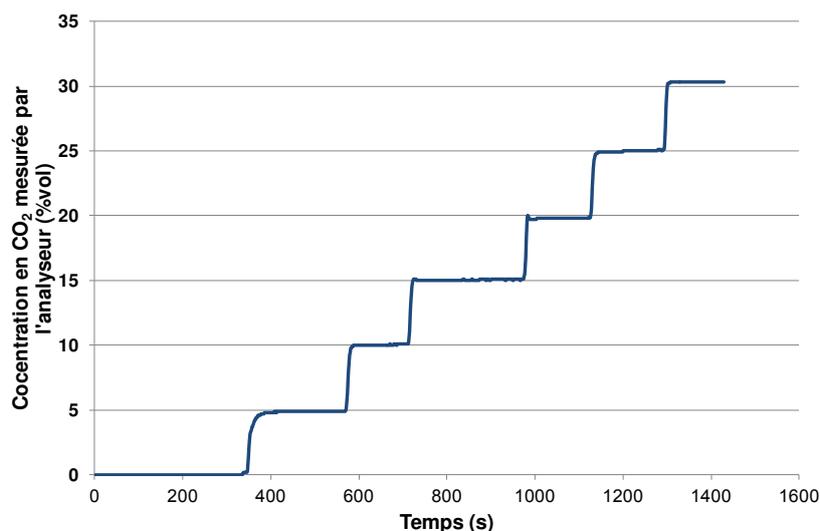


Figure C-7 Courbe d'étalonnage du détecteur infrarouge CO_2

Tout écart supérieur à 0,3% vis-à-vis du mélange généré impliquait le réétalonnage de l'appareil à l'aide d'un mélange étalon CO₂/N₂ de composition 20/80%.

163 expériences d'absorption mettant en jeu un mélange d'alimentation CO₂/N₂ de composition 15%/85% ont été réalisées sur une période de 6 mois. La valeur moyenne de la concentration du CO₂ mesurée par le détecteur infrarouge était de 14,9%. La dispersion des valeurs mesurées par rapport à la valeur moyenne (déviations standard) était de 0,2%.

Enfin, la calibration de la pompe péristaltique a été réalisée par pesées successives et répétées de solutions aqueuses pour différentes vitesses de rotation des têtes de pompe.

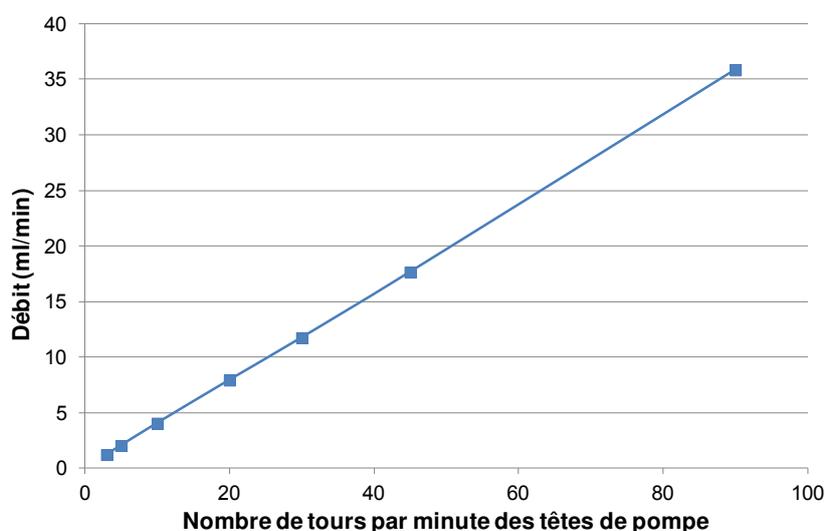


Figure C-8 Courbe de calibration de la pompe péristaltique

2.3 Conditions opératoires testées

Les procédés actuels de captage du CO₂ à l'ammoniac ne permettent pas d'identifier des conditions opératoires optimales claires en terme de concentration, température et taux de charge d'entrée de la solution d'ammoniac.

Notre objectif prioritaire est d'établir la faisabilité d'un procédé de capture du CO₂ à l'ammoniac par les contacteurs membranaires et d'évaluer si une intensification des performances de transfert du CO₂ et une réduction des pertes en ammoniac par rapport aux procédés conventionnels étaient envisageables. Les performances d'absorption du CO₂ et les pertes en ammoniac sont une fonction forte de la quantité d'ammoniac libre. Leur détermination pour une valeur donnée (non optimisée) de taux de charge d'entrée ne constituerait qu'un cas particulier.

Puisqu'au moment des expériences, aucune étude disponible dans la littérature ouverte ne

traite de l'absorption du CO₂ dans l'ammoniac par les contacteurs membranaires, déterminer les performances d'absorption et les pertes en ammoniac dans le cas le plus général semble, dans un premier temps, le plus judicieux. Par ailleurs, ceci permettra une comparaison plus aisée avec les procédés employant des contacteurs gaz/liquide. Pour ces raisons, les expériences d'absorption ont été réalisées avec des solutions d'ammoniac fraîches, impliquant une perte en ammoniac maximale pour la concentration considérée. Naturellement, ce cas ne correspond pas à une situation envisageable industriellement puisque régénérer une solution jusqu'à une valeur nulle de son taux de charge serait bien trop coûteux. Néanmoins, ce mémoire ne constitue qu'un maillon dans la chaîne de compréhension des procédés de capture du CO₂ à l'ammoniac. Selon les performances présentées, d'autres travaux pourraient permettre d'aller plus en avant dans la compréhension de ce procédé.

Dans la suite, les expériences d'absorption réalisées mettront en jeu des solutions fraîches d'ammoniac de concentration 1, 3 et 5%wt circulant, sauf indication contraire, dans la calandre du contacteur. Aucun recyclage des solutions n'est opéré.

Le mélange gazeux d'alimentation employé présente, sauf indication, une concentration en CO₂ de 15%. Cette concentration est celle typiquement rencontrée au sein d'une fumée de centrale thermique à charbon. Par ailleurs, la phase gaz circulera toujours (sauf mention contraire) à contre-courant de la phase liquide.

L'effet de la température sur les performances d'absorption du CO₂, la perte en ammoniac et la formation de sels d'ammonium a été étudié en réalisant des expériences d'absorption à 5°C ; 21°C et 40°C. La température considérée sera toujours de 21°C sauf mention particulière.

L'effet de la vitesse de circulation des phases sur les performances d'absorption du CO₂ et les pertes en ammoniac a été étudié. Les plages de vitesses de circulation couvertes des phases gazeuse et liquide sont les suivantes :

Tableau C-2 Gamme de vitesses de gaz couvertes lors des expériences d'absorption

	Oxyphan®	Oxyphan-Teflon AF2400®	Oxyplus®
Vitesse du gaz (m.s ⁻¹)	0,4-1,2	0,4-1,1	0,8-2,3
Vitesse du liquide (m.s ⁻¹)		5.10 ⁻⁴ à 5.10 ⁻³	

La vitesse de circulation du liquide était de $1,05.10^{-3}m.s^{-1}$ pour toutes les expériences d'absorption sauf indication contraire.

2.4 Paramètres employés

Plusieurs paramètres seront employés par la suite pour caractériser le transfert du CO_2 et de NH_3 .

Les performances d'absorption du CO_2 sont généralement quantifiées à l'aide de l'efficacité de capture η (%) qui compare le flux de CO_2 absorbé au flux de CO_2 entrant :

$$\eta = \frac{Q_{tot\ vol\ in}C_{CO_2,g\ in} - Q_{tot\ vol\ out}C_{CO_2,g\ out}}{Q_{tot\ vol\ in}C_{CO_2,g\ in}} \times 100 = \frac{Q_{tot\ vol\ in}y_{CO_2\ in} - Q_{tot\ vol\ out}y_{CO_2\ out}}{Q_{tot\ vol\ in}y_{CO_2\ in}} \times 100 \quad (C-3)$$

où $Q_{tot\ vol\ in}$ et $Q_{tot\ vol\ out}$ sont respectivement les débits volumiques d'entrée et de sortie de la phase gazeuse d'alimentation ($m^3.s^{-1}$), $C_{CO_2,g\ in}$ et $C_{CO_2,g\ out}$ sont respectivement les concentrations en CO_2 au sein des phases gazeuses entrante et sortante. Enfin, $y_{CO_2\ in}$ et $y_{CO_2\ out}$ sont les fractions volumiques mesurées dans les phases gazeuses entrante et sortante.

Les densités de flux moyennes de CO_2 ($J_{CO_2\ chim}$) et NH_3 (J_{NH_3}) caractérisent les flux molaires respectivement absorbé et volatilisé de ces deux espèces par unité de surface d'échange et par unité de temps. La surface d'échange est toujours considérée comme la surface externe de la fibre creuse au niveau de laquelle le contact gaz/liquide se réalise.

$$J_{CO_2\ chim} = \left(\frac{Q_{tot\ vol\ in}y_{CO_2\ in} - Q_{tot\ vol\ out}y_{CO_2\ out}}{n \times \pi d_{ext}L} \right) \times \frac{P}{RT} \quad (C-4)$$

$$J_{NH_3} = \left(\frac{Q_{tot\ vol\ out}y_{NH_3\ out}}{n \times \pi d_{ext}L} \right) \times \frac{P}{RT} \quad (C-5)$$

où $y_{NH_3\ out}$ est la fraction volumique en ammoniac mesurée dans le courant sortant du contacteur.

Le taux de conversion T_{NH_3} (%) de la solution d'ammoniac est estimé en comparant la quantité d'ammoniac consommée par réaction avec le CO_2 à la quantité d'ammoniac dans le liquide d'alimentation. La quantité d'ammoniac consommée est estimée en considérant une réaction irréversible d'ordre 1 par rapport au CO_2 et à NH_3 .

$$T_{NH_3} = \frac{(Q_{tot\ vol\ in} y_{CO_2\ in} - Q_{tot\ vol\ out} y_{CO_2\ out})}{Q_{NH_3\ vol\ in} \times C_{NH_3, l\ in}} \times \frac{P}{RT} \times 100 \quad (C-6)$$

où $Q_{NH_3\ vol\ in}$ et $C_{NH_3, l\ in}$ sont respectivement le débit volumique de la solution d'ammoniac entrante ($m^3.s^{-1}$) et la concentration en ammoniac de la solution liquide d'alimentation ($mol.m^{-3}$).

Le taux de perte P_{NH_3} (%) de la solution d'ammoniac est défini comme la quantité d'ammoniac volatilisée rapportée à la quantité d'ammoniac présente dans la solution d'ammoniac entrante.

$$P_{NH_3} = \frac{(Q_{tot\ vol\ out} y_{NH_3\ out})}{Q_{NH_3\ vol\ in} \times C_{NH_3, l\ in}} \times \frac{P}{RT} \times 100 \quad (C-7)$$

III. Résultats expérimentaux

1. Formation de sels d'ammonium

Les premières expériences d'absorption réalisées sur contacteurs membranaires à fibres creuses ont révélé la formation, en phase gazeuse (dans le lumen des fibres), de sels d'ammonium liquides ou solides pour des concentrations en ammoniac supérieures ou égales à 1%wt (figure C-9). L'emploi de membranes microporeuses ou composites ne permet pas de confiner totalement l'ammoniac en solution. En conséquence du passage de NH_3 et de H_2O au travers de la membrane, deux types de sels d'ammonium peuvent survenir :

1. Du carbamate d'ammonium formé par réaction du CO_2 et de NH_3 . La décomposition à pression atmosphérique de ce sel débute à une température aussi basse que $25^\circ C$ et est complète entre 55 et $60^\circ C$.
2. Du bicarbonate d'ammonium formé par réaction du CO_2 , de NH_3 et H_2O . Sa décomposition à pression atmosphérique est complète entre 70 et $80^\circ C$.

Etant donné ces températures de décomposition, il a pu être déduit que les sels formés en phase gazeuse étaient principalement du bicarbonate d'ammonium. La formation de sels d'ammonium en phase gazeuse participe à la capture du CO_2 . Néanmoins, compte tenu des masses faibles de sels récupérés dans les pièges, il a pu être vérifié que la capture du CO_2 en phase gazeuse était négligeable par rapport à celle en phase liquide. Par ailleurs, les solutions d'ammoniac employées étant fraîches, aucun sel solide n'est formé en solution.



Figure C-9 Formation de sels d'ammonium côté gaz récupérés dans les pièges situés en aval du contacteur

La formation de sels d'ammonium solides en phase gazeuse semble instantanée et il est vraisemblable que ces sels tapissent progressivement le lumen de la fibre (figure C-10). La surface développée par les porosités du support microporeux est importante et propice à la cristallisation. Il est donc probable que des sels d'ammonium soient également formés dans la structure poreuse de la fibre.

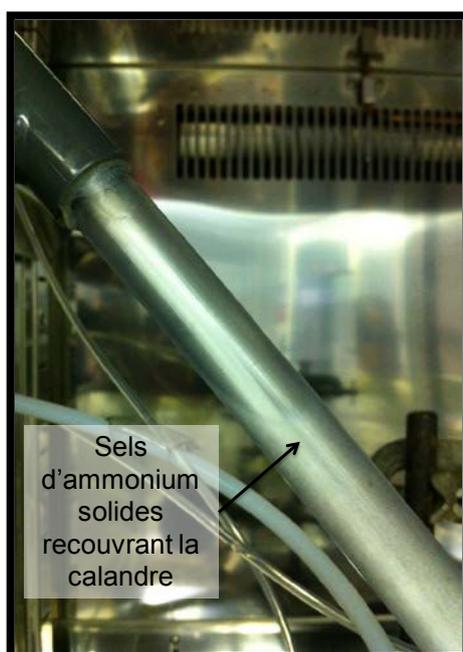


Figure C-10 Présence de sels d'ammonium solides sur les parois du contacteur membranaire en conséquence de la réaction en phase gaz ($\text{NH}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$). Exemple : conditions opératoires – Contacteurs Oxyplus; CO_2 15% vol ; $[\text{NH}_3]=3\%$ wt ; circulation liquide dans le lumen des fibres/ gaz côté calandre

Les sels formés, récupérés dans les pièges disposés en aval du contacteur, apparaissent dans des proportions dépendantes des conditions opératoires appliquées et particulièrement :

1. de la concentration en ammoniac, la quantité de sels formés étant d'autant plus importante que la concentration de la solution d'alimentation est importante;
2. de la vitesse de circulation de la phase gaz, la proportion de sels formés augmentant avec ce paramètre;
3. de la nature de la fibre employée.

1.1 Contacteur membranaire microporeux

Dans le cas de fibres microporeuses, l'apparition instantanée d'une quantité importante de sels d'ammonium empêche, quelle que soit la concentration de la solution d'ammoniac, d'atteindre un régime permanent lors de l'opération d'absorption du CO₂. La figure C-11 présente un exemple d'expérience d'absorption du CO₂ menée sur un contacteur microporeux. La chute des performances d'absorption y est immédiate et continue. Au terme de l'expérience, l'efficacité de capture est faible et de l'ordre de 20%.

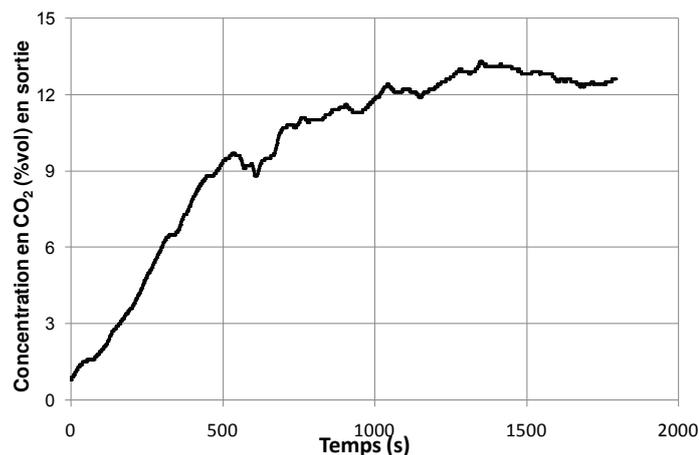


Figure C-11 Concentration en CO₂ dans la phase gazeuse sortant du contacteur : effet de la formation des sels d'ammonium pour un contacteur microporeux. Contacteur Oxyphan

En dépit de nombreux essais, aucune performance d'absorption du CO₂ stable et reproductible n'a pu être obtenue. L'utilisation de contacteurs membranaires microporeux semble donc inappropriée pour la capture du CO₂ à l'ammoniaque.

1.2 Contacteur membranaire composite

Dans le cas de fibres composites, des performances d'absorption du CO₂ stables peuvent être obtenues sur une échelle de temps de l'ordre de l'heure et un régime permanent est clairement établi.

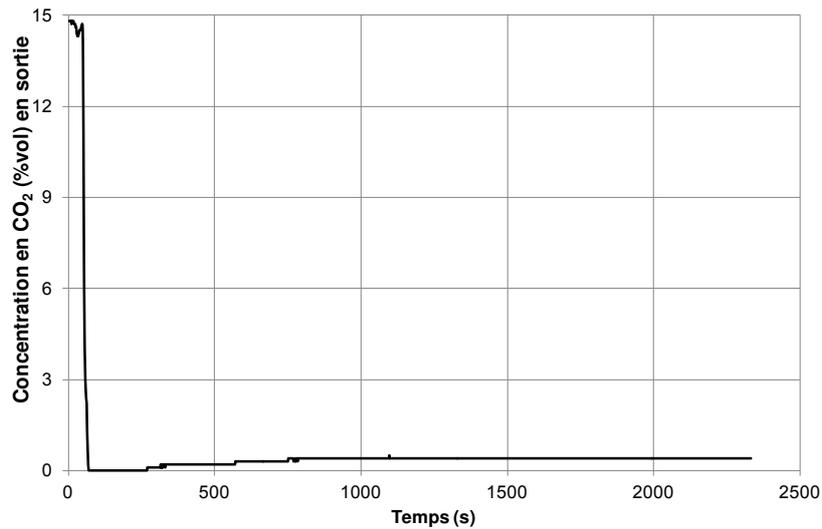


Figure C-12 Exemple d'évolution de la concentration volumique en CO₂ dans la phase gazeuse sortant du contacteur. Conditions opératoires : Contacteur composite Oxyplus

Néanmoins, compte tenu de la perméance non négligeable des couches denses vis-à-vis de NH₃, une utilisation prolongée des contacteurs membranaires composites s'accompagne également de la formation de sels d'ammonium en phase gaz. En conséquence, une diminution des performances d'absorption du CO₂ est observée sur une échelle de temps supérieure à celle indiquée sur la figure C-12. La figure suivante présente, pour chacun des deux contacteurs composites employés, 3 expériences identiques réalisées, sur le même contacteur, à plusieurs heures d'intervalle. Dans les deux cas, l'efficacité de capture du CO₂ chute de façon importante par rapport à celle offerte par le contacteur membranaire neuf.

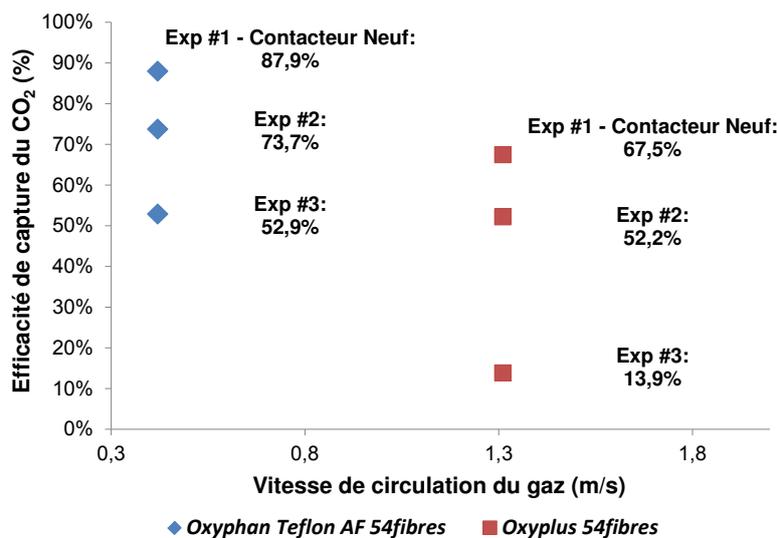


Figure C-13 Effet de la formation de sels d'ammonium sur l'efficacité de capture du CO₂. 3 expériences identiques réalisées à plusieurs heures d'intervalle sur le même contacteur. Contacteurs composites Oxyplus et Oxyphan-Teflon AF2400 - Concentration en NH₃ 1%wt- Température 21°C

Les premières expériences réalisées révèlent un rôle favorable de la couche dense dans la diminution de la quantité de sels formés. En effet, si aucun régime permanent ne peut être atteint dans le cas de contacteurs microporeux, des performances d'absorption du CO₂ stables peuvent être obtenues dans le cas de contacteurs composites. Certes, l'échelle de temps sur laquelle se déroule ce régime permanent est courte (typiquement de l'ordre de l'heure). Néanmoins, il doit être rappelé que les expériences réalisées mettent en jeu des solutions fraîches d'ammoniac et la quantité d'ammoniac libre en solution et disponible pour la volatilisation est maximale. Le procédé optimisé mettra en jeu des solutions d'ammoniac chargées présentant des pressions de vapeur beaucoup plus faibles. Si l'utilisation de contacteurs membranaires pour la capture du CO₂ par des solutions d'ammoniac fraîches permet de réduire fortement la quantité d'ammoniac volatilisée par rapport au procédé à contact direct, il est envisageable que la quantité de sels d'ammonium formés lors de l'opération d'absorption ne gêne pas les performances. Par ailleurs, la compréhension des processus de transfert du CO₂ et de NH₃ au travers de la membrane permettra de déterminer les paramètres sur lesquels agir pour réduire au possible la formation de sels d'ammonium en phase gaz. Pour ces raisons, il est important de trouver une méthode permettant de déterminer les performances d'absorption de CO₂ et de perte en ammoniac lors d'expériences reproductibles. L'apparition des sels induit une chute des performances lors de l'utilisation prolongée des contacteurs membranaires et il est donc nécessaire de mettre en place un protocole expérimental permettant leur régénération.

1.3 Régénération des contacteurs et reproductibilité des résultats

Afin de décomposer les sels d'ammonium formés et de restaurer les performances de transfert natives des contacteurs membranaires, il a été choisi de régénérer le contacteur membranaire sous vide. Cette opération a été réalisée à une température inférieure à la température de transition vitreuse de la couche dense.

Au terme de chaque expérience (pour chaque jeu de conditions opératoires), la calandre du contacteur est lavée à l'eau et le lumen des fibres balayé à l'azote. Le contacteur membranaire est ensuite vidangé, puis disposé pendant 5 heures au sein d'une étuve à vide :

- 1) à température ambiante dans le cas des contacteurs Oxyplus,
- 2) à 50°C dans le cas des contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400.

Parallèlement, un nouveau contacteur est placé dans le montage expérimental et un autre jeu de conditions opératoires est testé.

Le protocole mis en place a permis d'obtenir des performances d'absorption du CO₂ (et des pertes mesurées en ammoniac) totalement stables et reproductibles. Par ailleurs, aucun sel d'ammonium n'est récupéré dans les pièges disposés à cet effet. Les performances associées à un contacteur dit « régénéré » sont strictement identiques à celles associées aux contacteurs neufs. De plus, ce protocole a été employé pendant 6 mois consécutivement sur 8 contacteurs composites différents sans qu'aucun ne montre de chute de ses performances. Les figures suivantes montrent des expériences d'absorption répétées sur :

1) Deux contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 régénérés et un neuf (même épaisseur de couche dense) (figure C-14)

2) Un contacteur Oxyplus régénéré et un neuf (figure C-15)

Les résultats révèlent des efficacités de capture similaires quelle que soit la vitesse de circulation du gaz et pour les deux familles de contacteurs composites.

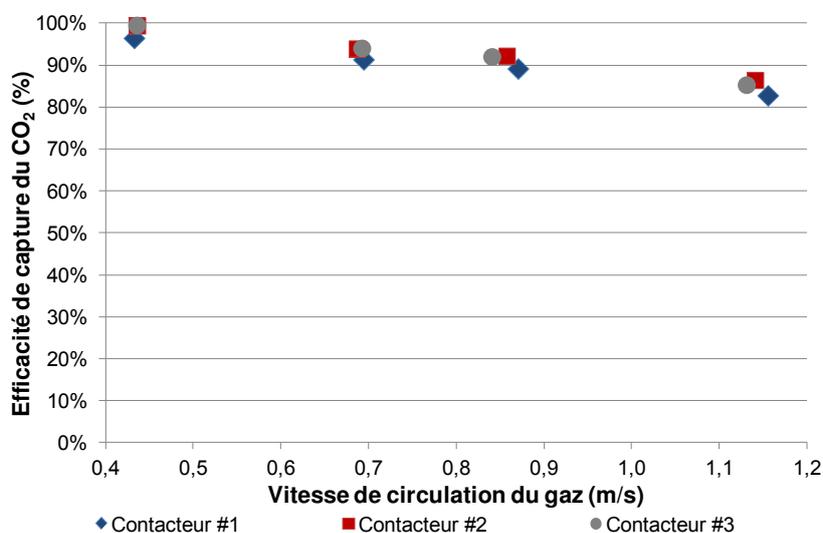


Figure C-14 Exemple de résultats reproductibles. Essais réalisés sur 3 contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 différents (épaisseur couche dense identique). Conditions opératoires : concentration NH₃ 5% wt

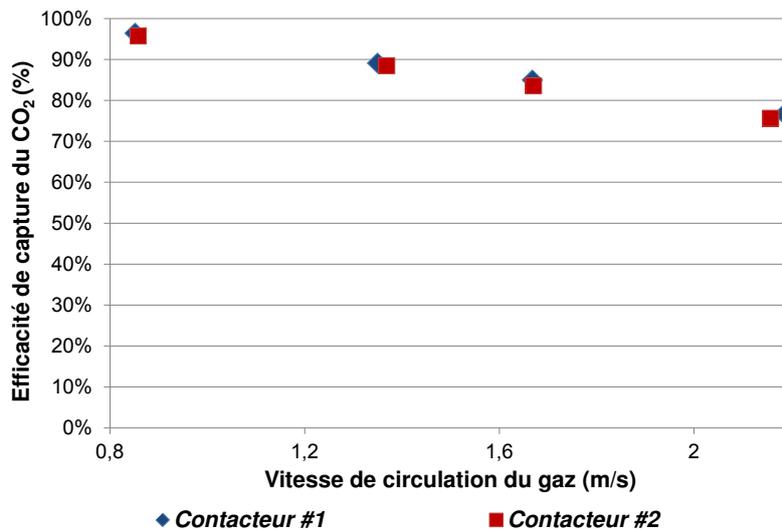


Figure C-15 Exemple de résultats reproductibles. Essais réalisés sur 2 contacteurs Oxyplus différents (épaisseur de couche dense identique). Conditions opératoires : concentration NH_3 5%wt

Chaque expérience présentée par la suite a mis en jeu un contacteur membranaire composite régénéré. Dans chacune des expériences, un régime permanent a été atteint avec des performances stables et reproductibles. Chaque jeu de conditions expérimentales a été répété plusieurs fois sur le même contacteur ainsi que sur plusieurs autres contacteurs.

2. Performances d'absorption du CO_2 et pertes en ammoniac lors des expériences d'absorption sur contacteurs composites

2.1 Effet de la vitesse de passage du gaz sur l'efficacité de capture du CO_2 pour différentes concentrations

En tout premier lieu, l'effet de la vitesse de circulation du gaz sur l'efficacité de capture du CO_2 a été étudié pour les contacteurs composites Oxyplus et Oxyphan-Teflon AF2400 aux différentes concentrations en ammoniac.

La figure C-16 montre l'évolution de la densité de flux de CO_2 transféré au travers des fibres Oxyphan-Teflon AF2400 pour les trois concentrations testées en ammoniac (1, 3 et 5%wt) en fonction de la vitesse de circulation de la phase gazeuse. Il apparaît, quelle que soit la concentration en ammoniac, que la densité de flux en CO_2 augmente linéairement avec la vitesse de la phase gazeuse. La densité de flux transféré est proportionnelle à la différence de concentration en CO_2 existant entre les phases gazeuse et liquide. L'augmentation de la vitesse de circulation du gaz génère un renouvellement plus important du CO_2 dans chaque

élément de volume de la fibre. Si la consommation du CO_2 dans le liquide est telle que sa concentration en solution reste constante sur toute la plage de vitesses de gaz couverte, la force motrice du transfert du CO_2 augmente alors avec la vitesse de circulation du gaz.

La figure C-16 fait apparaître, en toute logique, que la densité de flux transféré augmente, pour une vitesse de gaz donnée, avec la concentration en ammoniac. En augmentant la concentration de la solution d'ammoniac, la cinétique de la réaction d'absorption augmente en conséquence de l'accroissement de la quantité d'ammoniac libre en solution. La résistance opposée par la phase liquide est alors réduite du fait de l'accélération accrue permise par la réaction chimique. L'augmentation du coefficient de transfert de matière global qui en découle explique l'augmentation du flux de CO_2 transféré avec la concentration en ammoniac.

Dans le cas de contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400, il doit être souligné qu'augmenter la concentration en ammoniac au-delà de 3%wt n'a que très peu d'effet sur le flux transféré, les densités de flux en CO_2 observées à 3 et 5%wt étant très similaires.

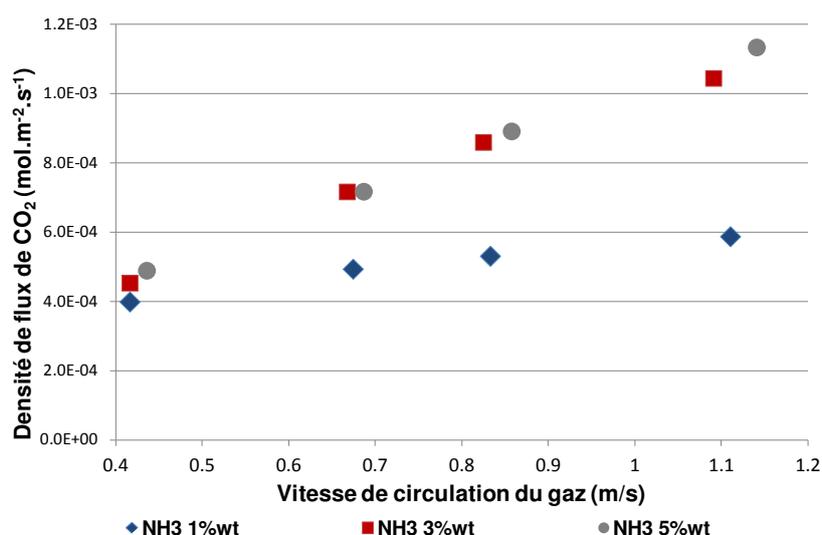


Figure C-16 Effet de la concentration en ammoniac sur la densité de flux en CO_2 . Contacteur Oxyphan-Teflon AF2400

La figure C-17 montre l'évolution de l'efficacité de capture du CO_2 avec la vitesse de circulation de la phase gazeuse dans le cas de contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400. Alors que la densité de flux du CO_2 augmente avec la vitesse de la phase gazeuse, l'efficacité de capture du CO_2 diminue avec ce paramètre. En conséquence de la diminution du temps de contact gaz/liquide, l'efficacité de capture du CO_2 chute dans une proportion d'autant plus importante que la résistance globale opposée au transfert du CO_2 est grande. Quelle que soit la concentration, les résistances dues à la membrane et à la phase gaz sont les mêmes. L'évolution de l'efficacité de capture avec la vitesse de gaz pour les différentes concentrations

de la solution ammoniacale indique de ce fait la faculté de la pompe chimique à absorber le CO₂ en dépit de la réduction du temps de contact gaz/liquide. La résistance de la phase liquide diminue avec l'augmentation de la concentration en ammoniac. Les efficacités de capture du CO₂ observées à 1%wt sont donc logiquement inférieures à celles observées respectivement à 3 et 5%wt.

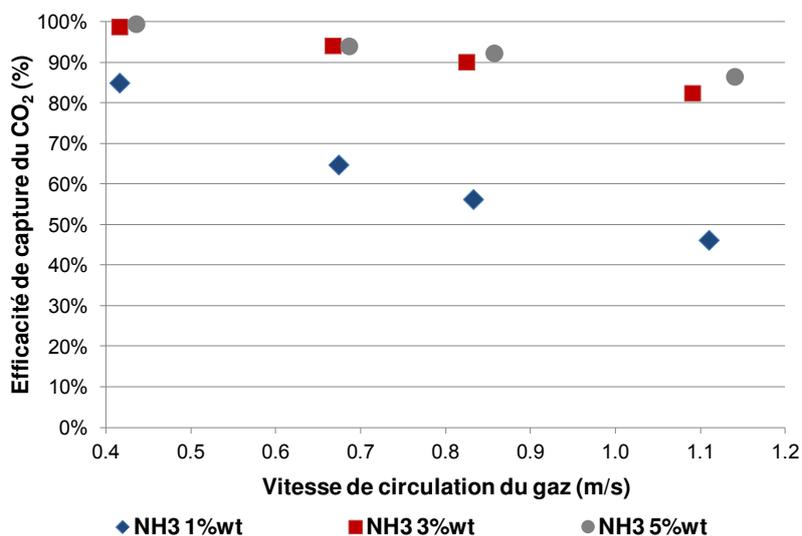


Figure C-17 Effet de la concentration en ammoniac sur l'efficacité de capture du CO₂. Contacteur Oxyphan-Teflon AF2400

Pour une concentration en ammoniac de 1%wt, l'efficacité de capture du CO₂, initialement de l'ordre de 85% à 0,4 m.s⁻¹, chute de près de 40 points lorsque la vitesse est de 1,1 m.s⁻¹. L'objectif de réduction des émissions de CO₂ en postcombustion fixé par la communauté internationale est généralement compris entre 85 et 90%. Un abattement de cette ampleur ne peut être atteint avec une concentration en ammoniac de 1%wt que pour des vitesses inférieures ou égales à 0,4 m.s⁻¹. Lorsque la concentration en ammoniac augmente (3 ou 5%wt), l'efficacité de capture, initialement proche de 100% à 0,4 m.s⁻¹, reste supérieure à 85% pour des vitesses de l'ordre du mètre par seconde. A nouveau, les efficacités de capture observées à 3 et 5%wt sont très similaires sur une large gamme de vitesses de circulation de la phase gaz et augmenter la concentration n'est bénéfique qu'à vitesse élevée (supérieure au m.s⁻¹) lorsque le temps de contact gaz/liquide devient trop faible.

Des tendances identiques à celles associées aux contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 peuvent être observées dans le cas de fibres Oxyplus. D'une part, la densité de flux du CO₂ augmente avec la vitesse de passage du gaz et la concentration en ammoniac.

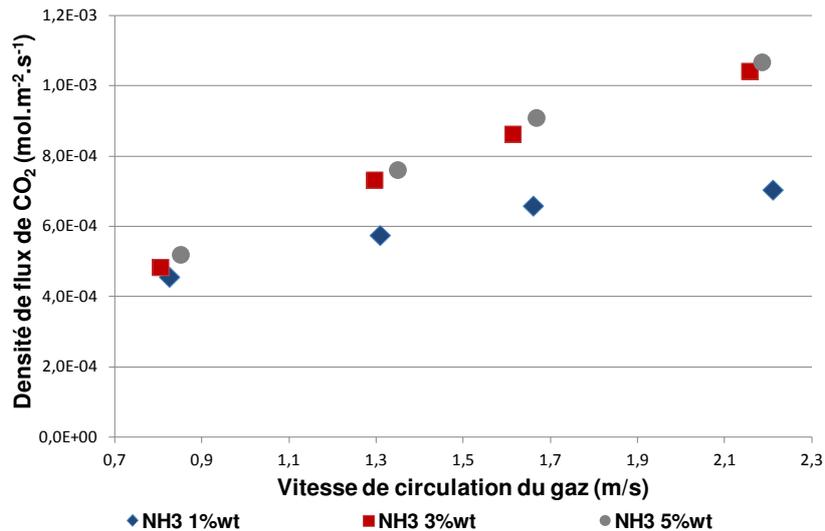


Figure C-18 Effet de la concentration en NH₃ sur la densité de flux de CO₂ : Contacteur Oxyplus

D'autre part, l'efficacité de capture du CO₂, pour une concentration donnée, diminue avec la vitesse de circulation du gaz. Lorsque la concentration de la solution d'ammoniac est de 1%wt, l'efficacité de capture permise par le module Oxyplus est supérieure à 85% pour une vitesse de circulation du gaz de 0,8 m.s⁻¹. Les performances de capture du CO₂ sont, ici encore, très similaires pour des concentrations en ammoniac de 3 et 5%wt. Pour ces deux concentrations, les efficacités de capture obtenues restent supérieures aux objectifs fixés pour des vitesses de l'ordre de 1,5 m.s⁻¹.

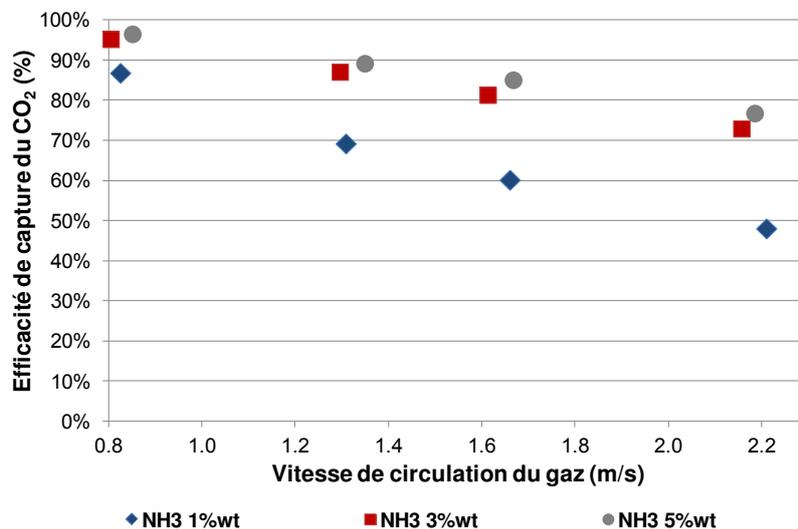


Figure C-19 Effet de la concentration en NH₃ sur l'efficacité de capture du CO₂ : Contacteur Oxyplus

L'efficacité de capture du CO₂ permise par les contacteurs Oxyplus est, pour une concentration et une vitesse du gaz donnée, toujours supérieure à celle associée aux contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400. Pour autant, ceci ne permet pas de conclure sur une

quelconque supériorité des performances de transfert des fibres commerciales. Plus encore, les performances d'absorption du CO₂ par les deux types de fibres ne doivent pas être comparées frontalement. En effet, les fibres Oxyplus présentent un diamètre interne inférieur à celui des fibres Oxyphan-Teflon AF2400 (diamètre interne respectivement de 200 et 280 μm). En conséquence, la quantité de CO₂ à traiter par une « tranche » de fibre est inférieure dans le cas d'une fibre Oxyplus. Il n'est donc pas judicieux de comparer les performances des fibres à vitesse donnée puisque les débits traités ne sont pas les mêmes. Par ailleurs, confronter les résultats à débits fixés ne présente pas plus d'intérêt puisque les temps de contact gaz/liquide sont alors différents. Une comparaison des performances d'absorption du CO₂ par les deux types de fibres sera réalisée ultérieurement.

Quel que soit le contacteur employé, augmenter la concentration en ammoniac au-delà de 3%wt n'a, dans les conditions étudiées, que très peu d'effet sur la densité de flux et l'efficacité de capture du CO₂. Pour tenter d'expliquer ce fait, des expériences d'absorption ont été réalisées pour différentes vitesses de circulation de la phase liquide.

2.2 Effet de la vitesse liquide sur les performances d'absorption

Les solutions d'ammoniac employées lors des expériences d'absorption du CO₂ sont des solutions fraîches. A taux de charge faible de la solution d'absorption, la capture du CO₂ se déroule sous la forme de carbamate NH₂COO⁻. Les figures C-20 et C-21 présentent l'évolution du taux de conversion de la solution d'ammoniac lors de l'absorption du CO₂ respectivement pour les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus.

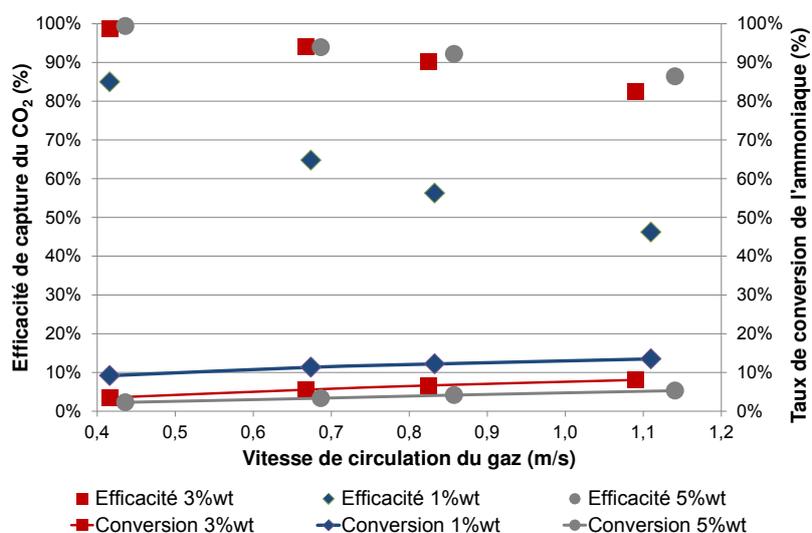


Figure C-20 Conversion de la solution de NH₃ aux concentrations étudiées: Oxyphan-Teflon AF2400

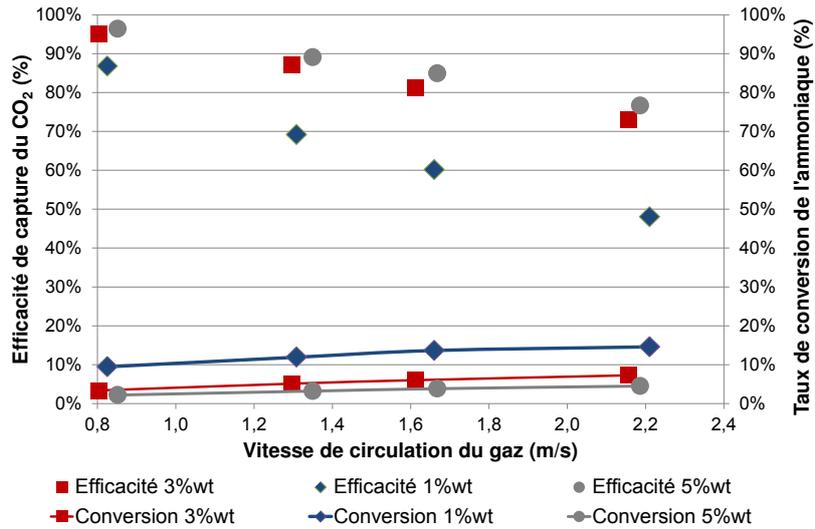


Figure C-21 Conversion de la solution de NH₃ aux concentrations étudiées: Oxyplus

Ces deux figures montrent que, sur toute la gamme de vitesses de circulation du gaz et pour toutes les concentrations étudiées, la consommation de l'ammoniac par le CO₂ reste négligeable devant la quantité totale d'ammoniac disponible en solution. L'ammoniac se trouvant en grand excès devant le CO₂, il est possible de conclure que, dans les conditions étudiées, l'absorption du CO₂ par l'ammoniac met en jeu une réaction du pseudo premier ordre.

Dans le cas d'une réaction du pseudo premier ordre entre CO₂ et NH₃, le facteur d'accélération est égal au nombre de Hatta de telle façon que le flux molaire de CO₂ transféré puisse être réécrit de la façon suivante :

$$J_{CO_2, chim} = S_{ext} \frac{RT}{H_{CO_2}} \sqrt{k_2 C_{NH_3, l} D_{CO_2, l}} \left(\frac{H_{CO_2}}{RT} C_{CO_2, l-m}^* - C_{CO_2, g}^{idéale} \right) \quad (C-8)$$

Ainsi, dans les conditions expérimentales étudiées, il apparaît que la résistance opposée au transfert du CO₂ par la phase liquide devient indépendante de $k_{CO_2, l}$ et donc des conditions hydrodynamiques de la phase liquide. Les figures C-23 et C-24 donnent un exemple de l'évolution de l'efficacité de capture du CO₂ en fonction de la vitesse de passage de la phase liquide respectivement pour les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus. Les résultats de ces expériences montrent que l'efficacité de capture reste constante sur toute la plage de vitesse de liquides étudiée.

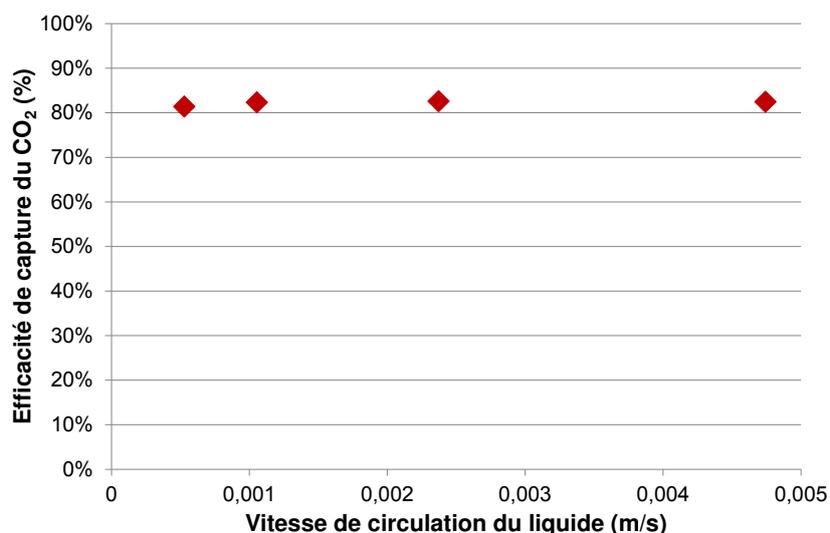


Figure C-22 Effet de la vitesse de circulation du liquide sur l'efficacité de capture du CO₂. Conditions opératoires : Contacteur Oxyphan-Teflon AF2400, vitesse gaz 1,1 m/s, concentration NH₃ 3%wt, T=21°C

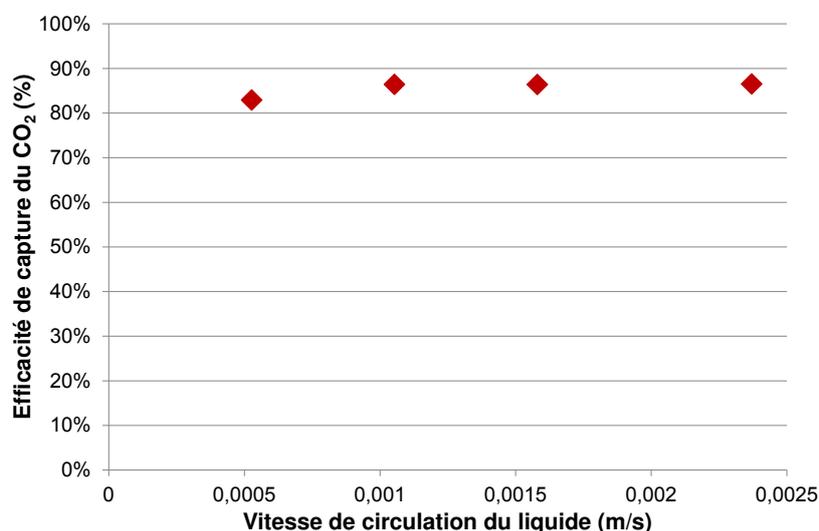


Figure C-23 Effet de la vitesse de circulation du liquide sur l'efficacité de capture du CO₂. Conditions opératoires : Contacteur Oxyplus, vitesse gaz 1,3 m/s, concentration NH₃ 3%wt, T=21°C

Les résultats précédents montrent que la résistance liquide semble être une fonction principalement de la constante cinétique de la réaction chimique et de la concentration en ammoniac dans la solution. Augmenter la concentration en ammoniac de 1 à 3%wt s'accompagne d'un gain substantiel en termes de performances d'absorption. Par contre, augmenter la concentration en ammoniac de 3 à 5%wt a, quelle que soit la nature du contacteur considéré, très peu d'effet sur l'efficacité de capture du CO₂. Ceci laisse à penser que pour une concentration en ammoniac supérieure à 3%wt, la résistance opposée au transfert du CO₂ par la phase liquide devient faible devant celle opposée par la membrane.

2.3 Effet de la concentration sur la perte en ammoniac lors de l'absorption

Les pertes en ammoniac ont été mesurées conjointement aux performances d'absorption du CO₂ lors des expériences réalisées. Les figures C-24 et C-25 montrent l'évolution de la densité de flux de NH₃ en fonction de la vitesse de circulation de la phase gazeuse et pour les différentes concentrations en ammoniac testées. Il apparaît que la quantité de NH₃ transférée de la phase liquide vers la phase gazeuse augmente linéairement avec la vitesse de circulation du gaz quel que soit le contacteur.

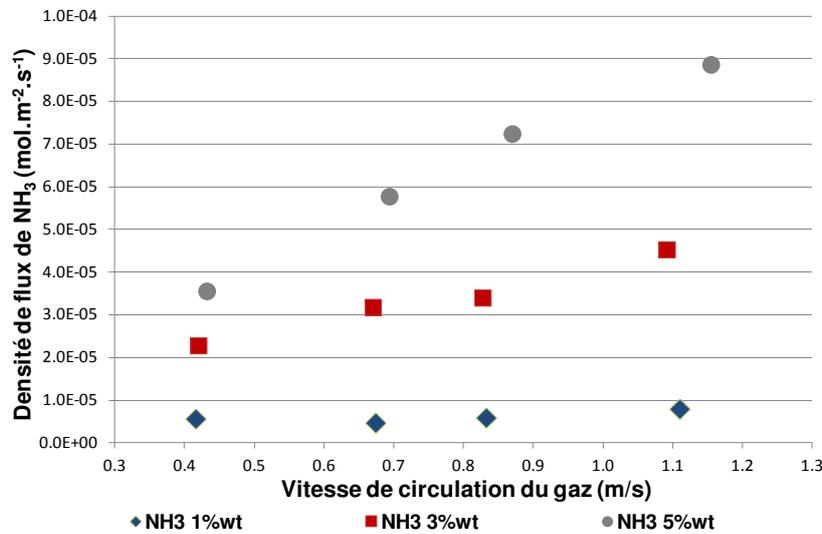


Figure C-24 Effet de la concentration en ammoniac sur la densité de flux en NH₃: Oxyphan-Teflon AF2400

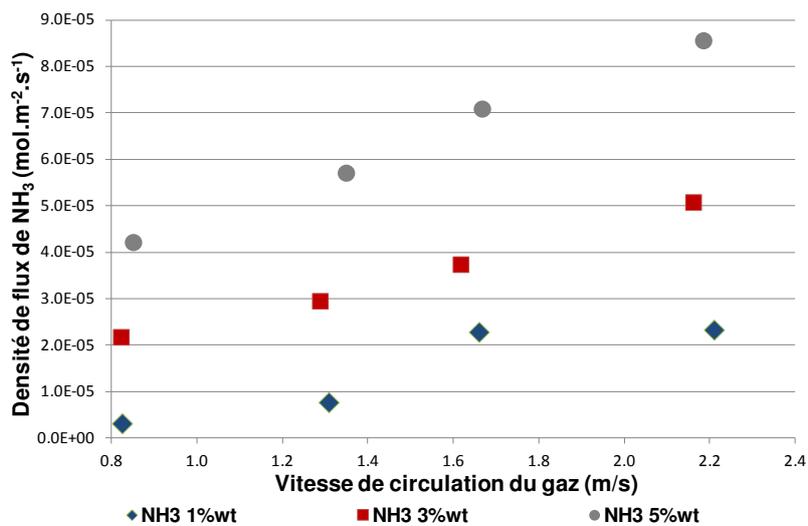


Figure C-25 Effet de la concentration en ammoniac sur la densité de flux en NH₃. Contacteur Oxyplus

Il a pu être démontré que l'ammoniac était présent en excès devant le CO₂. Par ailleurs, la perte d'ammoniac par volatilisation reste négligeable devant la quantité de NH₃ disponible en solution (taux de perte T_{NH₃} toujours très inférieur à 1% de la quantité en solution). En conséquence, on peut supposer que la quantité d'ammoniac présente en phase liquide (et donc dans la phase gazeuse idéale en équilibre avec la solution liquide) reste constante pour les conditions testées ici. La densité de flux de NH₃ transférée est proportionnelle à la différence de concentration en NH₃ entre la phase liquide et la phase gaz circulant dans le lumen. Lorsque la vitesse de passage du gaz augmente, la force motrice du transfert de NH₃ et donc la densité de flux qui lui est associée, augmente également. Ceci explique pourquoi la quantité de sels d'ammonium formés augmente avec la vitesse de la phase gazeuse.

Par ailleurs, la densité de flux en ammoniac augmente avec la concentration de la solution d'absorption. Ce constat peut être interprété en considérant l'expression du flux de NH₃ transféré côté liquide (K_{NH₃,L}).

$$J_{NH_3} = S_{ext} k_{NH_3,l} (C_{NH_3,l} - C_{NH_3,l-d}^*) \quad (C-9)$$

où C_{NH₃,l} est la concentration en ammoniac dans le cœur du liquide et C_{NH₃,l-d}^{*} est la concentration en ammoniac dans la phase liquide à l'interface membrane dense/liquide.

Augmenter la concentration en ammoniac accroît la quantité d'espèces libres en solution disponible pour la volatilisation et donc la force motrice au transfert de NH₃. Une augmentation des pertes en ammoniac sous l'effet de la concentration peut donc être facilement expliquée.

Il doit être souligné que, compte tenu des concentrations mesurées et des détecteurs de NH₃ disponibles, l'erreur sur la mesure est de l'ordre de 10% pour des concentrations en ammoniac de 1 et 3%wt, et inférieure ou égale à 15% pour une concentration de 5%wt.

Afin d'évaluer la faculté des contacteurs membranaires à atténuer la fuite en ammoniac comparativement aux procédés conventionnels, les pertes d'ammoniac mesurées lors des expériences d'absorption ont été rapportées à la quantité de CO₂ captée. Les densités de flux en CO₂ et en NH₃ évoluent linéairement avec la vitesse de circulation de la phase gazeuse et leur rapport reste constant sur toute la plage étudiée. La quantité d'ammoniac perdue par tonne de CO₂ captée est, de ce fait, constante sur toute la gamme de vitesses couverte. La figure C-26 présente les pertes d'ammoniac par tonne de CO₂ captée déterminées aux trois concentrations étudiées pour les contacteurs Oxyplus et Oxyphan-Teflon AF2400. Le flux

d'ammoniac transféré augmente plus rapidement avec la concentration que le flux de CO₂ absorbé. De ce fait, la perte en ammoniac enregistrée par tonne de CO₂ captée augmente, pour les deux contacteurs étudiés, avec la concentration de la solution absorbante. Ainsi, une augmentation de la concentration en ammoniac de 1 à 5%wt est accompagnée d'un accroissement de la perte en ammoniac de 5 à environ 30 kg d'ammoniac par tonne de CO₂ captée.

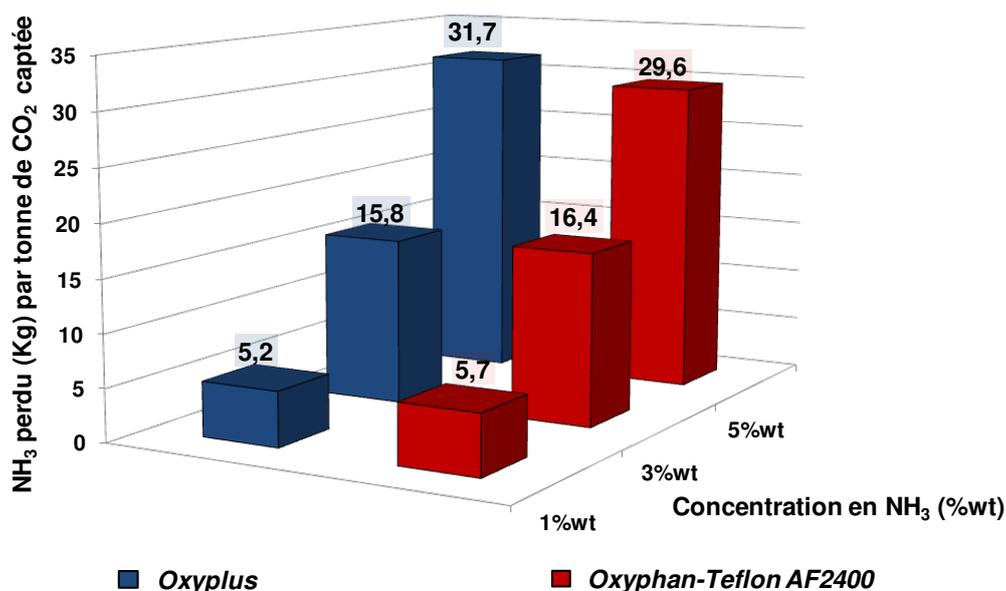


Figure C-26 Pertes en ammoniac par tonne de CO₂ captée observées pour les 3 concentrations différentes et les deux contacteurs membranaires testés

La figure C-26 montre que les pertes en ammoniac observées lors des expériences d'absorption menées sur les contacteurs Oxyplus et Oxyphan-Teflon AF2400 sont, pour chacune des concentrations, très proches. Compte tenu des différences structurales importantes entre ces deux fibres, ce constat surprenant interpelle. Les raisons potentielles pouvant permettre d'expliquer ce phénomène seront discutées par la suite. Par ailleurs, l'amplitude de ces pertes par rapport à celles observées dans le cas de procédés à contact direct sera également discutée.

2.4 Effet de la température sur les performances de transfert

a. Effet de la température sur l'efficacité de capture du CO₂

Des expériences d'absorption ont été réalisées dans le but de quantifier l'effet de la température sur les performances d'absorption du CO₂ et sur les pertes en ammoniac. Pour cela, des expériences ont été réalisées à des températures de 5 et 40°C.

Les expériences menées à 5°C ne se sont pas avérées concluantes. En effet, une quantité importante de sels d'ammonium formés en phase gazeuse empêche, à cette température, l'obtention de tout régime permanent au sein des contacteurs membranaires composites. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à cette température, la limite de solubilité des sels d'ammonium est atteinte pour des concentrations en NH₃ et en CO₂ plus faibles. A l'opposé, les expériences réalisées à 40°C se sont montrées reproductibles et les performances se sont avérées stables. Les figures C-27 et C-28 montrent l'évolution de l'efficacité de capture du CO₂ avec la vitesse de circulation du gaz lors d'expériences d'absorption menées à 40 °C respectivement sur les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus. Les résultats de ces expériences employant des solutions d'ammoniac à 5%wt sont confrontés à ceux obtenus à 21°C. Il apparaît, quelle que soit la nature du contacteur, que la température a une action positive sur les performances de capture du CO₂. Cet effet, particulièrement visible dans le cas d'un contacteur Oxyplus, est d'autant plus remarquable que la vitesse de circulation du gaz est élevée. Pour les deux contacteurs étudiés, les efficacités de capture obtenues restent supérieures à 85% sur toute la plage de vitesses étudiée. Le contacteur Oxyplus permet des performances d'absorption du CO₂ supérieures aux objectifs généralement fixés à des vitesses supérieures à 2 m.s⁻¹.

Les raisons expliquant l'effet positif de la température sur l'efficacité de capture peuvent être multiples. En effet, la température agit simultanément sur les résistances liquide et membranaire et l'évolution des performances de capture avec la température dépend de l'amplitude relative de chacune des résistances opposées au transfert du CO₂. En premier lieu, augmenter la température favorise la cinétique de la réaction d'absorption du CO₂ avec NH₃ et réduit de ce fait la résistance liquide. A l'opposé, une augmentation de la température augmente la constante de Henry du CO₂ dans la solution ammoniacale (avec H_{CO2} en Pa.m³.mol⁻¹). La diminution de la solubilité du CO₂ engendrée par l'augmentation de la température défavorise la résistance liquide. La température a également des conséquences positives sur le coefficient de transfert de matière du CO₂ dans la membrane microporeuse. La diffusion du CO₂ dans la phase gazeuse remplissant le réseau poreux de la membrane considérée en mode non mouillé est effectivement favorisée à température plus élevée. D'un autre côté, l'effet de la température sur le coefficient de transfert de matière du CO₂ dans la membrane dense dépend de la nature du matériau employé. Dans le cas du poly(4-méthylpentène), polymère vitreux composant la couche dense de la fibre Oxyplus, la perméabilité

augmente avec la température. Le comportement inverse est observé dans le cas du Teflon AF2400, polymère super vitreux, composant les autres fibres composites employées.

Compte tenu de l'effet important de la température sur de nombreux paramètres influençant le transfert de matière, il est difficile d'isoler une raison unique expliquant l'augmentation des performances avec la température.

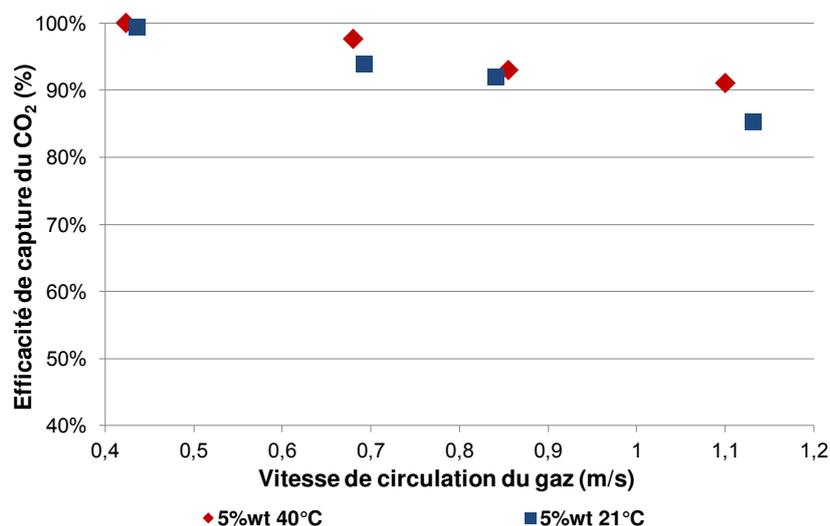


Figure C-27 Effet de la température sur les performances de capture. Conditions opératoires : Contacteur Oxyphan Teflon AF2400 (54 fibres) – Concentration en ammoniac 5% wt – Température 21°C et 40°C

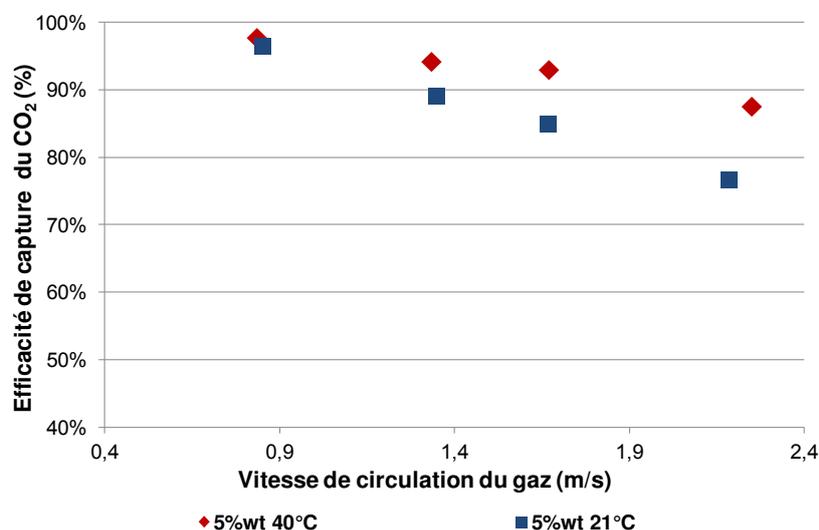


Figure C-28 Effet de la température sur les performances de capture. Conditions opératoires : Contacteur Oxyplus (54 fibres) – Concentration en ammoniac 5% wt – Température 21°C et 40°C

b. Effet de la température sur la fuite en ammoniac

En dépit d'une amélioration substantielle des performances de capture, la perte en ammoniac par tonne de CO₂ augmente fortement en augmentant la température.

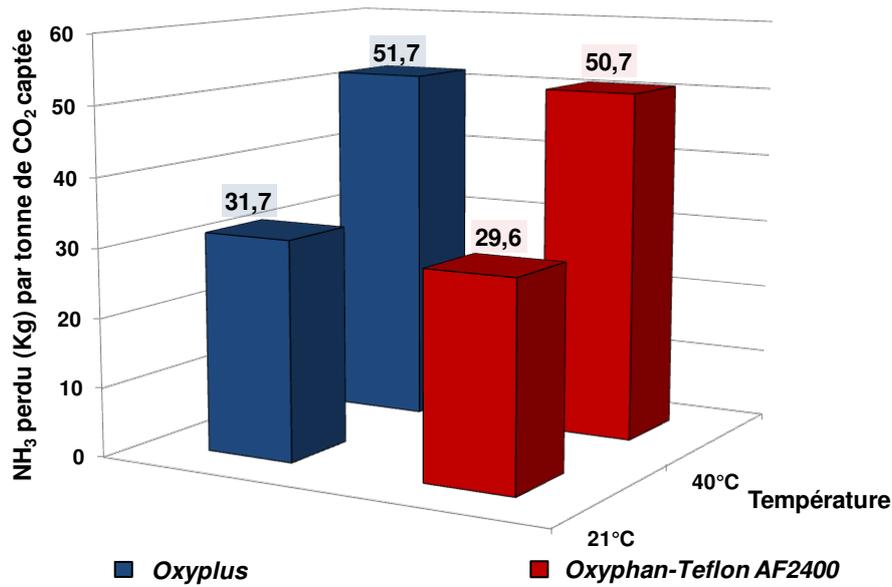


Figure C-29 Pertes en ammoniac par tonne de CO₂ captée observées pour les 2 températures (21 et 40°C) et les deux contacteurs membranaires testés.

Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette évolution. En tout premier lieu, l'accroissement de la température entraîne l'augmentation de la constante de Henry de NH₃ et donc la diminution de sa solubilité dans l'eau. Précédemment, la résistance globale opposée au transfert de NH₃ à partir de sa phase liquide a été exprimée en fonction des résistances individuelles rencontrées (équation C-10)

$$\frac{1}{K_{NH_3,L}} = \frac{d_{ext}}{d_{int}} \times \frac{RT}{H_{NH_3}} \times \frac{1}{k_{NH_3,g}} + \frac{d_{ext}}{d_{lm_{micro}}} \times \frac{RT}{H_{NH_3}} \times \frac{1}{k_{m_{NH_3,micro}}} + \frac{d_{ext}}{d_{lm_{dense}}} \times \frac{1}{S_{NH_3} H_{NH_3} k'_{m_{NH_3,dense}}} + \frac{1}{k_{NH_3,l}}$$

(C-10)

Il apparaît qu'augmenter la constante de Henry de NH₃ mène à la réduction des résistances opposées par la phase gazeuse, par la membrane microporeuse et par la membrane dense. L'augmentation de la constante de Henry consécutivement à la hausse de la température est donc un élément fort allant dans le sens d'une augmentation de la perte en ammoniac. Afin d'expliquer pleinement l'effet de la température sur la perte en ammoniac, il est également nécessaire de prendre en considération l'effet d'une augmentation de ce paramètre sur le coefficient de transfert de matière dans la membrane dense (sur la perméabilité de NH₃) ainsi que sur le coefficient de transfert dans la membrane microporeuse. Néanmoins, le coefficient de transfert de matière dans la membrane microporeuse ne peut être prédit simplement et il est donc difficile d'anticiper l'effet de la température sur la résistance membranaire totale.

3. Conclusions

Dans ce chapitre, les résultats d'expériences d'absorption du CO₂ originales réalisées sur un montage spécialement conçu à cet effet ont été présentés. Les expériences réalisées ont confirmé que l'emploi de contacteurs microporeux ou composites (Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus) ne permettait pas un confinement total de l'ammoniac en solution. Il est apparu que la formation de sels solides d'ammonium en phase gazeuse, survenue consécutivement au passage de NH₃ et de H₂O dans le lumen des fibres, avait un effet néfaste sur les performances d'absorption du CO₂. Cet effet, amplifié ici compte tenu de la charge nulle en CO₂ des solutions d'absorption employées, a été particulièrement observé dans le cas de contacteurs membranaires constitués de fibres hydrophobes microporeuses. Aucune performance d'absorption stable et reproductible n'a pu être obtenue lorsque ces contacteurs, constituant la technologie de référence pour les applications industrielles, étaient employés. A contrario, des performances de capture du CO₂ stables et reproductibles ont pu être obtenues avec les contacteurs composites moyennant une procédure de régénération sous vide. Ce constat est un argument en faveur d'un confinement partiel de NH₃ et de H₂O en solution, permis par les contacteurs composites comparativement aux contacteurs microporeux. L'effet de différents paramètres opératoires sur les performances d'absorption du CO₂ et les pertes en ammoniac a été étudié pour les deux contacteurs composites Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus. Les résultats obtenus ont, en premier lieu, permis de montrer que des efficacités de capture du CO₂ supérieures aux objectifs de capture généralement fixés pouvaient être atteintes avec les deux contacteurs employés. De manière générale, il a pu être mis en évidence le compromis permanent existant entre efficacité de capture et perte en ammoniac. L'ensemble des paramètres ayant un impact favorable sur l'efficacité de capture du CO₂ (concentration en ammoniac, température) ou sur le flux de CO₂ absorbé (vitesse de circulation du gaz) augmente parallèlement la perte en ammoniac. Les conditions opératoires les plus appropriées pour l'absorption du CO₂ résultent de ce compromis et permettent les performances d'absorption du CO₂ les plus élevées pour les pertes en ammoniac les plus basses.

Déterminer les conditions opératoires optimales pour l'étape d'absorption du CO₂ à l'ammoniac est une tâche complexe. En effet, nous nous sommes intéressés uniquement à l'étape d'absorption du CO₂ et déterminer les conditions de concentration et de vitesse de circulation du gaz les plus appropriées pour l'opération d'absorption du CO₂ implique

nécessairement une vue d'ensemble du procédé. En effet, le couple concentration/vitesse du gaz est basé sur le compromis existant entre autres entre :

1) Le coût opératoire lié à la surpression engendrée par la perte de charge du gaz circulant dans le lumen.

2) Le coût d'investissement lié à la surface membranaire nécessaire pour traiter la quantité de fumées et atteindre une efficacité de capture supérieure à 85%.

Alors qu'une vitesse de circulation importante augmente la perte de charge, une vitesse de circulation faible de la phase gazeuse à traiter accroît la surface membranaire nécessaire. Généralement, la valeur limite de perte de charge recommandée pour l'unité d'absorption (colonne à garnissage) est de 50 mbar.

3) La perte en ammoniac observée lors de l'absorption et les coûts associés au lavage de la fumée sortante.

4) Le coût opératoire lié à la régénération de la solution absorbante lequel est réduit en augmentant la concentration de la solution d'ammoniac.

5) La précipitation des sels d'ammonium en phase gazeuse favorisée par la perte en ammoniac et accrue par la concentration et la vitesse de circulation.

Un des paramètres clefs influençant les performances de capture ainsi que les coûts opératoires est la vitesse de circulation du gaz. La vitesse du gaz maximale pouvant être atteinte dans les fibres Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus sans dépasser la valeur limite de perte de charge de 50 mbar a été estimée en employant l'équation de Hagen Poiseuille [204] (circulation du gaz dans le lumen) :

$$\Delta P = \frac{8 \times \mu_g \times v_g \times L}{r_{int}^2} \quad (C-11)$$

où ΔP est la perte de charge exprimée en Pa.

La figure C-30 présente les pertes de charge estimées par l'équation précédente pour les deux types de contacteurs composites considérés. Pour les deux contacteurs, les vitesses de passage du gaz pour lesquelles l'efficacité de capture est de 85% restent, pour les concentrations testées, inférieures à la limite fixée. A la concentration de 1%wt, les pertes en ammoniac sont les plus faibles. Néanmoins, l'efficacité de capture est telle qu'une surface membranaire plus importante devient nécessaire. A 3 et 5%wt, les vitesses de circulation et donc les pertes de charge pour lesquelles l'efficacité de capture est de 85% sont proches. A l'opposé, une perte

en ammoniac par tonne de CO₂ doublée accompagne cette augmentation. Dans les conditions testées ici, les conditions les plus favorables pour l'absorption uniquement (indépendamment de la régénération) impliqueraient une concentration en ammoniac de 3%wt et des vitesses de la phase gazeuse de 1,1 m.s⁻¹ et 1,4 m.s⁻¹ respectivement pour l'Oxyphan-Teflon AF2400 et l'Oxyplus.

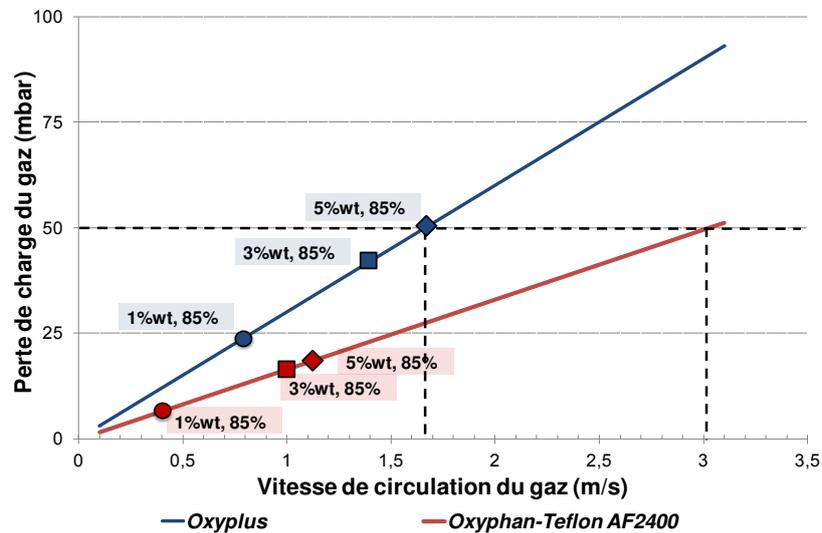


Figure C-30 Perte de charge associée à l'écoulement de la phase gazeuse dans le lumen de fibres Oxyplus (bleu) et Oxyphan-Teflon AF2400 (rouge).

Dans le but de comparer les performances d'absorption du CO₂ des deux contacteurs, les capacités d'absorption volumiques C_v (mol.m⁻³.s⁻¹) traduisant la quantité de CO₂ absorbée par unité de volume de contacteur et par unité de temps ont été calculées dans les conditions opératoires définies précédemment.

$$C_{v_{\text{contacteur}}} = \frac{\eta \times v_g \times \left(1 - \frac{e_{\text{composite}}}{r_{\text{ext}}}\right)^2 \times \varphi \times y_{\text{CO}_2} \times P_{\text{atm}}}{RT \times L} \quad (\text{C-12})$$

où y_{CO_2} est la fraction volumique en CO₂, L la longueur du contacteur.

Tableau C-3 Capacité volumique d'absorption mesurée lors des expériences d'absorption du CO₂ pour les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus.

	Oxyphan-Teflon AF2400		Oxyplus	
	3	5	3	5
Concentration NH ₃ (% wt)	3	5	3	5
η (%)	85%	85%	85%	85%
v_g (m.s ⁻¹)	1	1,1	1,4	1,7
$C_{v_{\text{contacteur}}}$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	0,49	0,54	0,38	0,46

Les capacités volumiques d'absorption du CO₂ calculées démontrent que les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 spécialement conçus pour la capture du CO₂ à l'ammoniaque présentent des performances d'absorption plus favorables que celles associées aux contacteurs commerciaux Oxyplus. Néanmoins, des interrogations persistent. Compte tenu des différences substantielles existant entre les fibres composites Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus, des performances d'absorption du CO₂ aussi proches sont inattendues. Afin de comprendre le rôle de la couche dense sur le transfert du CO₂ lors des expériences d'absorption menées, le coefficient de transfert de matière global du CO₂ ainsi que le coefficient de transfert de matière membranaire ont été déterminés lors d'un travail de modélisation présenté dans le chapitre suivant. Un constat identique peut être fait pour les pertes en ammoniac puisque celles-ci apparaissent très proches pour les deux contacteurs. L'effet de la couche dense sur les pertes en ammoniac ainsi que sur la formation des sels d'ammonium en phase gazeuse sera également discuté dans le chapitre suivant.

Enfin les performances d'absorption du CO₂ permises par l'emploi de contacteurs membranaires ainsi que les pertes en ammoniac qui y sont associées seront comparées à celles observées dans le cas du procédé de référence employant une colonne à garnissage. L'intensification potentielle permise par les contacteurs membranaires sera ainsi évaluée.

D. Transfert et intensification

I. Introduction

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent ont démontré la faisabilité d'un procédé employant les contacteurs membranaires pour la capture du CO₂ à l'ammoniac. Les efficacités de capture et les pertes en ammoniac ont été quantifiées expérimentalement. Particulièrement, les contacteurs membranaires composites employés ont permis d'atteindre des efficacités de capture supérieures aux objectifs fixés en postcombustion dans les conditions de concentration et de taux de charge de la solution ammoniacale testée. Les résultats observés ont révélés des performances des performances d'absorption du CO₂ et de pertes en ammoniac proches pour les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus employés. Pour interpréter ces résultats, les coefficients de transfert de matière globaux et membranaires vont être déterminés dans le cadre d'un travail de modélisation. Par ailleurs, les performances d'absorption du CO₂ et les pertes en ammoniac associées à l'emploi des contacteurs membranaires composites utilisés ont été comparées à celles observées dans le cas du procédé conventionnel employant une colonne à garnissage.

II. Modélisation

1. Modèle du pseudo premier ordre

1.1 Performances de transfert du CO₂

Plusieurs paramètres d'intérêt permettent de comparer les performances d'absorption du CO₂ offertes par différents contacteurs. L'indicateur de performance le plus pertinent en la matière est certainement la capacité volumique d'absorption C_v , déterminée dans le chapitre précédent, qui compare dans les conditions de force motrice de l'expérience, les quantités de CO₂ absorbées par unité de volume de contacteur et de temps. Les valeurs de C_v obtenues peuvent être interprétées en déterminant l'inverse du temps caractéristique du transfert $K_{CO_2,G} \times a_{ext}$, paramètre largement répandu pour caractériser les performances d'absorption du CO₂ dans les contacteurs membranaires [71] [70]. Ce facteur présente l'intérêt de distinguer les contributions respectives de l'aire interfaciale et de la résistance au transfert de matière dans les performances de transfert global. Le coefficient de transfert de matière global moyen

$K_{CO_2,G}$ du CO_2 peut être simplement déterminé lorsque les résistances individuelles gazeuse, membranaire et liquide opposées au transfert du CO_2 sont connues. Particulièrement, les résistances membranaire et liquide jouent un rôle prépondérant dans la valeur prise par le coefficient de transfert de matière global. Le coefficient de diffusion effectif du CO_2 au travers du support microporeux dépend de plusieurs inconnues (porosité, tortuosité, distribution en taille des pores) et la résistance membranaire ne peut pas, de ce fait, être aisément prédite. Par ailleurs, aucune corrélation existante ne permet de déterminer simplement le coefficient de transfert de matière moyen du CO_2 côté liquide $k_{CO_2,l}$ lorsque la solution absorbante circule dans la calandre du contacteur.

Pour pallier ces difficultés, une approche simple consiste à estimer le coefficient de transfert de matière global en réalisant un bilan de matière sur la phase gaz selon la coordonnée axiale du contacteur. La détermination du coefficient de transfert de matière global selon ce modèle simple à une dimension s'appuie sur un ensemble d'hypothèses qu'il est nécessaire de considérer.

La figure D-1 montre une représentation du bilan de matière effectué sur une tranche d'épaisseur dz de la fibre dans le cas d'une circulation du gaz dans le lumen et de la phase liquide côté calandre.

1) La phase gaz est considérée en écoulement piston idéal.

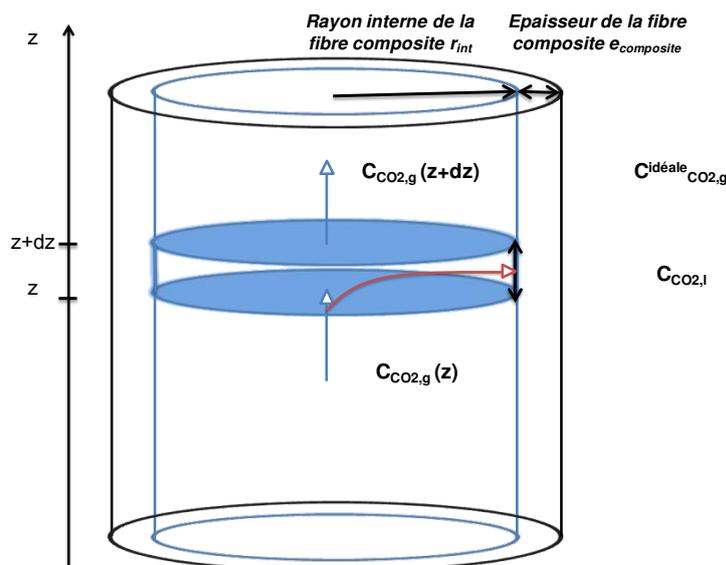


Figure D-1 Bilan de matière pour la détermination du coefficient de transfert de matière global $K_{CO_2,G}$ par le modèle dit du pseudo premier ordre

La variation de la concentration en CO₂ au sein de la phase gaz entre z et z+dz s'écrit :

$$dC_{CO_2,g} = C_{CO_2,g}(z + dz) - C_{CO_2,g}(z) \quad (D-1)$$

2) La vitesse de circulation v_g de la phase gazeuse est considérée constante sur toute la longueur du module. La variation $dQ_{CO_2\text{molaire}}$, entre z et z+dz, du débit molaire de CO₂ à l'intérieur des fibres s'écrit :

$$dQ_{CO_2\text{molaire}} = S_{int} v_g (C_{CO_2,g}(z) - C_{CO_2,g}(z + dz)) = -\pi r_{int}^2 v_g dC_{CO_2,g} \quad (D-2)$$

où S_{int} est la section interne de la fibre.

Par ailleurs, le flux de CO₂ transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide au travers de la surface $dS_{int\,dz}$ définie par l'épaisseur dz de la tranche de fibre considérée peut alors s'écrire :

$$J_{CO_2\text{molaire}} = K_{CO_2,G\,int} dS_{int\,dz} (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,g}^{idéal}) = K_{CO_2,G\,int} \times 2\pi r_{int} dz \times (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,g}^{idéal}) \quad (D-3)$$

où $K_{CO_2,G\,int}$ est le coefficient de transfert de matière global du CO₂ ($m.s^{-1}$) déterminé en prenant la phase gazeuse comme volume de référence.

3) La concentration en CO₂ est considérée négligeable dans la phase liquide d'absorption ($C_{CO_2,g}^{idéal} = 0$). Ceci est typiquement observé dans le cas d'une réaction rapide du pseudo premier ordre.

En égalisant les équations D-2 et D-3, on obtient :

$$\frac{dC_{CO_2,g}}{C_{CO_2,g}} = -\frac{K_{CO_2,G\,int} a}{v_g} \times dz \quad (D-4)$$

où a est l'aire interfaciale définie comme la surface interne de fibres creuses composites par unité de volume de phase gazeuse ($m^2.m^{-3}$).

$$a = \frac{2\pi r_{int} L}{\pi r_{int}^2 L} = \frac{2}{r_{int}} \quad (D-5)$$

4) Le coefficient de transfert de matière global $K_{CO_2,G\,int}$ est considéré constant sur toute la longueur du contacteur.

En considérant la pression constante sur toute la longueur du module, l'intégration de l'équation D-4 permet d'aboutir à la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_{CO_2,g_{out}}}{C_{CO_2,g_{in}}}\right) = -\frac{K_{CO_2,G_{int}} \times a \times L}{v_g} \quad (D-6)$$

En conséquence, une expression simple peut être obtenue entre l'efficacité de capture du CO₂ et le coefficient de transfert de matière global $K_{CO_2,G_{int}}$:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{K_{CO_2,G_{int}} \times a \times L}{v_g}\right) \quad (D-7)$$

ou

$$K_{CO_2,G_{int}} \times a = -\frac{v_g}{L} \times \ln(1 - \eta) \quad (D-8)$$

L'ensemble des hypothèses sur lesquelles est bâti ce modèle constitue un cadre simplifié restreignant son champ d'application. En première approximation, la vitesse de circulation du gaz est considérée constante. Dans la réalité, l'absorption du CO₂ présent dans le mélange gazeux provoque une diminution de son débit volumétrique (et donc de sa vitesse) le long de la fibre creuse. A l'opposé, la perte de charge observée lors de l'écoulement du mélange gazeux dans le lumen des fibres induit une augmentation du débit volumique du mélange gazeux. Globalement, une diminution de l'ordre de 10% du débit volumique est estimée entre l'entrée et la sortie du contacteur [205]. Par ailleurs, la concentration en CO₂ au sein de la phase liquide d'absorption est considérée nulle et une réaction du pseudo premier ordre entre le CO₂ et l'espèce absorbante est assumée. Cette hypothèse constitue un frein à l'utilisation de ce modèle simple dans le cas de solutions chargées en CO₂. Dans notre étude, l'ensemble des solutions ammoniacales sont fraîches. La réaction d'absorption du CO₂ par NH₃ obéit, dans les conditions testées, à un régime de pseudo premier ordre. Dans ce cas, il peut être supposé que la concentration en CO₂ dans la solution d'ammoniac reste négligeable sur toute la longueur du contacteur. Pour ces raisons, l'équation D-7, déjà employée avec succès lors d'études d'absorption dans les contacteurs membranaires [206] [207] [84], semble appropriée pour quantifier les performances d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque.

Pour comparer les performances d'absorption du CO₂ offertes par les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus, l'équation D-7 doit être réarrangée afin de tenir compte des caractéristiques géométriques du réseau de fibres employé. En effet, cette dernière fournit une

relation entre l'efficacité de capture η et le coefficient de transfert de matière $K_{CO_2,G \text{ int}}$ lequel rapporte le transfert de matière à l'unité de volume de phase gaz. Pour comparer les performances offertes par deux modules différents, il est préférable de déterminer le coefficient de transfert de matière global $K_{CO_2,G}$ considérant comme volume de référence le volume total du contacteur.

La conservation des flux molaires en régime permanent permet d'écrire la relation suivante entre :

- le coefficient de transfert de matière global $K_{CO_2,G \text{ int}}$ considérant comme référence l'aire interfaciale a définie par le rapport entre la surface interne de la fibre et le volume de la phase gaz V_{gaz} .

- le coefficient de transfert de matière $K_{CO_2,G}$ considérant comme aire interfaciale le rapport de la surface de contact gaz/liquide (surface externe des fibres) et le volume du contacteur $V_{contacteur}$. Cette aire interfaciale est notée a_{ext} ($m^2.m^{-3}$).

$$K_{CO_2,G \text{ int}} \times a \times V_{gaz} = K_{CO_2,G} \times a_{ext} \times V_{contacteur} \quad (D-9)$$

soit

$$K_{CO_2,G} \times a_{ext} = K_{CO_2,G \text{ int}} \times a \times \varphi \times \left(1 - \frac{e_{composite}}{r_{ext}}\right)^2 \quad (D-10)$$

En conséquence, la relation D-8 obtenue par le modèle simple peut être réarrangée de telle manière à obtenir l'expression de l'inverse du temps caractéristique du transfert du CO_2 :

$$K_{CO_2,G} \times a_{ext} = -\frac{v_g}{L} \times \ln(1 - \eta) \times \varphi \times \left(1 - \frac{e_{composite}}{r_{ext}}\right)^2 \quad (D-11)$$

1.2 Performances de transfert de NH_3

Un modèle identique à celui employé pour le CO_2 a été utilisé pour décrire l'enrichissement de la phase gaz en ammoniac et déterminer le coefficient de transfert de matière global $K_{NH_3,G}$.

$$\frac{dC_{NH_3,g}}{(C_{NH_3,g}^{idéale} - C_{NH_3,g}(z))} = \frac{K_{NH_3,G \text{ int}} \times a}{v_g} dz \quad (D-12)$$

où $C_{\text{NH}_3,\text{G}}(z)$ est la concentration en ammoniac dans la phase gazeuse en z , $C_{\text{NH}_3,\text{g}}^{\text{idéale}}$ est la concentration en ammoniac dans la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide de concentration $C_{\text{NH}_3,\text{l}}$. Il est supposé que ces deux concentrations puissent être reliées par la loi de Henry.

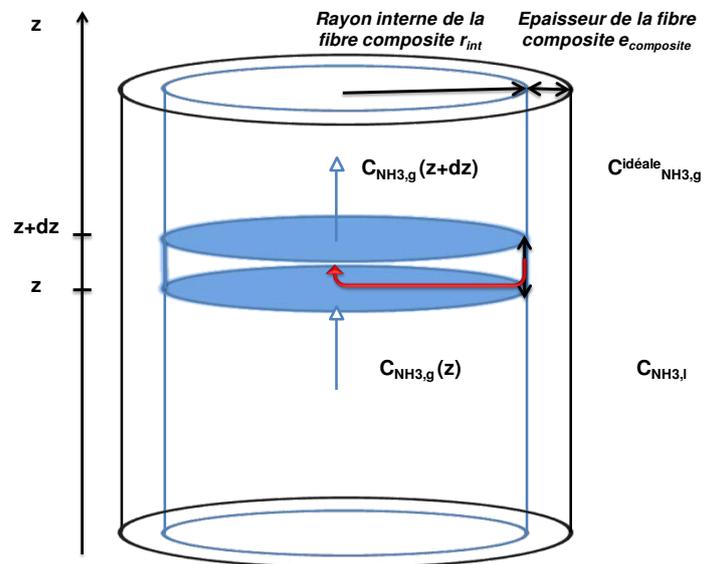


Figure D-2 Bilan de matière pour la détermination du coefficient de transfert de matière global $K_{\text{NH}_3,\text{G}}$ par le modèle dit du pseudo premier ordre

Les hypothèses sur lesquelles repose ce modèle simple sont identiques, à une exception près, à celles développées précédemment dans le cas du CO_2 . Dans le cas de NH_3 , l'hypothèse est faite que la concentration en ammoniac $C_{\text{NH}_3,\text{g}}^{\text{idéale}}$ dans la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide est constante. Puisque toutes les expériences réalisées ont mis en jeu un grand excès d'ammoniac, il est vraisemblable que ceci soit vérifié. Dans ce cas, l'équation D-12 permet d'aboutir à la relation suivante :

$$\frac{C_{\text{NH}_3,\text{g out}}}{C_{\text{NH}_3,\text{g}}^{\text{idéale}}} = 1 - \exp\left(-\frac{K_{\text{NH}_3,\text{G int}} \times a \times L}{v_g}\right) \quad (\text{D-13})$$

où $C_{\text{NH}_3,\text{g out}}$ est la concentration en ammoniac en sortie de la phase gazeuse et $K_{\text{NH}_3,\text{G int}}$ est le coefficient de transfert de matière global de NH_3 rapporté à la phase gazeuse.

Cette relation exprime qu'en diminuant la vitesse de passage du gaz, la concentration en ammoniac dans la phase gazeuse circulant dans le lumen des fibres se rapproche de celle de la phase gazeuse idéale en équilibre avec la phase liquide.

L'inverse du temps caractéristique de NH_3 peut alors s'écrire :

$$K_{NH_3,G} \times a = -\frac{v_g}{L} \times \ln \left(1 - \frac{C_{NH_3,g,out}}{C_{NH_3,g}^{id\acute{e}ale}} \right) \times \varphi \times \left(1 - \frac{e_{composite}}{r_{ext}} \right)^2 \quad (D-14)$$

1.3 Caractéristiques des contacteurs membranaires employés

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des caractéristiques géométriques des contacteurs nécessaires à la caractérisation des performances de transfert de CO₂ et NH₃.

Tableau D-1 Caractéristiques géométriques des contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus

<i>Caractéristiques des contacteurs membranaires employés</i>		<i>Oxyplus</i>	<i>Oxyphan-Teflon AF2400</i>
Diamètre externe fibre (µm)		380	382,6
Diamètre interne fibre (µm)		200	280
Epaisseur de la membrane composite $e_{composite}$ (µm)		90	51,3
Diamètre interne module (m)		0,013	
Nombre de fibres n du module de laboratoire		54	
Taux de compacité φ module laboratoire (volume occupé par les fibres/volume contacteur) $\varphi_L = \frac{n \times r_{ext}^2}{r_{cont}^2}$		4,61%	4,68%
Taux de compacité φ module échelle industrielle		60%	60%
Aire interfaciale de la phase gaz (m ² /m ³) (surface interne totale par unité de volume de phase gaz) $a = \frac{2}{r_{int}}$	$\varphi = \varphi_L$	20000	14285
	$\varphi = 60\%$	20000	14285
Aire interfaciale spécifique du module a_{ext} (m ² /m ³) : écoulement liquide côté calandre (surface externe totale par unité de volume de contacteur) $a_{ext} = \frac{2\varphi}{r_{ext}}$	$\varphi = \varphi_L$	485	489
	$\varphi = 60\%$	6315	6273
Longueur de module (m)		0,25	0,27

2. Prédiction des coefficients de transfert de matière membranaire : modélisation à 2 dimensions sous Comsol®

Les résultats expérimentaux obtenus ont révélé des performances d'absorption du CO₂ et des pertes en ammoniac assez proches pour les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus. Les fibres composites Oxyplus et Oxyphan-Teflon AF2400 présentent des structures très différentes de telle façon que cette conclusion apparaît surprenante. Il serait intéressant de modéliser le transfert du CO₂ et de NH₃ pour déterminer les coefficients de transfert de matière membranaires associés à chaque espèce et à chacun des contacteurs. Ceci pourrait permettre d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus et de comprendre le rôle de la couche dense choisie dans les performances observées.

A côté du modèle simple qui permet d'obtenir une valeur approchée du coefficient de transfert global par un bilan de matière élémentaire, un modèle à 2 dimensions a été développé pour modéliser le procédé de capture du CO₂ à l'ammoniac dans les contacteurs membranaires. Ce modèle basé sur la résolution des équations de convection/diffusion/réaction dans les phases gazeuse, membranaire et liquide permet de représenter les performances de transfert en considérant un unique paramètre ajustable : le coefficient de transfert de matière membranaire. De nombreux auteurs ont cherché à modéliser les performances d'absorption du CO₂ au sein des contacteurs membranaires en employant des approches à 2 dimensions. Dans la très grande majorité des cas, les contacteurs membranaires employés sont microporeux et une réaction d'absorption est mise en jeu [208] [209]. Seul un faible nombre d'études traite de l'absorption du CO₂ dans des contacteurs membranaires denses ou composites [83]. Aucune étude de modélisation disponible dans la littérature ne décrit l'absorption du CO₂ par l'ammoniac dans les contacteurs membranaires.

2.1 Construction du modèle

L'absorption du CO₂ par l'ammoniac dans les contacteurs membranaires a été modélisée à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics qui résout les équations décrivant le transfert par la méthode des éléments finis. Similairement à toutes les expériences réalisées, la modélisation effectuée met en jeu un mélange gazeux CO₂/N₂ circulant dans le lumen de fibres composites Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus. La solution d'ammoniac circule dans la calandre du contacteur, à contre-courant.

La maldispersion des fibres est un problème connu et particulièrement récurrent au sein des

modules de laboratoire. Cet arrangement désordonné des fibres creuses réduit les performances de transfert des contacteurs membranaires en augmentant la résistance liquide. En dépit de cela, il a été décidé de considérer, en première approche, une répartition uniforme des fibres au sein de la calandre du contacteur. De cette façon, le volume de fluide entourant chacune des fibres est constant. Par ailleurs, la section du volume de fluide entourant la fibre est considérée circulaire. Le diamètre équivalent d_{eq} définissant la fibre et la couche de fluide l'entourant est simplement défini par la relation suivante :

$$d_{eq} = \frac{d_{cont}}{\sqrt{n}} \quad (D-15)$$

où d_{cont} est le diamètre interne du contacteur et n le nombre de fibres. La zone de fluide disponible, par fibre, pour l'absorption du CO_2 est donc logiquement d'autant plus faible que le taux de compacité du contacteur est élevé.

La figure D-3 donne une représentation d'une fibre composite entourée de la zone de fluide qui lui est attribuée. Dans un souci de simplicité, le modèle est développé sur une région comprenant une fibre composite et la région de fluide qui l'entoure (figure D-3).

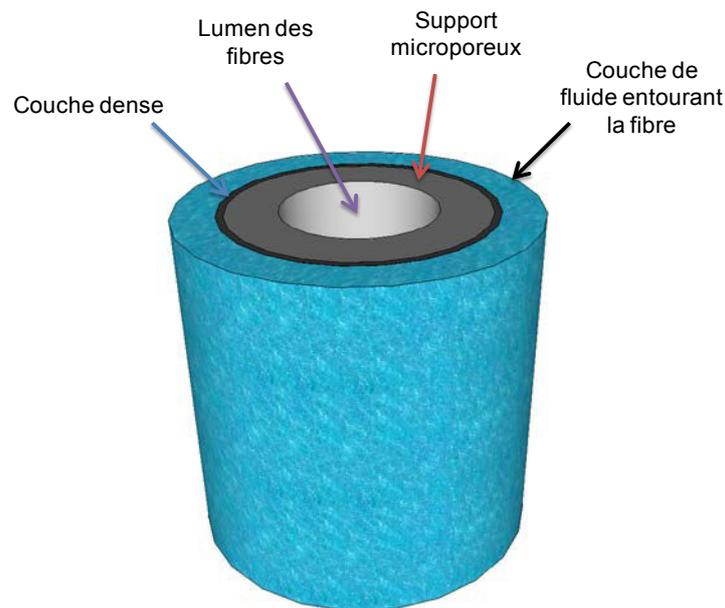


Figure D-3 Représentation d'une fibre composite et de la couche de solution absorbante l'entourant. Le diamètre externe du cylindre est égal à d_{eq} . Circulation du gaz dans le lumen, liquide côté calandre.

Les équations du transfert de matière du CO_2 de la phase gazeuse vers la solution d'ammoniac et de NH_3 du liquide vers le lumen sont résolues pour les 4 compartiments impliqués :

1. le lumen de la fibre de largeur $r = R_1$ où R_1 est le diamètre interne de la fibre creuse.
2. le support microporeux de largeur $r = R_2 - R_1$ où R_2 est le diamètre externe du support

microporeux.

3. la couche dense de largeur $r = R_3 - R_2$ où R_3 est le diamètre externe de la fibre composite.
4. la zone de fluide entourant la fibre de largeur $r = R_4 - R_3$ où R_4 est le rayon équivalent r_{eq} défini à partir du diamètre équivalent.

Ces 4 compartiments, définis sous Comsol, sont représentés sur la figure D-4.

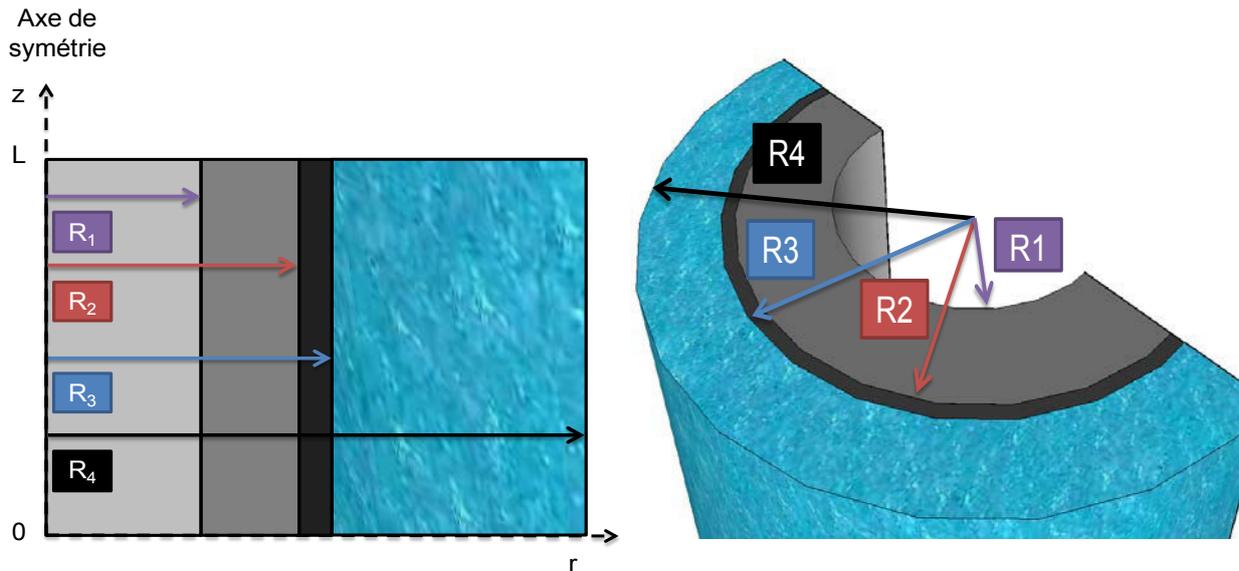


Figure D-4 Représentation des 4 compartiments considérés lors de la modélisation

Les fibres creuses employées étant approximativement 700 fois plus longues que larges, il a été choisi d'employer des coordonnées réduites \mathbb{Z} et \mathbb{R} respectivement à la place des coordonnées z et r afin de réduire le nombre d'éléments constituant le maillage.

Si $R_{4 \text{ adim}}$ est la valeur adimensionnelle du rayon équivalent R_4 et L_{adim} la valeur adimensionnelle de la longueur efficace L de la fibre creuse, on peut alors définir les variables réduites \mathbb{Z} et \mathbb{R} telles que $\mathbb{Z} = z/L_{\text{adim}}$ et $\mathbb{R} = r/R_{4 \text{ adim}}$. La figure D-5 montre les variables réduites employées lors du travail de modélisation.

Dans la suite, on supposera que le régime permanent est atteint et que le système est isotherme. Aussi, on considèrera que les équilibres gaz/liquide peuvent être caractérisés par la loi de Henry et que la loi des gaz parfaits est applicable. On supposera que le support microporeux est utilisé en mode non mouillé. Enfin, on considère que le km doit être constant quelles que soient les conditions opératoires.

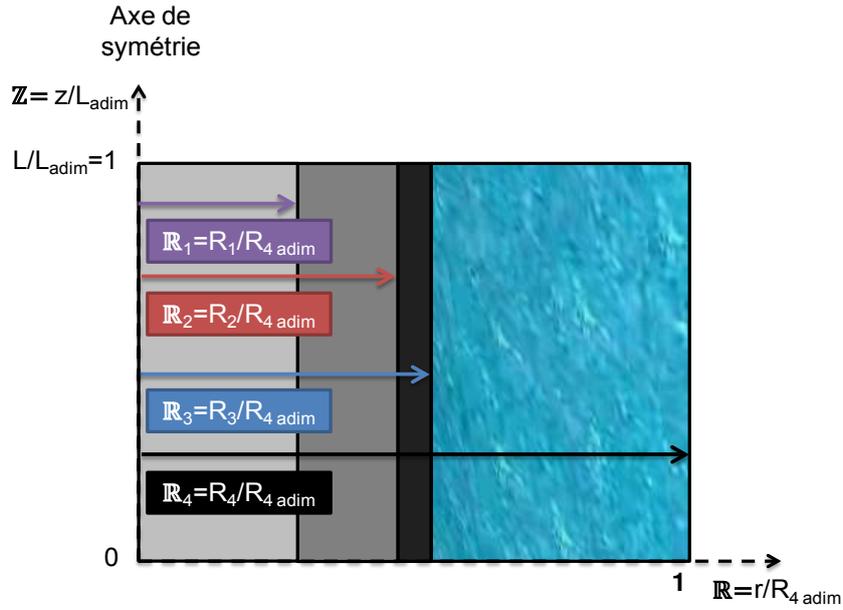


Figure D-5 Coordonnées réduites employées pour la modélisation

2.2 Equations de transfert de matière

Dans le modèle employé, les espèces mises en jeu (CO_2 et NH_3) sont transportées par convection et/ou par diffusion au sein des différents compartiments définissant le système. De façon générale, l'équation de continuité permet d'écrire le bilan de matière suivant dans chacune des régions définies. Pour chacun des constituants i , celle-ci prend la forme suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = R_i \quad (\text{D-16})$$

avec C_i et R_i respectivement la concentration de l'espèce i considérée et le terme de réaction qui lui est associé. \vec{j} décrit le flux par diffusion et convection de l'espèce i et peut s'écrire :

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}(C_i) + \vec{v}C_i \quad (\text{D-17})$$

L'équation de continuité peut donc être réécrite de la façon suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div} \left(-D\vec{\nabla}(C_i) \right) - \text{div} (C_i\vec{v}) + R_i \quad (\text{D-18})$$

Par ailleurs,

$$\text{div} \left(-D\vec{\nabla}(C_i) \right) = -D\text{div} \left(\vec{\nabla}(C_i) \right) + \vec{\nabla}(-D) \cdot \vec{\nabla}(C_i) \quad (\text{D-19})$$

Le coefficient de diffusion des espèces considérées dans les phases gazeuse et liquide est considéré isotrope de telle façon qu'il est possible d'écrire :

$$\operatorname{div} \left(-D \vec{\nabla}(C_i) \right) = -D \operatorname{div} \left(\vec{\nabla}(C_i) \right) \quad (\text{D-20})$$

Soit :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \operatorname{div} \left(\vec{\nabla}(C_i) \right) - \operatorname{div} (C_i \vec{v}) + R_i \quad (\text{D-21})$$

ou encore :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \Delta C_i - \operatorname{div} (C_i \vec{v}) + R_i \quad (\text{D-22})$$

où ΔC est l'opérateur Laplacien décrivant le champ de concentration C_i de l'espèce i .

Compte tenu de la géométrie de la fibre, un système de coordonnées cylindriques est adopté pour la modélisation. En régime permanent, l'équation D-22 peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial v_r C_i}{\partial r} + \frac{\partial v_\varphi C_i}{\partial \varphi} + \frac{\partial v_z C_i}{\partial z} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + R_i \quad (\text{D-23})$$

Le système étudié présente un axe de révolution (figure D-5) de telle façon que les composantes de diffusion et de convection selon φ soient nulles. Par ailleurs :

1. La convection est supposée uniquement axiale.
2. La diffusion axiale est supposée négligeable devant la convection axiale et seule la diffusion radiale est considérée. Le gradient de concentration dans la direction axiale est présumé faible devant le gradient de concentration dans la direction radiale.

Les éléments précédents permettent de réécrire l'équation de continuité de la façon suivante :

$$\frac{\partial v_z C_i}{\partial z} = D \times \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + D \times \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + R_i \quad (\text{D-24})$$

En prenant en considération les coordonnées réduites introduites précédemment, l'équation D-24 devient :

$$\frac{v_z}{L_{adim}} \frac{\partial C_i}{\partial \mathbb{Z}} = \frac{D}{(R_{4adim})^2} \times \left(\frac{1}{\mathbb{R}} \frac{\partial C_i}{\partial \mathbb{R}} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial \mathbb{R}^2} \right) + R_i \quad (\text{D-25})$$

A partir de cette équation, il est possible de définir la matrice de coefficient de diffusion et le vecteur vitesse à considérer (tableau D-2)

Tableau D-2 Matrice de coefficient de diffusion et vecteur vitesse à implémenter

Matrice de Coefficient de diffusion	Vecteur vitesse
$\begin{pmatrix} \frac{D}{(R_{4adim})^2} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\mp \begin{pmatrix} 0 \\ v_z/L_{adim} \end{pmatrix}$
1. Coefficient de diffusion isotrope (matrice diagonale) 2. Pas de diffusion axiale	1. Convection uniquement axiale 2. Compte tenu d'une circulation à contre-courant des phases gazeuse et liquide, un signe moins doit être introduit devant <u>l'un</u> des deux vecteurs vitesse

Un profil de vitesse laminaire totalement développé est supposé pour la phase circulant dans le lumen des fibres (phase gazeuse). La composante axiale du vecteur vitesse v_z est donc définie de la façon suivante dans le lumen des fibres :

$$v_z = 2 \times v_g \times \left[1 - \left(\frac{R}{R_1} \right)^2 \right] \quad (D-26)$$

où v_g est la vitesse moyenne de circulation du phase gaz.

Dans un souci de simplicité, la phase circulant dans la calandre du contacteur (phase liquide) est supposée satisfaire un écoulement piston. La composante axiale du vecteur vitesse v_z est donc définie de la façon suivante dans la calandre du contacteur :

$$v_z = v_l \quad (D-27)$$

où v_l est la vitesse moyenne de la phase liquide.

2.3 Transfert de matière dans chacun des compartiments

On considère que les espèces mises en jeu (CO_2 et NH_3) sont transportées par convection et diffusion au sein des phases gazeuse et liquide et que le transfert se fait uniquement par diffusion dans la membrane. Il doit être souligné que l'eau n'est, en première approche, pas considérée dans ce travail de modélisation.

L'équation générale D-25 devient pour chacun des compartiments :

a. Phase gazeuse (lumen)

Les résultats expérimentaux ont révélé l'existence d'une réaction en phase gazeuse entre le CO₂, NH₃ et H₂O. A notre connaissance, aucune information n'est disponible sur la cinétique de réaction en phase gazeuse. Par ailleurs, l'expérience a révélé que la capture du CO₂ en phase gazeuse était négligeable devant la capture du CO₂ en phase liquide. En conséquence, aucun terme de réaction n'a été considéré.

$$\frac{v_z}{L_{adim}} \frac{\partial C_{CO_2,g}}{\partial Z} = \frac{D_{CO_2,g}}{(R_{4adim})^2} \times \left(\frac{1}{R} \frac{\partial C_{CO_2,g}}{\partial R} + \frac{\partial^2 C_{CO_2,g}}{\partial R^2} \right) \quad (D-28)$$

$$\frac{v_z}{L_{adim}} \frac{\partial C_{NH_3,g}}{\partial Z} = \frac{D_{NH_3,g}}{(R_{4adim})^2} \times \left(\frac{1}{R} \frac{\partial C_{NH_3,g}}{\partial R} + \frac{\partial^2 C_{NH_3,g}}{\partial R^2} \right) \quad (D-29)$$

Les coefficients de diffusion mutuels de CO₂ et NH₃ dans la phase gazeuse, en mélange avec N₂, ont été déterminés à 21 et 40°C par la corrélation de Wilke et Lee (1955) [210].

Tableau D-3 Calcul des coefficients de diffusion mutuels CO₂-N₂ et NH₃-N₂

$D_{AB} = \frac{\left[3,03 - \left(\frac{0,98}{M_{AB}^{1/2}} \right) \right] \times 10^{-3} T^{3/2}}{P M_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$	<p>D_{AB} Coefficient de diffusion du mélange A-B (cm²/s)</p> <p>M Masse molaire de A et B (g/mol)</p> <p>M_{AB} 2[(1/M_A) + (1/M_B)]⁻¹</p> <p>T Température (K)</p> <p>P Pression (bar)</p> <p>σ_{AB} Longueur caractéristique (Å)</p> <p>Ω_D Intégrale de collision, sans dimension</p>						
$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}$	<p>A=1,06036 B=0,15610 C=0,19300 D=0,47635</p> <p>E=1,03587 F=1,52996 G=1,76474 H=3,89411</p>						
$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}}$	<p style="text-align: center;">ε/k (K)</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>CO₂</th> <th>N₂</th> <th>NH₃</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">195,2</td> <td style="text-align: center;">71,4</td> <td style="text-align: center;">558,3</td> </tr> </tbody> </table>	CO ₂	N ₂	NH ₃	195,2	71,4	558,3
CO ₂		N ₂	NH ₃				
195,2		71,4	558,3				
$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2}$							
$\frac{\varepsilon}{k} = 1.15 \times T_b$							
$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$	<p style="text-align: center;">σ (Å)</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>CO₂</th> <th>N₂</th> <th>NH₃</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">3,941</td> <td style="text-align: center;">3,798</td> <td style="text-align: center;">2,9</td> </tr> </tbody> </table>	CO ₂	N ₂	NH ₃	3,941	3,798	2,9
CO ₂	N ₂	NH ₃					
3,941	3,798	2,9					

b. Phase liquide (calandre)

Les équations décrivant le transfert de NH₃ et CO₂ dans la phase liquide sont les suivantes :

$$\frac{v_z}{L_{adim}} \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial Z} = \frac{D_{CO_2,l}}{(R_{4adim})^2} \times \left(\frac{1}{\mathbb{R}} \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial \mathbb{R}} + \frac{\partial^2 C_{CO_2,l}}{\partial \mathbb{R}^2} \right) - R_{CO_2-NH_3} \quad (D-30)$$

$$\frac{v_z}{L_{adim}} \frac{\partial C_{NH_3,l}}{\partial Z} = \frac{D_{NH_3,l}}{(R_{4adim})^2} \times \left(\frac{1}{\mathbb{R}} \frac{\partial C_{NH_3,l}}{\partial \mathbb{R}} + \frac{\partial^2 C_{NH_3,l}}{\partial \mathbb{R}^2} \right) - R_{CO_2-NH_3} \quad (D-31)$$

où $R_{CO_2-NH_3}$ est le terme décrivant la consommation de CO₂ et NH₃ par la réaction.

Le modèle développé ici permet d'estimer le coefficient de transfert de matière membranaire en ajustant les résultats simulés aux résultats des expériences d'absorption réalisées. La cinétique réactionnelle a un impact important sur les valeurs de k_m composite obtenues. Le coefficient de transfert membranaire est en effet surestimé lorsque la constante cinétique de la réaction est sous-estimée. Particulièrement, le coefficient de transfert de matière dans la membrane microporeuse k_m micro est alors surévalué. Le rôle de la couche dense dans les performances de transfert ne peut alors être correctement discuté. Ceci explique qu'un travail bibliographique important ait été réalisé dans le chapitre A pour comprendre les mécanismes engagés lors de la réaction du CO₂ avec NH₃. Il a pu être démontré à cette occasion que la capture du CO₂ par une solution fraîche d'ammoniac se réalisait sous la forme de carbamate et que la constante cinétique était une fonction forte de la concentration en ammoniac libre de la solution. Dans la suite, la réaction entre le CO₂ et NH₃ sera considérée irréversible et en une seule étape. La constante cinétique employée sera celle fournie par Puxty et al. [50] dont les valeurs sont proches de celles obtenues par Derks et al.[43].

$$k = 1,68 \times 10^{11} \times \exp\left(\frac{-61 \times 10^3}{RT}\right) \quad (D-32)$$

Il doit être souligné que la constante cinétique fournie par ces auteurs a été déterminée sur une plage de température étroite (5-20°C). Compte tenu de l'absence de valeur à des températures plus élevées, cette constante a été extrapolée à 40°C.

Tableau D-4 Paramètres nécessaires à la résolution des équations de transfert de matière dans la phase liquide

$D_{CO_2,l} = D_{CO_2}^{H_2O} \left(\frac{\eta^{H_2O}}{\eta^{NH_3\ sol}} \right)^{0.8}$ $\eta^{H_2O} = 1,18 \times 10^{-6} \times \exp \left(\frac{16400}{RT} \right)$ $\eta^{NH_3\ sol} = (0,67 + 0,78x_{NH_3})10^{-6} \times \exp \left(\frac{17900}{RT} \right)$	$D_{CO_2,l}$ Coefficient de diffusion CO ₂ dans l'ammoniaque (m ² /s) $D_{CO_2}^{H_2O}$ Coefficient de diffusion CO ₂ dans H ₂ O (m ² /s) η^{H_2O} Viscosité de l'eau (Pa.s) $\eta^{NH_3\ sol}$ Viscosité de NH ₃ (Pa.s)	[211] [212]
$D_{NH_3,l} = (1,65 + 2,47x_{NH_3})10^{-6} \times \exp \left(-\frac{16600}{RT} \right)$	$D_{NH_3,l}$ Coefficient d'autodiffusion de NH ₃ (m ² /s) x_{NH_3} Fraction molaire de la solution NH ₃	[211]

c. Phase membranaire

Dans la membrane composite, il est considéré que les espèces sont transportées par diffusion uniquement. Deux comportements diffusifs distincts sont associés respectivement à la membrane microporeuse et à la membrane dense. L'expression choisie pour représenter les coefficients de diffusion effectifs au sein des membranes microporeuse et dense définit directement les conditions de concentration qui seront fixées aux interfaces. La figure D-6 montre les profils de concentration respectifs associés au transfert du CO₂ et de NH₃ au travers de la membrane composite. Ces profils sont une combinaison des profils associés aux fibres microporeuses et aux fibres denses définies précédemment (paragraphe A.IV.2.1 et A.IV.2.2). Ils ne seront donc pas détaillés. Les profils de concentration de la figure D-6 sont donnés à titre illustratifs.

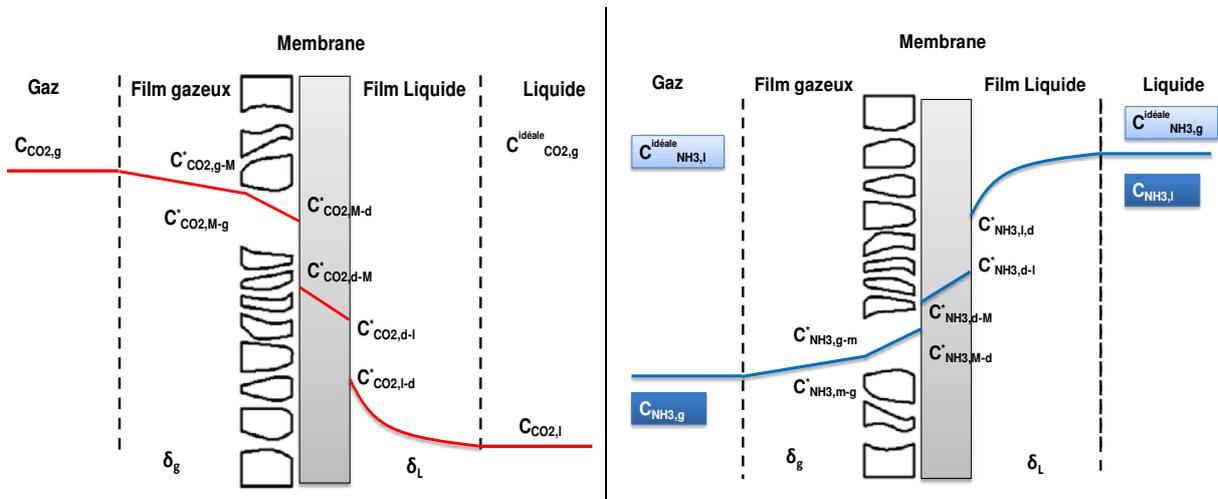


Figure D-6 Profils de concentration au travers de la fibre creuse composite- Gauche : CO₂ ; Droite : NH₃ (indice d : membrane dense, indice M : membrane microporeuse)

Dans le cas d'une membrane composite, le coefficient de transfert de matière global du CO₂ est relié aux résistances individuelles de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
S_{ext}K_{CO_2,G}(C_{CO_2,g} - C_{CO_2,g}^{idéale}) &= S_{int}k_{CO_2,g}(C_{CO_2,g} - C_{CO_2,M-g}^*) \\
&= S_{lm,micro}k_{mCO_2,micro}(C_{CO_2,M-g}^* - C_{CO_2,M-d}^*) \\
&= S_{lm,dense}S_{CO_2}RTk'_{mCO_2,dense}\left(C_{CO_2,M-d}^* - \frac{H_{CO_2}}{RT}C_{CO_2,l-d}^*\right) \\
&= S_{ext}\frac{RT}{H_{CO_2}}Ek_{CO_2,l}\left(\frac{H_{CO_2}}{RT}C_{CO_2,l-d}^* - C_{CO_2,g}^{idéale}\right)
\end{aligned} \tag{D-33}$$

Dans le cas de NH₃, la relation suivante peut être écrite en régime permanent :

$$\begin{aligned}
S_{ext}K_{NH_3,G}(C_{NH_3,g}^{idéale} - C_{NH_3,g}) &= S_{ext}\frac{RT}{H_{NH_3}}k_{NH_3,l}\left(C_{NH_3,g}^{idéale} - \frac{H_{NH_3}}{RT}C_{NH_3,l-d}^*\right) \\
&= S_{lm,dense}S_{NH_3}RTk'_{mNH_3,dense}\left(\frac{H_{NH_3}}{RT}C_{NH_3,l-d}^* - C_{NH_3,M-d}^*\right) \\
&= S_{lm,micro}k_{mNH_3,micro}(C_{NH_3,M-d}^* - C_{NH_3,M-g}^*) \\
&= S_{int}k_{NH_3,g}(C_{NH_3,M-g}^* - C_{NH_3,g})
\end{aligned} \tag{D-34}$$

où $S_{lm,micro}$ est la surface moyenne logarithmique associée au support microporeux et $S_{lm,dense}$ est la surface moyenne logarithmique associée à la couche dense. Les deux relations précédentes sont directement obtenues à partir des relations définies au chapitre A pour les membranes microporeuse (équations A-30 à A-38) et dense (équations A-73 à A-81). Elles fournissent les expressions des coefficients de diffusion effectifs et des conditions aux interfaces.

i. Support microporeux

Les équations décrivant le transfert de CO₂ et NH₃ au travers du support microporeux sont les suivantes :

$$\frac{D_{eff,CO_2,micro}}{(R_{4adim})^2} \times \left(\frac{1}{\mathbb{R}} \frac{\partial C_{CO_2,micro}}{\partial \mathbb{R}} + \frac{\partial^2 C_{CO_2,micro}}{\partial \mathbb{R}^2} \right) = 0 \tag{D-35}$$

$$\frac{D_{eff,NH_3,micro}}{(R_{4adim})^2} \times \left(\frac{1}{\mathbb{R}} \frac{\partial C_{NH_3,micro}}{\partial \mathbb{R}} + \frac{\partial^2 C_{NH_3,micro}}{\partial \mathbb{R}^2} \right) = 0 \tag{D-36}$$

La méconnaissance des paramètres géométriques associés au support microporeux empêche de déterminer avec précision le coefficient de transfert de matière des espèces en son sein

(A.IV.2.1c). Le coefficient de diffusion effectif dans la membrane microporeuse $D_{eff\ i,micro}$, comme défini dans les équations D-33, D-34 et A-67 pour une membrane en mode non mouillé, constitue donc le véritable paramètre ajustable du modèle développé.

$$D_{eff\ i,micro} = k_{m_i,micro} \times e_{micro} = \frac{D_{i,micro}\varepsilon}{\tau} \quad (D-37)$$

Dans ce cas, $D_{eff\ CO_2,micro}$ et $D_{eff\ NH_3,micro}$ sont compris dans un intervalle défini par les gammes auxquelles appartiennent les paramètres ε , τ (équation A-67) et r_p (équation A-68 à A-71).

ii. Couche dense

Les équations décrivant le transfert de CO_2 et NH_3 au travers de la couche dense sont les suivantes :

$$\frac{D_{eff\ CO_2,dense}}{(R_{4adim})^2} \times \left(\frac{1}{\mathbb{R}} \frac{\partial C_{CO_2,dense}}{\partial \mathbb{R}} + \frac{\partial^2 C_{CO_2,dense}}{\partial \mathbb{R}^2} \right) = 0 \quad (D-38)$$

$$\frac{D_{eff\ NH_3,dense}}{(R_{4adim})^2} \times \left(\frac{1}{\mathbb{R}} \frac{\partial C_{NH_3,dense}}{\partial \mathbb{R}} + \frac{\partial^2 C_{NH_3,dense}}{\partial \mathbb{R}^2} \right) = 0 \quad (D-39)$$

Au contraire du support microporeux, le transfert des espèces au travers de la couche dense peut être décrit précisément. L'expression des coefficients de diffusion effectifs du CO_2 et de NH_3 au travers de la couche dense est obtenue à partir des équations D-33 et D-34 similairement à ce qui a été défini dans le cas d'une membrane dense seule (équation A-80 et A-85) :

$$k_{m_{CO_2,dense}} = S_{CO_2}RTk'_{m_{CO_2,dense}} = \frac{\wp_{CO_2}RT}{e_{dense}}$$

(D-40)

$$D_{eff\ CO_2,dense} = \wp_{CO_2}RT$$

(D-41)

$$k_{m_{NH_3,dense}} = S_{NH_3}RTk'_{m_{NH_3,dense}} = \frac{\wp_{NH_3}RT}{e_{dense}}$$

(D-42)

$$D_{eff\ NH_3,dense} = \wp_{NH_3}RT$$

(D-43)

d. Conditions aux limites aux interfaces, conditions initiales

Aux interfaces, la continuité du flux est assurée en posant une condition sur les concentrations. Les relations existantes entre les concentrations aux interfaces gaz/membrane

et membrane/liquide sont définies par les équations D-33 et D-34 précédentes.

1. A l'interface gaz/support microporeux, la condition de continuité du flux est une condition d'égalité. Il n'existe pas de discontinuité de concentration entre la phase gazeuse circulant dans le lumen et la phase gazeuse présente au sein du support microporeux.

$$C_{CO_2,g-M}^* = C_{CO_2,M-g}^*$$

(D-44)

$$C_{NH_3,g-M}^* = C_{NH_3,M-g}^*$$

(D-45)

2. A l'interface support microporeux/couche dense, les concentrations côté support microporeux et côté couche dense sont égales. En effet, le coefficient de diffusion effectif dans la membrane dense incorpore, par le biais du coefficient de perméabilité, le processus de solubilisation des espèces. A l'interface support microporeux/membrane dense, l'espèce considérée se trouve, de ce fait, en phase gazeuse sous sa forme désorbée. Il n'existe pas de discontinuité de concentration entre :

- l'espèce située, à l'interface support microporeux/couche dense, dans la phase gazeuse au sein du réseau poreux du support microporeux ;
- l'espèce située, à l'interface support microporeux/couche dense, dans la phase gazeuse à proximité immédiate de la couche dense.

$$C_{CO_2,M-d}^* = C_{CO_2,d-M}^*$$

(D-46)

$$C_{NH_3,M-d}^* = C_{NH_3,d-M}^*$$

(D-47)

3. A l'interface couche dense/liquide, la condition de continuité du flux implique un équilibre de Henry. Le coefficient de diffusion effectif dans la membrane dense incorpore le processus de solubilisation des espèces. L'espèce considérée à cette interface est désorbée de la membrane dense, dans la phase gazeuse idéale à sa proximité immédiate. La condition de continuité du flux entre cette espèce désorbée en phase gazeuse et l'espèce solubilisée dans le liquide est une condition de type Henry.

$$C_{CO_2,d-l}^* = \frac{H_{CO_2}}{RT} C_{CO_2,l-d}^*$$

(D-48)

$$C_{NH_3,d-l}^* = \frac{H_{NH_3}}{RT} C_{NH_3,l-d}^*$$

(D-49)

La constante de Henry du CO₂ dans l'ammoniaque est donnée par la relation suivante [43] :

$$H_{CO_2} = 2,82 \times 10^6 \exp\left(-\frac{2044}{T}\right) \quad (D-50)$$

La constante de Henry à implémenter dans le modèle doit être choisie avec précaution. En effet, Comsol résout les équations de convection/diffusion dans la phase liquide en considérant la concentration totale de la solution d'ammoniac. En solution, l'ammoniac est distribué sous ses formes libres NH_{3aq} et ionisée NH_4^+ . La distribution de ces espèces en solution est une fonction du pH et donc du taux de charge de la solution.



et

$$C_{NH_3,l} = C_{NH_4^+} + C_{NH_3aq} \quad (D-52)$$

où $C_{NH_3,l}$ est la concentration totale en ammoniac dans la phase liquide (mol.m^{-3}), $C_{NH_4^+}$ est la concentration en ions ammonium dans la phase liquide (mol.m^{-3}) et C_{NH_3aq} est la concentration en ammoniac libre dans la solution (mol.m^{-3}).

A contrario, la constante de Henry décrit généralement la relation existant entre l'ammoniac libre présent en solution et l'ammoniac présent dans la phase gazeuse en équilibre. Celle-ci peut s'écrire :

$$H'_{NH_3} = \frac{p_{NH_3,g}^{idéale}}{C_{NH_3aq}} \quad (D-53)$$

où H'_{NH_3} est la constante de Henry exprimée en $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$, $p_{NH_3,g}^{idéale}$ est la pression en ammoniac dans la phase gazeuse idéale en équilibre avec la phase liquide.

Compte tenu de ceci, il est nécessaire d'employer, dans le modèle, une constante de Henry qui rapporte la quantité d'ammoniac présente en phase gazeuse à la concentration totale en ammoniac dans la solution.

L'équation D-51 permet d'écrire la relation suivante entre les différentes concentrations :

$$C_{NH_3,l} = \frac{K_b C_{NH_3aq}}{[HO^-]} + C_{NH_3aq} \quad (D-54)$$

Cette expression peut être réarrangée pour obtenir la relation existant entre les constantes de Henry H_{NH_3} et H'_{NH_3} :

$$\frac{1}{H_{NH_3}} = \frac{1}{H'_{NH_3}} \times (10^{-(pH-pK_a)} + 1) \quad (D-55)$$

La constante de Henry H'_{NH_3} est obtenue à partir de la relation suivante [200] :

$$\ln H'_{NH_3} = -\frac{4200}{T} + 3,133 \quad (D-56)$$

La dépendance vis-à-vis de la température du pK_a du couple NH_4^+/NH_{3aq} est exprimée par la relation [213] :

$$pK_a = \frac{0,09108 + 2729,92}{(273,2 + T)} \quad (D-57)$$

Le pH des solutions sera considéré constant au cours des expériences et déterminé par la relation suivante :

$$pH = -\log[H_3O^+] = \frac{K_e \pm \sqrt{K_e^2 + 4C_{NH_3,l}K_eK_a}}{2C_{NH_3,l}} \quad (D-58)$$

La fraction d'ammoniac non ionisé (et disponible pour la volatilisation) est notée NH_{3aq} (%) et déterminée par la relation suivante :

$$NH_{3aq} (\%) = \frac{100}{(1 + 10^{(pK_a-pH)})} \quad (D-59)$$

La concentration totale en ammoniac $C_{NH_3,l}$ est déterminée à partir de la relation suivante :

$$C_{NH_3,l} = \frac{\omega_{NH_3} \times \rho_{NH_3}}{10^{-3} \times M_{NH_3}} \quad (D-60)$$

où ρ_{NH_3} est la densité de la solution d'ammoniac ($kg.m^{-3}$), ω_{NH_3} est la fraction massique de la solution d'ammoniac et M_{NH_3} est la masse molaire de l'ammoniac ($g.mol^{-1}$). La densité de la solution d'ammoniac est déterminée à partir de la corrélation développée par Laliberté et Cooper [214].

L'ensemble des expériences réalisées a mis en jeu des solutions d'ammoniac fraîches à des concentrations allant de 1 à 5%wt. Le pH de ces solutions calculé par la relation précédente est élevé et la fraction en ammoniac libre dans la solution est toujours supérieure à 99% de telle façon que dans les conditions étudiées, H_{NH_3} est proche de H'_{NH_3} .

Tableau D-5 Modèle de Laliberté et Cooper pour le calcul de la densité de solutions ammoniacales

$\rho_l = \frac{1}{\omega_{H_2O}\rho_{H_2O} + \omega_{NH_3}\rho_{app\ NH_3}}$	ρ_{H_2O}	Densité de l'eau en mélange (kg.m ⁻³)										
	$\rho_{app\ NH_3}$	Densité apparente de l'électrolyte (kg.m ⁻³)										
	ρ_l	Densité de la solution d'ammoniac (kg.m ⁻³)										
	ω_{H_2O}	Fraction massique en H ₂ O dans le mélange										
	ω_{NH_3}	Fraction massique en NH ₃ dans le mélange										
$\rho_{H_2O} = \frac{\left(\left(\left(\left((a+b)T - c\right) - d\right)T + e\right)T + f\right)}{1 + 0,01687985T}$	$a = -2,8054253 \times 10^{-10}$ $b = 1,0556302 \times 10^{-7}$ $c = 4,6170461 \times 10^{-5}$ $d = 0,0079870401$ $e = 16,945176$ $f = 999,83952$											
$\rho_{app\ NH_3} = \frac{\omega_{NH_3} + c_2 + c_3T}{(c_0\omega_{NH_3} + c_1)\exp(10^{-6}(T + c_4))}$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>C₀ (kg/m³)</th> <th>C₁ (kg/m³)</th> <th>C₂ (adim)</th> <th>C₃ (°C⁻¹)</th> <th>C₄ (°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,12693</td> <td>0,1047</td> <td>1,0302</td> <td>-0,00508</td> <td>-2973,7</td> </tr> </tbody> </table>		C ₀ (kg/m ³)	C ₁ (kg/m ³)	C ₂ (adim)	C ₃ (°C ⁻¹)	C ₄ (°C)	0,12693	0,1047	1,0302	-0,00508	-2973,7
C ₀ (kg/m ³)	C ₁ (kg/m ³)	C ₂ (adim)	C ₃ (°C ⁻¹)	C ₄ (°C)								
0,12693	0,1047	1,0302	-0,00508	-2973,7								

Tableau D-6 pH et fraction d'ammoniac libre dans les solutions d'ammoniac employées

pH			ammoniac non ionisé NH _{3aq} (%)		
% wt	21°C	40°C	% wt	21°C	40°C
1	11,5	11,0	1	99,4	99,5
3	11,8	11,2	3	99,7	99,7
5	11,9	11,4	5	99,8	99,8

Tableau D-7 Constante de Henry des solutions d'ammoniac employées

H _{NH3} (Pa.m ³ .mol ⁻¹)		
% wt	21°C	40°C
1	1,44	3,42
3	1,44	3,42
5	1,44	3,43

III. Résultats et discussions

1. Modèle du pseudo premier ordre pour le transfert du CO₂

1.1 Effet de la concentration sur les performances de transfert du CO₂

Les résultats d'expériences d'absorption du CO₂ dans l'ammoniac au sein de contacteurs membranaires composites Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus ont été présentés dans le chapitre précédent. Il a pu être observé que, dans les conditions testées, les conditions de concentrations les plus favorables à l'absorption étaient comprises entre 3 et 5%wt et répondaient à un compromis entre performances d'absorption et pertes en ammoniac. Le calcul des capacités volumiques d'absorption associées aux expériences menées à 3 et 5%wt (T=21°C) a révélé que le contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 offrait, à ces concentrations, des performances de transfert supérieures à celles des contacteurs commerciaux Oxyplus. Afin d'interpréter ces résultats et de caractériser l'effet des conditions opératoires et du type de contacteur sur les performances de transfert global du CO₂, le modèle du pseudo premier ordre décrit plus haut a été appliqué aux différentes expériences réalisées. Les figures D-7 et D-8 présentent les valeurs de $K_{CO_2,G \text{ int}}$ déterminées par le biais de ce modèle respectivement pour les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus, aux différentes concentrations testées.

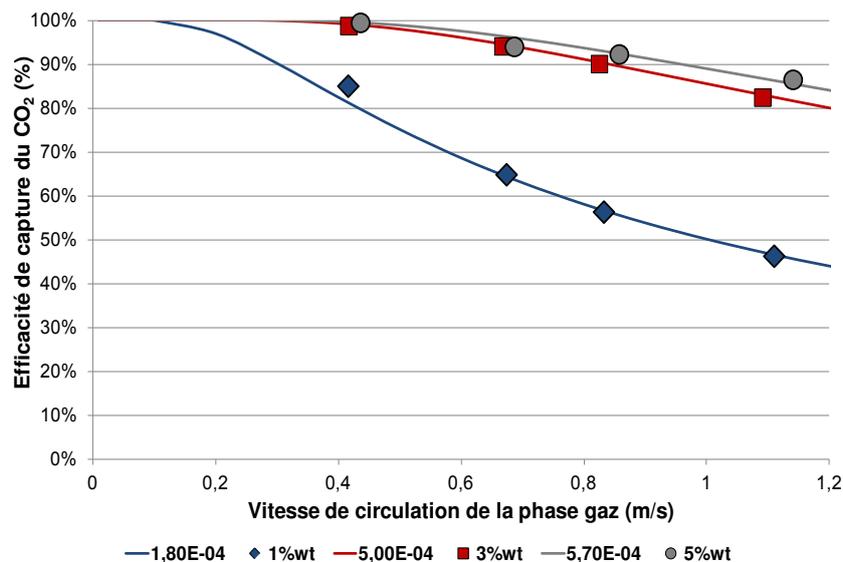


Figure D-7 Coefficient de transfert de matière global du CO₂ $K_{CO_2,G \text{ int}}$ par le modèle du pseudo premier ordre. Contacteur Oxyphan Teflon AF2400 T=21°C

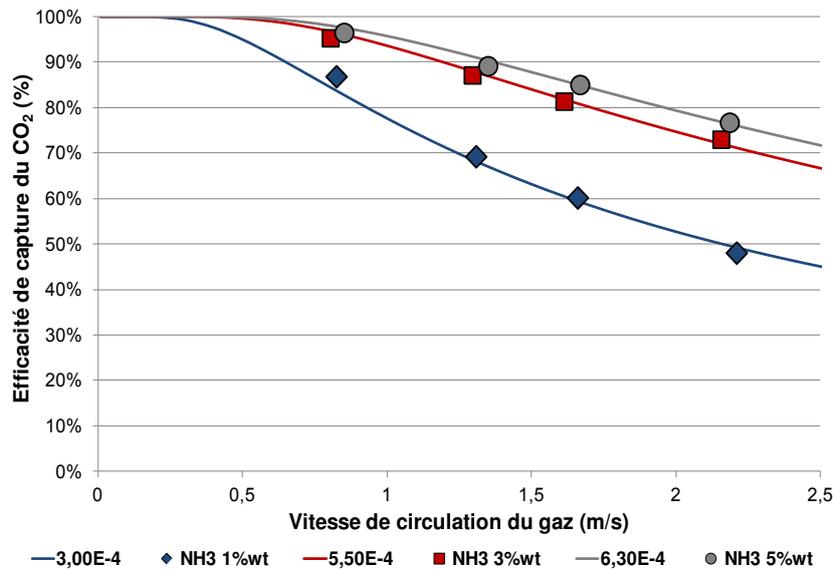


Figure D-8 Coefficient de transfert de matière global du CO₂ $K_{CO_2,G,int}$ par le modèle du pseudo premier ordre. Contacteur Oxyplus T=21°C

L'évolution de l'efficacité de capture du CO₂ observée expérimentalement est, quels que soient les conditions opératoires et le module employé, en bon accord avec celle évaluée par ce modèle simplifié. Pour les deux contacteurs, le coefficient de transfert de matière global $K_{CO_2,G,int}$ augmente avec la concentration en ammoniac en raison de la diminution de la résistance liquide. Globalement, les valeurs observées du produit $K_{CO_2,G,int} \times a$ sont, pour une concentration donnée, toujours favorables au contacteur Oxyplus.

Tableau D-8 Valeurs de $K_{CO_2,G,int} \times a$ et $K_{CO_2,G,int}$ déterminées par le modèle de pseudo premier ordre

		1% wt	3% wt	5% wt
Oxyplus	$K_{CO_2,G,int} (m.s^{-1})$	3×10^{-4}	$5,5 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-4}$
	$K_{CO_2,G,int} \cdot a (s^{-1})$	6	11	12,6
Oxyphan-Teflon AF2400	$K_{CO_2,G,int} (m.s^{-1})$	$1,8 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	$5,7 \times 10^{-4}$
	$K_{CO_2,G,int} \cdot a (s^{-1})$	2,6	7,1	8,1

Le produit $K_{CO_2,G,int} \times a$ exprime que la quantité de CO₂ transférée par unité de volume de référence, de temps et de force motrice est supérieure lorsque le contacteur employé est de type Oxyplus. En raison d'un diamètre intérieur inférieur à celui de la fibre Oxyphan-Teflon AF2400, la fibre Oxyplus présente logiquement une aire interfaciale rapportée à la phase gaz

supérieure à celle de la fibre Oxyphan-Teflon AF2400. Ceci explique que le produit $K_{CO_2,G_{int}} \times a$ associé au contacteur Oxyplus soit toujours plus favorable.

Pour comparer convenablement les performances offertes par les deux types de contacteurs, le produit $K_{CO_2,G} \cdot a_{ext}$ rapportant la quantité transférée au volume total du contacteur a été déterminé (équation D-11). Le tableau D-9 regroupe les valeurs de $K_{CO_2,G} \cdot a_{ext}$ déterminées à 3 et 5%wt. Pour les concentrations en ammoniac testées, le produit $K_{CO_2,G} \cdot a_{ext}$ propre au contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 est toujours supérieur à celui associé au contacteur Oxyplus.

Tableau D-9 $K_{CO_2,G} \times a_{ext}$ déterminées par le modèle de pseudo premier ordre à 3 et 5%wt et comparaison avec la capacité volumique calculée

	Oxyphan-Teflon AF2400		Oxyplus	
Concentration NH ₃ (% wt)	3	5	3	5
$K_{CO_2,G} \cdot a_{ext}$ (s ⁻¹)	1,8.10 ⁻¹	2,0.10 ⁻¹	1,4.10 ⁻¹	1,6.10 ⁻¹

Les capacités volumiques d'absorption favorables au contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 s'expliquent par des temps caractéristiques du transfert du CO₂ dans le contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 inférieurs à ceux observés dans les contacteurs Oxyplus.

Dans les conditions de nos expériences, une relation simple existe entre la capacité volumique d'absorption et l'inverse du temps de transfert. En effet, les expériences d'absorption réalisées mettent en jeu des solutions fraîches d'ammoniac dont le taux de conversion est faible quels que soient le contacteur et la concentration. Dans ces conditions particulières où la concentration en CO₂ dans la solution peut être considérée négligeable, la force motrice moyenne du transfert peut être approximée à la concentration moyenne logarithmique $\Delta C_{CO_2,ml}$ du CO₂ en phase gazeuse. Dans ces conditions, la capacité volumique d'absorption $C_{v \text{ contacteur}}$ peut être approximée de la façon suivante :

$$C_{v \text{ contacteur}} \sim K_{CO_2,G} \times a_{ext} \times \Delta C_{CO_2,ml} \quad (D-61)$$

Le tableau D-10 présente les valeurs $K_{CO_2,G} \cdot a_{ext} \cdot \Delta C_{CO_2,ml}$ et $C_{v \text{ contacteur}}$ calculées pour les concentrations considérées. Ces valeurs apparaissent très proches.

Tableau D-10 Comparaison des valeurs $K_{CO_2,G} \times a_{ext} \Delta C_{CO_2,ml}$ avec les capacités volumiques calculées

	Oxyphan-Teflon AF2400		Oxyplus	
Concentration NH ₃ (% wt)	3	5	3	5
$K_{CO_2,G} \cdot a_{ext} \times \Delta C_{CO_2, ml}$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	0,50	0,57	0,39	0,45
C_v contacteur (mol.m ⁻³ .s ⁻¹) (Chapitre C)	0,49	0,54	0,38	0,46

Les capacités volumiques d'absorption sont déterminées pour un objectif de capture du CO₂ fixe (85%) de telle façon que les concentrations moyennes logarithmiques $\Delta C_{CO_2, ml}$ du CO₂ en phase gazeuse soient identiques pour les deux contacteurs. Dans ce cas, le paramètre $K_{CO_2,G} \cdot a_{ext}$ peut être directement employé pour comparer les performances des contacteurs (Tableau D-9).

$$\frac{C_{v_{Oxyplus}}}{C_{v_{Oxy-TF2400}}} \sim \frac{K_{CO_2,G_{Oxyplus}} \times a_{ext_{Oxyplus}}}{K_{CO_2,G_{Oxy-TF2400}} \times a_{ext_{Oxy-TF2400}}} \quad (D-62)$$

De plus, les aires interfaciales a_{ext} associées aux contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus sont identiques. De ce fait, l'équation précédente peut s'écrire :

$$\frac{C_{v_{Oxyplus}}}{C_{v_{Oxy-TF2400}}} \sim \frac{K_{CO_2,G_{Oxyplus}}}{K_{CO_2,G_{Oxy-TF2400}}} \quad (D-63)$$

En conséquence, les capacités volumiques d'absorption favorables aux contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 à 3%wt et 5%wt s'expliquent directement par le coefficient de transfert de matière global du CO₂ $K_{CO_2,G}$ supérieur dans ce contacteur par rapport au contacteur Oxyplus. Les coefficients de transfert de matière $K_{CO_2,G}$ peuvent, dans les conditions précises de cette étude, être employés pour comparer les performances de transfert du CO₂ permises par chacun de ces contacteurs. Le tableau D-11 présente les valeurs de $K_{CO_2,G}$ déterminées par le modèle du pseudo premier ordre pour chacun des contacteurs.

Les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 spécialement conçus pour la capture du CO₂ à l'ammoniaque présentent, dans les conditions étudiées, des performances d'absorption du CO₂ supérieures à celles offertes par les contacteurs commerciaux Oxyplus.

Tableau D-11 Valeurs de $K_{CO_2,G}$ déterminées par le modèle de pseudo premier ordre

	3% wt	5% wt
$K_{CO_2,G}$ Oxyplus ($m.s^{-1}$)	$2,9.10^{-4}$	$3,3.10^{-4}$
$K_{CO_2,G}$ Oxyphan-Teflon AF2400 ($m.s^{-1}$)	$3,7.10^{-4}$	$4,2.10^{-4}$
$K_{CO_2,G}$ Oxyphan-Teflon AF2400/$K_{CO_2,G}$ Oxyplus	1,3	1,3

Compte tenu des différences existant entre les fibres composites Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus, des coefficients de transfert de matière globaux du CO_2 $K_{CO_2,G}$ aussi proches sont inattendus. Le rapport des perméances au CO_2 des couches denses Teflon AF2400 et poly(-4-méthyl-1-pentène) (ou TPX) composant les deux fibres est supérieur au rapport des $K_{CO_2,G}$ (tableau D-12). Pour ces raisons, on peut s'interroger sur le rôle de la couche dense lors du transfert du CO_2 de la phase gazeuse vers la solution d'ammoniac absorbante. Dans la suite, les coefficients de transfert de matière des fibres composites vont être déterminés par le biais du modèle à 2 dimensions développé. Pour chaque fibre, les valeurs des coefficients de transfert de matière individuels du support microporeux et de la couche dense seront comparées pour interpréter les performances d'absorption observées et déterminer les perspectives d'études.

Tableau D-12 Perméances au CO_2 des couches denses des contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus

	Oxyphan-Teflon AF2400	Oxyplus
Température ($^{\circ}C$)	21	
Perméance \mathcal{P}_{CO_2} (GPU)	2405	990
\mathcal{P}_{CO_2}Oxyphan-TF2400/\mathcal{P}_{CO_2}Oxyplus	2,4	

Les solutions à 1%wt en ammoniac ont rapidement été écartées du fait des efficacités de capture plus faibles qui les caractérisent. Néanmoins, il est important de souligner le résultat surprenant obtenu en appliquant le modèle du pseudo premier ordre à cette concentration.

Alors que pour des concentrations supérieures à 3%wt, les performances offertes par le contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 sont supérieures à celles associées au contacteur Oxyplus, c'est la situation inverse qui survient à 1%wt en ammoniac (Tableau D-10).

Tableau D-13 Valeurs de $K_{CO_2,G}$ à 1%wt déterminées par le modèle de pseudo premier ordre

	1%wt
$K_{CO_2,G}$ Oxyplus ($m.s^{-1}$)	$1,6.10^{-4}$
$K_{CO_2,G}$ Oxyphan-Teflon AF2400 ($m.s^{-1}$)	$1,3.10^{-4}$
$K_{CO_2,G}$ Oxyphan-Teflon AF2400/$K_{CO_2,G}$ Oxyplus	0,9

$K_{CO_2,G}$ dépend des résistances gaz, liquide et membranaire opposées au transfert du CO_2 . La résistance due à la couche limite gazeuse est négligeable devant les résistances membranaire et liquide. Le coefficient de transfert de matière de la membrane composite maintenue en mode non mouillé est indépendant des conditions opératoires en général et de la concentration en particulier. Par ailleurs, les contacteurs Oxyplus et Oxyphan-Teflon AF2400 présentent le même diamètre extérieur, le même taux de compacité et l'absorption du CO_2 met en jeu dans les deux cas une réaction du pseudo premier ordre. Pour un jeu de conditions opératoires fixées, les résistances liquides rencontrées lors du transfert du CO_2 sont donc théoriquement les mêmes pour les deux contacteurs testés. Observer un ratio $K_{CO_2,G}$ Oxyphan-Teflon AF2400/ $K_{CO_2,G}$ Oxyplus < 1 uniquement à 1%wt est étonnant puisqu'il implique que la concentration ait un effet différent sur les résistances liquides des deux contacteurs. Dans la suite, le modèle à 2 dimensions sera employé pour tenter d'expliquer cette observation.

1.2 Effet de la température sur les performances de transfert du CO_2

Le modèle du pseudo premier ordre a été appliqué aux expériences d'absorption du CO_2 menées à 40°C sur des solutions d'ammoniac à 5%wt. Les figures D-9 et D-10 présentent les valeurs de coefficients de transfert de matière global $K_{CO_2,G}$ int estimées par ce modèle simplifié. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à 21°C, les autres conditions opératoires restant identiques par ailleurs. De manière générale, le modèle simple décrit correctement les résultats expérimentaux. On peut néanmoins s'apercevoir que les résultats expérimentaux sont tout de même moins bien représentés par le modèle à 40°C qu'à 21°C.

Ceci est particulièrement vrai dans le cas du contacteur Oxyplus. Une des hypothèses clés du modèle simple est l'existence d'un coefficient de transfert de matière global constant sur toute la longueur du contacteur. En augmentant la température, les quantités de NH₃ et H₂O transférées au travers de la membrane augmente. On peut se demander comment les processus d'évaporation influence le coefficient de transfert de matière global $K_{CO_2,G}$ du CO₂.

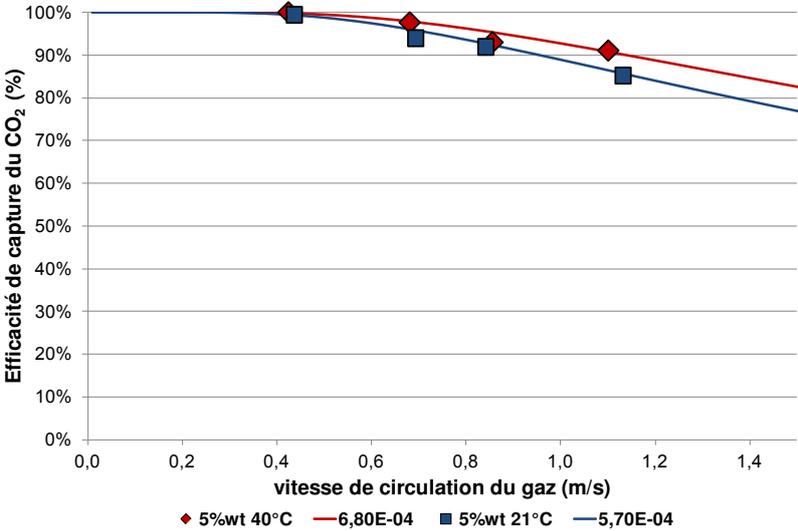


Figure D-9 Détermination par le modèle du pseudo premier ordre du coefficient de transfert de matière global du CO₂ $K_{CO_2,G \text{ int}}$ à 40°C et comparaison avec celui à 21°C. Contacteur Oxyphan Teflon AF2400

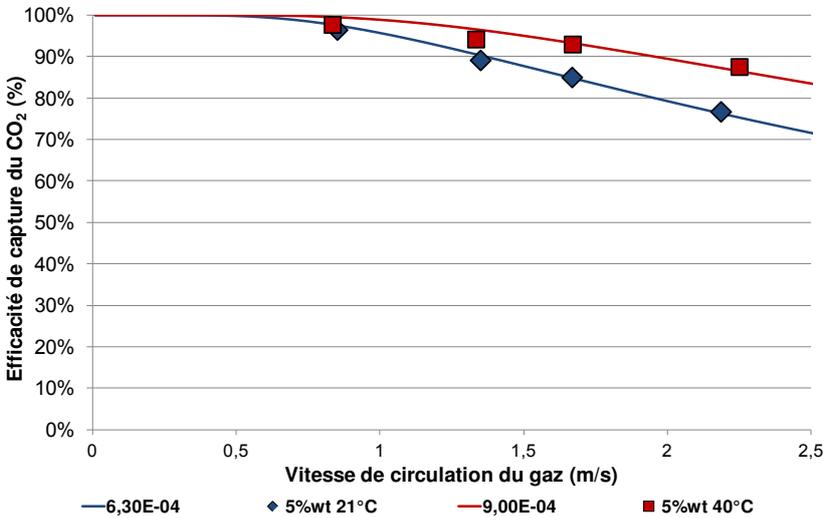


Figure D-10 Détermination par le modèle du pseudo premier ordre du coefficient de transfert de matière global du CO₂ $K_{CO_2,G \text{ int}}$ à 40°C et comparaison avec celui à 21°C. Contacteur Oxyplus

Le tableau D-14 recense les coefficients de transfert de matière globaux $K_{CO_2,G}$ associés aux expériences menées à 21 et 40°C. L'effet de la température sur les performances d'absorption du CO₂ dans le contacteur Oxyplus est bien plus prononcé que dans le cas du contacteur

Oxyphan-Teflon AF2400. A une température de 40°C, les performances d'absorption des deux contacteurs sont similaires.

Tableau D-14 Inverse du temps caractéristique de transfert et coefficient de transfert de matière global à 40°C

	Oxyphan-Teflon AF2400		Oxyplus	
Concentration NH₃ (% wt)	21	40	21	40
K_{CO₂,G}·a_{ext} (s⁻¹)	2,0.10 ⁻¹	2,4.10 ⁻¹	1,6.10 ⁻¹	2,3.10 ⁻¹
K_{CO₂,G} (m.s⁻¹)	4,2.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁴	4,7.10 ⁻⁴
K_{CO₂,G} (40°C)/ K_{CO₂,G} (21°C)	1,2		1,4	

Opérer l'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque à une température plus élevée présente un certain intérêt. Le choix de la température optimale ne sera pas abordé ici. Néanmoins, il serait intéressant de comprendre l'effet de la température sur le coefficient de transfert du CO₂ au travers des membranes dans le but de choisir le matériau présentant les meilleures performances à une température donnée. Pour cette raison, les coefficients de transfert de matière des fibres composites seront, dans la suite, déterminés par le biais du modèle à 2 dimensions développé.

2. Modèle du pseudo premier ordre pour le transfert de NH₃

Les résultats des expériences d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque ont montré que les pertes en ammoniac observées lors des expériences menées sur les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus étaient très similaires. Ce résultat étonnant, compte tenu des différences existant entre ces deux fibres, doit être expliqué. Par ailleurs, l'expérience a également montré un certain pouvoir de confinement des fibres composites en comparaison des fibres microporeuses pour lesquelles aucune expérience reproductible n'a pu être réalisée. Ceci appelle à la quantification des performances de transfert de l'ammoniac au travers des fibres composites. Pour cela, le modèle du pseudo premier ordre développé pour le transport de NH₃ a été appliqué aux expériences d'absorption menées. De façon surprenante, il est apparu que dans la très grande majorité des cas, il n'était pas possible d'ajuster le coefficient

de transfert de matière global $K_{\text{NH}_3,\text{G}}$ aux expériences réalisées. La figure suivante montre un exemple de courbe obtenue.

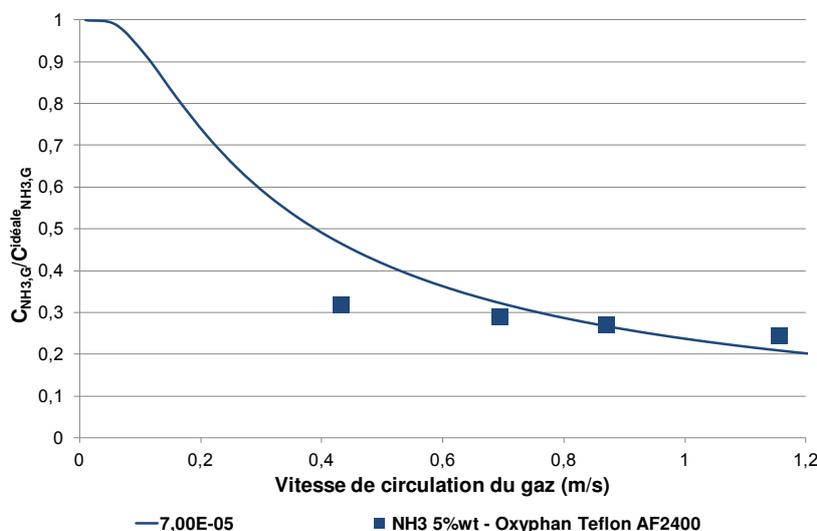


Figure D-11 Détermination du coefficient de transfert de matière global $K_{\text{NH}_3,\text{G}}$ par le modèle du pseudo premier ordre. Exemple : Contacteur Oxyphan-Teflon AF2400, solution d'ammoniac 5%wt

Les résultats obtenus n'apparaissent pas satisfaisants et plusieurs explications peuvent être avancées. En premier lieu, les expériences réalisées impliquent la mesure simultanée du CO_2 et de NH_3 en phase gazeuse. Il doit être souligné qu'il est particulièrement difficile de trouver un outil compact permettant une analyse précise sur une large gamme de deux composés différents, particulièrement lorsque l'un d'entre eux doit être maintenu confiné. De façon générale, les concentrations mesurées en ammoniac sont comprises entre 1000 et 25000 ppm. Pour une concentration donnée de la solution, les variations fines de la concentration en NH_3 dans la phase gazeuse dues à l'augmentation de la vitesse de passage du gaz ne pouvaient être détectées avec l'analyseur employé. L'erreur sur la mesure est comprise entre 10 et 15%. Ceci explique en grande partie l'impossibilité de caractériser avec précision les performances de transfert de NH_3 en phase gazeuse. Pour autant, ceci ne remet pas en cause l'ordre de grandeur des pertes en ammoniac chiffrées précédemment par tonne de CO_2 captée. D'autres raisons peuvent expliquer l'impossibilité d'identifier clairement une valeur de $K_{\text{NH}_3,\text{G}}$ par le modèle du pseudo premier ordre. Avant d'aller plus loin dans l'interprétation, le modèle à 2 dimensions développé sera employé pour représenter les performances de transfert de NH_3 .

3. Performances de transfert du CO₂ par le modèle 2D

3.1 Effet de la concentration sur les performances de transfert du CO₂

Le modèle 2D développé a été employé pour représenter les performances d'absorption du CO₂ par l'ammoniac en ajustant le coefficient de transfert de matière membranaire aux résultats des expériences d'absorption du CO₂ présentés précédemment. La figure D-12 présente les résultats de simulation des performances d'absorption du CO₂ au sein du contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 aux 3 concentrations. De manière générale, on voit que le modèle représente bien les performances d'absorption observées expérimentalement pour peu que le coefficient d'ajustement, c'est-à-dire le coefficient de transfert de matière membranaire, soit correctement choisi. On souligne d'ailleurs que les performances évaluées par le modèle 2D sont très similaires à celles associées au modèle simple utilisé en premier lieu. Les résultats montrent qu'il ne semble pas possible de simuler l'ensemble des conditions de concentration avec une unique valeur du coefficient de transfert de matière membranaire. Ceci peut apparaître déroutant puisque la définition du coefficient de transfert de matière ne dépend que des caractéristiques géométriques de la membrane et de celles du composé transporté.

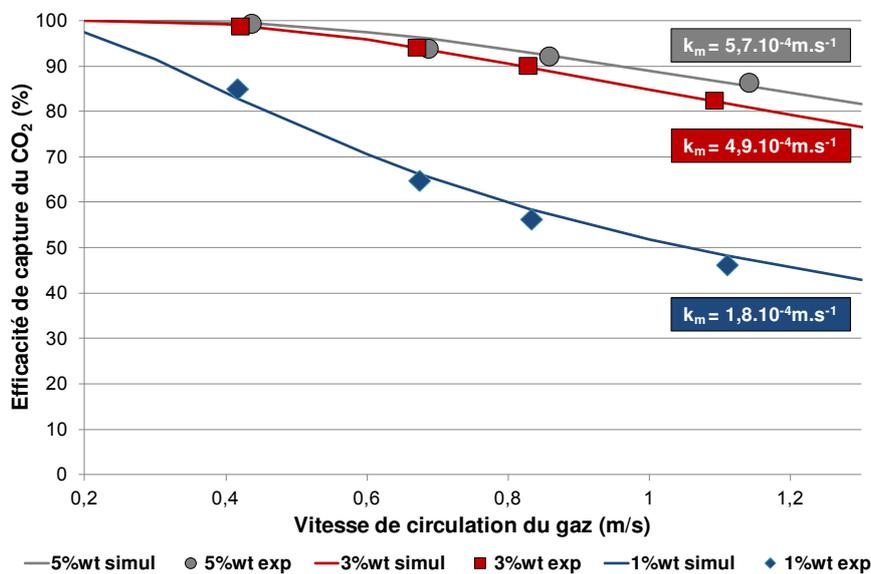


Figure D-12 Evaluation par le modèle 2D des performances d'absorption du CO₂ et valeurs du coefficient de transfert de matière membranaire. Contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 - Concentration 1, 3 et 5% wt

En analysant les valeurs de coefficient de transfert de matière ajusté, on observe que les coefficients d'ajustement sont très proches à 3 et 5%wt en ammoniac (respectivement $5,7$ et $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$) tandis qu'une valeur plus éloignée est observée à 1%wt.

Le modèle implique pour la résolution des équations de convection/diffusion dans la calandre de définir la constante cinétique de la réaction. Compte tenu de la constante implémentée et du volume de fluide théorique à disposition pour l'absorption par fibre, un coefficient de transfert de matière ajusté à 1%wt à une valeur comparable à celles obtenues à 3 et 5%wt impliquerait des efficacités de capture très supérieures à celles obtenues expérimentalement. Compte tenu des efficacités de capture obtenues expérimentalement à 1%wt, la valeur de $k_{mCO_2\text{composite}}$ prédite par le modèle est plus faible.

Le coefficient de transfert de matière membranaire est indépendant des conditions opératoires et pour expliquer cette anomalie, il est suggéré que la résistance opposée par la phase liquide soit, à 1%wt, surestimée par le modèle. En effet, le modèle à 2 dimensions suppose un arrangement uniforme des fibres dans la calandre de telle façon que chacune des fibres dispose d'une zone de fluide l'entourant identique et maximale. Or, les contacteurs membranaires employés à l'échelle du laboratoire sont de petits modules ne présentant pas d'espaceurs entre les fibres. La méthode même de conception des contacteurs implique un agencement irrégulier des fibres et leur regroupement en paquet au centre de la calandre. La zone de fluide réelle entourant les fibres est donc inférieure à celle attendue en supposant un arrangement régulier des fibres. Le taux de conversion des solutions a été déterminé au chapitre C. L'hypothèse d'un régime de pseudo premier ordre est basée sur l'existence d'un excès d'ammoniac présent même à 1%wt. Les résultats obtenus par modélisation remettent en question cette hypothèse pour les concentrations les plus faibles. Le taux de conversion est déterminé à partir de la quantité totale d'ammoniac présente en solution. Néanmoins, il est très probable, compte tenu de la disposition des fibres et du régime laminaire de la phase liquide, qu'une grande partie du volume liquide ne soit pas en contact du CO_2 lors de l'expérience d'absorption (on pourrait imaginer l'existence d'une section efficace du module (inférieure à la section du module définie par r_{cont}) définie par la zone de fluide véritable entourant le réseau de fibres). Dans ce cas, le taux de conversion au sein de ce cylindre efficace serait supérieur à celui calculé sur la base des flux absorbés. L'hypothèse d'un pseudo premier ordre peut être remise en question pour des concentrations aussi faibles que 1%wt. Si le taux de conversion augmente, le taux de charge augmente. Il a été montré au chapitre A que le mécanisme réactionnel et la cinétique de réaction du CO_2 dans NH_3 dépendaient de la concentration en ammoniac libre et du taux de charge. Il est suggéré que l'arrangement irrégulier des fibres dans le contacteur réduise, à 1%wt en ammoniac, la cinétique et la force motrice du transfert en comparaison de ce qui est observé à 3 et 5%wt. A cette faible concentration, la résistance

liquide serait donc sous-estimée par le modèle. Lors de son ajustement aux performances de capture obtenues expérimentalement à 1%wt, la résistance membranaire serait, en contrepartie, surestimée. A 3 et 5%wt en ammoniac, les valeurs de $k_{mCO_2,composite}$ (notée k_m sur les figures) sont proches et plus élevées. A ces concentrations, la quantité d'ammoniac libre semble suffisante pour permettre des performances d'absorption semblables à celles prédites par le modèle sur la base d'une zone de fluide définie par $d_{cont} = (n)^{0,5}$. En conséquence, les valeurs de $k_{mCO_2,composite}$ obtenues à 3 et 5% peuvent être considérées comme des valeurs représentatives du coefficient de transfert de matière du CO_2 au travers de la membrane composite Oxyphan-Teflon AF2400. Particulièrement, la valeur obtenue à 5% ($k_{mCO_2, composite} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$) est la plus significative puisqu'à cette concentration, les conséquences de l'hypothèse d'un arrangement régulier des fibres sur la résistance liquide sont minimisées. Cette valeur, concordante avec les valeurs disponibles dans la littérature ($k_{mCO_2, composite} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, [83]) sera prise comme référence pour la comparaison effectuée avec la fibre Oxyplus.

La figure D-13 présente les résultats des simulations réalisées concernant le contacteur Oxyplus. Identiquement à ce qui a été observé précédemment, la valeur de $k_{mCO_2,composite}$ ajustée pour une concentration de 1%wt en ammoniac est éloignée de celles observées à 3 et 5%wt. Par ailleurs, cette valeur est supérieure à celle associée au contacteur Oxyphan-Teflon AF2400.

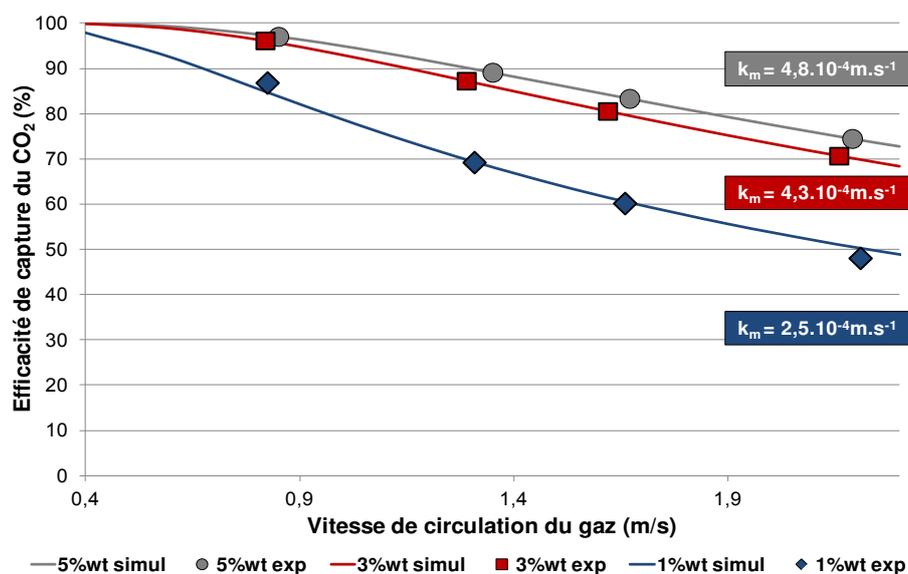


Figure D-13 Evaluation par le modèle 2D des performances d'absorption du CO_2 et valeurs du coefficient de transfert de matière membranaire. Contacteur Oxyplus. Concentration 1, 3 et 5% wt

A une concentration aussi faible que 1%wt, la résistance liquide semble dépendre de

l'arrangement des fibres ce qui explique, ici encore, que le coefficient de transfert de matière soit sous-estimé. A 1%wt où un déficit d'ammoniac libre pourrait exister, les deux contacteurs présentent des résistances liquides différentes puisque leur arrangement est différent. Ceci expliquerait qu'à 1%wt, le coefficient de transfert de matière global du CO₂ dans le contacteur Oxyplus soit supérieur à celui du contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 (tableau D-13).

Les valeurs de $k_{mCO_2, composite}$ ajustées à 3 et 5%wt sont proches et sont considérées comme les plus représentatives du coefficient de transfert de matière membranaire de l'Oxyplus. Particulièrement, celle obtenue à 5%wt est prise comme référence.

La comparaison des valeurs de $k_{mCO_2, composite}$ obtenues à 5%wt pour les deux contacteurs révèlent des performances supérieures du contacteur Oxyphan-Teflon AF2400. La différence observée reste néanmoins faible. On peut noter que le rapport des coefficients de transfert de matière des membranes composites est égal au rapport des coefficients de transfert de matière globaux et au rapport des capacités volumiques d'absorption ($\approx 1,2$). Les résistances liquides étant similaires dans les deux cas, les valeurs proches de $k_{mCO_2, composite}$ expliquent les performances d'absorption du CO₂ semblables assurées par les contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus.

Pour interpréter ces performances analogues, il est nécessaire de prendre en considération les valeurs, déterminées par le modèle, des coefficients de transfert de matière individuels microporeux et dense. Le tableau suivant fournit les valeurs de $k_{mCO_2, micro}$ et $k_{mCO_2, dense}$ correspondant aux valeurs de $k_{mCO_2, composite}$ discutées précédemment (5%wt). Les valeurs de $k_{mCO_2, dense}$ sont celles données par la relation A-79. La relation existant entre le coefficient de transfert de matière de la fibre composite, celui du support microporeux et celui de la couche dense est donnée par l'équation A-89.

Tableau D-15 Valeurs des coefficients de transfert de matière individuels associées aux fibres Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus

	Oxyphan-Teflon AF2400	Oxyplus
$k_{mCO_2, composite} (m.s^{-1})$	$5,7.10^{-4}$	$4,8.10^{-4}$
$k_{mCO_2, dense} (m.s^{-1})$	$2,0.10^{-3}$	$8,1.10^{-4}$
$k_{mCO_2, micro} (m.s^{-1})$	$7,6.10^{-4}$	$8,4.10^{-4}$

Les coefficients de transfert de matière des supports microporeux en polypropylène composant les deux fibres sont très proches, celui associé à la fibre Oxyplus étant légèrement supérieur. Très généralement, les valeurs de coefficients de transfert de matière de gaz au sein de membranes microporeuses s'étalent sur 4 ordres de grandeurs. L'amplitude des valeurs obtenues ne traduit pas un mouillage particulier de la membrane. Ceci doit être souligné particulièrement du fait du passage de H₂O et NH₃ au travers de la fibre microporeuse.

Les résistances opposées au transfert par les zones dense et microporeuse de la fibre composite Oxyplus sont, quasiment identiques. A contrario, les résultats montrent que le coefficient de transfert de matière de la fibre microporeuse est, dans le cas du contacteur original Oxyphan-Teflon AF2400, près de 3 fois inférieur à celui de la couche dense. Dans ce cas, la résistance dominante lors du transfert du CO₂ au travers de la fibre composite est opposée, non pas par la couche dense, mais par le support microporeux. Les valeurs proches des coefficients de transfert de matière membranaires des deux fibres composites considérées s'expliquent particulièrement par le fait que la résistance microporeuse du contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 atténue fortement l'intérêt de disposer d'une couche dense de perméance très élevée.

3.2 Effet de la température sur les performances de transfert du CO₂

Les expériences d'absorption du CO₂ par l'ammoniaque réalisées à 40°C ont montré un effet notable de la température sur les performances d'absorption. Par ailleurs, il a été observé que l'effet de la température sur l'efficacité de capture était particulièrement remarquable dans le cas du contacteur Oxyplus. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette amélioration visible des performances puisque la température agit simultanément sur les résistances liquide et membranaire. Pour comprendre l'effet de la température sur les performances de transfert au travers des membranes employées, ces expériences ont également été modélisées.

La figure D-14 présente les performances d'absorption du CO₂ déterminées par le modèle dans le cas du contacteur Oxyphan-Teflon AF2400. La valeur du coefficient de transfert de matière de la fibre composite $k_{mCO_2, composite}$ à 40°C, obtenue par ajustement, est comparée à celle observée à 21°C.

La valeur du coefficient de transfert de matière de la fibre composite évaluée par la modélisation augmente sous l'effet de la température. Ce résultat n'est pas intuitif puisque la perméabilité du polymère super vitreux Teflon AF2400 diminue avec la température en raison

de la diminution du coefficient de solubilité du CO₂ dans ce polymère. Le coefficient de transfert de matière du CO₂ dans la couche dense diminuant, k_m CO_{2,composite} augmente sous l'effet de la température en raison de l'augmentation de la faculté de diffusion du gaz dans le réseau poreux et donc de l'augmentation du coefficient de transfert de matière dans le support microporeux.

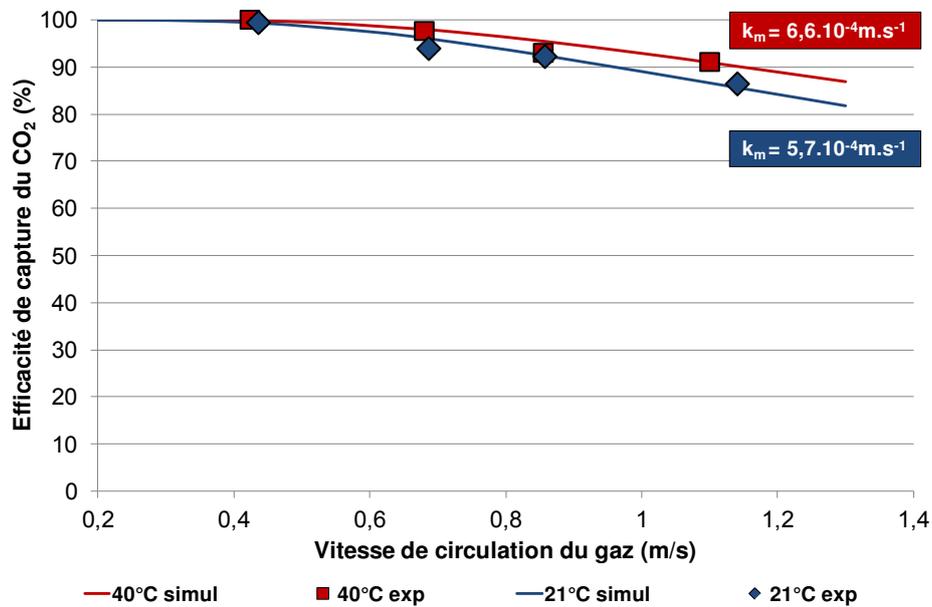


Figure D-14 Evaluation par le modèle 2D des performances d'absorption du CO₂ et valeurs du coefficient de transfert de matière membranaire. Contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 T= 21°C et 40°C

Le tableau suivant résume l'évolution des coefficients de transfert de matière du CO₂ avec la température dans le cas de la fibre Oxyphan-Teflon AF2400.

Tableau D-16 Coefficients de transfert de matière du CO₂ à 21°C et 40°C et perméance de la couche dense Teflon AF2400 au CO₂. Contacteur Oxyphan-Teflon 2400

	Oxyphan-Teflon AF2400	
	21°C	40°C
$k_{mCO_2,composite}$ (m.s ⁻¹)	5,7.10 ⁻⁴	6,6.10 ⁻⁴
Perméance \mathcal{P}_{CO_2} (GPU)	2405	2067
$k_{mCO_2,dense}$ (m.s ⁻¹)	2,0.10 ⁻³	1,8.10 ⁻³
$k_{mCO_2,micro}$ (m.s ⁻¹)	7,6.10 ⁻⁴	9,6.10 ⁻⁴

En augmentant la température, la résistance opposée par le support microporeux est réduite et la part du coefficient de transfert de matière de la couche dense dans la résistance globale

devient plus importante. L'intérêt d'employer un matériau dense disposant d'une perméance élevée devient alors conséquent.

Cet effet est particulièrement visible dans le cas du contacteur Oxyplus pour lequel l'effet de la température sur les performances d'absorption et le coefficient de transfert de matière de la fibre composite est encore plus important.

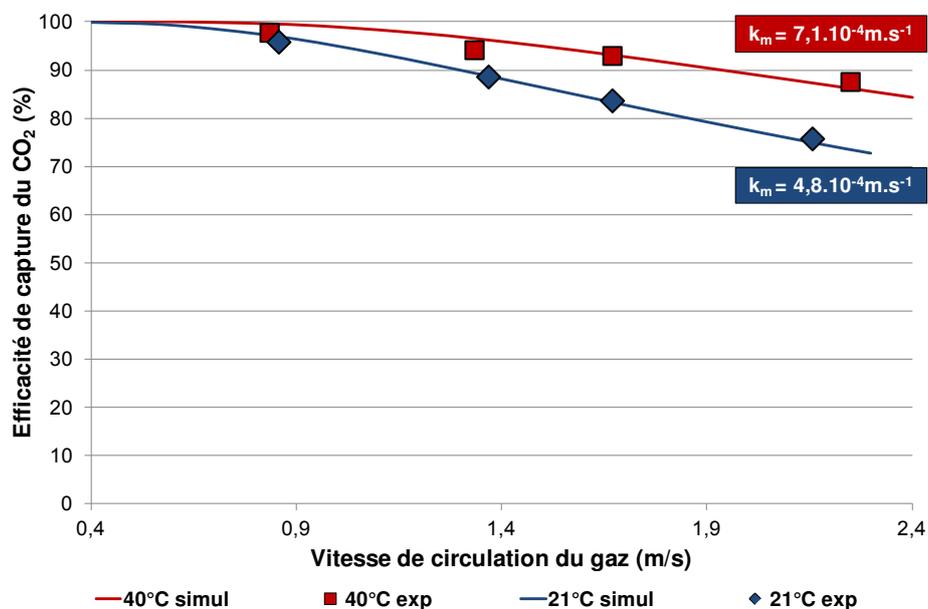


Figure D-15 Evaluation par le modèle 2D des performances d'absorption du CO₂ et valeurs du coefficient de transfert de matière membranaire. Contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 T= 21°C et 40°C

Le tableau suivant résume l'évolution des coefficients de transfert de matière du CO₂ et de la perméance du CO₂ avec la température dans le cas de la fibre Oxyplus.

Tableau D-17 Coefficients de transfert de matière du CO₂ à 21°C et 40°C et perméance de la couche dense en poly(4-méthyl-1-pentène) au CO₂. Contacteur Oxyplus

	Oxyplus	
	21°C	40°C
$k_{mCO_2,composite} (m.s^{-1})$	$4,8.10^{-4}$	$7,1.10^{-4}$
Perméance \mathcal{P}_{CO_2} (GPU)	990	1650
$k_{mCO_2,dense} (m.s^{-1})$	$8,1.10^{-4}$	$1,44.10^{-3}$
$k_{mCO_2,micro} (m.s^{-1})$	$8,4.10^{-4}$	$1,1.10^{-3}$

A la différence de la couche dense en Teflon AF2400 du contacteur Oxyphan-Teflon AF2400, la couche dense vitreuse en poly(-4-méthyl-1-pentène) du contacteur Oxyplus voit sa

perméance augmenter avec la température. En conséquence, le coefficient de transfert de matière de la couche dense du contacteur Oxyplus est visiblement accru. Sous l'effet conjugué de la diminution de la résistance opposée par le support microporeux, l'augmentation du coefficient de transfert de matière de la fibre composite Oxyplus est supérieure à celle observée dans le cas du contacteur Oxyphan-Teflon AF2400. Ceci montre qu'en réduisant la résistance opposée par le support microporeux, l'effet de la perméance et de la sélectivité de la membrane sur les performances de transfert devient prépondérant.

Il doit être souligné que le poly(-4-méthyl-1-pentène) est un polymère vitreux dont la température de transition vitreuse est de l'ordre de 30°C. L'augmentation importante de la perméance de ce matériau est la conséquence de la transition vers un état caoutchoutique de cette structure. On peut donc s'interroger sur la stabilité mécanique d'une fibre Oxyplus sous l'effet d'un usage prolongé à une température supérieure à sa T_g .

4. Performances de transfert de NH_3 par le modèle 2D

Les résultats précédents ont montré que les performances d'absorption du CO_2 par l'ammoniac dans les contacteurs membranaires peuvent être correctement représentées par le modèle simple du pseudo premier ordre et le modèle de convection/diffusion/réaction employés. Malheureusement, il n'a pas été possible de modéliser les pertes en ammoniac associées à l'étape d'absorption du CO_2 . Les deux modèles employés évaluent une évolution des pertes en ammoniac très similaire. Cette évolution ne correspond pas à celle observée expérimentalement de telle façon que le transfert de l'ammoniac estimé par les modèles n'a pu être validé. Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer les divergences observées entre expérimentation et modélisation. Naturellement, la question de la mise en place d'un système d'analyse fin des concentrations en ammoniac au sein des phases gazeuse et liquide se pose et ceci devra dans la suite faire l'objet d'une grande attention.

En premier lieu, aucun de ces modèles ne prend en considération l'effet de l'évaporation de l'eau et de son transfert sur les performances de transfert de CO_2 et NH_3 . Les coefficients de diffusion effectifs au travers des membranes microporeuses et denses sont déterminés en négligeant les effets de couplage potentiels pouvant survenir lors du transfert des espèces. Or, NH_3 est une petite molécule polaire capable de participer à des liaisons hydrogène fortes avec la molécule d'eau. On peut penser que le transfert couplé de NH_3 et H_2O au travers de la membrane explique partiellement l'écart observé entre la simulation décrivant un comportement idéal et la réalité expérimentale.

La réaction entre le CO_2 et NH_3 est exothermique et une augmentation de la température du liquide en résulte. Dans des conditions de solutions fraîches, on peut penser que l'augmentation de la température est maximale en une zone localisée du contacteur, à l'entrée gaz du module où le gradient de concentration est maximal. La quantité d'ammoniac et d'eau traversant la membrane lors de l'absorption dépend de la concentration de la solution absorbante, de la température et des vitesses de circulation des phases. Compte tenu de la surface développée par le réseau poreux du support des fibres composites, il est possible qu'une certaine fraction de la quantité totale de ces deux composés transférés se condense (NH_3 sous l'effet de H_2O) au sein de la fibre microporeuse entraînant une variation du coefficient de diffusion effectif de NH_3 . La variation du coefficient de transfert membranaire de NH_3 avec les conditions opératoires pourrait potentiellement contribuer aux difficultés rencontrées pour modéliser simplement le transfert de NH_3 . Par ailleurs, le réseau microporeux du support développe une surface importante propice à la cristallisation. La réaction du CO_2 avec NH_3 et H_2O en phase gazeuse est aussi un élément pouvant expliquer les difficultés rencontrées pour représenter le transfert de NH_3 .

Toutes nos expériences ont mis en jeu des performances d'absorption du CO_2 stables et reproductibles sur la durée de l'expérience ce qui laisse à penser que le coefficient de transfert de matière membranaire du CO_2 est indépendant des conditions opératoires. Néanmoins, on peut se demander comment le transport de NH_3 affecte celui du CO_2 . Pour s'assurer qu'aucune dérive des performances du CO_2 n'intervienne, il serait préférable de réaliser un bilan de matière sur la phase liquide afin de vérifier que la quantité d'ammoniac en sortie du contacteur est égale à la quantité d'ammoniac entrante soustraite de celle consommée par la réaction et de celle ayant traversé la membrane. Une telle démarche a été utilisée et un dosage de la solution ammoniacale issue du contacteur a été réalisé. Compte tenu des faibles quantités absorbées et de la nature du montage expérimental disponible, cette démarche n'a pas abouti. La quantification de l'azote total en solution est fréquemment réalisée et un système d'analyse de la phase liquide devra être mis en place par la suite.

Le transfert de NH_3 au travers des contacteurs membranaires semble mettre en jeu un mécanisme complexe qu'il n'a pas été possible d'élucider. Ceci empêche de comprendre les raisons précises pour lesquelles les contacteurs membranaires composites présentent un pouvoir de confinement de l'ammoniac supérieur à celui des contacteurs microporeux. Dans le cas de contacteurs microporeux Oxyphan, la formation de sels d'ammonium est immédiate et aucune expérience reproductible n'a pu être obtenue. La seule différence existant entre ces

fibres microporeuses et les fibres composites Oxyphan-Teflon AF2400 est la présence de la fine couche dense de Teflon AF2400 intercalée entre la solution liquide et le support microporeux. Deux explications majeures peuvent être avancées pour expliquer la faculté supérieure des fibres composites à limiter la formation de sels d'ammonium. Même si le support microporeux semble constituer la résistance la plus importante au transfert de matière, la couche dense a pour conséquence de modifier les flux de NH_3 , CO_2 et H_2O par rapport à la fibre microporeuse de telle façon que les équilibres contrôlant la formation des sels d'ammonium au sein du réseau poreux et du lumen des fibres soient déplacés. Par ailleurs, la couche dense constitue une barrière physique entre le gaz et le liquide. Dans le cas d'une fibre microporeuse, il est possible que la réaction du CO_2 et de l'ammoniac en phase gazeuse se réalise à la bouche même du pore où se situe l'interface gaz/liquide. Ceci pourrait provoquer un phénomène de mouillage voire de blocage des pores rendant les performances de transfert instables en l'absence de couche dense.

5. Modélisation des performances de transfert: conclusions

Les capacités d'absorption volumiques du CO_2 déterminées lors du chapitre C ont révélé que les contacteurs membranaires Oxyphan-Teflon AF2400 présentaient des performances d'absorption du CO_2 supérieures à celle des contacteurs Oxyplus. Le travail de modélisation présenté a montré que ces performances plus favorables s'expliquaient par leur coefficient de transfert de matière global du CO_2 $K_{\text{CO}_2,\text{G}}$ plus élevé. Particulièrement, il est apparu que la fibre composite Oxyphan-Teflon AF2400 présentait un coefficient de transfert de matière membranaire supérieur à celui de la fibre commerciale Oxyplus. Les coefficients de transfert de matière des supports microporeux étant très proches, cet avantage s'explique par la grande perméabilité du polymère Teflon AF2400 mesurée expérimentalement dans le chapitre B. Le travail de modélisation réalisé a aussi montré que l'intérêt de disposer d'une couche extrêmement perméable était atténué par la résistance opposée par le support microporeux. En dépit de son réseau poreux physique, la fibre microporeuse épaisse oppose une résistance au transfert du CO_2 supérieure à celle de la couche dense.

L'analyse des résistances membranaires individuelles permet d'envisager plusieurs possibilités pour améliorer substantiellement les performances offertes par des contacteurs membranaires constitués d'une couche dense en Teflon AF2400. Pour que ce polymère exprime tout son potentiel de transfert, il est nécessaire de trouver un support microporeux présentant une résistance plus faible. Selon, Rangwala et al. [70], des supports microporeux présentant des

coefficients de transfert de matière d'environ 10^{-2} m.s^{-1} sont disponibles. Des simulations ont été réalisées afin d'évaluer les performances d'absorption d'une fibre composite identique géométriquement à celles employées lors de nos expériences mais dont le support microporeux présenterait un coefficient de transfert de matière tel que celui décrit par Rangwala et al.

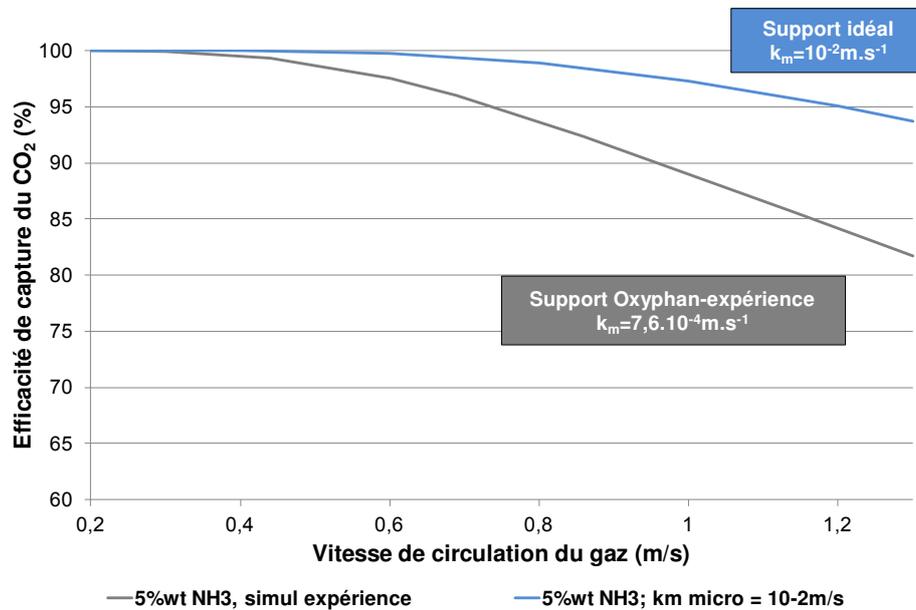


Figure D-16 Comparaison des performances offertes, à 5%wt, par une fibre composite Oxyphan-Teflon AF2400 à celles offertes par une fibre idéale présentant un $k_{m\text{CO}_2,\text{micro}} = 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$

Il apparaît clairement que le support que nous employons constitue un frein aux performances de transfert puisque l'amélioration observée est conséquente. En employant un support dont le $k_{m\text{CO}_2,\text{micro}}$ est égal à 10^{-2} m.s^{-1} , la couche dense devient limitante puisque le coefficient de transfert de matière de la fibre composite ($k_{m\text{CO}_2,\text{composite}} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$) est quasiment identique à celui de la couche dense. La couche dense contrôlant le transfert, l'intérêt d'avoir un matériau hautement perméable au CO_2 et disposant d'une sélectivité NH_3/CO_2 inverse est évident pour atténuer les pertes en ammoniac.

Une autre possibilité consiste au contraire à augmenter l'épaisseur de la couche dense en Teflon AF2400. Les résultats obtenus révèlent des performances d'absorption assez proches des contacteurs Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus. Le support Oxyphan employé pour soutenir la couche dense en Teflon AF2400 réduit, de par sa résistance, l'intérêt d'avoir un matériau à perméance élevée. On peut donc envisager qu'augmenter, dans une certaine mesure, l'épaisseur de la couche dense en Teflon AF2400 n'aura pas de conséquence néfaste sur le coefficient de transfert de matière membranaire de la fibre composite. A contrario, ceci aura pour intérêt d'accroître la résistance opposée au transfert de NH_3 vers la phase gazeuse.

Les résultats expérimentaux et de simulations démontrent que la présence d'un support microporeux, dont l'intérêt est mécanique, est sur plusieurs aspects désavantageux. En premier lieu, le transport au travers du support microporeux ne peut être prédit simplement. La méconnaissance des caractéristiques géométriques de son réseau poreux gêne considérablement toute prédiction des performances de transfert. Par ailleurs, compte tenu de son réseau poreux étendu, le support microporeux est le siège de processus de cristallisation, de condensation qui peuvent compromettre la stabilité des performances. Enfin, la fibre microporeuse constitue, dans nos expériences, la résistance membranaire majoritaire. Pour toutes ces raisons, il serait intéressant d'employer des contacteurs membranaires composés de fibres denses autosupportées en Teflon AF2400 en lieu et place des fibres composites Oxyphan-Teflon AF2400. Pour des raisons de difficultés de fabrication et de résistance mécanique, la fibre fabriquée doit présenter une certaine épaisseur. On peut se demander si les performances de transfert du CO₂ au travers du polymère Teflon AF2400 sont suffisamment importantes pour permettre le maintien d'un coefficient de transfert de matière suffisant malgré une épaisseur plus importante. Pour répondre à cette interrogation, l'absorption du CO₂ par des fibres denses autosupportées de différentes épaisseurs a été simulée par le biais du modèle 2D. Les épaisseurs testées sont comprises entre 256,4 μm ($k_{mCO_2,dense}=10^{-5}m.s^{-1}$) et 3,2 μm ($k_{mCO_2,dense}=8.10^{-4}m.s^{-1}$) (les aires interfaciales sont similaires à celles des contacteurs utilisés lors des expériences). Les résultats sont présentés sur la figure suivante.

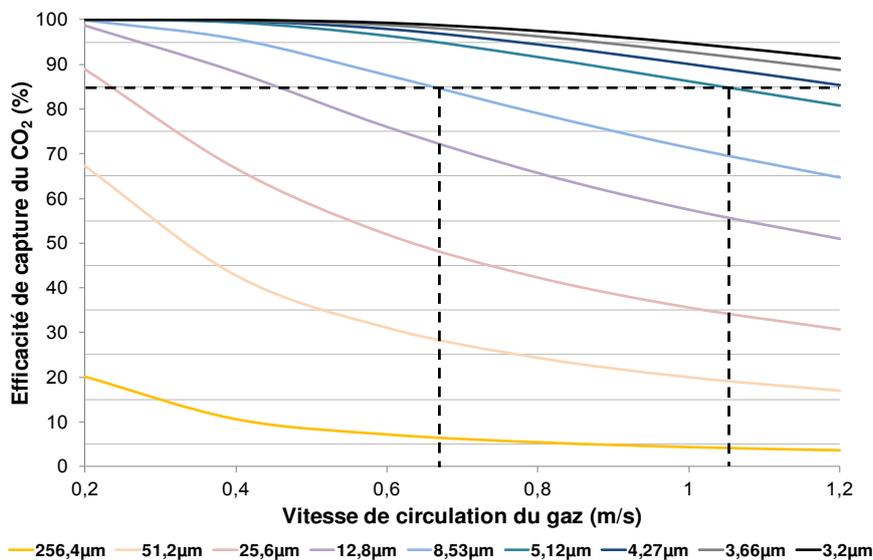


Figure D-17 Performances d'absorption simulées du CO₂ dans NH₃ au sein de 9 contacteurs à fibres denses autosupportées en Teflon AF2400. Epaisseurs comprises entre 256,4 et 3,2 μm. [NH₃]=5% wt

La figure précédente montre que des efficacités de capture compatibles avec les standards fixés en postcombustion (85%) peuvent être atteintes sur une large gamme de vitesses pour

des épaisseurs de la membrane denses comprises entre 5,1 et 8,5 μm . Ces épaisseurs sont typiquement celles accessibles par extrusion. Une question importante réside dans la résistance de ces fibres dans les conditions du procédé. Ceci permet de confirmer l'intérêt majeur, pour le développement des procédés de capture du CO_2 à l'ammoniac par les contacteurs membranaires, de continuer à rechercher des matériaux polymères disposant d'une perméabilité au CO_2 élevée et d'une sélectivité de séparation NH_3/CO_2 inverse pour limiter le plus possible les pertes en ammoniac.

IV. Intensification du transfert du CO_2 permise par les contacteurs membranaires et comparaison des pertes de NH_3 avec les procédés conventionnels

La réaction d'absorption du CO_2 par l'ammoniac met en jeu une réaction rapide dont la cinétique est néanmoins inférieure à celle associée au solvant chimique de référence. En conséquence, les colonnes à garnissage conventionnellement employées pour la capture du CO_2 à l'ammoniac présentent des dimensions supérieures à celles employées dans le procédé de référence à la MEA. Dans le but de minimiser la dimension de l'absorbeur, il est important de maintenir une quantité d'ammoniac libre élevée en solution lors de l'absorption afin que la cinétique réactionnelle soit élevée. Ceci a pour conséquence d'augmenter la perte en ammoniac par volatilisation. Cette perte qui implique un traitement de la fumée sortant de l'absorbeur doit être minimisée.

Initialement définie par Ramshaw (1983) [215], la notion d'intensification des procédés a été étendue par Stankiewicz et Moulijn (2000) [216] de telle façon à caractériser toute amélioration substantielle d'un procédé chimique ou biochimique en terme de consommation énergétique, diminution de la dimension des installations, de réduction des déchets. Le but de l'étude menée est de définir si un procédé de capture du CO_2 par l'ammoniac au sein de contacteurs membranaires pourrait permettre conjointement d'augmenter la capacité volumique d'absorption du CO_2 et de réduire les pertes en ammoniac par rapport aux procédés conventionnels à contact direct. En ce sens, la notion d'intensification est au cœur de cette étude.

Des expériences d'absorption du CO_2 par l'ammoniac au sein de contacteurs membranaires composites ont été présentées. Les résultats obtenus ont démontré qu'il était possible

d'atteindre des efficacités de capture du CO₂ supérieures aux objectifs généralement fixés en postcombustion. Par ailleurs, les pertes en ammoniac ont été quantifiées proportionnellement à la quantité de CO₂ captée. Les performances de transfert obtenues lors de ces expériences employant des contacteurs membranaires peuvent être comparées à celles associées aux procédés conventionnels.

Dans la littérature discutant de l'absorption du CO₂ par les contacteurs membranaires, le facteur d'intensification I du CO₂ est indifféremment défini comme le rapport des inverses des temps caractéristiques $K_{CO_2,G} \cdot a_{ext}$ ou comme le rapport des capacités volumiques d'absorption C_v du CO₂ au sein des contacteurs gaz/liquide comparés.

$$I = \frac{C_{v_{contacteur}}}{C_{v_{colonne}}} \quad (D-64)$$

Récemment, Zeng et al. [217] ont fourni les résultats de leurs expériences d'absorption du CO₂ par des solutions fraîches d'ammoniac dans une colonne à garnissage (garnissages en vrac, aire interfaciale 570 m²/m³). Le tableau D-17 réunit les facteurs d'intensification déterminés pour des concentrations de 3 et 5%wt en ammoniac. Les performances d'absorption obtenues lors de nos expériences ont été extrapolées au cas d'un contacteur membranaire industriel présentant un taux de compacité de 60%.

Tableau D-18 Facteur d'intensification permis par l'emploi de contacteurs membranaires. Le taux de compacité du contacteur membranaire est de 60%.

Concentration NH ₃ (% wt)	Oxyphan-Teflon AF2400		Oxyplus	
	3	5	3	5
$C_{v_{contacteur}}$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	6,3	6,9	4,9	6,0
$C_{v_{colonne}}$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	0,88	1,41	0,88	1,41
$I = C_{v_{contacteur}}/C_{v_{colonne}}$	7,2	4,9	5,6	4,3

Pour toutes les concentrations étudiées, l'intensification permise par les contacteurs membranaires est élevée. Particulièrement, le contacteur Oxyphan-Teflon AF2400 pourrait potentiellement permettre, dans certaines conditions, une réduction du volume de l'installation d'absorption d'un facteur 7.

On doit souligner que le facteur d'intensification de l'absorption est le plus élevé pour une concentration en ammoniac de 3%wt. Il est intéressant de souligner que les pertes en

ammoniac sont, à cette concentration, près de deux fois inférieures à celles observées à 5%wt. On peut légitimement se demander ce que représentent ces pertes en ammoniac par rapport à celles associées aux procédés conventionnels. Très peu d'études discutent des pertes en ammoniac associées à l'étape d'absorption du CO₂ dans ce solvant. Le procédé de capture du CO₂ par l'ammoniaque développé par le CSIRO est, du point de vue des conditions de concentrations et de températures qui le caractérisent, le plus proche du procédé testé dans notre étude. Une étude récente par Yu et al. [58] a montré que l'absorption du CO₂ par l'ammoniaque dans une colonne à garnissage pouvait générer une perte de 58 kg d'ammoniac par tonne de CO₂ captée dans le cas d'une solution d'ammoniac présentant un taux de charge en CO₂ de 0,31. Toutes nos expériences mettent en jeu des solutions fraîches d'ammoniac au sein desquelles plus de 99% de l'ammoniac se trouve sous sa forme libre disponible pour volatilisation. En conséquence, les pertes en ammoniac sont maximisées en comparaison de celles que nous aurions obtenues avec des solutions chargées. Puisque les pertes mesurées lors de nos expériences sont très inférieures, il apparaît clairement que les contacteurs membranaires permettent d'atténuer de manière importante les pertes en ammoniac engendrées lors de l'absorption par volatilisation.

Tableau D-19 Comparaison des pertes en ammoniac associées à l'absorption du CO₂ par les contacteurs membranaires aux pertes enregistrées dans un procédé à contact direct

	T(°C)	NH ₃ (wt%)	Taux de charge de la solution (mol CO ₂ /mol NH ₃)	Perte en NH ₃ (kg/tonne de CO ₂ captée)
TeflonAF2400	21	5	0	29
Oxyplus	21	5	0	31
Yu et al.	20	5	0,31	58

Conclusions Générales et perspectives

Dans le cadre de ce manuscrit de thèse, la faisabilité d'un procédé d'absorption du CO₂ par l'ammoniaque employant des contacteurs membranaires à fibres creuses polymères a été étudiée pour la première fois.

Pour cela, deux approches différentes ont été explorées :

- D'une part, un procédé de capture du CO₂ à l'ammoniaque employant des fibres microporeuses non sélectives conventionnelles a été examiné.
- D'autre part, un procédé de capture du CO₂ à l'ammoniaque employant des fibres composites sélectives originales a été étudié. Dans ce cas, les fibres creuses recherchées sont constituées d'une fine couche dense d'un polymère hautement perméable au CO₂ mais barrière à l'ammoniac dans le but de maximiser le flux de CO₂ transféré tout en confinant l'ammoniac en solution.

Ce travail vise à évaluer le potentiel des contacteurs membranaires pour intensifier le procédé d'absorption du CO₂ par l'ammoniaque par rapport aux procédés conventionnels à contact direct en permettant conjointement :

- des performances d'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque supérieures à celles observées dans le cas des procédés conventionnels à contact direct et,
- des pertes en ammoniac par volatilisation réduites.

Un des enjeux de ce travail était également de fournir un nouvel éclairage sur les avantages et limitations des différents types de contacteurs membranaires existants dans une situation inhabituelle où le transport simultané d'espèces réactives a lieu de part et d'autre de la membrane employée.

Enfin, un des objectifs principaux de l'étude présentée était également de fournir une meilleure compréhension du mécanisme de transport de l'ammoniac au travers de matériaux denses et d'ouvrir de nouvelles perspectives d'application pour la séparation de ce gaz par membrane.

Sélection de la couche dense des fibres composites

Le chapitre B a été dédié à la sélection de la couche dense des fibres composites. De manière générale, très peu de données de perméabilité de NH₃ au travers de matériaux denses

sont disponibles dans la littérature. Une revue bibliographique exhaustive, non disponible à ce jour, des données de perméabilité de NH_3 a été réalisée. Il est apparu clairement qu'aucun matériau connu ne permettait, conformément aux propriétés respectives des molécules de CO_2 et de NH_3 , un transport préférentiel du CO_2 au détriment de NH_3 . En conséquence, une des tâches majeures réalisées dans le cadre de cette thèse a consisté à rechercher des matériaux présentant une sélectivité de séparation NH_3/CO_2 inverse.

Une analyse théorique inédite a permis de désigner les structures polymères fluorées ne présentant ni atome d'hydrogène ni cycle aromatique comme les plus à même de permettre la sélectivité de séparation NH_3/CO_2 inverse souhaitée. L'étude expérimentale, réalisée sur un montage temps retard spécifiquement conçu pour l'utilisation de l'ammoniac, a permis de déterminer les coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité des gaz purs NH_3 , CO_2 et N_2 , à trois températures différentes et pour dix matériaux différents. Alors que les matériaux partiellement ou non fluorés ont tous présenté des comportements conventionnels, les résultats obtenus ont révélé, pour la première fois, l'existence de matériaux polymères permettant une sélectivité idéale de séparation NH_3/CO_2 inverse. Particulièrement, l'ensemble des polymères vitreux fluorés ne portant pas d'atome d'hydrogène a montré un transport préférentiel du CO_2 vis-à-vis de l'ammoniac (FEP, PTFE, Hyflon AD40 et 60, Teflon AF1600 et 2400). Ces résultats prometteurs ont pu être expliqués par la faculté des groupements fluorés à défavoriser la solubilisation de NH_3 tout en améliorant celle du CO_2 .

A côté des essais expérimentaux sur gaz purs, des expériences qualitatives d'absorption du CO_2 par l'ammoniaque ont été réalisées sur un montage expérimental dédié. La résistance chimique et mécanique des matériaux denses considérés vis-à-vis du transport simultané des espèces réactives CO_2 , NH_3 et H_2O a été évaluée. A la différence du matériau élastomère testé (PDMS) lequel a été sujet à la formation in-situ d'une quantité importante de sels d'ammoniums, la résistance des polymères vitreux testés (TPX, ETFE) aux conditions agressives propres au procédé de capture du CO_2 à l'ammoniaque a pu être démontrée.

Les expériences de perméation gazeuse et d'absorption sur films polymères ont orienté le choix de la couche dense des fibres composites vers les matériaux fluorés super vitreux présentant une sélectivité de séparation NH_3/CO_2 inverse. Particulièrement, compte tenu des épaisseurs de couche dense pouvant être atteintes par enduction et des perméabilités des gaz purs CO_2 et NH_3 mesurées expérimentalement, le polymère super vitreux Teflon AF2400 a été choisi pour constituer la couche dense des contacteurs membranaires composites originaux employés lors des expériences d'absorption gaz/liquide. Des fibres creuses composites

commerciales Oxyplus constituées d'une fine couche dense en poly(-4-méthyl-pentène) ont été prises comme référence lors des expériences d'absorption.

Expériences d'absorption du CO₂ par l'ammoniac sur contacteurs membranaires à fibres creuses

Des expériences d'absorption du CO₂ par des solutions fraîches d'ammoniac ont été réalisées sur des contacteurs membranaires à fibres creuses microporeuses (Oxyphan) et composites (Oxyplus et Oxyphan-Teflon AF2400). L'effet de la concentration en ammoniac, de la température ou des vitesses de circulation des phases sur les performances d'absorption du CO₂ et les pertes en ammoniac a été étudié pour les différents contacteurs considérés. Pour cela, un montage original conçu spécialement à l'attention de l'usage d'ammoniac liquide et gazeux a été employé.

Les expériences réalisées ont révélé l'impossibilité, quel que soit le type de contacteur employé, de confiner totalement l'ammoniac en solution. Sous l'effet du transfert conjugué de NH₃ et H₂O au travers de la membrane, des sels d'ammoniums solides sont formés en phase gazeuse par réaction avec le CO₂ présent. Ce phénomène, maximisé ici par le taux de charge nulle des solutions d'absorption employées, a été particulièrement observé dans le cas de contacteurs membranaires microporeux. Dans ce cas, aucune performance d'absorption stable et reproductible n'a pu être obtenue. A contrario, des expériences d'absorption du CO₂ stables menées sur les contacteurs composites Oxyphan-Teflon AF2400 et Oxyplus ont pu être parfaitement reproduites moyennant une procédure de régénération des contacteurs sous vide. Ce constat est un argument en faveur d'un confinement partiel de NH₃ et de H₂O en solution, permis par les contacteurs composites comparativement aux contacteurs microporeux.

Les expériences d'absorption du CO₂ réalisées ont révélé que des efficacités de capture du CO₂ supérieures aux objectifs de capture généralement fixés en postcombustion (85%) pouvaient être atteintes avec les deux contacteurs composites sur une large gamme de vitesses pour des concentrations en ammoniac supérieures à 3%wt. Par ailleurs, l'effet positif de la température sur les performances de capture du CO₂ a également été démontré.

De manière générale, le compromis permanent existant entre efficacité de capture et perte en ammoniac a pu être mis en évidence. L'ensemble des paramètres ayant un impact favorable sur l'efficacité de capture du CO₂ (concentration en ammoniac, température) ou sur le flux de CO₂ absorbé (vitesse de circulation du gaz) a parallèlement augmenté la perte en ammoniac.

Les capacités volumiques d'absorption du CO₂ ont été calculées pour les deux contacteurs composites testés. Les résultats obtenus ont montré que les performances d'absorption du CO₂ du contacteur original Oxyphan-Teflon AF2400 conçu dans le cadre de cette thèse étaient légèrement supérieures à celles offertes par le contacteur Oxyplus.

Modélisation du procédé et intensification

Deux modèles de complexité différente ont été employés pour représenter les performances d'absorption du CO₂ par l'ammoniaque dans les contacteurs membranaires.

En premier lieu, un modèle simple à une dimension employant comme paramètre ajustable le coefficient de transfert de matière global du CO₂ a montré qu'il permettait de représenter de façon satisfaisante le procédé étudié dans toutes les conditions opératoires testées. Les valeurs de coefficients de transfert de matière global du CO₂ déterminées par ce modèle expliquent de façon adéquate les capacités volumiques d'absorption mesurées expérimentalement et confirment la légère supériorité du module membranaire Oxyphan-Teflon AF2400.

Un modèle à 2 dimensions, considérant le coefficient de transfert de matière membranaire comme paramètre d'ajustement, a été employé pour déterminer l'effet de la couche dense sur les performances d'absorption du CO₂ aux différentes températures testées expérimentalement. Les résultats des simulations menées à 21°C ont révélé que le transfert du CO₂ au travers de la fibre Oxyphan-Teflon AF2400 était pénalisé par la résistance importante opposée par le support microporeux. A cette température, le support microporeux semble majoritairement imposer le transfert de matière du CO₂ au travers de la fibre composite et l'intérêt de disposer d'une couche extrêmement perméable est atténué. Plus généralement, les performances d'absorption proches du CO₂ dans chacun des deux contacteurs s'expliquent, en grande partie, par des valeurs du coefficient de transfert de matière microporeux semblables dans les deux cas. Le rôle positif de la température sur les performances d'absorption du CO₂ et les coefficients de transfert de matière membranaires a également pu être étudié par la modélisation.

Alors que les deux modèles employés ont permis de représenter correctement les performances d'absorption du CO₂ pour toutes les conditions opératoires testées, ceci n'a pas été possible dans le cas de NH₃. En effet, le transfert de NH₃ au travers des contacteurs membranaires semble mettre en jeu un mécanisme complexe qui n'a pas été élucidé (transport couplés de H₂O et NH₃, condensation dans le réseau poreux, processus de cristallisation...). En conséquence, les raisons pour lesquelles les contacteurs membranaires composites permettent

un confinement supérieur de l'ammoniac en comparaison des contacteurs microporeux ne sont pas connues avec certitude.

Enfin, l'intensification permise par l'emploi des contacteurs membranaires en lieu et place des colonnes à garnissage pour le captage du CO₂ à l'ammoniaque a été évaluée. Il a pu être déterminé que les contacteurs membranaires pouvaient potentiellement permettre une réduction du volume de l'installation d'absorption par un facteur 7. Parallèlement, la comparaison des pertes en ammoniac enregistrées lors de nos expériences avec celles disponibles dans la littérature a révélé une réduction drastique de la fuite engendrée par la volatilisation lorsque le contact gaz/liquide direct assuré par une colonne à garnissage était substitué par le contact indirect permis par les contacteurs membranaires.

Perspectives

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse est exploratoire et les perspectives liées aux résultats obtenus sont nombreuses.

En tout premier lieu, un système d'analyse des phases gazeuse et liquide doit être installé afin de pouvoir aller plus en avant dans la compréhension des processus de transfert de NH₃ au travers des fibres composites.

L'effet de l'eau sur les coefficients de diffusion effectifs du CO₂ et de NH₃ dans le support microporeux et la couche dense doit être pris en compte à la fois expérimentalement et dans la modélisation. Ceci pourrait permettre de comprendre si des phénomènes de couplage, de condensation ou de mouillage interviennent lors du transfert de NH₃ et de CO₂ au travers de la fibre composite (mesures hygrométriques des flux d'eau échangés, prise en compte des bilans thermiques, détermination des perméabilités à l'eau de la couche dense employée, détermination de l'effet de l'eau sur les perméabilités de NH₃ et CO₂...). Dans ce cas, on prendra en considération lors de cette analyse la présence d'une teneur non négligeable en H₂O au sein de la fumée réelle à traiter.

Il est également nécessaire de réaliser des expériences d'absorption du CO₂ dans des solutions d'ammoniac chargées dans le but de déterminer l'effet de la diminution de la concentration en ammoniac libre sur les performances d'absorption du CO₂ et les pertes en ammoniac mesurées.

Par ailleurs, nous disposons désormais d'un modèle 2D permettant de prédire, à la différence du modèle simple, les performances d'absorption du CO₂ au sein de solutions

chargées. La constante cinétique de réaction du CO_2 est largement dépendante de la concentration en ammoniac libre dans la solution. Compte tenu de la sensibilité de ce modèle aux paramètres cinétiques, la détermination des constantes cinétiques de réaction du CO_2 dans l'ammoniaque pour différents taux de charge semble nécessaire. Le modèle devra également être amélioré en prenant par exemple en considération la maldispersion des fibres dans la calandre dont l'effet sur les performances a été démontré.

Un travail d'optimisation des fibres originales Oxyphan-Teflon AF2400 pourrait potentiellement permettre d'atteindre des performances de transfert améliorées. En effet, le support microporeux du contacteur original Oxyphan-Teflon AF2400 dispose d'une résistance élevée qui atténue l'intérêt de disposer d'une couche dense d'un polymère super vitreux très perméable. Le travail de simulation réalisé a permis de démontrer qu'un gain substantiel en terme de performances d'absorption du CO_2 pouvait être obtenu en remplaçant le support Oxyphan employé par un support plus perméable. Dans ce cas, l'intérêt de disposer d'un polymère très perméable au CO_2 et présentant une sélectivité inverse NH_3/CO_2 élevée est conséquent. Il serait intéressant d'enduire la couche dense de Teflon AF2400 sur un support microporeux présentant un coefficient de transfert de matière supérieur à celui du support Oxyphan actuellement utilisé.

La résistance opposée par la couche dense de Teflon AF2400 est faible devant la résistance du support. On pourrait envisager la possibilité d'utiliser des contacteurs membranaires Oxyphan-Teflon AF2400 disposant de couche dense d'épaisseur supérieure. Ceci pourrait éventuellement permettre d'atténuer encore les pertes en ammoniac tout en maintenant des performances d'absorption du CO_2 comparables à celles présentées dans le cadre de cette thèse.

Le travail de simulation présenté a également révélé la possibilité d'atteindre des performances d'absorption du CO_2 proches des objectifs de capture fixés en postcombustion en employant des fibres denses autosupportées d'épaisseur de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$. Employer des fibres denses autosupportées est avantageux. Les performances de transfert du CO_2 et de NH_3 sont, en effet, entièrement définies par leur perméabilité au travers de la membrane dense et le support microporeux, dont la résistance au transfert est élevée, est supprimé. On comprend alors la nécessité existante de poursuivre les recherches menées pour trouver des matériaux encore plus perméables au CO_2 et disposant de sélectivité inverse de séparation encore plus favorable. Ce travail a permis pour la première fois de mettre en lumière des matériaux présentant des propriétés de sélectivité inverse. Il serait intéressant d'essayer d'aller plus en

avant dans la compréhension des phénomènes régissant le transport de NH_3 au travers de matériaux fluorés. Afin de comprendre les raisons de la sélectivité inverse NH_3/CO_2 observée, il serait opportun de réaliser des mesures directes des coefficients de solubilité du CO_2 et de NH_3 dans les matériaux fluorés. Cette démarche a été entreprise lors de cette thèse et un montage de mesure directe des coefficients de solubilité a été construit et validé. Ce montage dit de dual volume a permis de déterminer de manière directe les coefficients de solubilité de NH_3 et CO_2 au travers du PDMS. Des mesures sont en cours pour les polymères fluorés.

- [1] E. S. Rubin, H. Mantripragada, A. Marks, P. Versteeg, et J. Kitchin, « The outlook for improved carbon capture technology », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, n° 5, p. 630-671, 2012.
- [2] Carnegie Mellon University, « Integrated Environmental Control Model - Documentation ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.cmu.edu/epp/iecm/iecm_doc.html. [Consulté le: 09-oct-2012].
- [3] Massachusetts Institute of Technology, *The Future of Coal : The Future of Coal Options for a Carbon-constrained World*. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 2007.
- [4] J. Davison, « Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂ », *Energy*, vol. 32, n° 7, p. 1163-1176.
- [5] R. Bottoms, « Process for separating acidic gases », 178390112-févr-1930.
- [6] M. M. Maroto-Valer, *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (Co₂) Capture and Storage Technology: Carbon Dioxide (Co₂) Capture, Transport and Industrial Applications*. Woodhead Publishing Ltd, 2010.
- [7] A. B. Rao et E. S. Rubin, « A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control », *Environmental Science & Technology*, vol. 36, n° 20, p. 4467-4475, 2002.
- [8] C. Gouedard, D. Picq, F. Launay, et P.-L. Carrette, « Amine degradation in CO₂ capture. I. A review », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 10, p. 244-270, 2012.
- [9] A. J. Sexton et G. T. Rochelle, « Reaction Products from the Oxidative Degradation of Monoethanolamine », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n° 2, p. 667-673, 2011.
- [10] J. Yang, X. Yu, J. Yan, S.-T. Tu, et E. Dahlquist, « Effects of SO₂ on CO₂ capture using a hollow fiber membrane contactor », *Applied Energy*, vol. 112, p. 755-764, 2013.
- [11] J. Davis et G. Rochelle, « Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions », *Energy Procedia*, vol. 1, n° 1, p. 327-333, 2009.
- [12] R. I. J. Kittel, « Corrosion in MEA units for CO₂ capture: Pilot plant studies », *Energy Procedia*, vol. 1, n° 1, p. 791-797.
- [13] W. Tanthapanichakoon, A. Veawab, et B. McGarvey, « Electrochemical Investigation on the Effect of Heat-stable Salts on Corrosion in CO₂ Capture Plants Using Aqueous Solution of MEA », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 8, p. 2586-2593, 2006.
- [14] H. Bai et A. C. Yeh, « Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing », vol. 36, n° 6, p. 2490-2493, 1997.
- [15] F.-Y. Jou, A. E. Mather, et F. D. Otto, « The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 73, n° 1, p. 140-147, 1995.
- [16] A. C. Yeh et H. Bai, « Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions », *The Science of The Total Environment*, vol. 228, n° 2-3, p. 121-133, 1999.

- [17] P. Versteeg et E. S. Rubin, « A technical and economic assessment of ammonia-based post-combustion CO₂ capture at coal-fired power plants », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, n° 6, p. 1596-1605, 2011.
- [18] J. T. Yeh, K. P. Resnik, K. Rygle, et H. W. Pennline, « Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia », *Fuel Processing Technology*, vol. 86, n° 14-15, p. 1533-1546, 2005.
- [19] K. P. Resnik, J. T. Yeh, et H. W. Pennline, « Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x », *International Journal of Environmental Technology and Management*, vol. 4, n° 1, p. 89-104, 2004.
- [20] X. Li, E. Hagaman, C. Tsouris, et J. W. Lee, « Removal of Carbon Dioxide from Flue Gas by Ammonia Carbonation in the Gas Phase », *Energy Fuels*, vol. 17, n° 1, p. 69-74, 2003.
- [21] B. R. W. Pinsent, L. Pearson, et F. J. W. Roughton, « The kinetics of combination of carbon dioxide with ammonia », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 52, n° 0, p. 1594-1598, 1956.
- [22] K. P. Resnik et H. W. Pennline, « Study of an ammonia-based wet scrubbing process in a continuous flow system », *Fuel*, vol. 105, p. 184-191, 2013.
- [23] S. P. S. Andrew, « A rapid method of measuring absorption rates and its application to CO₂ absorption into partially carbonated ammonia liquor », *Chemical Engineering Science*, vol. 3, n° 6, p. 279-286, 1954.
- [24] F. Mani, M. Peruzzini, et P. Stoppioni, « CO₂ absorption by aqueous NH₃ solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a ¹³C NMR study », *Green Chemistry*, vol. 8, n° 11, p. 995-1000, 2006.
- [25] C. K. Ahn, H. W. Lee, Y. S. Chang, K. Han, J. Y. Kim, C. H. Rhee, H. D. Chun, M. W. Lee, et J. M. Park, « Characterization of ammonia-based CO₂ capture process using ion speciation », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, n° 6, p. 1606-1613, 2011.
- [26] H. Park, Y. M. Jung, J. K. You, W. H. Hong, et J.-N. Kim, « Analysis of the CO₂ and NH₃ Reaction in an Aqueous Solution by 2D IR COSY : Formation of Bicarbonate and Carbamate », *The journal of physical chemistry. A*, vol. 112, n° 29, p. 6558-6562, 2008.
- [27] D. Y. Kim, H. M. Lee, S. K. Min, Y. Cho, I.-C. Hwang, K. Han, J. Y. Kim, et K. S. Kim, « CO₂ Capturing Mechanism in Aqueous Ammonia: NH₃-Driven Decomposition-Recombination Pathway », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, n° 7, p. 689-694, 2011.
- [28] S. Ma, H. Song, M. Wang, J. Yang, et B. Zang, « Research on mechanism of ammonia escaping and control in the process of CO₂ capture using ammonia solution », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, n° 7, p. 1327-1334, juill. 2013.
- [29] Y. J. Kim, J. K. You, W. H. Hong, K. B. Yi, C. H. Ko, et J. Kim, « Characteristics of CO₂ Absorption into Aqueous Ammonia », *Separation Science and Technology*, vol. 43, n° 4, p. 766-777, 2008.
- [30] F. Qin, S. Wang, I. Kim, H. F. Svendsen, et C. Chen, « Heat of absorption of CO₂ in aqueous ammonia and ammonium carbonate/carbamate solutions », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, n° 3, p. 405-412, 2011.

- [31] J. Liu, S. Wang, H. F. Svendsen, M. U. Idrees, I. Kim, et C. Chen, « Heat of absorption of CO₂ in aqueous ammonia, piperazine solutions and their mixtures », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 9, p. 148-159, 2012.
- [32] P. M. Mathias, S. Reddy, et J. P. O'Connell, « Quantitative evaluation of the chilled-ammonia process for CO₂ capture using thermodynamic analysis and process simulation », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, n° 2, p. 174-179, 2010.
- [33] C.-C. Chen, H. I. Britt, J. F. Boston, et L. B. Evans, « Two New Activity Coefficient Models for the Vapor-Liquid Equilibrium of Electrolyte Systems », in *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*, vol. 133, 1 vol., American Chemical Society, 1980, p. 61-89.
- [34] U. Göppert et G. Maurer, « Vapor-liquid equilibria in aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide at temperatures between 333 and 393 K and pressures up to 7 MPa », *Fluid phase equilibria*, vol. 41, n° 1-2, p. 153-185, 1988.
- [35] F. Kurz, B. Rumpf, et G. Maurer, « Vapor-liquid-solid equilibria in the system NH₃□CO₂□H₂O from around 310 to 470 K: New experimental data and modeling », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 104, p. 261-275, 1995.
- [36] E. Jänecke, « Über das system H₂O, CO₂ und NH₃ », *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 35, p. 716-728, 1929.
- [37] B. Rumpf, F. Weyrich, et G. Maurer, « Enthalpy Changes upon Partial Evaporation of Aqueous Solutions Containing Ammonia and Carbon Dioxide† », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, n° 8, p. 2983-2995, 1998.
- [38] N. Wen et M. H. Brooker, « Ammonium Carbonate, Ammonium Bicarbonate, and Ammonium Carbamate Equilibria: A Raman Study », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, n° 1, p. 359-368, 1995.
- [39] I. Kim et H. F. Svendsen, « Comparative study of the heats of absorption of post-combustion CO₂ absorbents », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, n° 3, p. 390-395, 2011.
- [40] T. F. Hatch Jr et R. L. Pigford, « Simultaneous absorption of carbon dioxide and ammonia in water », *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 1, n° 3, p. 209-214, 1962.
- [41] M. Caplow, « Kinetics of carbamate formation and breakdown », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 90, n° 24, p. 6795-6803, 1968.
- [42] P. V. Danckwerts, « The reaction of CO₂ with ethanolamines », *Chemical Engineering Science*, vol. 34, n° 4, p. 443-446, 1979.
- [43] P. W. J. Derks et G. F. Versteeg, « Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia solutions », *Energy Procedia*, vol. 1, n° 1, p. 1139-1146, 2009.
- [44] V. Darde, W. J. M. van Well, P. L. Fosboel, E. H. Stenby, et K. Thomsen, « Experimental measurement and modeling of the rate of absorption of carbon dioxide by aqueous ammonia », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, n° 5, p. 1149-1162, 2011.

- [45] J. E. Crooks et J. P. Donnellan, « Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution », *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, n° 4, p. 331-333, 1989.
- [46] E. F. da Silva et H. F. Svendsen, « Ab Initio Study of the Reaction of Carbamate Formation from CO₂ and Alkanolamines », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n° 13, p. 3413-3418, 2004.
- [47] F. Qin, S. Wang, A. Hartono, H. F. Svendsen, et C. Chen, « Kinetics of CO₂ absorption in aqueous ammonia solution », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, n° 5, p. 729-738, 2010.
- [48] Y.-F. Diao, X.-Y. Zheng, B.-S. He, C.-H. Chen, et X.-C. Xu, « Experimental study on capturing CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing », *Energy Conversion and Management*, vol. 45, n° 13-14, p. 2283-2296, 2004.
- [49] X. Wang, W. Conway, D. Fernandes, G. Lawrance, R. Burns, G. Puxty, et M. Maeder, « Kinetics of the Reversible Reaction of CO₂(aq) with Ammonia in Aqueous Solution », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, n° 24, p. 6405-6412, 2011.
- [50] G. Puxty, R. Rowland, et M. Attalla, « Comparison of the rate of CO₂ absorption into aqueous ammonia and monoethanolamine », *Chemical Engineering Science*, vol. 65, n° 2, p. 915-922, 2010.
- [51] A. Kothandaraman, « Carbon dioxide capture by chemical absorption : a solvent comparison study », Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Boston, 2010.
- [52] P. V. Danckwerts et K. M. Mc Neil, « The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 45a, p. 32-49, 1967.
- [53] E. Gal, « Ultra Cleaning of Combustion Gas Including the Removal of CO₂ », WO 2006/022885 A102-mars-2006.
- [54] V. Darde, K. Thomsen, W. J. M. van Well, et E. H. Stenby, « Chilled ammonia process for CO₂ capture », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, n° 2, p. 131-136, 2010.
- [55] C. R. McLarnon et J. L. Duncan, « Testing of Ammonia Based CO₂ Capture with Multi-Pollutant Control Technology », *Energy Procedia*, vol. 1, n° 1, p. 1027-1034, 2009.
- [56] « Powerspan Announces CO₂ Capture Technology Pilot Test Results | Powerspan Corp ». [En ligne]. Disponible sur: <http://powerspan.com/press-releases/powerspan-announces-co2-capture-technology-pilot-test-results/>. [Consulté le: 17-juill-2013].
- [57] J. Duncan, F. Alix, et C. McLarnon, « Removal of carbon dioxide from flue gas streams using mixed ammonium/alkali solutions », WO 2008/134770 A106-nov-2008.
- [58] H. Yu, S. Morgan, A. Allport, A. Cottrell, T. Do, J. McGregor, L. Wardhaugh, et P. Feron, « Results from trialling aqueous NH₃ based post-combustion capture in a pilot plant at Munmorah power station: Absorption », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, n° 8, p. 1204-1215, 2011.
- [59] N. Dave, T. Do, G. Puxty, R. Rowland, P. H. M. Feron, et M. I. Attalla, « CO₂ capture by aqueous amines and aqueous ammonia-A Comparison », *Energy Procedia*, vol. 1, n° 1, p. 949-954, 2009.

- [60] D. W. van Krevelen et P. J. Hoftijzer, « Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory », *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 67, n° 7, p. 563–586, 1948.
- [61] J. Liu, S. Wang, G. Qi, B. Zhao, et C. Chen, « Kinetics and mass transfer of carbon dioxide absorption into aqueous ammonia », *Energy Procedia*, vol. 4, p. 525-532, 2011.
- [62] S. Loeb et S. Sourirajan, « Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane », in *Saline Water Conversion?II*, vol. 38, 1 vol., American Chemical Society, 1963, p. 117-132.
- [63] J.-Q. Liu, Z.-L. Xu, X.-H. Li, Y. Zhang, Y. Zhou, Z.-X. Wang, et X.-J. Wang, « An improved process to prepare high separation performance PA/PVDF hollow fiber composite nanofiltration membranes », *Separation and Purification Technology*, vol. 58, n° 1, p. 53-60, 2007.
- [64] Evonik Industries, « Sepuran, Efficient gas separation ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.sepuran.com/product/sepuran/en/Pages/default.aspx>. [Consulté le: 25-nov-2012].
- [65] Z. Qi et E. L. Cussler, « Microporous hollow fibers for gas absorption », *Journal of Membrane Science*, vol. 23, n° 3, p. 333-345, 1985.
- [66] E. Drioli, A. Criscuoli, et E. Curcio, *Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities*, 1 vol. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [67] « CO2CRC - Leaders in research into Carbon Capture and Storage ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap_membranes.html. [Consulté le: 09-juin-2013].
- [68] S. Khaisri, D. deMontigny, P. Tontiwachwuthikul, et R. Jiraratananon, « Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor », *Separation and Purification Technology*, vol. 65, n° 3, p. 290-297, 2009.
- [69] R. Klaassen, P. Feron, et A. Jansen, « Membrane contactor applications », *Desalination*, vol. 224, n° 1-3, p. 81-87, 2008.
- [70] H. A. Rangwala, « Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors », *Journal of Membrane Science*, vol. 112, n° 2, p. 229-240, 1996.
- [71] N. Nishikawa, M. Ishibashi, H. Ohta, N. Akutsu, H. Matsumoto, T. Kamata, et H. Kitamura, « CO2 removal by hollow-fiber gas-liquid contactor », *Energy conversion and management*, vol. 36, n° 6, p. 415–418, 1995.
- [72] E. Favre et H. F. Svendsen, « Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption processes », *Journal of Membrane Science*, vol. 407-408, p. 1-7, 2012.
- [73] V. Y. Dindore, D. W. F. Brilman, et G. F. Versteeg, « Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor », *Chemical Engineering Science*, vol. 60, n° 2, p. 467-479, 2005.
- [74] A. Gabelman et S.-T. Hwang, « Hollow fiber membrane contactors », *Journal of Membrane Science*, vol. 159, n° 1-2, p. 61-106, 1999.

- [75] R. Wang, H. Y. Zhang, P. H. M. Feron, et D. T. Liang, « Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors », *Separation and Purification Technology*, vol. 46, n° 1-2, p. 33-40, 2005.
- [76] E. Chabanon, D. Roizard, et E. Favre, « Membrane Contactors for Postcombustion Carbon Dioxide Capture: A Comparative Study of Wetting Resistance on Long Time Scales », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n° 13, p. 8237-8244, 2011.
- [77] R. Wang, D. F. Li, C. Zhou, M. Liu, et D. T. Liang, « Impact of DEA solutions with and without CO₂ loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors », *Journal of Membrane Science*, vol. 229, n° 1-2, p. 147-157, 2004.
- [78] A. Barbe, « Surface morphology changes during initial usage of hydrophobic, microporous polypropylene membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 172, n° 1-2, p. 149-156, 2000.
- [79] D. Demontigny, P. Tontiwachwuthikul, et A. Chakma, « Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption », *Journal of Membrane Science*, vol. 277, n° 1-2, p. 99-107, 2006.
- [80] Al-saffar H.B., B. Ozturk, et R. Hughes, « A Comparison of Porous and Non-Porous Gas-Liquid Membrane Contactors for Gas Separation », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 75, n° 7, p. 685-692, 1997.
- [81] P. H. M. Feron et A. E. Jansen, « CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects », *Separation and Purification Technology*, vol. 27, n° 3, p. 231-242, 2002.
- [82] S.-H. Lin, C.-F. Hsieh, M.-H. Li, et K.-L. Tung, « Determination of mass transfer resistance during absorption of carbon dioxide by mixed absorbents in PVDF and PP membrane contactor », *Desalination*, vol. 249, n° 2, p. 647-653, 2009.
- [83] P. T. Nguyen, « Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés: application à la capture du CO₂ en post combustion. », Thèse de doctorat, Laboratoire réactions et génie des procédés, France, 2011.
- [84] P. T. Nguyen, E. Lasseguette, Y. Medina-Gonzalez, J. C. Remigy, D. Roizard, et E. Favre, « A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture », *Journal of Membrane Science*, vol. 377, n° 1-2, p. 261-272, 2011.
- [85] H. Kreulen, C. A. Smolders, G. F. Versteeg, et W. P. M. Van Swaaij, « Microporous hollow fibre membrane modules as gas-liquid contractors. Part 2. Mass transfer with chemical reaction », *Journal of Membrane Science*, vol. 78, n° 3, p. 217-238, 1993.
- [86] O. Falk-Pedersen et H. Dannström, « Separation of carbon dioxide from offshore gas turbine exhaust », *Energy Conversion and Management*, vol. 38, p. S81-S86, 1997.
- [87] A. S. Michaels et H. J. Bixler, « Flow of gases through polyethylene », *Journal of Polymer Science*, vol. 50, n° 154, p. 413-439, 1961.
- [88] H. Braunisch et H. Lenhart, « Schwefelwasserstoff- und Ammoniakdurchlässigkeit von Kunststoff- und Hydratcellulose-Folien », *Colloid & Polymer Science*, vol. 177, n° 1, p. 24-29, 1961.

- [89] A. W. Myers, V. Stannett, et M. Szwarc, « The permeability of polypropylene to gases and vapors », *Journal of Polymer Science*, vol. 35, n° 128, p. 285-288, 1959.
- [90] S. A. Stern et B. D. Bhide, « Permeability of silicone polymers to ammonia and hydrogen sulfide », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 38, n° 11, p. 2131-2147, 1989.
- [91] S. A. Stern, V. M. Shah, et B. J. Hardy, « Structure-permeability relationships in silicone polymers », *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 25, n° 6, p. 1263-1298, 1987.
- [92] M. Modigell, M. Schumacher, V. V. Teplyakov, et V. B. Zenkevich, « A membrane contactor for efficient CO₂ removal in biohydrogen production », *Desalination*, vol. 224, n° 1-3, p. 186-190, 2008.
- [93] R. Waack, N. H. Alex, H. L. Frisch, V. Stannett, et M. Szwarc, « Permeability of Polymer Films to Gases and Vapors », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 47, n° 12, p. 2524-2527, 1955.
- [94] V. L. Simril et A. Herschberger, « Permeability of polymer films to organic vapors », *Modern Plastics*, vol. 27, n° 10, p. 97-102, 1950.
- [95] P. . Hsieh, « Diffusibility and solubility of gases in ethylcellulose and nitrocellulose », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 7, n° 5, p. 1743-1756, 1963.
- [96] M. Langsam, M. Anand, et E. J. Karwacki, « Substituted propyne polymers : I. Chemical surface modification of poly[1-(trimethylsilyl) propyne] for gas separation membranes », *Gas Separation & Purification*, vol. 2, n° 4, p. 162-170, 1988.
- [97] B. P. Tikhomirov, H. B. Hopfenberg, V. Stannett, et J. L. Williams, « Permeation, diffusion, and solution of gases and water vapor in unplasticized poly(vinyl chloride). », *Makromolekulare Chemie*, vol. 118, p. 177-88, 1968.
- [98] S. N. Warella R. Browall, « Ultrathin polyetherimide membrane and gas separation process », 41565971979.
- [99] Solvay, « Udel Polysulfone Design Guide Version 2.1 », *Udel Polysulfone Design Guide Version 2.1*. [En ligne]. Disponible sur: <http://fr.scribd.com/doc/126627442/Udel-Polysulfone-Design-Guide-Version-2-1>. [Consulté le: 06-juin-2012].
- [100] K. Ghosal et B. D. Freeman, « Gas separation using polymer membranes: An overview », *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 5, n° 11, p. 673-697, 1994.
- [101] N. F. A. van der Vegt, V. A. Kusuma, et B. D. Freeman, « Basis of Solubility versus TC Correlations in Polymeric Gas Separation Membranes », *Macromolecules*, vol. 43, n° 3, p. 1473-1479, 2010.
- [102] J. Prausnitz, R. Lichtenthaler, et E. G. De Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.*, 3rd ed. Upper Saddle River N.J.: Prentice Hall PTR, 1999.
- [103] J. Crank et G. S. Park, *Diffusion in polymers*. Academic Press, 1968.
- [104] Y. Kamiya, Y. Naito, K. Terada, K. Mizoguchi, et A. Tsuboi, « Volumetric Properties and Interaction Parameters of Dissolved Gases in Poly(dimethylsiloxane) and Polyethylene », *Macromolecules*, vol. 33, n° 8, p. 3111-3119, 2000.
- [105] G. Gee, « Some thermodynamic properties of high polymers, and their molecular interpretation », *Quarterly Reviews, Chemical Society*, vol. 1, n° 3, p. 265-298, 1947.

- [106] R. M. Barrer et G. Skirrow, « Transport and equilibrium phenomena in gas-elastomer systems. II. Equilibrium phenomena », *Journal of Polymer Science*, vol. 3, n° 4, p. 564-575, 1948.
- [107] G. J. van Amerongen, « Diffusion in Elastomers », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 37, p. 1065, 1964.
- [108] M. S. Suwandi et S. A. Stern, « Transport of heavy organic vapors through silicone rubber », *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, vol. 11, n° 4, p. 663-81, 1973.
- [109] L. I. Stiel, D. Chang, H. Chu, et C. D. Han, « The solubility of gases and volatile liquids in polyethylene and polyisobutylene at elevated temperatures. », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, n° 3, p. 1145-65, 1985.
- [110] S. A. Stern, J. T. Mullhaupt, et P. J. Gareis, « The effect of pressure on the permeation of gases and vapors through polyethylene. Usefulness of the corresponding states principle », *AIChE Journal*, vol. 15, n° 1, p. 64-73, 1969.
- [111] T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, et Y. P. Yampolskii, « Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) », *Macromolecules*, vol. 32, p. 8427-8440, 1999.
- [112] A. Y. Alentiev, V. P. Shantarovich, T. C. Merkel, V. I. Bondar, B. D. Freeman, et Y. P. Yampolskii, « Gas and Vapor Sorption, Permeation, and Diffusion in Glassy Amorphous Teflon AF1600 », *Macromolecules*, vol. 35, n° 25, p. 9513-9522, 2002.
- [113] D. W. Van Krevelen et K. T. Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 1 vol. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [114] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, et R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, 1 vol. New York, Etats-Unis: Wiley, 1964.
- [115] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*, 1 vol. New York, Etats-Unis: Wiley, 1973.
- [116] R. W. Baker, *Membrane technology and applications*, 1 vol. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [117] W. J. Koros et G. K. Fleming, « Membrane-based gas separation », *Journal of Membrane Science*, vol. 83, n° 1, p. 1-80, 1993.
- [118] S. A. Stern, « Polymers for gas separations: the next decade. », *Journal of Membrane Science*, vol. 94, n° 1-3, p. 1-65, 1994.
- [119] C. H. Lau, P. Li, F. Li, T.-S. Chung, et D. R. Paul, « Reverse-selective polymeric membranes for gas separations », *Progress in Polymer Science*, vol. 38, n° 5, p. 740-766, 2013.
- [120] A. S. Michaels et R. B. Parker, « Sorption and flow of gases in polyethylene », *Journal of Polymer Science*, vol. 41, n° 138, p. 53-71, 1959.
- [121] H. Alter, « A critical investigation of polyethylene gas permeability », *Journal of Polymer Science*, vol. 57, n° 165, p. 925-935, 1962.
- [122] A. K. Doolittle, « Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space », *Journal of Applied Physics*, vol. 22, n° 12, p. 1471-1475, 1951.

- [123] M. H. Cohen et D. Turnbull, « Molecular Transport in Liquids and Glasses », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, n° 5, p. 1164-1169, 1959.
- [124] H. Fujita, A. Kishimoto, et K. Matsumoto, « Concentration and temperature dependence of diffusion coefficients for systems polymethyl acrylate and n-alkyl acetates », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 56, n° 0, p. 424-437, janv. 1960.
- [125] S. Matteucci, Y. Yampolskii, B. D. Freeman, et I. Pinnau, « Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers », in *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Y. Yampolskii, I. Pinnau, et B. Freeman, Éd. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, p. 1-47.
- [126] A. Bondi, *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*. New York: J. Wiley and Sons, 1968.
- [127] B. D. Freeman et I. Pinnau, « Separation of gases using solubility-selective polymers », *Trends in Polymer Science*, vol. 5, p. 167-173, 1997.
- [128] W. L. Robb, « Thin Silicone Membranes-Their Permeation Properties and Some Applications », *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 146, n° 1, p. 119-137, 1968.
- [129] I. Pinnau et B. D. Freeman, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. John Wiley and Sons, 2006.
- [130] J. . Barrie et B. Platt, « The diffusion and clustering of water vapour in polymers », *Polymer*, vol. 4, p. 303-313, 1963.
- [131] E. Favre, P. Schaetzel, Q. T. Nguygen, R. Clément, et J. Néel, « Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes: a transport analysis », *Journal of Membrane Science*, vol. 92, n° 2, p. 169-184, 1994.
- [132] T. M. Murphy, G. T. Offord, et D. R. Paul, « Fundamentals of Membrane Gas Separation », in *Membrane Operations*, EnricoIoli et L. Giorno, Éd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 63-82.
- [133] P. Meares, « The Diffusion of Gases Through Polyvinyl Acetate1 », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, n° 13, p. 3415-3422, 1954.
- [134] R. M. Barrer, J. A. Barrie, et J. Slater, « Sorption and diffusion in ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber », *Journal of Polymer Science*, vol. 27, n° 115, p. 177-197, 1958.
- [135] W. . Vieth et K. . Sladek, « A model for diffusion in a glassy polymer », *Journal of Colloid Science*, vol. 20, n° 9, p. 1014-1033, 1965.
- [136] J. H. Petropoulos, « Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers. », *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, vol. 8, n° 10, p. 1797-801, 1970.
- [137] R. M. Barrer, « Diffusivities in glassy polymers for the dual mode sorption model », *Journal of Membrane Science*, vol. 18, p. 25-35, 1984.
- [138] J. A. Tshudy et C. Von Frankenberg, « A model incorporating reversible immobilization for sorption and diffusion in glassy polymers », *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 11, n° 10, p. 2027-2037, 1973.

- [139] D. Fox, « Solubility and Diffusivity », in *Physics and chemistry of the organic solid state*, New York: Interscience Publishers, 1963.
- [140] W. J. Koros et D. R. Paul, « Transient and steady-state permeation in poly(ethylene terephthalate) above and below the glass transition », *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 16, n° 12, p. 2171-2187, 1978.
- [141] M. Wessling, S. Schoeman, T. van der Boomgaard, et C. A. Smolders, « Plasticization of gas separation membranes », *Gas Separation & Purification*, vol. 5, n° 4, p. 222-228, 1991.
- [142] L. M. Robeson, « Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 62, n° 2, p. 165-185, 1991.
- [143] B. D. Freeman, « Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes », *Macromolecules*, vol. 32, n° 2, p. 375-380, 1999.
- [144] W. J. Koros, « Simplified analysis of gas/polymer selective solubility behavior. », *Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics*, vol. 23, n° 8, p. 1611-1628, 1985.
- [145] H. Lin et B. D. Freeman, « Gas and vapor solubility in cross-linked polyethylene glycol diacrylate », *Macromolecules*, vol. 38, n° 20, p. 8394-8407, 2005.
- [146] H. Lin, « Solubility Selective Membrane Materials for Carbon Dioxide Removal from Mixtures with Light Gases », University of Texas at Austin, 2005.
- [147] S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta, et C. A. Eckert, « Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, n° 7, p. 1729-1736, 1996.
- [148] J. J. Lagowski, « The chemistry of liquid ammonia », *Journal of Chemical Education*, vol. 55, n° 12, p. 752-759, 1978.
- [149] B. M. Giuliano, S. Melandri, A. Maris, L. B. Favero, et W. Caminati, « Adducts of NH₃ with the Conformers of Glycidol: A Rotational Spectroscopy Study », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, n° 6, p. 1102-1105, 2009.
- [150] S. Melandri, A. Maris, et L. B. Favero, « The double donor/acceptor role of the NH₃ group: microwave spectroscopy of the aminoethanol–ammonia molecular complex », *Molecular Physics*, vol. 108, n° 17, p. 2219-2223, 2010.
- [151] G. Piani, M. Pasquini, G. Pietraperzia, M. Becucci, A. Armentano, et E. Castellucci, « The anisole-ammonia complex: Marks of the intermolecular interactions », *Chemical Physics Letters*, vol. 434, n° 1-3, p. 25-30, 2007.
- [152] V. K. Belyakov, V. G. Karachevtsev, S. I. Semenova, S. I. Smirnov, V. A. Kosobutskii, et A. I. Bolduzev, « Effect of chemical structure of aromatic polyamides on sorption capacity towards ammonia », *Polymer Science USSR*, vol. 25, n° 9, p. 2236–2246, 1983.
- [153] Y. P. Yampol'skii et V. V. Volkov, « Studies in gas permeability and membrane gas separation in the Soviet Union », *Journal of Membrane Science*, vol. 64, n° 3, p. 191-228, 1991.
- [154] L. R. Iler, R. C. Laundon, et W. J. Koros, « Characterization of penetrant interactions in Kapton polyimide using a gravimetric sorption technique », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 27, n° 4, p. 1163-1175, 1982.

- [155] G. T. Fraser, R. D. Suenram, F. J. Lovas, et W. J. Stevens, « Microwave spectrum of the CH₃OH-NH₃ complex », *Chemical Physics*, vol. 125, n° 1, p. 31-43, 1988.
- [156] C. Rensing, H. Mäder, et F. Temps, « Rotational spectrum, structure and internal dynamics of the pyrrole-ammonia complex », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 251, n° 1-2, p. 224-228, 2008.
- [157] B. M. Giuliano, M. C. Castrovilli, A. Maris, S. Melandri, W. Caminati, et E. A. Cohen, « A rotational study of the molecular complex tert-butanol···NH₃ », *Chemical Physics Letters*, vol. 463, n° 4-6, p. 330-333, 2008.
- [158] D. D. Nelson Jr., G. T. Fraser, et W. Klemperer, « Does ammonia hydrogen bond? », *Science*, vol. 238, n° 4834, p. 1670-1674, 1987.
- [159] D. A. Rodham, S. Suzuki, R. D. Suenram, F. J. Lovas, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, et G. A. Blake, « Hydrogen bonding in the benzene-ammonia dimer », *Nature*, vol. 362, n° 6422, p. 735-737, 1993.
- [160] P. Raveendran et S. L. Wallen, « Exploring CO₂-Philocity: Effects of Stepwise Fluorination », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 6, p. 1473-1477, 2003.
- [161] M. F. Costa Gomes et A. A. H. Pádua, « Interactions of Carbon Dioxide with Liquid Fluorocarbons », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 50, p. 14020-14024, 2003.
- [162] J. Fried, « Gas Diffusion and Solubility in Poly(organophosphazenes): Results of Molecular Simulation Studies », *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 16, n° 4, p. 407-418, 2006.
- [163] J. D. Dunitz et R. Taylor, « Organic fluorine hardly ever accepts hydrogen bonds », *Chemistry - A European Journal*, vol. 3, n° 1, p. 89-98, 1997.
- [164] N. Alberola, J. Y. Cavaille, et J. Perez, « Mechanical γ and β relaxations in polyethylene—II. Physical models of the mechanical γ relaxation in polyethylene », *European Polymer Journal*, vol. 28, n° 8, p. 949-953, 1992.
- [165] H. A. Daynes, « The Process of Diffusion through a Rubber Membrane », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 97, n° 685, p. 286 -307, juin 1920.
- [166] R. M. Barrer et E. K. Rideal, « Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 35, p. 628, 1939.
- [167] H. L. Frisch, « The time lag in diffusion », *J. Phys. Chem.*, vol. 61, p. 93-5, 1957.
- [168] S. W. Rutherford et D. D. Do, « Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes », *Adsorption*, vol. 3, n° 4, p. 283-312, 1997.
- [169] *Comprehensive desk reference of polymer characterization and analysis*. Washington, D.C. : Oxford ; New York: American Chemical Society ; Oxford University Press, 2003.
- [170] R. D. Siegel et R. W. Coughlin, « Errors in diffusivity as deduced from permeation experiments using the time-lag technique », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 14, n° 12, p. 3145-3149, 1970.

- [171] Illing G., Hellgardt K., Wakeman R.J., et Jungbauer A., « Preparation and characterisation of polyaniline based membranes for gas separation », *Journal of Membrane Science*, vol. 184, n° 1, p. 69-78, 2001.
- [172] E. Favre, N. Morliere, et D. Roizard, « Experimental evidence and implications of an imperfect upstream pressure step for the time-lag technique », *Journal of membrane science*, vol. 207, n° 1, p. 59-72.
- [173] C. A. Scholes, G. W. Stevens, et S. E. Kentish, « The effect of hydrogen sulfide, carbon monoxide and water on the performance of a PDMS membrane in carbon dioxide/nitrogen separation », *Journal of Membrane Science*, vol. 350, n° 1-2, p. 189-199, 2010.
- [174] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, et I. Pinnau, « Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane) », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, n° 3, p. 415-434, 2000.
- [175] Goodfellow, « Goodfellow permeability data ». [En ligne]. Disponible sur: www.goodfellow.com. [Consulté le: 24-juin-2012].
- [176] J. M. Mohr et D. R. Paul, « Effect of casting solvent on the permeability of poly(4-methyl-1-pentene) », *Polymer*, vol. 32, n° 7, p. 1236-1243, 1991.
- [177] V. Arcella, A. Ghielmi, et G. Tommasi, « High performance perfluoropolymer films and membranes », *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 984, n° ADVANCED MEMBRANE TECHNOLOGY, p. 226-244, 2003.
- [178] J. C. Jansen, K. Friess, et E. Drioli, « Organic vapour transport in glassy perfluoropolymer membranes: A simple semi-quantitative approach to analyze clustering phenomena by time lag measurements », *Journal of Membrane Science*, vol. 367, n° 1-2, p. 141-151, 2011.
- [179] I. Pinnau et L. G. Toy, « Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene », *Journal of Membrane Science*, vol. 109, n° 1, p. 125-133, 1996.
- [180] S. M. Nemser et I. Roman, « Perfluorodioxole membranes », US5051114 A.
- [181] S. Rastogi, J. F. Vega, N. J. L. van Ruth, et A. E. Terry, « Non-linear changes in the specific volume of the amorphous phase of poly (4-methyl-1-pentene); Kauzmann curves, inverse melting, fragility », *Polymer*, vol. 47, n° 15, p. 5555-5565, 2006.
- [182] S. Reddy, P. Desai, A. S. Abhiraman, H. W. Beckham, A. S. Kulik, et H. W. Spiess, « Structure and Temperature-Dependent Properties of Poly(4-methyl-1-pentene) Fibers », *Macromolecules*, vol. 30, n° 11, p. 3293-3301, 1997.
- [183] A. C. Puleo, D. R. Paul, et P. K. Wong, « Gas sorption and transport in semicrystalline poly(4-methyl-1-pentene) », *Polymer*, vol. 30, n° 7, p. 1357-1366, 1989.
- [184] H. Kusanagi, M. Takase, Y. Chatani, et H. Tadokoro, « Crystal structure of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) », vol. 16, n° 1, p. 131-142, 1978.
- [185] Y. Yampolskii, « Amorphous perfluorinated membrane materials: Structure, properties and application », *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 79, n° 3, p. 657-665, 2009.

- [186] O. J. Sweeting, *The science and technology of polymer films. Vol. 2*. New York; Chichester: Wiley-Interscience, 1971.
- [187] B. Wilks et M. E. Rezac, « Properties of rubbery polymers for the recovery of hydrogen sulfide from gasification gases », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 85, n° 11, p. 2436–2444, 2002.
- [188] J. Brandrup, E. Immergut, et E. Grulke, *Polymer handbook, 4th edition*, 4th ed. New York ;Chichester: Wiley, 2004.
- [189] R. Pasternak, M. Christensen, et J. Heller, « Diffusion and permeation of oxygen, nitrogen, carbon dioxide, and nitrogen dioxide through polytetrafluoroethylene », *Macromolecules*, vol. 3, n° 3, p. 366–371, 1970.
- [190] R. Pasternak, G. Burns, et J. Heller, « Diffusion and solubility of simple gases through a copolymer of hexafluoropropylene and tetrafluoroethylene », *Macromolecules*, vol. 4, n° 4, p. 470–475, 1971.
- [191] T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, et B. D. Freeman, « 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*, vol. 32, n° 2, p. 370-374, 1999.
- [192] R. L. Scott, « The Anomalous Behavior of Fluorocarbon Solutions », *J. Phys. Chem.*, vol. 62, n° 2, p. 136-145, 1958.
- [193] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, et R. L. Scott, *Regular and related solutions: the solubility of gases, liquids, and solids*. Van Nostrand Reinhold Co., 1970.
- [194] T. C. Merkel et L. G. Toy, « Comparison of Hydrogen Sulfide Transport Properties in Fluorinated and Nonfluorinated Polymers », *Macromolecules*, vol. 39, n° 22, p. 7591-7600, 2006.
- [195] M. Kanezashi, A. Yamamoto, T. Yoshioka, et T. Tsuru, « Characteristics of ammonia permeation through porous silica membranes », *AIChE Journal*, vol. 56, n° 5, p. 1204-1212, 2010.
- [196] M. E. van Leeuwen, « Derivation of Stockmayer potential parameters for polar fluids », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 99, p. 1-18, 1994.
- [197] M. N. Slipchenko, B. G. Sartakov, A. F. Vilesov, et S. S. Xantheas, « Study of NH stretching vibrations in small ammonia clusters by infrared spectroscopy in He droplets and ab initio calculations », *J Phys Chem A*, vol. 111, n° 31, p. 7460-7471, 2007.
- [198] T. Kallas, E. Chabanon, G. Germain, et C. Bouallou, « Experimental study of CO₂ absorption in a hollow fiber membrane contactor », *Chemical Engineering Transactions*, p. 267-272, 2009.
- [199] C. T. Molina, « Comparaison du captage du CO₂ en postcombustion par des solutions d'ammoniacque et d'amines organiques: Évaluation en contacteurs direct et indirect, par des approches cinétiques, thermodynamiques et par modélisation », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [200] A. Hasanoglu, J. Romero, B. Pérez, et A. Plaza, « Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration », *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, n° 2, p. 530-537, juin 2010.

- [201] J. C. Jansen, F. Tasselli, E. Tocci, et E. Drioli, « High-flux composite perfluorinated gas separation membranes of Hyflon® AD on a hollow fibre ultrafiltration membrane support », *Desalination*, vol. 192, n° 1, p. 207–213, 2006.
- [202] E. Lasseguette, J.-C. Rouch, et J.-C. Remigy, « Hollow-Fiber Coating: Application to Preparation of Composite Hollow-Fiber Membrane for Gas Separation », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 36, p. 13146-13158, 2013.
- [203] *Membranes for life sciences*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [204] S.-T. Hwang et K. Kammermeyer, *Membranes in separations*. Malabar, Fla.: R.E. Krieger Pub. Co., 1984.
- [205] S. Rode, P. T. Nguyen, D. Roizard, R. Bounaceur, C. Castel, et E. Favre, « Evaluating the intensification potential of membrane contactors for gas absorption in a chemical solvent: A generic one-dimensional methodology and its application to CO₂ absorption in monoethanolamine », *Journal of Membrane Science*, vol. 389, p. 1-16, 2012.
- [206] S. Wickramasinghe, M. J. Semmens, et E. Cussler, « Hollow fiber modules made with hollow fiber fabric », *Journal of membrane science*, vol. 84, n° 1-2, p. 1–14, 1993.
- [207] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, R. Di Felice, et R. Firpo, « CO₂ removal from a gas stream by membrane contactor », *Separation and Purification Technology*, vol. 59, n° 1, p. 85-90, 2008.
- [208] M. Al-Marzouqi, M. El-Naas, S. Marzouk, et N. Abdullatif, « Modeling of chemical absorption of CO₂ in membrane contactors », *Separation and Purification Technology*, vol. 62, n° 3, p. 499–506, 2008.
- [209] N. Ghasem, M. Al-Marzouqi, et N. Abdul Rahim, « Modeling of CO₂ absorption in a membrane contactor considering solvent evaporation », *Separation and Purification Technology*, vol. 110, p. 1-10, 2013.
- [210] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, et J. P. O’Connell, *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [211] M. J. W. Frank, J. A. M. Kuipers, et W. P. M. van Swaaij, « Diffusion Coefficients and Viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH Liquid Mixtures », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, n° 2, p. 297-302, 1996.
- [212] G. F. Versteeg et W. Van Swaaij, « Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 33, n° 1, p. 29-34, 1988.
- [213] K. Emerson, R. C. Russo, R. E. Lund, et R. V. Thurston, « Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature », *J. Fish. Res. Bd. Can.*, vol. 32, n° 12, p. 2379-2383, 1975.
- [214] M. Laliberté et W. E. Cooper, « Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, n° 5, p. 1141-1151, 2004.
- [215] C. Ramshaw, « Hige distillation - an example of process intensification », *Chemical Engineering*, vol. 389, p. 13-14, 1983.
- [216] A. I. Stankiewicz et J. A. Moulijn, « Process intensification : Transforming chemical engineering », *Chemical engineering progress*, vol. 96, n° 1, p. 22-34.

- [217] Q. Zeng, Y. Guo, Z. Niu, et W. Lin, « Mass Transfer Coefficients for CO₂ absorption into Aqueous Ammonia Solution Using a Packed Column », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n° 17, p. 10168-10175, 2011.

Publications et communications scientifiques

Publications dans des revues internationales à comité de lecture

1. **C. Makhloufi, Elsa Lasseguette, Jean Christophe Remigy, Bouchra Belaissaoui, D. Roizard, E. Favre**, Ammonia Based CO₂ capture process using hollow fiber membrane contactors, Journal of membrane Science (2014), 455, 236-246
2. **C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre**, Reverse selective NH₃/CO₂ permeation in fluorinated polymers using membrane gas separation, Journal of Membrane Science (2013), 441, 63-72.

Publications dans des revues internationales

3. **C. Makhloufi, D. Roizard, B. Belaissaoui, E. Favre**, Interest of Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] Membranes for Ammonia recovery: Potential application in Haber Process, Procedia Engineering (2012), 44, 143-146.

Publications dans des revues nationales à comité de lecture

4. **C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre**, Intérêt majeur des contacteurs membranaires pour la capture du CO₂ à l'ammoniac, Récents Progrès en Génie des Procédés, 104, (2013).
5. **C. Makhloufi, D. Roizard, B. Belaissaoui, E. Favre**, Approche prédictive de la séparation NH₃/H₂O à l'aide de membranes polymères denses, Récents Progrès en Génie des Procédés, Mempro IV, 100 (2010).

Brevet

6. **E. Favre, D. Roizard, C. Makhloufi, M. Kanniche, C. Bouallou, O. Lorain, J-C Rouch, E. Lasseguette, J-C Remigy**, Procédé et dispositif de purification d'un flux gazeux au moyen de contacteurs membranaires à fibres creuses, FR 12 57 383 (30/07/2012) – France.
7. **E. Favre, D. Roizard, C. Makhloufi, M. Kanniche, C. Bouallou, O. Lorain, J-C Rouch, E. Lasseguette, J-C Remigy**, Process and device for purifying a gas stream by means of hollow-fiber membrane contactor(s), WO2014020019.

Dossiers de valorisation

8. **C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre**, Procédé de microencapsulation dans une matrice polymère, Enveloppe Soleau N° 414028, enregistrée par l'Institut National de la Propriété Industrielle (dépôt Avril 2011).
9. **E. Favre, E. Chabanon, C. Makhloufi**, Dispositif de purification de gaz par absorption / désorption, Enveloppe Soleau n°458158, enregistrée par l'Institut National de la Propriété Intellectuelle (dépôt 17 Septembre 2012).

Communications orales à des congrès internationaux

10. **C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre**, Membrane contactors made of composite hollow fibers: a promising tool for CO₂ capture, International Chemical Engineering Congress 2013, Djerba, Tunisie, 16-19 décembre 2013.
11. **C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre**, Major Interest of Hollow Fiber Membrane Contactors for An Ammonia-Based CO₂ Capture Process: Detailed Analysis of An Innovative Process, AIChE Annual Meeting, San Francisco, Etats-Unis, 3-8 novembre 2013.
12. **C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre**, Evidence of the reverse selectivity NH₃/CO₂ in gas permeation and its potential interest, Second International Conference on Membrane, ICM 2013, Kottayam, Inde, 3-6 octobre 2013.
13. **C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre**, Hollow Fibers Membrane contactors for an Ammonia based CO₂ capture process, 9th European Congress of Chemical Engineering, La Haye, Pays-Bas, 21-25 avril 2013.

14. **C. Makhloufi, L. Wang**, Tutorial: Time-Lag, 29^{ème} EMS Summer School on Membranes, Dense Polymeric Membranes, Fundamentals & Applications: Packaging, Barriers & Industrial Separation, Nancy, France, 10-13 juillet 2012.
15. **C. Makhloufi, D. Roizard, B. Belaïssaoui, E. Favre**, Interest of Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] Membranes for Ammonia recovery: Potential application in Haber Process, Euromembrane, Londres, Royaume-Uni, 23-27 septembre 2012.
16. **C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre**, Le cas difficile de la perméation sélective du CO₂ par rapport à NH₃, 11^{ème} Journée Scientifique GFP Grand-Est, Luxembourg, Luxembourg, 22 juin 2011.

Communications orales à des congrès nationaux

17. **C. Makhloufi, D. Roizard, C. Castel, E. Favre**, La capture du CO₂ en postcombustion par les contacteurs membranaires, Fédération Gay Lussac, La Chimie et la ville de demain, Paris, France, 4-6 décembre 2013.
18. **C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre**, Intérêt majeur des contacteurs membranaires pour la capture du CO₂ à l'ammoniac, XIV^e congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Lyon, France, 8-10 octobre 2013.

Communications par voie d'affiche

19. **C. Makhloufi, D. Roizard, B. Belaïssaoui, E. Favre**, Approche prédictive de la séparation NH₃/H₂O à l'aide de membranes polymères denses, MEMPRO IV, Aix en Provence, 6-8 octobre 2010.
20. **C. Makhloufi, D. Roizard, B. Belaïssaoui, E. Favre**, Selective gas permeation of NH₃ and CO₂: a tricky case, ICOM, Amsterdam, Pays-Bas, 23-29 juillet 2011.

Prix

21. Lauréat **France** du concours de vulgarisation scientifique « ma soutenance en 180 secondes », Nancy, France, 16 avril 2013.
22. Lauréat **Europe** du concours de vulgarisation scientifique « ma soutenance en 180 secondes », Québec, Canada, 8 mai 2013.

Délivrables Projet ANR amélie

23. Jalon 2 : Identification des matériaux sélectifs au CO₂ et barrières pour NH₃ pour la faisabilité de FC
24. Jalon 4 : Qualification de la faisabilité et des plages d'intérêts applicatives pour le concept NH₃-contacteur membranaire



Reverse selective NH₃/CO₂ permeation in fluorinated polymers using membrane gas separation



Camel Makhloufi, Denis Roizard, Eric Favre*

LRGP-CNRS Nancy Université, 1, rue Grandville, 54001 Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 January 2013
Received in revised form
2 March 2013
Accepted 22 March 2013
Available online 4 April 2013

Keywords:

Polymers
Permeability
NH₃
CO₂
Selectivity
Membranes

ABSTRACT

The analysis of the process of gas and vapour permeation through dense polymers is of primary importance for packaging, controlled release and membrane separation processes. A significant amount of polymer permeability data has already been reported, especially for permanent gases, such as N₂, O₂, H₂, CH₄ and CO₂, although a very small amount of data is available for ammonia (NH₃). In this case, the experimental results show the faster permeation of NH₃ in comparison to CO₂, which is in agreement with the solution diffusion model predictions. NH₃ is smaller and more condensable than CO₂. In this study, the solubility, diffusion coefficient and permeability of NH₃, CO₂ and N₂ in ten different polymers were investigated between 5 and 50 °C. A reverse NH₃/CO₂ permeation selectivity is occasionally observed for dense fluorinated polymers (PTFE, FEP, Hyflon AD and Teflon AF). This unusual behaviour is interpreted in the light of the diffusion and sorption coefficients obtained from time lag experiments which tend surprisingly to show in fluorinated polymers: a NH₃/CO₂ solubility selectivity systematically lower than expected by the usual correlations and, in some cases, lower diffusion coefficients for NH₃ than for CO₂. This peculiar result is interpreted from the differences between NH₃ and CO₂ interactions with fluorine atoms, similarly to the differential solubility phenomena of these two species which have previously been clearly established in fluorinated liquids.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The analysis of the process of gas, vapour and liquid permeation in dense polymeric materials is a key issue for numerous industrial interests, such as packaging, controlled release or membrane separation processes [1]. A significant amount of data on permeation through various polymers already has been reported [2], and their interpretation can be classically achieved using the solution-diffusion model [3]. The solution-diffusion framework suggests that the overall permeability \mathcal{P} of a given compound through a polymer results from the product of two main contributions, expressed thus:

$$\mathcal{P} = S \cdot D \quad (1)$$

- i) S is a *thermodynamic contribution* and corresponds to the solubility coefficient of the penetrant in the matrix. Generally, S increases when the condensation of the permeating species is favoured (i.e., for a higher boiling temperature).
- ii) D is a *kinetic term*, i.e., the diffusion coefficient of the compound in the polymeric matrix. D depends on the size of the

penetrant. A smaller kinetic diameter of the species yields a higher diffusion coefficient.

The prediction of the permeability of a given compound with respect to a defined polymeric matrix remains a challenge; nevertheless, significant progress has been made in this direction, especially for gases such as He, H₂, N₂, CH₄ and CO₂. In some cases, the structure-permeation relationships are precisely understood for these compounds [4,5,6]. A combination of experimental data, theoretical approaches of S and D prediction [7] and/or molecular dynamics computations [8] is often essential to achieve that purpose.

Surprisingly, the previous situation does not prevail for the classical gaseous compound ammonia [9] (NH₃), which corresponds to one of the largest tonnages of chemicals produced in the world. The experimental permeability data of NH₃ in polymers are lacking [2]. Additionally, few publications have addressed the theoretical problem of the mechanism of NH₃ permeation into dense polymeric matrices. A tentative inventory of the permeability data of NH₃ in polymers, as reported to date, is summarised in Table 1. Compared to the classical gases, for which an extensive amount of data is available, the experimental data are very limited for NH₃. Nevertheless, the main types of dense polymers are covered, such as polyolefins, cellulose, and rubbery and super glassy matrices. From a quantitative point of view, NH₃ is a typical

* Corresponding author. Tel.: +33 383 17 53 90; fax: +33 383 37 99 77.
E-mail address: Eric.Favre@ensic.inpl-nancy.fr (E. Favre).

Table 1

A summary of the reported permeability values (unit: Barrer) for different polymers with respect to NH₃ and CO₂ and the corresponding ideal selectivity α . (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm cm⁻² s⁻¹ cm Hg⁻¹).

Polymer	P_{CO_2}	P_{NH_3}	α_{NH_3/CO_2}
LDPE	12.7 [17]	28 [55]	2.2
HDPE	0.4 [17]	10.7 [55]	26.8
Polypropylene	5.2 [56]	9.2 [55]	1.8
Poly(dimethyl siloxane)	4652 [57]	12020 [57]	2.6
Poly(methyl ethyl siloxane)	1507 [4]	3780 [57]	2.5
Poly(methyl propyl siloxane)	2303 [4]	4805 [57]	2.1
Poly(methyl octyl siloxane)	920 [57]	2950 [57]	3.2
Poly(trifluoropropyl methyl siloxane)	1388 [4]	3483 [57]	2.5
Poly(phenyl methyl siloxane)	239 [4]	1103 [57]	4.6
Poly(dimethyl silylmethylene)	550 [4]	2607 [57]	4.8
Poly(silethylene siloxane)	1883 [4]	5322 [57]	2.8
Poly(silhexylene siloxane)	1307 [4]	2191 [57]	1.7
Poly(meta-silphenylene siloxane)	519 [4]	2092 [57]	4
Poly(para-silphenylene siloxane)	51 [57]	298 [57]	5.8
Polyvinyltrimethylsilane	180 [58]	830 [58]	4.6
Polyamide 6	0.088 [59]	1.17 [55]	11.4
Cellulose Hydrate (relative humidity 0%)	0.0047 [21]	0.016 [21]	3.3
Cellulose Hydrate (cellophane) (relative humidity 100%)	0.26 [21]	177 [21]	681
Cellulose Nitrate	2.1 [60]	57 [60]	25
Ethylcellulose	85 [60]	529 [60]	6.2
Polytrimethylsilylpropyne	33,099 [18]	56,700 [18]	1.7
Polytrimethylsilylpropyne	35,700 [58]	360,000 [58]	10.1
Tetrabromopolycarbonate	74 [58]	200 [58]	2.7
Hexafluorinepolysulfone	3.2 [58]	10 [58]	3.1
Polyvinylchloride	0.094 [61]	4.9 [55]	52.2
Polyetherimide	8.9 [23]	48.4 [23]	5.5
Polysulfone	5.8 [62]	6.4 [62]	1.1

fast permeating compound and shows high permeability values, especially in polar polymers. For the sake of comparison, the permeability of another fast permeating compound, i.e., CO₂, was added in Table 1, and the ideal selectivity α_{ij} for this gas pair has been calculated. α_{ij} corresponds to the ratio of the pure gas permeability values:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

The permeability of NH₃ systematically overwhelms the CO₂ permeability. This observation can be consistently analysed based on the thermodynamic and structural characteristics of the two compounds, as listed in Table 2, which govern the S and D values. Because NH₃ is more readily condensed than CO₂, the solubility contribution always should be in favour of NH₃. Similarly, with the kinetic diameter of ammonia being smaller than that of CO₂, a larger diffusion coefficient is expected [10]. Ultimately, the larger S and D values of NH₃ in comparison to that of CO₂ suggest a greater NH₃ permeability.

Gaseous mixtures containing NH₃ can be found in numerous situations [9] (e.g., ammonia synthesis, refrigerating circuits, water treatment). In particular, several important processes involve the selective separation of gaseous mixtures containing both ammonia and carbon dioxide. For example, in the ammonia-soda or the ammonia-based CO₂ capture processes, a better understanding of the respective behaviours of NH₃ and CO₂ when in contact with a polymer is of interest. More precisely, polymers showing a higher permeability of CO₂ over NH₃ would be, in that case, of interest; however, to the best of our knowledge, such an issue has never been addressed. The lack of experimental data for NH₃ permeation in a significant number of polymers, which is indicated in Table 1, impedes the use of a rational analysis for numerous cases. Moreover, apart from the potential application interest, fundamental arguments can be found to stimulate the determination and interpretation of ammonia permeation in polymers: NH₃ is a polar compound that shows the ability to act either as a proton donor or acceptor when it dissolves in another compound [11].

Table 2

The characteristics of N₂, CO₂ and NH₃ that play a role in the solubility and diffusivity contributions in dense polymers.

	N ₂	CO ₂	NH ₃
Solubility			
Boiling temperature(K) [63]	77	195	240
Critical temperature (K) [64]	126	304	406
Lennard-Jones temperature (K) [64]	71	195	558
Diffusivity			
Kinetic diameter (nm) [64,65]	0.364	0.33	0.26
Lennard-Jones collision diameter (nm) [64]	0.380	0.394	0.29
Miscellaneous			
Permanent dipole	No	No	Yes
Quadrupole	No	Yes	Yes

Consequently, complex and variable interaction behaviours can be anticipated, depending on the polymeric matrix characteristics. In that respect, given the peculiar interaction behaviour of ammonia with fluorine atoms, fluorinated polymers must be investigated more specifically [12]. Ideally, a comparison with another, more systematically investigated gaseous permeant, such as CO₂, as noted in Table 1, also would be of interest to highlight and contrast the possible permeation differences between these two compounds with respect to different polymeric matrices. To the best of our knowledge, such a strategy has not been achieved until now.

Based on the above analysis, our study was carried out to achieve the following targets:

- i) Given the lack of experimental data, the permeability, solubility and diffusion coefficient of NH₃ are determined in a series of polymers for which no data have been available until now.
- ii) The permeability, solubility and diffusivity of CO₂ and N₂ in the same set of polymers are determined in parallel under the same experimental conditions, taking N₂ as the reference apolar permeating gas.

iii) The possible, atypical characteristics of NH_3 permeation in comparison to that of CO_2 and N_2 are explored with a particular emphasis on fluorinated polymers.

In the following, it is shown that a reverse selective NH_3/CO_2 permeation behaviour can be occasionally observed, identified exclusively within fluorinated polymers. The possibility of the faster permeation of CO_2 in comparison to NH_3 in dense polymers is unexpected and, to the best of our knowledge, almost unexplored. The specific fluorine/ammonia and fluorine/ CO_2 interaction characteristics are suggested as a particular explicating hypothesis for these unexpected observations.

2. Materials and methods

2.1. Polymeric materials

Because the permeation behaviour of ammonia through polymers has been largely unknown, a set of materials covering a broad range of structures was tested. The different materials are summarised in Table 3. Care was taken to select classical amorphous rubbery polymers (i.e., polydimethylsiloxane or PDMS), semi-crystalline polymers with low glass transition temperatures (i.e., low density polyethylene), semi-crystalline glassy polyolefins (i.e., poly-4-methyl-pentene TPX®) and a series of fluorinated

polymers (semi-crystalline ETFE, PTFE and FEP, and amorphous glasses, such as Hyflon AD40X®, Hyflon AD60X®, Teflon AF1600® and Teflon AF2400®).

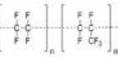
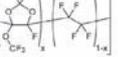
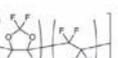
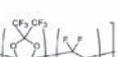
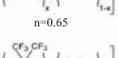
PDMS flat sheets were provided by Perouse Plastique, and LDPE, ETFE, PTFE, FEP and TPX® were purchased from Goodfellow Cambridge Limited®. Each of these samples was used as received. Flat membranes of the copolymers poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) (Teflon AF®, Dupont) and poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) (Hyflon AD®, Solvay Solexis) were prepared by solution casting from polymers pellets. Homogeneous Hyflon AD® and Teflon AF® films were prepared by casting a 1 wt% solution, previously filtered to 0.45 μm , onto glass dishes in Galden HT 55® (Solvay Solexis) and in Fluorinert FC-72 (3M) fluids, respectively. After a slow and controlled evaporation of the solvent, the membranes were dried under vacuum at a temperature below the glass transition temperature until stabilised masses were reached.

2.2. Experimental set-up

The experimental determinations of the solubility S , the diffusion coefficient D and the permeability \mathcal{P} of the different compounds investigated in this study were achieved using a time-lag set-up, as shown in Fig. 1. The time-lag technique is a classical method for permeation studies of gaseous compounds in dense polymers, and it has been thoroughly described in previous literature [13]. The set-up uses a two-compartment permeation cell, where a circular flat sheet sample is inserted onto a porous mechanical support (Poral). Both compartments are vacuum-degassed before each experiment, and the leak level can be determined from the pressure increase after closing all of the installation valves. For each measurement, temperature was controlled with a chamber thermostat, which was tuned between 5 and 50 °C. When a preliminary test (i.e., mechanical resistance, leak level) proved positive, a time-lag experiment was performed: electrovalve #1 was opened to apply a constant pressure step on the upstream side of the polymer sample, while all other valves remained closed. The upstream pressure level was recorded using a pressure gauge (MKS Baratron 870B 0–7 Bar). The evolution of pressure on the downstream side was also recorded (high-precision pressure gauge MKS Baratron 826B 0–20 torr), and two typical results can be found as supplementary material. The diffusion coefficient D of the gaseous compound in the polymer can be extracted from the time-lag θ . Additionally, the slope of the evolution of the downstream pressure is related to the permeability \mathcal{P} . By dividing \mathcal{P} by D , S can be obtained. The time-lag experiments were systematically repeated for a given set of conditions to estimate the error of the measurements [14]. For each material, a series of preliminary experiments was performed on 3 different samples to verify the consistency of the measurements. Moreover, the tests were repeated on a given membrane until at least 5 experiments showing results within an average error of 5% were obtained for the different sets of conditions tested. An example of repeated time-lag experiments can be found as supplementary material. For low permeability polymers (typically below 1 Barrer), care was taken to estimate precisely the leak level of the installation before starting an experiment; significant discrepancies can occur when low permeability polymers are investigated using installations that have variable leak levels [15]. For fast diffusing systems (i.e., especially for super glassy polymers), the time required to reach the upstream pressure level was systematically compared to the time lag. It is highly important to verify the upstream pressure pattern to fit the requirements of a quasi-perfect step and prevent erroneous diffusion coefficient determinations. Deviations from this key assumption are known possibly to occur with condensable compounds [16] and can effectively induce significant discrepancies.

The data presented in the following were obtained for different gases and operating conditions on the same polymer sample. After

Table 3
The characteristics of the different polymers tested in this study.

Polymer	Category and symbol	T_g (°C)	Density (g/cm ³)	Structure
Polydimethylsiloxane (PDMS)	Amorphous elastomer ●	-123 ⁴⁶	0.97 ⁴⁶	
Polyethylene Low density (LDPE)	Semi-crystalline rubbery polyolefin ●	-125 ⁶⁶	0.92 [*]	
Polymethylpentene (TPX®)	Semi-crystalline glassy polyolefin ×	30 ^o	0.835 [*]	
Ethylene tetrafluoroethylene Copolymer (ETFE)	Semi crystalline glassy fluorinated polymer ☒	119 ^o	1.7 [*]	
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	Semi crystalline glassy fluorinated polymer ☒	130 ^o	2.2 [*]	
Perfluoroethylene propylene (FEP)	Semi crystalline glassy fluorinated polymer ☒	157 ^o	2.15 [*]	
Hyflon AD40X®	Amorphous glassy fluorinated polymer ☐	85 [*]	1.98 [*]	
Hyflon AD60X®	Amorphous glassy fluorinated polymer ☐	124 [*]	1.93 [*]	
Teflon AF 1600®	Amorphous "Super glassy" fluorinated polymer ■	159 [*]	1.82 [*]	
Teflon AF 2400®	Amorphous "Super glassy" fluorinated polymer ■	239 [*]	1.75 [*]	

^{*}Data from the manufacturer

^{**}Data checked by DSC experiments

permeation tests were performed for each temperature using N_2 , CO_2 and NH_3 , any alteration of the membrane performance was verified by performing reference time lag experiments. Any variation of the transport parameter higher than the average error led to a withdrawal of the polymer sample.

NH_3 , N_2 and CO_2 high purity gas bottles purchased from Messer were used for all experiments. For the NH_3 experiments, a dedicated measurement protocol was performed: gas purges were absorbed into a sulphuric acid solution to prevent any ammonia emission into the atmosphere.

3. Results and discussion

3.1. Experimental results: permeability

The experimental permeabilities (\mathcal{P}) of NH_3 , CO_2 and N_2 were obtained at a temperature of 21 °C using the time-lag technique with the different polymers, which are listed in Table 3, and the data reported in Table 4. For the sake on completeness, the standard deviations related to each experimental group are also given. For comparison, different ideal CO_2/N_2 selectivity data

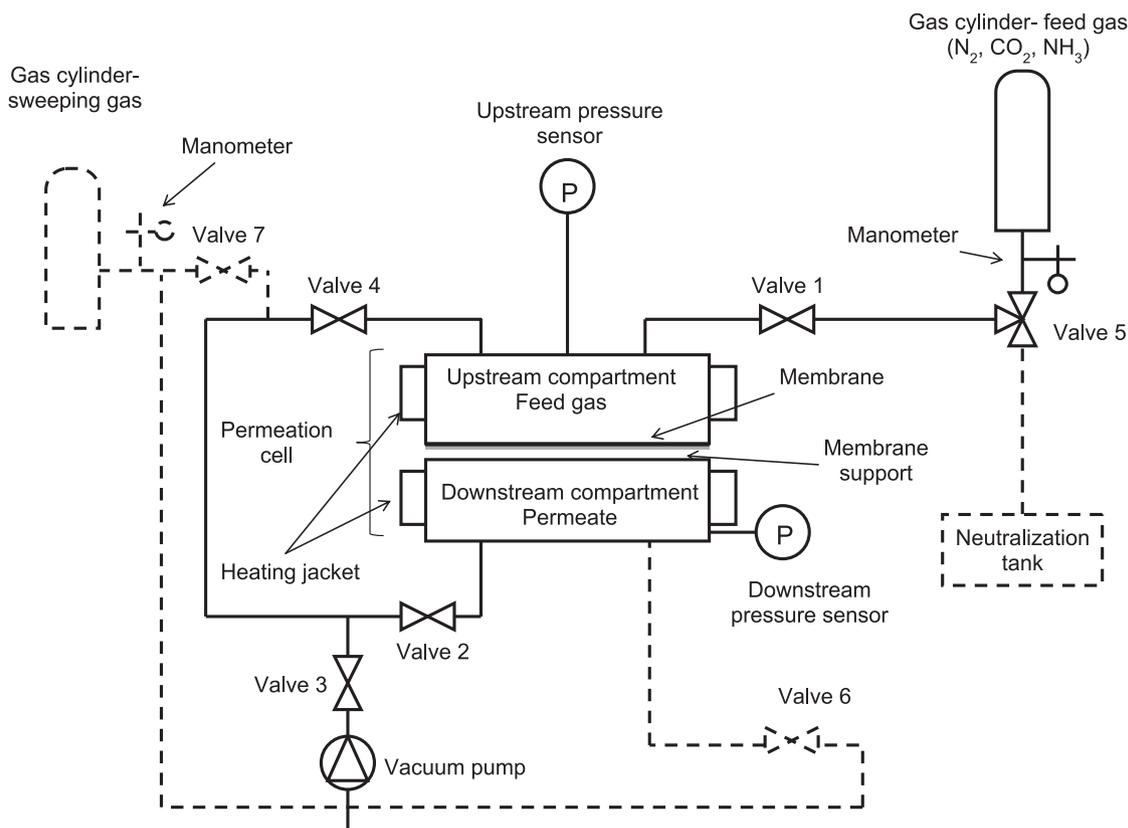


Fig. 1. The experimental time-lag set-up used for this study.

Table 4
The experimental permeabilities (\mathcal{P} in Barrers) at 21 °C for N_2 , CO_2 and NH_3 in the different polymers tested in this study and the corresponding ideal CO_2/N_2 and NH_3/CO_2 selectivities. The CO_2/N_2 selectivity data previously reported by other authors have been added for the sake of comparison. The standard deviations are given within brackets. (1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cm Hg}^{-1}$).

Polymers	Permeability (Barrer)			Global selectivity α_{ij}		Ideal selectivity α_{CO_2/N_2} reference
	N_2	CO_2	NH_3	α_{CO_2/N_2}	α_{NH_3/CO_2}	α_{CO_2/N_2}
PDMS	238.1 (0.2%)	2652.4 (0.7%)	6551.9 (0.4%)	11.1	2.5	10.6 [67] 11.1 [68] 9.5 [69]
TPX®	7.4 (8.1%)	99.1 (1.5%)	188.4 (2.9%)	13.4	1.9	14 [70] 13.1 [71]
LDPE	0.6 (8.0%)	9.0 (0.6%)	15.0 (2.0%)	15.0	1.7	14.9 [56]
ETFE	0.5 (0.0%)	7.7 (1.3%)	17.3 (7.5%)	15.4	2.2	15 [56]
PTFE	0.4 (0.0%)	2.5 (8.0%)	0.5 (8.0%)	6.3	0.2	7 [56]
FEP	1.0 (0.0%)	8.3 (0.6%)	2.5 (0.0%)	8.3	0.3	10 [56]
Hyflon AD40X®	5.7 (3.9%)	43.0 (7.3%)	17.2 (3.0%)	7.5	0.4	8 [72]
Hyflon AD60X®	13.8 (5.1%)	100.6 (0.8%)	41.0 (1.6%)	7.3	0.4	7.3 [58] 8.2 [35]
Teflon AF1600®	79.4 (1.0%)	531.5 (0.6%)	228.8 (0.7%)	6.7	0.4	7.1 [35]
Teflon AF2400®	537.0 (0.6%)	3127.1 (0.3%)	1635.4 (0.6%)	5.8	0.5	5.1 [35] 5.0 [32] 5.7 [73]

reported in previous studies are given. The experimentally obtained CO₂/N₂ selectivity data are in excellent agreement with the results of previous studies. This latter observation as well as the very low standard deviation generally observed give support to the reliability of the measurement protocol.

Table 4 also shows that the permeability of ammonia ranges over 4 orders of magnitude, depending on the polymer type. The lowest permeabilities (i.e., down to 0.5 Barrer) are obtained with semi-crystalline polymers (e.g., LDPE, PTFE, FEP); accordingly, only the amorphous fraction of the structure is effectively expected to contribute to the gas transport, potentially leading to barrier properties [17]. Conversely, large permeability values (i.e., up to 6500 Barrer) are observed for amorphous rubbery polymers (such as PDMS) and super glassy polymers (such as Teflon AF2400).

With respect to the ideal selectivity of NH₃/CO₂, ammonia appears to have a higher permeability value than carbon dioxide in various polymer structures, such as rubbery polymers (i.e., PDMS), semi-crystalline polymers with lower *T_g* (i.e., LDPE) and with glassy semi-crystalline polymers (i.e., TPX). These results are consistent with the few previously reported data on ammonia permeation (Table 1). The same situation has been reported for a high free volume amorphous super glassy structure (i.e., PTMSP) [18]. These permeation properties reflect the intrinsic characteristics of the two molecules: because ammonia is smaller and more condensable than carbon dioxide, higher diffusivity and solubility values are obtained. This behaviour is even increased in polymers that contain polar groups, such as polyamide [19,20], cellulose [21,22] and polyetherimide [23]; in these cases, higher NH₃/CO₂ selectivities can be obtained.

Nevertheless, Table 4 also shows that a reverse selective behaviour, i.e., a NH₃/CO₂ selectivity lower than 1, is occasionally observed in different polymers. This observation is puzzling and seems to be possible only in some special fluorinated polymers. More specifically, non-fluorinated (i.e., LDPE) and partially fluorinated (i.e., ETFE) glassy semi-crystalline matrices exhibit faster permeation of NH₃ over CO₂. However, for fully fluorinated (PTFE and FEP), amorphous glassy (Hyflon AD40X and Hyflon AD60X) and amorphous super glassy polymers (Teflon AF1600 and Teflon AF2400), a reverse selectivity of CO₂ over NH₃ is obtained under steady state conditions.

A trade-off curve [24], showing the ratio of NH₃ over CO₂ permeability (ideal selectivity, α) as a function of NH₃ permeability for different polymers, offers an interesting overview of the situation. The NH₃/CO₂ trade-off curve, including the data listed in Table 1 in addition to the results obtained in this study, is shown in Fig. 2. The atypical permeation behaviour of the different fluorinated polymers tested in this study (i.e., FEP, PTFE, Hyflon AD, Teflon AF) is significant, in that a reverse permeation selectivity can be observed, which leads to α values lower than unity. This result clearly contradicts the qualitative solution-diffusion arguments that were discussed above. Reverse selective permeation behaviours are not uncommon, and experimental observations falling in this category have been previously reported for several gas pairs [25–27]. To the best of our knowledge, however, this is the first time that polymers showing a larger permeability towards CO₂ than NH₃ are clearly identified. This peculiar behaviour, which preliminarily appears to be restricted to fluorinated polymers, calls for a detailed analysis of the solubility and diffusivity contribution. Combining Eqs. (1) and (2), the ideal selectivity is the product of solubility and diffusivity selectivity:

$$\alpha_{ij} = \frac{S_i D_i}{S_j D_j} = \alpha_{S_{ij}} \alpha_{D_{ij}} \quad (3)$$

3.2. Experimental results: solubility and diffusivity

The experimental solubility coefficient (*S*) and diffusion coefficient (*D*) of NH₃, CO₂ and N₂, which were obtained using the time-

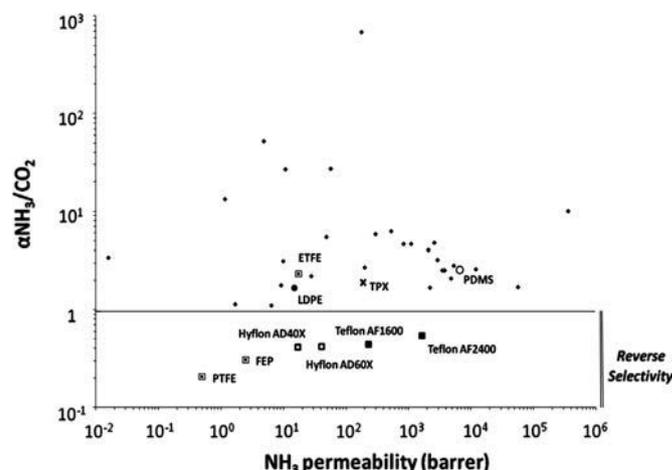


Fig. 2. The NH₃/CO₂ trade-off curve (NH₃/CO₂ selectivity vs. NH₃ permeability). The diamond points correspond to data from previously reported studies (listed in Table 1). The other symbols correspond to the experimental data obtained in this study for the polymers listed in Table 3.

Table 5

The experimental diffusion coefficients of N₂, CO₂ and NH₃ in the different polymers studied at 21 °C. Because of the large uncertainties for PTFE due to the low permeability levels, the data are not shown for this material. The standard deviations are given within brackets.

Polymer	Diffusion coefficient <i>D</i> × 10 ⁻¹¹ (m ² /s)			Diffusivity selectivity $\alpha_{D_{ij}}$	
	N ₂	CO ₂	NH ₃	$\alpha_{D_{CO_2/N_2}}$	$\alpha_{D_{NH_3/CO_2}}$
PDMS	86.7 (6.8%)	86.9 (7.8%)	41.8 (4.5%)	1	0.5
TPX®	4.71 (7.7%)	5.24 (5.8%)	6.74 (5.2%)	1.1	1.3
LDPE	3.45 (13.3%)	4.03 (3.2%)	2.97 (8.2%)	1.2	0.7
ETFE	0.41 (10.5%)	0.36 (3.9%)	0.59 (6.8%)	0.9	1.6
FEP	0.65 (3.6%)	0.80 (6.1%)	0.62 (2.0%)	1.2	0.8
Hyflon AD40X®	1.58 (7.8%)	2.43 (6.0%)	0.97 (4.8%)	1.5	0.4
Hyflon AD60X®	3.84 (4.6%)	4.15 (1.9%)	1.94 (6.8%)	1.1	0.5
Teflon AF1600®	7.94 (10.7%)	9.45 (7.2%)	7.97 (6.0%)	1.2	0.9
Teflon AF2400®	25.1 (5.5%)	27.0 (11.3%)	26.6 (11.9%)	1.1	1

Table 6

The experimental solubility coefficients of N₂, CO₂ and NH₃ in the different polymers studied at 21 °C. Because of the large uncertainties for PTFE due to the low permeability levels, the data are not shown for this material.

Polymer	Solubility coefficient <i>S</i> (× 10 ⁻³ cm ³ (STP) cm ⁻³ cm Hg ⁻¹)			Solubility selectivity $\alpha_{S_{ij}}$	
	N ₂	CO ₂	NH ₃	$\alpha_{S_{CO_2/N_2}}$	$\alpha_{S_{NH_3/CO_2}}$
PDMS	2.7	30.5	156.7	11.3	5.1
TPX®	1.6	18.9	27.9	11.8	1.5
LDPE	0.2	2.2	5.0	11	2.3
ETFE	1.2	21.1	29.5	17.6	1.4
FEP	1.5	10.4	3.9	6.9	0.4
Hyflon AD40X®	3.6	17.7	17.8	4.9	1
Hyflon AD60X®	3.6	24.2	21.1	6.7	0.9
Teflon AF1600®	10.0	56.2	28.7	5.6	0.5
Teflon AF2400®	21.4	115.8	61.5	5.4	0.5

lag technique with the different polymers listed in Table 3, are reported in Tables 5 and 6, respectively. The standard deviations related to the diffusion coefficient measurement are given in the Table 5 for each experimental group.

Fig. 3a shows that the increased solubility of the three gases as a function of critical temperature, which is classically reported in dense polymers [28], is verified for the rubbery (i.e., PDMS) and

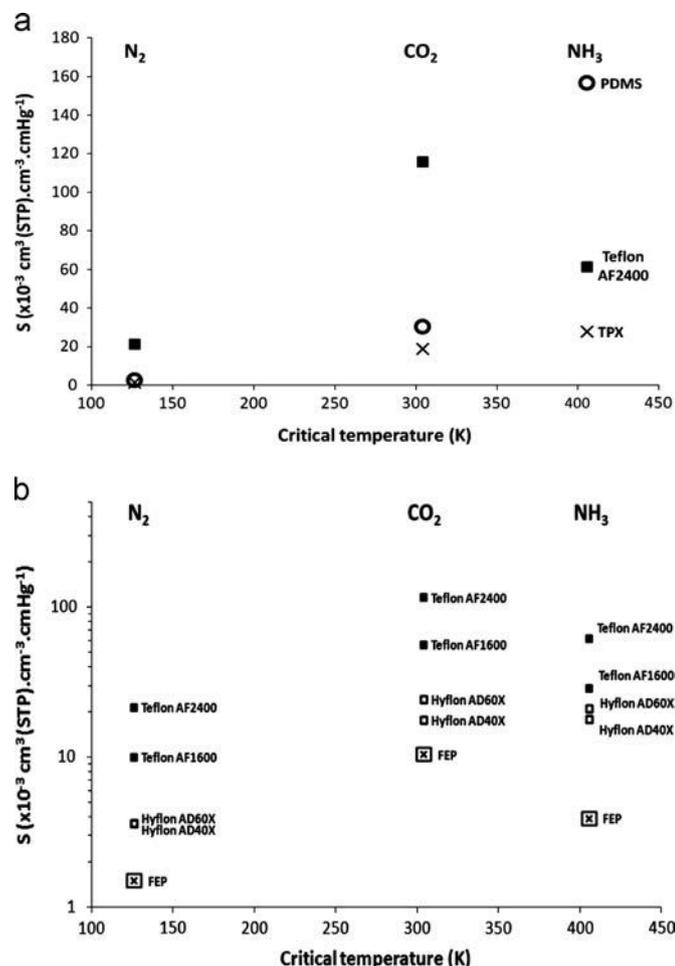


Fig. 3. The solubility coefficients (S) of N_2 , CO_2 and NH_3 at 21 °C as functions of the critical temperature: (a) in PDMS, TPX and Teflon AF2400; and (b) in FEP, Hyflon AD and Teflon AF.

glassy (i.e., TPX) materials. Nevertheless, a completely different behaviour is obtained in the studied fluorinated materials in which the NH_3/CO_2 solubility ratio is systematically lower than expected by the usual correlation functions of the gas pair molecular properties. For the Hyflon AD polymers, the NH_3/CO_2 solubility selectivity is close to 1. Surprisingly, the CO_2 solubility is larger than that of NH_3 in FEP, Teflon AF1600 and Teflon AF2400, as detailed in Fig. 3b. More specifically, carbon dioxide appears to be three times more soluble in the fully fluorinated FEP matrix than ammonia. This result was unforeseen, in light of the higher condensability of ammonia over carbon dioxide. In a conventional glassy semi-crystalline polymer characterised by a low free volume fraction and small cavity size, such as FEP, the solubility selectivity is expected to be in favour of ammonia over carbon dioxide, except if unfavourable interactions occur between the gas and the polymer segments.

The diffusion coefficients of N_2 , CO_2 and NH_3 at 21 °C range between 9×10^{-10} and $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in the different polymers tested in this study (Table 6). The rubbery materials, such as PDMS, and the super glassy polymers, such as Teflon-AF, show the largest values due to the rubbery nature of the former and the large free volume fraction of the latter. Generally, the diffusion coefficients of the three gases in a given polymer show insignificant differences (Fig. 4), leading to moderate ideal diffusion selectivity values. In the case of the rubbery polydimethylsiloxane, the diffusivity of ammonia is lower than that of carbon dioxide, leading to a diffusivity selectivity of CO_2 over NH_3 that is close to 2. With the higher permeability of ammonia over carbon dioxide (Table 4),

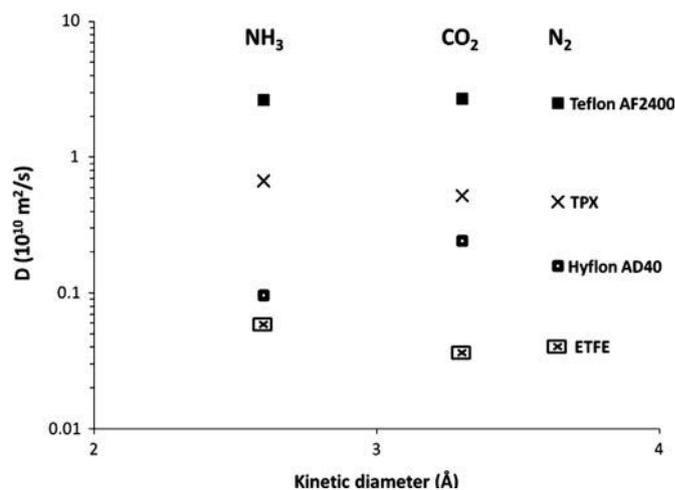


Fig. 4. The diffusion coefficients of N_2 , CO_2 and NH_3 in TPX, ETFE, Hyflon AD40 and Teflon AF2400 at 21 °C as a function of the kinetic diameter of the gases.

PDMS clearly exhibits a solubility selective behaviour towards the CO_2/NH_3 gas pair. A different permeation behaviour can be observed in the glassy semi crystalline matrices (i.e., TPX and ETFE) in which ammonia diffuses faster than carbon dioxide. A sieving effect, which favours the smaller molecule (NH_3), might be proposed in this case. Surprisingly, a reverse NH_3/CO_2 selectivity diffusivity occurs in lower free volume fluoropolymers, i.e., FEP and Hyflon AD. This result is unexpected when considering the respective kinetic diameters that are generally given for NH_3 and CO_2 (2.6 Å and 3.3 Å, respectively).

3.3. Experimental results: the influence of temperature

Apart from the respective contribution of solubility and diffusivity in the permeability analysis of polymers, the influence of temperature is also often of interest [29,30]. An Arrhenius type expression is classically proposed to fit the temperature variation of permeability:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (4)$$

The corresponding activation energy values (E_A , expressed in kJ per mole) were determined using Eq. (4) between 5 and 50 °C and are reported in Table 7. Some previously reported data have been added to verify the consistency of the results obtained in this study. The different sets of data are overall rather consistent. Similar to other gaseous species, permeability typically increases with temperature and corresponds to positive activation energy values; however, some exceptions occur, especially for CO_2 and NH_3 in PDMS and Teflon AF2400. Previous studies have already noted similar behaviour for both of these materials [31–33].

3.4. Reverse selectivity behaviour of NH_3/CO_2 : analysis and mechanistic interpretation

The experimental work performed has shown that, among all polymers tested, only fully fluorinated structures allow the reverse selectivity of NH_3/CO_2 . In this case, the NH_3/CO_2 solubility selectivity is always lower than expected by the correlations, based on molecular properties. Moreover, a reverse diffusivity selectivity is observed in the case of the lower free volume fluoropolymer (FEP, Hyflon AD). The unexpected NH_3/CO_2 permeation behaviour reported in this study calls for a preliminary explanation in terms of the solution-diffusion mechanism.

Table 7

The experimental permeation activation energies (in kJ/mol) for N₂, CO₂ and NH₃ in the different polymers tested in this study, obtained in the range from 5 to 50 °C and compared with published data.

Polymer	Permeation activation energy E_A (kJ/mol)					
	N ₂		CO ₂		NH ₃	
	This study	Literature data	This study	Literature data	This study	Literature data
PDMS	10.2	10.8 [74]	-1.3	-2.4 [31]	-3.9	-
LDPE	37.0	49.4 [17]	29.0	38.9 [17]	31.2	-
ETFE	35.3	31.2 [75]	19.2	23.3 [61]	16.7	-
PTFE	32.4	24.4 [76]	14.1	14.0 [62]	27.0	-
FEP	26.4	30.6 [77]	21.3	20.9 [63]	30.6	-
TPX [®]	26.2	-	15.2	-	17.1	-
Hyflon AD40X [®]	23.5	-	18.8	-	25.6	-
Hyflon AD60X [®]	12.6	-	6.3	-	11.9	-
Teflon AF1600 [®]	6	4.6 [33]	-0.9	-1.8 [33]	4.4	-
Teflon AF2400 [®]	0.4	0.4 [32]	-5.4	-6.7 [32]	-1.3	-

First, atypical behaviours already have been observed with fluorinated materials.

- i) In several studies, surprisingly low solubilities of hydrocarbon gases in perfluoropolymers was observed [34,35]. These observations were in good agreement with the previous results on the mutual solubility of hydrocarbon and fluorocarbon molecules under gaseous and liquid states. One of the most spectacular properties of fluorocarbon molecules is the immiscibility of many fluorocarbon/alkanes liquid mixtures. This phenomenon, first observed more than fifty years ago [36], was totally unexpected because the theories of regular solutions predict that such mixtures should be miscible in all proportions [37]. Despite considerable effort to describe the mutual solubility behaviour of hydrocarbon and fluorocarbon molecules using the regular theory solution [38], the state equation approach [39] or molecular dynamics simulations [40], the proper nature of the underlying molecular phenomena responsible of this low sorption has not yet been understood. The anomalously low hydrocarbon solubility in perfluoropolymer/fluorocarbon is explained by the interactions between these molecules that have significantly weaker intensities than expected by common theories.
- ii) In a previous study by Merkel and Toy [41], a peculiar gas permeation behaviour of H₂S/CO₂ was identified within fluorinated matrices. However, because it is more condensable than carbon dioxide, hydrogen sulphide was observed to be poorly soluble in Teflon AF2400 materials, leading to a reverse solubility selectivity. This fact contradicts the solubility behaviour of hydrogen sulphide in non-fluorinated polymers. In that case, H₂S benefits from a high solubility in comparison to that of carbon dioxide. The surprisingly low solubility of H₂S in perfluorinated matrices has been explained by unfavourable penetrant-polymer interactions, which annihilate the advantage usually associated with H₂S in terms of solubility. This atypical behaviour also was observed in lower free volume fluoropolymers, such as Cytop. Because CO₂ is a slightly smaller molecule than H₂S, lowering the polymer free volume favours the CO₂ diffusivity in comparison to that of H₂S, thereby favouring the permeation of the smallest molecule. Interestingly, these authors observed that lowering the polymer free volume was also leading to a decrease in the H₂S/CO₂ solubility selectivity. This was explained by an increase in the unfavourable H₂S-polymer interactions as a result of the more intimate contact between the penetrant and the chain segments. In contrast to NH₃, which is both smaller and more condensable than CO₂, H₂S is larger than CO₂ (with kinetic diameters of 3.3 and 3.6 Å, respectively).
- iii) In a recent study, Jansen et al [42], revealed the unexpected permeation properties of some polar compounds in fluorinated

matrices. Unusually long transient regimes were observed during time lag experiments of polar molecules, such as methanol. For explanation, the authors proposed a clustering phenomenon of the penetrant, inducing a slower diffusion across the free volume network.

Because ammonia is both significantly smaller and more condensable than carbon dioxide, the reverse NH₃/CO₂ solubility selectivity observed is surprising, especially in the glassy semi crystalline polymers, such as FEP. Given the significant impact of solubility on the occurrence of the reverse selectivity behaviour in most of the fluorinated polymers studied (Tables 5 and 6), a tentative interpretation of *S* variations is of major interest.

To predict the solubility behaviour of a gaseous compound within a polymeric matrix, an analogy with the solubility of this molecule within a liquid of similar chemical structure is often made. Koros et al [43], demonstrated that the solubility selectivity of a gas couple in a polymer can often be considered comparable to that observed in its liquid analogue. More specifically, it was observed that gas solubility in liquids is generally larger than in analogous polymers, and this fact was explained previously by the higher free volume in liquids that is present in comparison to polymers [44]. This approach has been used successfully to predict the anomalously low solubility behaviour of hydrocarbons and H₂S in perfluoropolymers. Regrettably, solubility data about NH₃ in liquids are scarce. Consequently, a systematic study on the effect of a particular moiety on NH₃ solubility in liquids is not possible, making a comparison of the respective solubility of NH₃ and CO₂ in liquids difficult. Nevertheless, based on the available data in the literature, several conclusions can be drawn.

In a seminal work, Lagowski [45] compared the solubility of ammonia in a range of solvents and observed that polar atoms were responsible for a significant increase in ammonia solubility due to dipole interactions. These observations were in good agreement with the set of experimental data available in a compilation given by Fogg and Gerrard [46]. Indeed, polar moieties, such those of alcohols, ketones, amides or chlorines, are responsible for a significant increase in the solubility of ammonia in comparison to apolar structures.

For CO₂, Lin [47] (2005) recently performed a review in a range of liquid solvents with polar moieties and observed that ester, ether, amide, carbonyl and acetate groups enhanced the solubility of CO₂ in comparison to that of carbonate, sulfoxide or halogenated functional groups. Generally, NH₃ is always significantly more soluble than carbon dioxide in liquid solvents, particularly when polar functional groups are present. Interestingly, a single exception to the previous observation has been reported, to the best of our knowledge: in perfluorohexane [48], ammonia appears

to be sparingly soluble, whereas the solubility coefficient of CO₂ appears to be one of the highest observed among liquids.

It has been suggested that the reverse selectivity CO₂/NH₃ occurring in fluoropolymers can be explained by two complementary phenomena that agree with the preferential solubility of CO₂ over NH₃ within fluorinated solvents.

- On the one hand, favourable CO₂/fluoropolymer interactions are responsible for the increased solubility of CO₂ in fluorinated matrices. This peculiar behaviour already was reported by Fried [49] in polyphosphazene. The unusually high permeability of CO₂ in comparison to other gases was attributed to the existence of favourable dipole–quadrupole interactions between the gas and the trifluoro moieties of the polymer. However, this interpretation of the increased solubility behaviour remains controversial [50,51].
- On the other hand, it has been suggested that unfavourable interactions occurring between ammonia molecules and fluoropolymer chain segments would be partly responsible for the reverse selective solubility identified in this study. Ammonia is effectively considered to be possibly involved in hydrogen bonding as a proton acceptor but rarely as a donor [11]. Fluorine atoms covalently bonded to a carbon chain are poorly capable of developing proton acceptor behaviour, as shown by Dunitz [12]. Consequently, fluorine atoms can only rarely offer hydrogen bonding possibilities, compared to the oxygen atoms in carbonyl groups or the nitrogen atoms in aromatic compounds. Thus, it is suggested that the repulsive dipole–dipole interactions between the nitrogen lone pair of ammonia molecules and the electronic cloud of fluorine atoms would be responsible for the “lower than expected” ammonia solubility within fluorinated matrices. In particular, the strength of these repulsive interactions should be even more important in the case of lower free volume polymers in which the contact between penetrant/polymer segments is more intimate.

Beyond the reverse solubility selectivity related to the NH₃/CO₂ gas pair in fluoropolymers, a reverse NH₃/CO₂ selectivity diffusivity also was observed in lower free volume fluoropolymers, namely, FEP and Hyflon AD. For the Hyflon polymers, as the solubility selectivity is close to one, the reverse selectivity can be

straightly explained by the reverse diffusion selectivity. This appears to be counterintuitive when considering the respective kinetic diameters generally given for NH₃ and CO₂ (2.6 Å [66] and 3.3 Å, respectively).

First, cautions must be taken when considering the characteristic dimensions of polar molecules such as ammonia. For example, a previous study from Kanezashi et al [52], demonstrated that the gas permeations of He, H₂, NH₃ and N₂ through porous silica membranes were inconsistent with the order of kinetic diameters. The authors concluded that the actual molecular size of NH₃ molecules should be necessarily significantly larger than 2.6 Å. Finally, they considered that a NH₃ molecular size of 3.26 Å, as previously determined by Van Leuween [53] using Monte Carlo simulations, seemed more reasonable for predicting NH₃ permeation behaviour.

Moreover, reverse diffusivity selectivity has already been observed for polar molecules with low molecular weight, such as water or methanol, in polymeric systems. As a consequence of repulsive penetrant/polymer interactions, it is known that penetrant–penetrant interactions can be energetically favoured and can lead to the formation of molecular aggregates of higher dimension. Therefore, because of the increased molecular size of the diffusing species, lower diffusion coefficients are observed. Several theoretical studies have revealed the ability for ammonia to form clusters, both in gaseous and condensed states [54]. As a result of the ammonia/fluoropolymer repulsive interactions, the formation of ammonia clusters within the fluorinated matrices could account for the reverse selectivity diffusivity observed in lower free volume polymers, such as FEP and Hyflon AD.

The occurrence of favourable CO₂/fluorinated moieties and unfavourable NH₃/fluorinated moieties is suggested to be the key explanation for the reverse NH₃/CO₂ selectivity observed in fluorinated polymers. First, the adverse interactions between ammonia molecules and fluorinated groups lead to a “lower than expected” solubility of NH₃ in a fluorinated matrix. This phenomenon, together with the enhanced CO₂ solubility already identified in fluorinated polymers, explains the reverse NH₃/CO₂ solubility selectivity observed in the fluorinated polymers studied. Furthermore, it is suggested that the depressed solubilisation ability of NH₃ in a fluorinated matrix leads, in the dedicated case of lower free volume polymers, to the formation of molecular aggregates

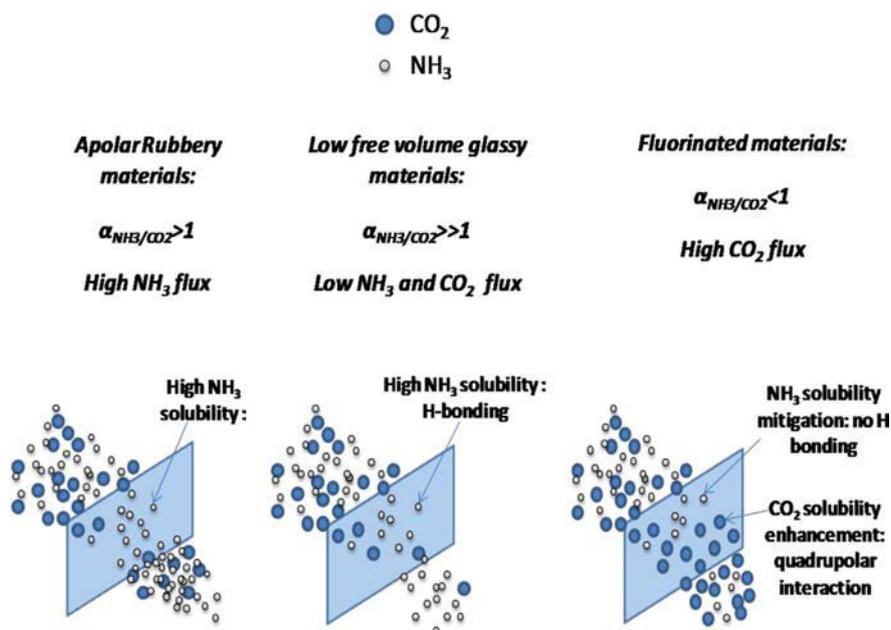


Fig. 5. A schematic representation of the three different types of permeation behaviour of CO₂ and NH₃ in dense polymers.

that are responsible for the reverse NH_3/CO_2 diffusivity selectivity. These two associated phenomena, i.e., the increased solubility of CO_2 and the mitigated NH_3 solubility in fluorinated molecules, are proposed as a hypothetical interpretation of the reverse CO_2/NH_3 solubility behaviour reported in this study. In summary, the differential interactions between CO_2 and NH_3 in polymers can potentially lead to three main types of solution-diffusion transport behaviour, as illustrated in Fig. 5.

4. Conclusion

This study intended to explore, through a series of experiments, the solubility, diffusion coefficient and permeability of NH_3 in different polymers between 5 and 50 °C, with a particular emphasis on fluorinated polymers. The permeation characteristics of N_2 and CO_2 were simultaneously determined to highlight the potential specificities of NH_3 in comparison to these two classical permeants. The main conclusions are summarised here.

- Overall, the olefin and fluorinated polymers investigated in this study show a low NH_3 permeability. This statement applies more specifically to fluorinated polymers (i.e., FEP, PTFE); hence, these polymer types should be selected for barrier applications when ammonia is present.
- Similar to the previously reported data and in support of the solution-diffusion arguments, polyolefin polymers (i.e., LDPE, TPX) show a faster permeation of NH_3 in comparison to CO_2 . The same situation can be observed for the fluorinated polymer showing the lowest fluorine density (ETFE).
- For the first time, fluorinated polymers (i.e., FEP, PTFE, Hyflon, Teflon-AF) with a high fluorine density have been identified as exhibiting a reverse NH_3/CO_2 permeation selectivity. This peculiar behaviour results from the strong contrast existing between the respective interaction ability of NH_3 and CO_2 with respect to the fluorinated moieties. As confirmed by the solubility data collected for these two gases within liquid solvents, molecular structures showing a high fluorine density allow, in some circumstances, favourable CO_2 /fluorinated moiety interactions that increase the CO_2 solubility and unfavourable NH_3 /fluorinated interactions that depress the NH_3 solubility, which remains poorly soluble within fluorinated structures. Combined, these two phenomena lead to a reverse NH_3/CO_2 solubility selectivity and, in the case of the lower free volume polymer, to a reverse NH_3/CO_2 diffusivity selectivity.

The observations that have been reported and discussed in this study may offer interesting perspectives from a fundamental point of view. For example, a comparison of the solubility, diffusivity and permeability results with the predictions offered by computational studies, such as molecular dynamics (MD) methods, would be of particular interest. Moreover, almost no data on NH_3 solubility within fluorinated solvents are available in the literature. Generally, the generation of new data on ammonia solubility within liquid solvents as well as the collection of direct solubility measurements of ammonia within polymers could help significantly further our understanding of the molecular mechanism responsible for the transport of NH_3 through complex systems. Nevertheless, the high corrosiveness of ammonia and the general degree of danger associated with it as well as the costly equipment set ups required have limited previous fundamental studies on the permeation of ammonia through polymers. Given the ubiquitous characteristics of NH_3 and CO_2 , in both industrial and natural environments, the large spectrum of transport properties that were shown to be achievable for these two species, depending on the polymer type, could be taken as an opportunity for applications in packaging or separation processes. In

particular, in processes involving the selective absorption of carbon dioxide in ammonia, such as in ammonia-based CO_2 capture processes, polymeric membranes showing both a high CO_2 permeability and a reverse selectivity NH_3/CO_2 could be of significant interest. Indeed, ammonia losses are generally considered the main drawback in ammonia-based CO_2 capture processes. This could potentially allow ammonia losses to be mitigated while preserving high CO_2 mass transfer performances. Consequently, the various observations reported in this study on the permeation behaviour of ammonia could serve as a basis for new developments and studies wishing to move forward in the comprehension of this complex system. Finally, it is important to note that pure gases were utilised in this study, leading to ideal selectivity determinations. The analysis of gas mixtures would be of primary importance for the sake of comparisons with ideal behaviours. This work is currently in progress.

Acknowledgements

The financial support of ANR (Agence Nationale de la Recherche, grant AMELIE 2009–2012) is gratefully acknowledged. The authors thank Solvay for providing the Hyflon samples.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.048>.

Nomenclature

D	diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E_A	activation energy (KJ mol^{-1})
\mathcal{P}	permeability (Barrer)
\mathcal{P}_0	pre-exponential factor, related to the Arrhenius law (Barrer)
P	pressure (Pa)
S	sorption (solubility) coefficient ($\text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{cm Hg}^{-1}$)
T	temperature (K)
T_g	glass transition temperature (K)

Greek symbols

α	ideal selectivity (Dimensionless)
αS_{ij}	ideal solubility selectivity (Dimensionless)
αD_{ij}	ideal diffusivity selectivity (Dimensionless)
θ	time-lag (s)

References

- [1] R. Noble, An overview of membrane separations, *Sep. Sci. Technol.* 22 (2) (1987) 731–743.
- [2] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th edition, Wiley, New York, Chichester, 2004.
- [3] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 107 (1–2) (1995) 1–21.
- [4] S.A. Stern, V.M. Shah, B.J. Hardy, Structure-permeability relationships in silicone polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 25 (6) (1987) 1263–1298.
- [5] W.J. Koros, G.K. Fleming, Membrane-based gas separation, *J. Membr. Sci.* 83 (1) (1993) 1–80.
- [6] H. Lin, B.D. Freeman, Materials selection guidelines for membranes that remove CO_2 from gas mixtures, *J. Mol. Struct.* 739 (1–3) (2005) 57–74.

- [7] R.S. Prabhakar, M.G. De Angelis, G.C. Sarti, B.D. Freeman, M.C. Coughlin, Gas and vapor sorption, permeation, and diffusion in Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethylvinylether), *Macromolecules* 38 (16) (2005) 7043–7055.
- [8] N.F.A. Van der Vegt, V.A. Kusuma, B.D. Freeman, Basis of solubility versus Tc correlations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules* 43 (3) (2010) 1473–1479.
- [9] Appl M., Ammonia, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [10] P. Meares, The diffusion of gases through polyvinylacetate, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (13) (1954) 3415–3422.
- [11] D.D. Nelson Jr., G.T. Fraser, W. Klemperer, Does ammonia hydrogen bond? *Science* 238 (4834) (1987) 1670–1674.
- [12] J.D. Dunitz, R. Taylor, Organic fluorine hardly ever accepts hydrogen bonds, *Chem. Eur. J.* 3 (1) (1997) 89–98.
- [13] H.L. Frisch, The time lag in diffusion, *J. Phys. Chem.* 61 (1) (1957) 93–95.
- [14] R.D. Siegel, R.W. Coughlin, Errors in diffusivity as deduced from permeation experiments with the time lag technique, *AIChE Symp. Ser.* 68 (1972) 58–60.
- [15] G. Illing, K. Hellgardt, R.J. Wakeman, A. Jungbauer, Preparation and characterization of polyaniline based membrane for gas separation, *J. Membr. Sci.* 184 (2001) 69–78.
- [16] E. Favre, N. Morlière, D. Roizard, Experimental evidence and implications of an imperfect upstream pressure step for the time lag technique, *J. Membr. Sci.* 207 (2002) 59–72.
- [17] A.S. Michaels, H.J. Bixler, Flow of gases through polyethylene, *J. Polym. Sci.* 50 (154) (1961) 413–439.
- [18] M. Langsam, M. Anand, E.J. Karwacki, Substituted propyne polymers: I. Chemical surface modification of poly[1-(trimethylsilyl) propyne] for gas separation membranes, *Gas Sep. Purif.* 2 (4) (1988) 162–170.
- [19] V.K. Belyakov, V.G. Karachevtsev, S.I. Semenova, S.I. Smirnov, V.A. Kosobutskii, A.I. Bolduzev, Effect of chemical structure of aromatic polyamides on sorption capacity towards ammonia, *Polym. Sci. USSR* 25 (9) (1983) 2236–2246.
- [20] A.C. Zettlemoyer, J.J. Chessick, A. Chand, Sorption by organic substances II Effect of functional group on ammonia sorption, *J. Phys. Chem.* 59 (4) (1955) 375–378.
- [21] V.L. Simril, A. Hershberger, Permeability of polymer films to organic vapors, *Mod. Plast.* 97–102 (150–158) (1950) 95–102.
- [22] I.V. Vorotsyntsev, P.N. Drozdov, N.V. Karyakin, Ammonia permeability of a cellulose acetate membrane, *Inorg. Mater.* 42 (3) (2006) 231–235.
- [23] W.R. Broull Ultrathin Polyetherimide Membrane and Gas Separation Process, U.S. Patent 4,156,597, May 1979.
- [24] B.D. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules* 32 (2) (1999) 375–380.
- [25] S.A. Stern, Polymers for gas separations: the next decade, *J. Membr. Sci.* 94 (1) (1994) 1–65.
- [26] W.J. Koros, G.K. Fleming, Membrane-based gas separation, *J. Membr. Sci.* 83 (1) (1993) 1–80.
- [27] B.D. Freeman, I. Pinnau, Separation of gases using solubility-selective polymers, *Trends Polym. Sci.* 5 (5) (1997) 167–173.
- [28] G.J. Van Amerongen, The permeability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility, *J. Appl. Phys.* 17 (11) (1946) 972–985.
- [29] R.M. Barrer, Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymer, *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 628–643.
- [30] K. Ghosal, B.D. Freeman, Gas separation using polymer membranes: an overview, *Polym. Adv. Technol.* 5 (11) (1994) 673–697.
- [31] B. Wilks, M.E. Rezac, Properties of rubbery polymers for the recovery of hydrogen sulfide from gasification gases, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (11) (2002) 2436–2444.
- [32] I. Pinnau, L.G. Toy, Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2, 2-bistrifluoromethyl-4, 5-difluoro-1, 3-dioxole/tetrafluoroethylene, *J. Membr. Sci.* 109 (1) (1996) 125–133.
- [33] A.Yu. Alentiev, V.P. Shantarovich, T.C. Merkel, V.I. Bondar, B.D. Freeman, Yu. P. Yampolskii, Gas and vapor sorption, permeation, and diffusion in glassy amorphous teflon AF1600, *Macromolecules*, 35, 9513–9522.
- [34] T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, Y. Yampolskii, Gas sorption, diffusion and permeation in poly(2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxol-co-tetrafluoroethylene), *Macromolecules* 32 (1999) 8427–8440.
- [35] T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, 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 (1999) 370–374.
- [36] R.L. Scott, The anomalous behavior of fluorocarbon solutions, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 136–145.
- [37] J.H. Hildebrand, J. Prausnitz, R. Scott, Regular and related solutions: the solubility of gases, liquids, and solids, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
- [38] T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, I. Pinnau, Gas Sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 38 (3) (2000) 415–434.
- [39] M.G. De Angelis, T.C. Merkel, V.I. Bondar, B.D. Freeman, F. Doghieri, G.C. Sarti, Gas sorption and dilation in poly(2,2-bistrifluoromethyl-1-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene): comparison of experimental data with predictions of the non-equilibrium lattice fluid model, *Macromolecules* 35 (2002) 1276–1288.
- [40] W. Song, P.J. Rossky, M. Maroncelli, Modeling alkane + perfluoroalkane interactions using all-atom potentials: failure of the usual combining rules, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 9145–9162.
- [41] T.C. Merkel, L.G. Toy, Comparison of hydrogen sulfide transport properties in fluorinated and non fluorinated polymers, *Macromolecules* 39 (22) (2006) 7591–7600.
- [42] J.C. Jansen, K. Friess, E. Drioli, Organic vapour transport in glassy perfluoropolymer membranes: a simple semi-quantitative approach to analyze clustering phenomena by time lag measurements, *J. Membr. Sci.* 367 (1–2) (2011) 141–151.
- [43] W.J. Koros, Simplified analysis of gas/polymer selective solubility behavior, *J. Polym. Sci. A2* 23 (8) (1985) 1611–1628.
- [44] H. Lin, B.D. Freeman, Gas and vapor solubility in cross-linked polyethylene glycol diacrylate, *Macromolecules* 38 (20) (2005) 8394–8407.
- [45] J.J. Lagowski, The chemistry of liquid ammonia, *J. Chem. Educ.* 55 (12) (1978) 752–759.
- [46] P.G.T. Fogg, W. Gerrard, Solubility of Gases in Liquids: A Critical Evaluation of Gas/Liquid Systems in Theory and Practice, John Wiley & Sons, Chichester, U. K., 1991.
- [47] H. Lin, Solubility Selective Membrane Materials for Carbon Dioxide Removal from Mixtures with Light Gases, Ph.D. Dissertation, University of Texas at Austin, 2005.
- [48] G. Hougham, P.E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson, Fluoropolymers 2, Properties, Novel Solvent and Dispersant Systems for Fluoropolymers and Silicones, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [49] J.R. Fried, Gas diffusion and solubility in poly(organophosphazenes): results of molecular simulation studies, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 16 (4) (2006) 407–418.
- [50] P. Raveendran, S.L. Wallen, Exploring CO₂-philicity: effects of stepwise fluorination, *J. Phys. Chem. B.* 107 (6) (2003) 1473–1477.
- [51] M.F. Costa Gomes, A.A.H. Pádua, Interactions of carbon dioxide with liquid fluorocarbons, *J. Phys. Chem. B* 107 (50) (2003) 14020–14024.
- [52] M. Kanezashi, A. Yamamoto, T. Yoshioka, T. Tsuru, Characteristics of ammonia permeation through porous silica membranes, *AIChE J.* 56 (2010) 1204–1212.
- [53] M.E. Van Leeuwen, Derivation of Stockmayer potential parameters for polar fluids, *Fluid Phase Equilib.* 99 (1994) 1–18.
- [54] M.N. Slipchenko, B.G. Sartakov, A.F. Vilesov, S.S. Xantheas, Study of NH stretching vibrations in small ammonia clusters by infrared spectroscopy in He droplets and ab initio calculations, Roger E. Miller memorial issue, *J. Phys. Chem. Part A* 111 (2007) 7460–7471.
- [55] V.H. Braunisch, H. Lenhart, Schwefelwasserstoff und ammoniakdurch lassigkeit von kunststoff und hydratecellulose folien, *Kolloid Z.* 177 (1) (1961) 24–29.
- [56] A.W. Myers, V. Stannett, M. Swarc, The permeability of polypropylene to gases and vapors, *J. Polym. Sci.* 35 (128) (1959) 285–288.
- [57] S. Stern, B. Bhide, Permeability of silicone polymers to ammonia and hydrogen sulfide, *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (11) (1989) 2131–2147.
- [58] M. Modigell, M. Schumacher, V.V. Teplyakov, V.B. Zenkevitch, A membrane contactor for efficient CO₂ removal in biohydrogen production, *Desalination* 224 (1–3) (2008) 186–190.
- [59] R. Waack, N.H. Alex, H.L. Frisch, V. Stannett, M. Swarc, Permeability of polymer films to gases and vapors, *Ind. Eng. Chem.* 47 (12) (1955) 2524–2527.
- [60] P.Y. Hsieh, Diffusibility and solubility of gases in ethylcellulose and nitrocellulose, *J. Appl. Polym. Sci.* 7 (5) (1963) 1743–1756.
- [61] B.P. Tikhomirov, H.B. Hopfenberg, V. Stannett, J.L. Williams, Permeation, diffusion, and solution of gases and water vapor in unplasticized poly(vinylchloride), *Makromol. Chem* 118 (1) (1968) 177–188.
- [62] Solvay™ UDEL® Polysulfone Design Guide Informations, (www.solvaysites.com).
- [63] Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. The Properties of Gases and Liquids, 5th edition: Mc Graw-Hill, New York, 2000.
- [64] R.W. Baker, Membrane Technology and Applications, 2nd Edition, Wiley-VCH, Chichester, 2004.
- [65] D.W. Breck, Zeolites Molecular Sieves, John Wiley & sons, New York, 1973.
- [66] N. Alberola, J.Y. Cavaille, J. Perez, Mechanical γ and β relaxations in polyethylene I. Glass transitions of polyethylene, *Eur. Polym. J.* 28 (8) (1992) 935–948.
- [67] W.L. Robb, Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications, *Ann. Ny. Acad. Sci.* 146 (1968) 119–137.
- [68] C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, The effect of hydrogen sulfide, carbon monoxide and water on the performance of a PDMS membrane in carbon dioxide/nitrogen separation, *J. Membr. Sci.* 350 (1–2) (2010) 189–199.
- [69] T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, I. Pinnau, Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 38 (3) (2000) 415–434.
- [70] Goodfellow™ Permeability Data, (www.goodfellow.com).
- [71] J.M. Mohr, D.R. Paul, Effect of casting solvent on the permeability of poly(4-methyl-1-pentene), *Polymer (Guildf)* 32 (7) (1991) 1236–1243.
- [72] V. Arcella, A. Ghielmi, G. Tommasi, High performance perfluoropolymer films and membranes, *Ann. Ny. Acad. Sci.* 984 (2003) 226–244.
- [73] Nemser, S.M.; Roman, I.C. Perfluorodioxole Membranes, U.S. Patent 5,051,114, September, 1991.
- [74] H.J. Bixler, O.J. Sweeting, The Science and Technology of Polymer Films, Wiley Interscience, New York, 1971.
- [75] S. Pauly, Hoehchst A.G. Werk Kalle, in: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (Eds.), Polymer Handbook, 4th edition; Wiley: New York, Chichester, 2004, unpublished data.
- [76] R.A. Pasternak, M.V. Christenson, J. Heller, Diffusion and permeation of oxygen, nitrogen, carbon dioxide, and nitrogen dioxide through polytetrafluoroethylene, *Macromolecules* 3 (3) (1970) 366–371.
- [77] R.A. Pasternak, M.V. Christenson, J. Heller, Diffusion and solubility of simple gases through a copolymer of hexafluoropropylene and tetrafluoroethylene, *Macromolecules* 4 (4) (1971) 470–475.



Ammonia based CO₂ capture process using hollow fiber membrane contactors



Camel Makhloufi^a, Elsa Lasseguette^{b,c}, Jean Christophe Remigy^{b,c}, Bouchra Belaissaoui^a, Denis Roizard^a, Eric Favre^{a,*}

^a LRGP-CNRS Université de Lorraine 1, rue Grandville, 54001 Nancy, France

^b Université de Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique 4, Allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France

^c CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, 31030 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2013

Received in revised form

23 December 2013

Accepted 24 December 2013

Available online 2 January 2014

Keywords:

Membrane contactors

CO₂

Absorption

Carbon capture

NH₃

ABSTRACT

Due to its low regeneration energy demands relative to MEA, ammonia is one of the most attractive solvents for post-combustion CO₂ capture processes. Nevertheless, additionally to a lower kinetic constant, a high ammonia slip takes place when the absorption process is performed in a packed column. In this study, the feasibility of an ammonia based CO₂ capture process using hollow fiber membrane contactors is investigated. CO₂ absorption experiments in ammonia have been performed with porous polypropylene membranes (Oxyphan) and with two different dense skin composite hollow fibers: tailor made (Teflon AF2400) and commercial (TPX). It is shown that microporous membranes do not offer stable performances, due to salt precipitation and pore blocking. Contrarily however, dense skin membranes show stable and attracting performances, whatever the operating conditions: reduced ammonia slip and intensified CO₂ mass transfer are obtained compared to packed column. The potentialities of dense skin membrane contactors, particularly based on fluorinated polymers, are discussed with regard to both increased CO₂ mass transfer performances and mitigation of ammonia volatilization compared to conventional gas/liquid contactors.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Climate change, which is closely related to anthropogenic CO₂ emissions, is one of the main growing issues our society has to face. Particularly, electricity production, mostly performed using fossil fuels, is the largest stationary source. Beyond promoting renewable energies, large efforts have been carried out to reduce CO₂ emissions through improved power plant efficiencies. Nevertheless, developing technologies able to remove CO₂ is still required in order to achieve the recommended objectives. Coal being the most widespread resource available, post-combustion CO₂ capture from coal fired-plant flue gas is of higher interest, especially for retrofit purpose [1]. Up to now, the most mature technology for post-combustion capture consists in reacting CO₂ with a chemical solvent in a packed column. The reference solvent is an extremely reactive primary amine with fast reaction kinetics: monoethanolamine (MEA). Despite extensive research efforts, large scale deployment is not likely to happen. Indeed, energy penalty related to MEA based CO₂ capture process in packed column is prohibitive consequently to the high regeneration energy demand induced by this solvent (around 4 GJ per ton

of CO₂ removed) [2]. Besides, MEA is corrosive and is subjected to thermal and oxidative degradation by O₂ and SO₂. As a result, volatile pollutants are produced and significant MEA losses take place (up to 6.5 kg MEA per ton CO₂) [3]. Accordingly, an important solvent make up increasing the operational cost and a deep desulfurization of the flue gas (content less than 5 ppm) are compulsory [4].

For these reasons, numerous studies investigate new absorption solvents for post-combustion CO₂ capture and, over time, ammonia in aqueous solution has appeared as a serious candidate for that purpose [5]. Firstly, NH₃ could significantly reduce the energy regeneration demands and save up to 75% energy compared to MEA. In addition, NH₃ is cheaper than MEA (ratio 1/6 on the same mass basis) and its absorption capacity is 3 times higher. Finally, NH₃ is not corrosive and does not suffer from thermal or oxidative degradation. On the contrary, reusable products can be formed when reacting with NO_x and SO_x and a combined capture of these pollutants can be introduced. Nevertheless, ammonia shows two main drawbacks that lower its interest. First of all, ammonia absorption kinetics is less favorable than MEA, leading thus to larger absorber which increases the investment cost. Then, being highly volatile, high ammonia losses are generally observed when the absorption is performed in direct gas/liquid units such as packed columns. A washing section is therefore required to meet the ammonia emissions limits, thereby increasing again the

* Corresponding author. Tel.: +33 383 17 53 90.

E-mail address: Eric.Favre@univ-lorraine.fr (E. Favre).

operating costs. Additionally, a solvent make-up must be considered. In that context, a gas/liquid contactor offering both improved CO₂ mass transfer performances and mitigating the ammonia slip compared to packed column could be of major interest.

Initially tested for CO₂ absorption by NaOH using microporous hollow fibers [6,7], membrane contactors are now considered as one of the most promising intensification strategies [8]. Generally speaking, hollow fiber membrane contactors could logically be of interest as gas/liquid units for the absorption of CO₂ in ammonia solution. Indeed, the very large interfacial area developed by membrane contactors (up to 6000 m²/m³) compared to packed columns (around 300 m²/m³) could potentially result in a significant improvement of the CO₂ absorption capacity compared to conventional absorption processes [9]. Furthermore, ammonia losses due its high volatility being certainly worsened by a direct contact between gas and liquid, the indirect gas/liquid contact allowed by membrane contactors could possibly lead, at first glance, to ammonia slip mitigation. To our knowledge, no study discussing the feasibility of a process using hollow fiber membrane contactors for CO₂ absorption in ammonia has been reported up to now.

A large number of studies dealing with CO₂ absorption by membrane contactors involve hydrophobic microporous hollow fibers for which impressive intensification factors have been reported [10,11]. Nevertheless, membrane wetting usually takes place after long term use decreasing thus the overall mass transfer coefficient [12]. While many studies have shown that the long term use of MEA for CO₂ absorption results in the membrane wetting for several membrane materials, no study discusses the use of microporous hollow fiber for CO₂ absorption in ammonia. In this work, the potential of microporous hollow fibers as gas/liquid contactor for an ammonia based CO₂ absorption process will be evaluated and discussed.

To avoid membrane wetting, the reference alternative consists in using composite hollow fibers membrane contactor where a thin dense layer added to a microporous support acts as a physical barrier facing the liquid phase [13,14]. In that case, wetting is suppressed while mass transport performances can be found comparable to those observed in microporous membrane contactors [15] in the peculiar case where the dense skin is properly

chosen. Composite hollow fiber membrane contactors as gas liquid contactors for ammonia based CO₂ capture process could be of interest compared to conventional CO₂ absorption in a packed column. Indeed, a chemically resistant composite fiber made of a thin dense layer ideally highly permeable to CO₂ but less permeable to NH₃ could potentially lead to a high CO₂ mass transfer intensification while drastically lowering ammonia slip.

In the following, the feasibility, advantages and drawbacks of both conventional microporous and composite hollow fibers for the absorption of CO₂ in ammonia will be discussed on the basis of experimental work performed using different lab scale modules.

Numerous publications have been already reported for membrane contactors fundamental studies and applications [16,17]. Generally speaking, the transfer of a single species is systematically studied, either in an absorption or in a stripping configuration (Fig. 1). The study detailed in this paper is however unique in that the simultaneous transfer of two different reacting compounds (CO₂ and NH₃) in two opposite directions is considered (Fig. 1c). The system is further complicated by the role of water and the possibility to generate precipitating solids through the reaction between CO₂, NH₃ and H₂O. As a consequence, solid salt formation as well as ammonia causticity should absolutely be taken into account for fiber selection.

The objectives of the study are the following:

1. Evaluate the possibilities and limitations of membrane contactors based on microporous membranes for CO₂ absorption in ammonia.
2. Achieve dense materials screening tests, in order to identify the most appropriate dense skin polymer for CO₂ absorption in ammonia, with an emphasis on chemical resistance and precipitating salt complications.
3. Design dense skin composite hollow fiber membrane contactors based on the polymer proposed in step 2, and achieve absorption tests at laboratory scale, with an analysis of the effect of different operating conditions on process performances.
4. Determine the mass transfer characteristics of the different membrane contactors and perform a performances comparison with conventional packed columns.

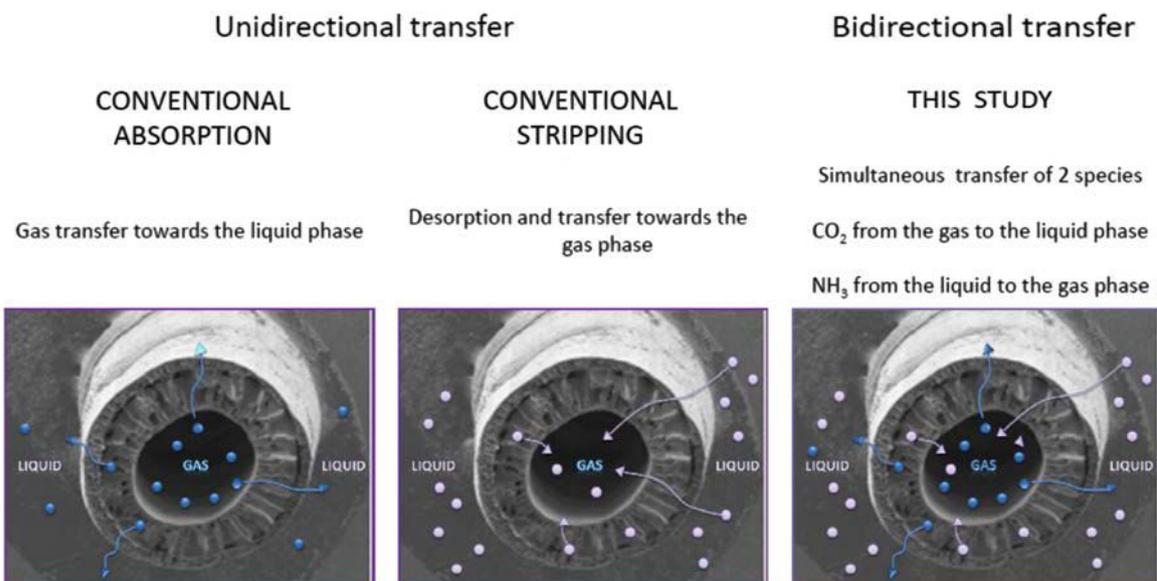


Fig. 1. Different types of situations investigated for gas–liquid membrane contactors applications. Studies almost systematically address a single solute absorption (a) or stripping (b) operation. In this study, the simultaneous CO₂ absorption and NH₃ stripping is considered (c).

2. Mass transfer in hollow fiber membrane contactors

Membrane contactors are a promising alternative to packed column, especially in absorption processes accompanied with a fast reaction where the interfacial area should be favored relatively to the reactor volume [18]. Nevertheless, the membrane induces a supplementary mass transfer resistance compared to direct gas/liquid contactors and the overall CO_2 mass transfer coefficient K_{CO_2} from the flue gas to the absorbing solution is generally lowered. The membrane resistance is particularly important in the case of composite materials where a dense layer, generally placed at the outer surface of a microporous support, is used as a physical separation between flue gases and absorbing medium. To compete with conventional CO_2 absorption processes using direct gas/liquid contactor, the microporous or composite fibers used should allow a high CO_2 mass transfer from the flue gas to the ammonia solution. At the same time, NH_3 transfer from the solution to the gas phase should be as low as possible.

To better understand the respective transport of CO_2 and NH_3 and design the most appropriate membrane contactor, a detailed analysis of the overall mass transfer coefficient for each type of system is needed.

2.1. Overall mass transfer coefficient K_{CO_2} and K_{NH_3}

The CO_2 and NH_3 overall mass transfer coefficient respectively from the gas phase to the absorption liquid (K_{CO_2}) and from the ammonia solution to the gas phase (K_{NH_3}) can be described using the in resistance-in-series model (Fig. 2). The global resistance for each species corresponds to the sum of the resistances induced by the gas, membrane and liquid phase [19]. In the case where the flue gas is circulated in the fibers lumen, the overall mass transfer coefficients K_{CO_2} and K_{NH_3} can be linked to the individual mass

transfer coefficients using the following expressions [16,20,21]:

$$\frac{1}{K_{\text{CO}_2}} = \frac{d_o}{d_i} \frac{1}{k_g} + \frac{d_o}{d_{\text{lm}}} \frac{1}{k_{m_{\text{CO}_2}}} + \frac{H_{\text{CO}_2}}{RT} \frac{1}{Ek_L} \quad (1)$$

$$\frac{1}{K_{\text{NH}_3}} = \frac{d_o}{d_i} \frac{1}{k_g} + \frac{d_o}{d_{\text{lm}}} \frac{1}{k_{m_{\text{NH}_3}}} + \frac{H_{\text{NH}_3}}{RT} \frac{1}{k_L} \quad (2)$$

where d_o , d_i and d_{lm} are respectively the outer, inner and logarithmic mean diameter of the composite fiber (expressed in m). k_g and k_l are the individual gas and liquid mass transfer coefficient related to CO_2 and NH_3 ($m\ s^{-1}$). $k_{m_{\text{CO}_2}}$ and $k_{m_{\text{NH}_3}}$ are the membrane mass transfer coefficients of CO_2 and NH_3 through the membrane ($m\ s^{-1}$). E is the enhancement factor due to the chemical reaction of CO_2 with ammonia within the liquid phase. H_{CO_2} and H_{NH_3} are the Henry constant related to CO_2 and NH_3 ($\text{Pa}\ m^3\ \text{mol}^{-1}$). NH_3 under its free form being in equilibrium within the solution with NH_4^+ ions, H_{NH_3} is considered as a function of the solution pH. This should reflect the evolution of the free ammonia species concentration as a function of the absorption reaction.

A high $K_{\text{CO}_2}/K_{\text{NH}_3}$ ratio is expected, due to the chemical reaction enhancement term. Increasing K_{CO_2} to enhance the CO_2 mass transfer and simultaneously lowering K_{NH_3} to mitigate ammonia volatilization would be of major interest, but this requires one to carefully design the membrane mass transfer properties through optimizing the specific mass transfer resistance for each species. This possibility is discussed afterwards.

2.2. Membrane mass transfer coefficient k_m

2.2.1. Microporous membrane mass transfer coefficient

The transport of a gaseous penetrant through a microporous membrane is defined by the microporous membrane mass transfer

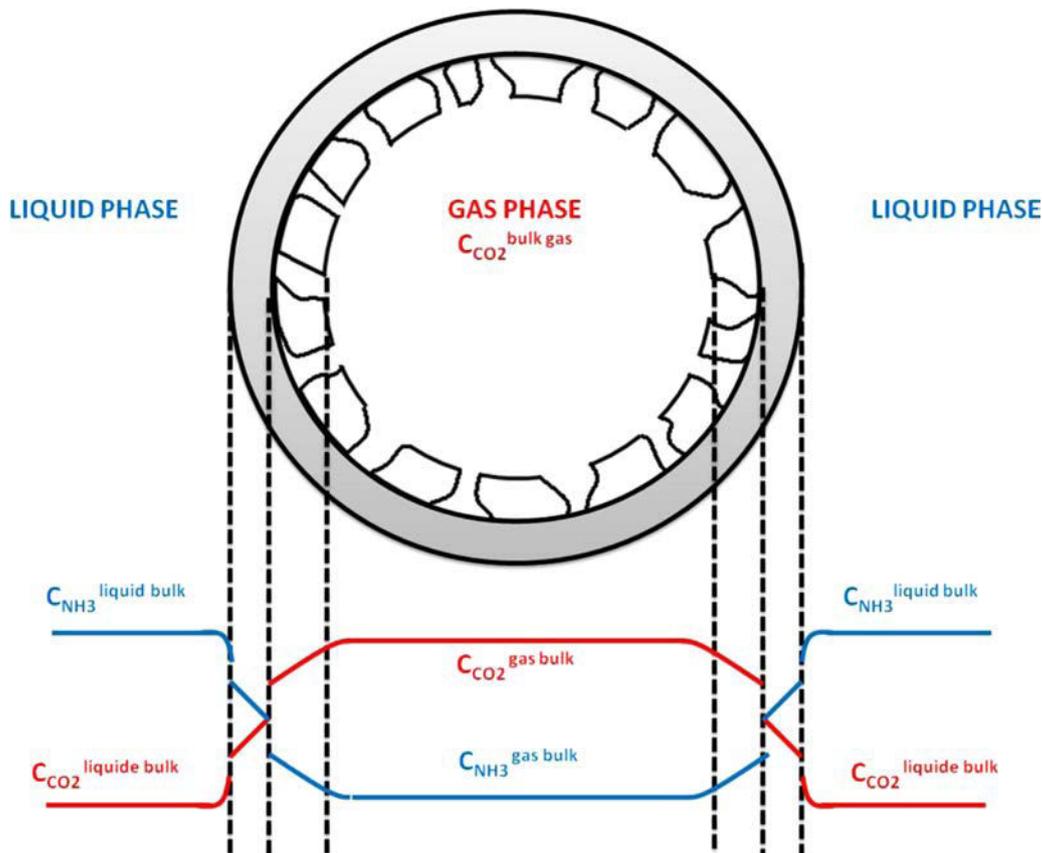


Fig. 2. CO_2 and NH_3 concentration profiles for ammonia based CO_2 capture process using hollow fibers membrane contactor.

coefficient k_{micro} given by the following relationship [16]:

$$k_{\text{micro}} = \frac{D_{\text{gas}} \varepsilon}{\tau e_{\text{micro}}} \quad (3)$$

k_{micro} is primarily a function of the material thickness (e_{micro}) and structural properties, namely porosity ε , tortuosity τ and pore radius. In addition, it depends on the gas diffusivity within the pores (D_{gas}) and particularly on the ratio between the mean pore radius r_p and the molecular mean free path which defines the penetrant mass transfer mechanism (mainly molecular diffusion or Knudsen). In order to maximize the gas diffusivity through the microporous structure during CO_2 absorption operation, non-wetted mode is necessary (i.e. with the porous network filled with gas).

Reaching high CO_2 mass transfer performances using a microporous membrane involves selecting a membrane as thin as possible and showing both a high porosity with large mean pore radius and low tortuosity. Nevertheless, these features necessarily maximize at the same time the ammonia slip from the liquid to the gas phase, because the CO_2 and NH_3 diffusion coefficients in gaseous phase are very close [19].

2.2.2. Composite membrane mass transfer coefficient and transport through the dense layer

In the case of a composite membrane (Fig. 2), the overall membrane resistance is the sum of the resistances due to the microporous support and the dense layer [15]:

$$\frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_{\text{micro}}} + \frac{1}{k_{\text{dense}}} \quad (4)$$

k_{dense} can be determined precisely if the mass transport properties of the different species are known. Indeed, each species is transferred through the dense layer through a solution diffusion mechanism [22]. As a consequence, the process is fully determined by:

- A thermodynamic factor which corresponds to the solubility in the polymer S ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$)
- A kinetic factor which corresponds to the species diffusion coefficient in the dense polymer D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

These two contributions are gathered together in a term generally used to characterize the transport of a given species through a dense polymer: the permeability coefficient \mathcal{P} ($\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$). As a consequence, the dense layer mass transfer coefficient can be obtained through [15]

$$k_{\text{dense}} = \frac{\mathcal{P}RT}{e_{\text{dense}}} \quad (5)$$

with e_{dense} the dense skin thickness (m) and \mathcal{P} the permeability coefficient related to CO_2 or NH_3 through the considered dense skin.

It should be stressed that, whereas microporous membranes only offer a limited number of degrees of freedom for differentiating CO_2 and NH_3 mass transfer, a meticulous selection of the dense skin could potentially allow maximizing CO_2 mass transfer while lowering ammonia slip. This target requires designing a composite hollow fiber membrane contactor made of a chemically resistant dense layer showing both [23]:

- a CO_2 permeability as high as possible,
- a NH_3 permeability as low as possible,

The possibilities and limitations with respect to this selective mass transfer tuning property are some of the key targets of this study.

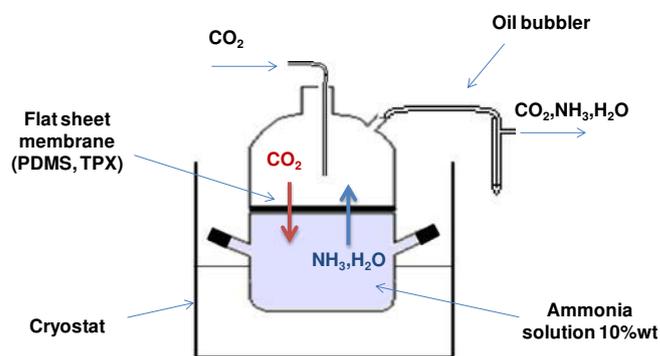


Fig. 3. Experimental setup used for dense polymeric materials screening tests.

3. Materials and methods

3.1. Polymeric films

TPX[®] flat sheets were purchased from Goodfellow Cambridge Limited[®]. PDMS was obtained from Perouse Plastique. All samples were used as received. Flat membranes of the copolymers poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) (Teflon AF2400[®], Dupont) were prepared by solution casting from polymers pellets. Homogeneous Teflon AF2400[®] films were prepared by casting a 1 wt% solution, previously filtered to 0.45 μm , onto glass dishes in Fluorinert FC-72 (3 M) fluids. After a slow and controlled evaporation of the solvent, the membranes were dried under vacuum at a temperature below the glass transition temperature until constant weight was reached.

3.2. Permeability measurements and chemical resistance assessment

Preliminary absorption experiments were performed using laboratory made flat sheet membranes. The experimental setup (Fig. 3) consists in two compartments separated by a flat sheet. A stagnant fresh ammonia solution of a given concentration is placed in the bottom part of the apparatus while pure CO_2 flows in the upper part of the setup. The whole setup is disposed within a cryostat in order to precisely control the temperature. Each experiment was performed using a 10 wt% ammonia solution for a single value of the CO_2 volumetric flow. A rubbery amorphous polymer (polydimethylsiloxane) as well as a glassy material (TPX) were tested in order to stress their ability to chemically withstand the harsh conditions met during the CO_2 absorption process in ammonia. Their physical aspect as well as the amount of ammonium salt absorbed has to be taken into account in the material selection process.

Besides chemical resistance tests, CO_2 and NH_3 permeability measurements were performed using the Time Lag method [24]. The upstream and downstream pressure gauges are MKS Baratron, respectively, 870B 0–7 bar and 626B 0–26 mbar. The set up is thermostated and each experiment is performed at 294 K. The tests were repeated on a given membrane until at least 5 experiments showing results within an average error of 5% were obtained for the set of conditions tested. After permeation tests were performed using CO_2 and NH_3 , any alteration of the membrane performance was verified by performing reference time lag experiments. Any variation of the transport parameter higher than the average error led to a withdrawal of the polymer sample. Care was taken to neutralize all ammonia effluents in sulfuric acid solutions.

Table 1
Characteristics of the three types of membrane contactors tested in this study.

	Oxyphan	Oxyphan-Teflon AF 2400	Oxyplus
Nature of the fiber	Microporous	Composite	Composite
Nature of the dense skin	–	Teflon AF2400	Poly(4-methyl-1-pentene)
Dense skin thickness (μm)	–	1.3	0.1
Microporous fiber material	Polypropylene	Polypropylene	Polypropylene
Microporous fiber outer diameter (μm)	380	380	380
Fiber inner diameter (μm)	280	280	200
Fiber number	54	54	54
Liquid flow conditions	Shell side	Shell side	Shell side

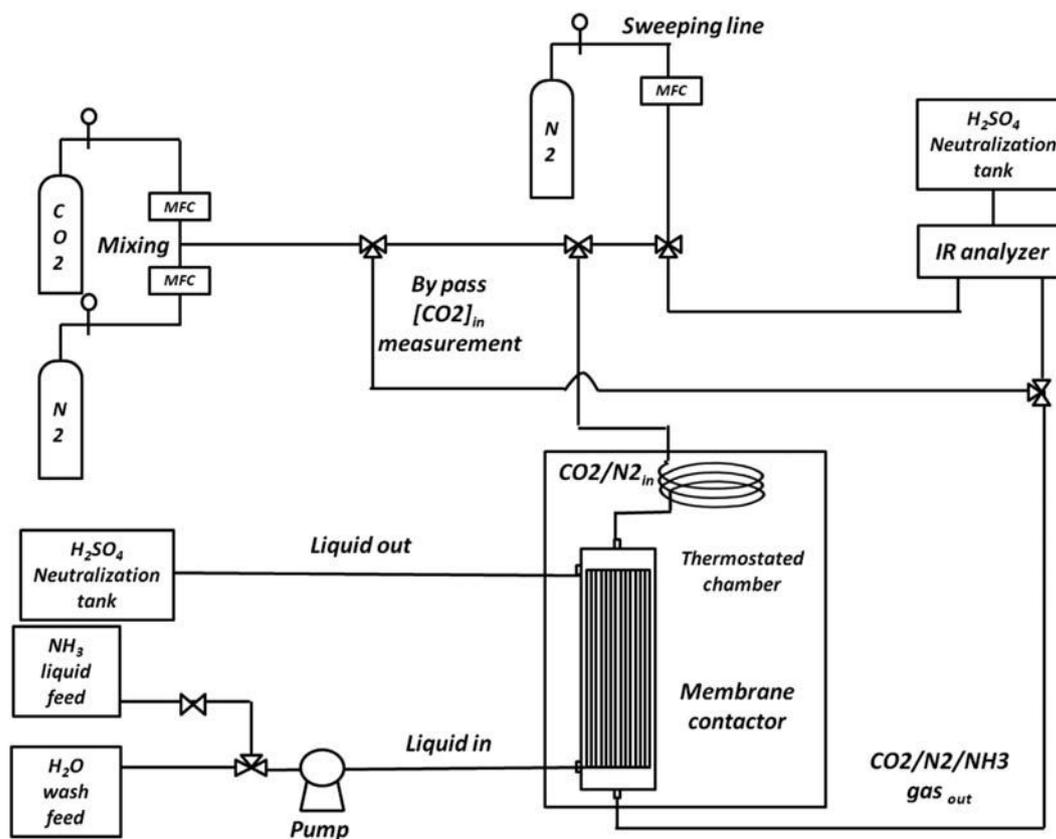


Fig. 4. Experimental setup used for gas/liquid absorption tests with hollow fiber membrane contactors.

3.3. Hollow fibers preparation

Two different types of hollow fiber membrane contactors were designed for this study: microporous membrane contactors and composite membrane contactors. The microporous membrane contactors are made of commercial polypropylene hollow fibers (Oxyphan). Additionally, two other contactors, made of dense skin composite hollow fibers, were prepared: one tailor made obtained by coating a Teflon AF2400 solution on the outer surface of an Oxyphan fiber used as microporous support [15], and a commercial hollow fiber (Oxyplus, Membrana) made of a thin layer of poly(4-methyl-1-pentene) coated on the external surface of a polypropylene microporous support. In each case, the fibers used have been gathered together in the form of a module of 54 fibers for gas/liquid absorption test. Fibers and module characteristics are summarized in Table 1.

3.4. Gas/liquid absorption setup

The experimental setup used for the absorption experiments is shown in Fig. 4. A gas mixture made of CO_2 and N_2 (15/85 vol) is

produced by means of 2 mass flow controllers (Bronckorst El-Flow Select) and flows through the fibers lumen at atmospheric pressure. Besides, a freshly prepared aqueous ammonia solution (1–3–5 wt%) is circulated counter-currently to the gas mixture in the membrane contactor shell side using a peristaltic pump (Watson and Marlow 314D). The membrane contactor is placed in a thermostated chamber and experiments are performed at 21 °C and 45 °C. A 20 m long stainless steel coil is placed in the enclosure upstream to the membrane contactor for a proper control of the gas temperature. Inlet and outlet gas concentrations (CO_2 , NH_3) are measured on line using an infrared analyzer MGA3000 (Gruter and Marchand). All ammonia effluents, being gaseous or liquid, are neutralized in sulfuric acid solution. To ensure that the ammonia measured in the outlet gas results from ammonia evaporation only, a water wash of the shell side is performed between each experiment. Moreover, an additional nitrogen sweeping line allows one to remove all the ammonia gas remaining both in the fiber lumen and in the analyzer after each experiment. The same membrane conditioning was used for all membrane contactors (microporous and composite). More specifically, membrane contactors were vacuumed prior to each

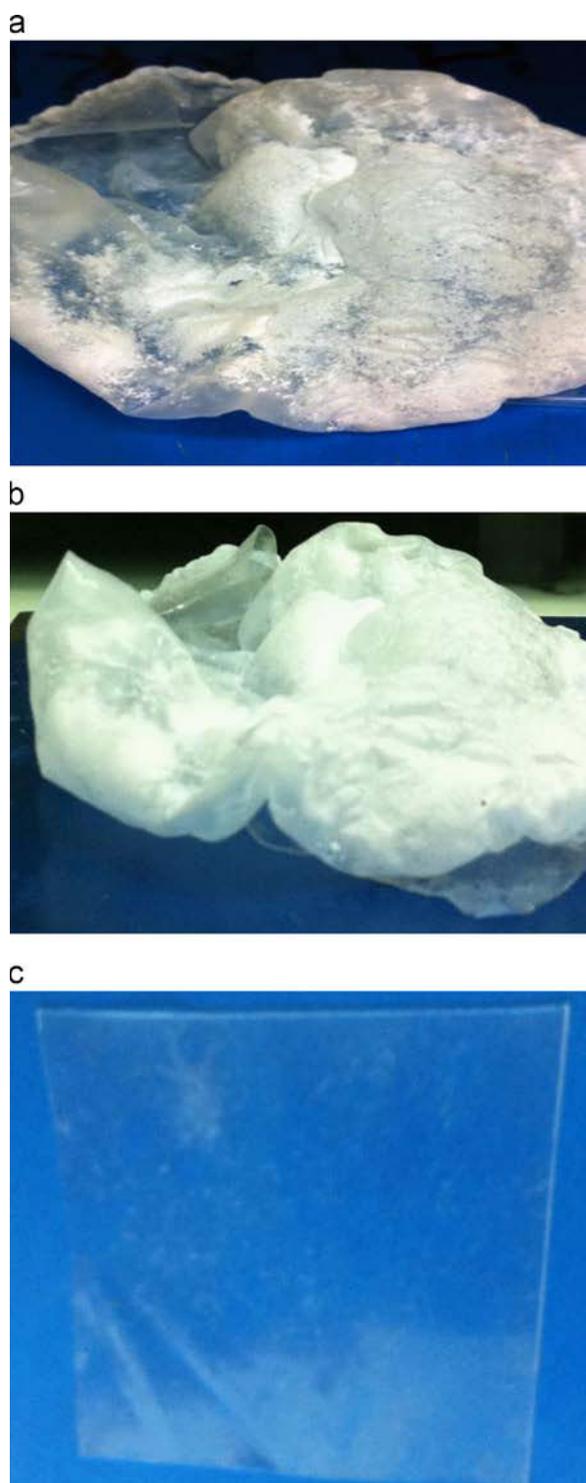


Fig. 5. Examples of flat membrane samples after exposure to ammonia and CO₂ in the set-up shown in Fig. 3. (a and b) Two different rubbery (PDMS) samples showing in situ salt precipitation and (c) TPX sample.

experiment in order to begin each test under similar experimental conditions. Care was taken to perform steady state experiments, checked through mass balance calculations. Each experiment performed on one type of membrane contactor was repeated several times on the same module; additionally, at least 2 membrane contactors of the same type were compared under similar operating conditions in order to ensure liable absorption performances.

Table 2

Pure CO₂ and NH₃ permeabilities of PDMS, TPX and Teflon AF2400 films obtained by time-lag experiments.

P (Barrer)	PDMS	TPX [®]	Teflon AF2400 [®]
P_{CO_2}	2652 (0.7%)	99 (1.5%)	3127 (0.3%)
P_{NH_3}	6552 (0.4%)	188 (2.9%)	1635 (0.6%)
$\alpha_{\text{CO}_2/\text{NH}_3}$	0.4	0.5	2

4. Results and discussion

4.1. Dense skin selection: preliminary screening tests

The main objective of these preliminary materials screening tests, performed with flat sheet membranes, is to evaluate the candidate polymers that withstand the harsh chemical conditions of the system and offer interesting CO₂ and NH₃ permeabilities. Among the different materials tested, totally different behaviors were observed during CO₂ absorption in ammonia performed, thanks to the set-up shown in Fig. 3. For instance, a large amount of solid ammonium salt is surprisingly observed when a rubbery PDMS matrix is used (Fig. 5a and b). As a consequence of the salt incorporation within this dense polymer, the membrane weight has increased by almost 400% in mass and the material is disfigured, unusable for further experiments. These results show that, with NH₃ and CO₂ fluxes occurring in the opposite directions, the chemical reaction may in some cases occur inside the polymeric structure. On the contrary, no degradation is observed when a TPX membrane is used (Fig. 5c), suggesting that a rigid glassy polymer might be more appropriate for an ammonia based CO₂ capture process.

Taking into accounts these chemical resistance considerations, CO₂ and NH₃ pure gas permeability measurements were performed in order to better evaluate the mass transfer through the dense layer. Time lag experiments were performed on the rubbery PDMS as well as on different glassy polymers. Particularly, TPX and Teflon AF2400 were chosen as appropriate dense skin materials. CO₂ and NH₃ pure gas permeabilities obtained performing time lag experiments for these three polymers are summarized in Table 2.

CO₂ permeability for PDMS, TPX and Teflon AF materials are in good agreement with the literature data [25–27]. PDMS is a solubility selective matrix favoring the transport of condensable penetrants. Being a smaller and more condensable molecule than CO₂, NH₃ permeation is logically faster than CO₂ through the rubbery PDMS structure and a global selectivity $\alpha_{\text{CO}_2/\text{NH}_3}$ lower than 1 is observed. NH₃ solubility in PDMS is high [24]. Its simultaneous solubilization with CO₂ inside the dynamic free volume network of the rubbery PDMS could potentially explain the in-situ ammonium salt precipitation observed [28]. Based on the results reported above, rubbery polymers reveal to be inappropriate and have been deliberately ruled out of the dense skin selection process.

TPX is a glassy semi-crystalline polyolefin with medium CO₂ permeability. Considering the size sieving properties of this polymer, NH₃ permeability is logically higher than CO₂ leading to $\alpha_{\text{CO}_2/\text{NH}_3}$ lower than 1. On the contrary, a selectivity $\alpha_{\text{CO}_2/\text{NH}_3}$ higher than 1 is surprisingly achieved for the super glassy Teflon AF2400. In this case, the CO₂ permeability is enhanced by its increased solubility in fluorinated polymers whereas NH₃ permeability is lower than expected by the usual correlation. This unexpected result has been previously assigned to a lower solubility ability of ammonia molecules in fluorinated structures [24]. Composite fibers made of a thin Teflon AF2400 layer have already shown CO₂ mass transfer coefficient comparable to those observed in microporous fibers [15]. The decreased ammonia permeability

towards Teflon AF2400 offers attractive characteristics to possibly mitigate the NH_3 slip from the absorption solution. This possibility will be discussed afterwards.

More generally, the dense skin selection results reported in this section address unsolved issues on the occurrence of an external or internal salt precipitation process. A rigorous analysis of the different experimentally observed behaviors would require the complex framework of diffusion reaction coupling phenomena to be modeled [19,28]. Depending on the relative concentration ratios of CO_2 , NH_3 and H_2O (which vary from one membrane to another depending on solubility) and local temperature (heat being released through the precipitation reaction), the conditions leading to salt precipitation can take place on the liquid side, inside the membrane or in the gaseous phase. We propose hereafter a tentative and qualitative data interpretation.

When a microporous materials is used, water, CO_2 and NH_3 fluxes will be high and no flux tuning effect can be expected from the membrane because of the absence of selectivity. Furthermore, capillary condensation effects are likely to occur in some pores. These characteristics probably favor the attainment of the salt solubility product within the membrane material, leading to in situ precipitation which has been observed with Oxyphan.

When a rubbery dense skin material such as PDMS is used, ammonia solubility is high, while water and CO_2 solubilities remain larger than that in glassy polymers. These conditions may induce salt precipitation within the membrane material, such as that experimentally observed with the PDMS tests.

For glassy dense skin materials, ammonia concentration will be lower (due to the reverse selective behavior) and water and CO_2 solubility is lower than in rubbery PDMS. Because no viscous flow takes place in the material (solution–diffusion process), the probability to locally attain the salt solubility product can be expected to be very low. Consequently, salt precipitation does not take place within the membrane, but may occur in the gas or liquid boundaries, where the three species probability contact is maximal.

It is obvious that these qualitative explanations remain hypothetical and should not be taken as generic. More specifically, the membrane thickness is also expected to play a role, because it will modify the fluxes and associated thermal effects.

In the following, CO_2 absorption experiments performed on both microporous and composite hollow fiber membrane contactors under steady state conditions are presented and discussed.

4.2. CO_2 absorption experiments in microporous hollow fiber membrane contactors

Generally cheaper than composite hollow fiber membrane contactors, microporous hollow fiber membranes are usually considered as the reference system for CO_2 absorption operations [10,16]. Accordingly, CO_2 absorption experiments were performed on polypropylene microporous hollow fibers in fresh ammonia solutions of different concentrations (1, 3, 5 wt%). Despite numerous attempts, the experiments performed have systematically revealed the impossibility to reach steady state conditions during the absorption operation. An example of results is shown in Fig. 6; it can be seen that no stable value of the CO_2 removal efficiency can be achieved under the set of operating conditions. The CO_2 transfer efficiency decreases indeed continuously from the very beginning of the absorption process. Visual observation confirmed that this behavior results from ammonium salt precipitation within the porous structure as well as on the lumen side of the microporous fibers. As a consequence, CO_2 absorption performances turn out to be erratic and absolutely no reproducibility is observed. This phenomenon could be explained by a too high ammonia slip from the liquid phase to the gas phase where precipitation takes place in the humid environment. Microporous

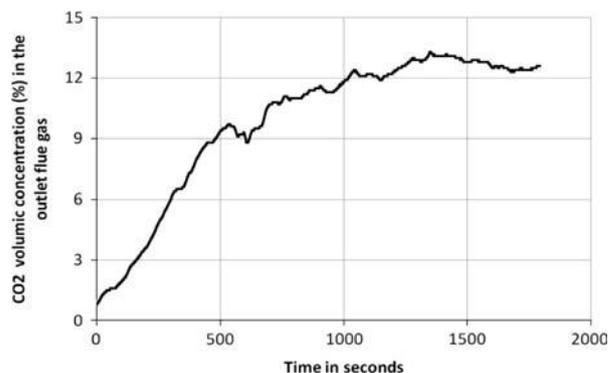


Fig. 6. Example of the evolution of CO_2 outlet concentration in the gas phase for a microporous membrane contactor (Oxyphan) used for CO_2 absorption in ammonia aqueous solution. The CO_2 absorption performances decrease with time, due to salt precipitation.

hollow fibers being clearly inappropriate for this application, composite hollow fiber membrane contactors have been tested in a second step.

4.3. CO_2 absorption experiments in composite hollow fiber membrane contactors

Another set of experiments was performed on commercially available contactors made of composite TPX coated PP fibers (Oxyplus) and tailor made fibers with a reverse selective dense skin of Teflon AF2400 (detailed in the materials and method section). Contrary to the results with microporous hollow fibers, all the CO_2 absorption experiments achieved with these types of membranes led to perfectly reproducible steady state operation. Additionally, stability over time proved to be excellent, no performance loss being observed for any membrane contactor after more than 6 months of use. It can thus be concluded that both types of composite fibers are appropriate and resistant to the harsh operating conditions met during this process. The evaluation of the mass transfer and ammonia losses performances of the two composite fibers is detailed hereafter.

CO_2 mass transfer performances were evaluated according to a classical procedure detailed hereafter [6]. During the CO_2 absorption process, the macroscopic CO_2 mass transfer parameter for steady state conditions is the CO_2 removal efficiency (or capture ratio) η defined by [15]:

$$\eta = \frac{Q_{\text{in}}[\text{CO}_2]_{\text{in}} - Q_{\text{out}}[\text{CO}_2]_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}[\text{CO}_2]_{\text{in}}} \quad (6)$$

The removal efficiency which is experimentally obtained can be linked to the overall CO_2 mass transfer coefficient performing a mass balance on the gas phase along the axial coordinate. In the case of CO_2 absorption in membrane contactors, the following assumptions are generally proposed [6]:

- First order reaction (e.g. the CO_2 and NH_3 carbamate formation reaction takes place under large ammonia excess in the aqueous solution)
- Plug flow of the gas phase
- Constant gas velocity

For the sake of comparison, all absorption experiments with microporous and composite fibers were performed with the liquid phase circulating on the shell side of the membrane contactor. Indeed, the dense skin of the composite fiber is located on the outer surface of the microporous support facing the liquid absorbent. Accordingly, the following expression is used to determine

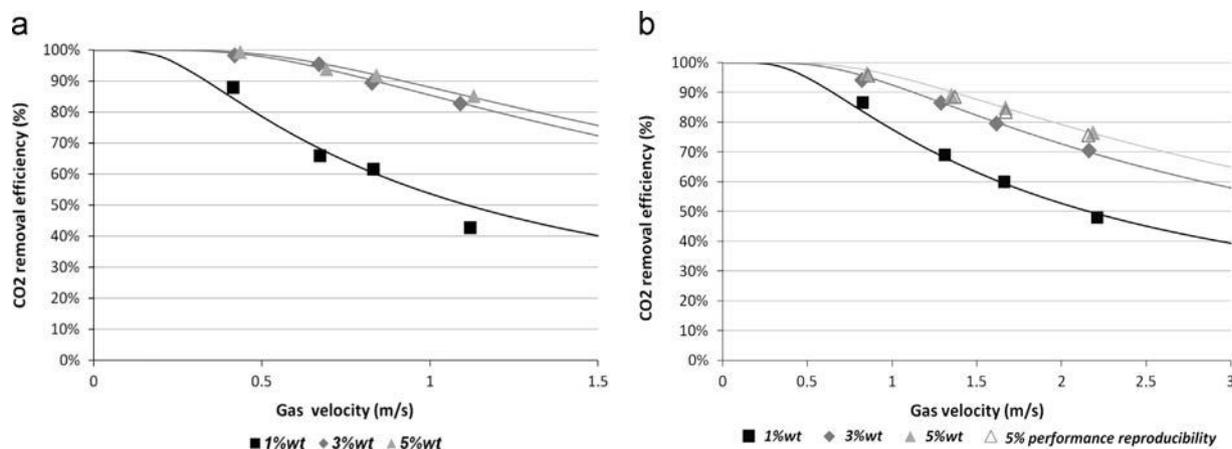


Fig. 7. CO₂ removal efficiency (capture ratio) evolution with gas phase velocity during CO₂ absorption experiments in ammonia at 21 °C under steady state conditions. Three different ammonia concentrations in solutions are shown. Symbols correspond to the experimental data. The lines correspond to model fit with K as adjustable parameter (Eq. (7)). (a) Composite fiber contactor Oxyphan–Teflon AF2400. (b) Composite fiber contactor Oxyplus (TPX dense skin).

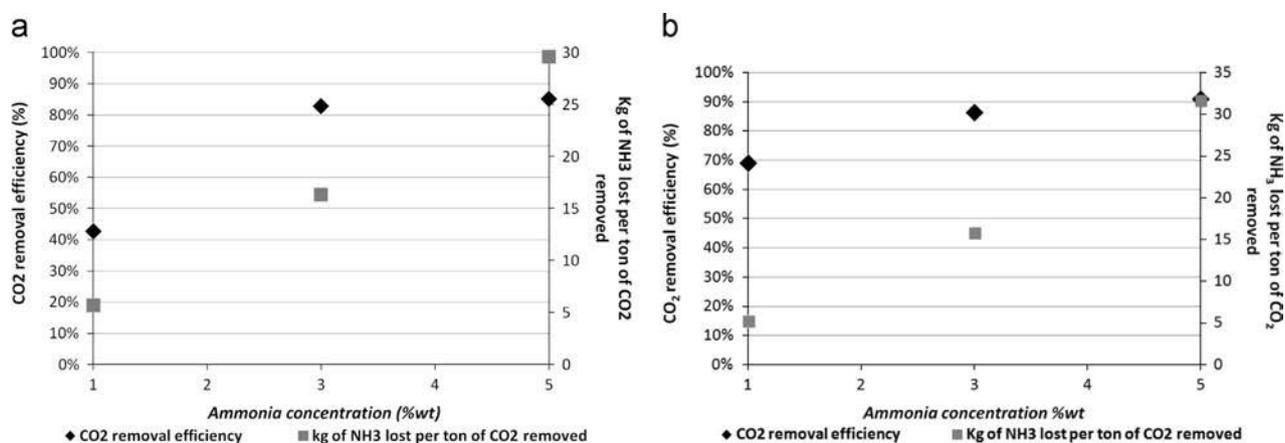


Fig. 8. Comparison of CO₂ removal efficiencies (left y axis) and ammonia slip (right y axis) for 3 different ammonia concentrations. (a) Composite fiber contactor Oxyphan–Teflon AF2400—gas velocity of 1.1 m s⁻¹. (b) Composite fiber contactor Oxyplus (TPX dense skin)—gas velocity of 1.3 m s⁻¹.

the mass transfer performance for a membrane contactor with a fiber length L :

$$K_{\text{CO}_2} \times a = -\frac{u_g}{L} \times \ln(1-\eta) \times \phi \times \left(1 - \frac{\delta}{r_o}\right)^2 \quad (7)$$

where u_g is the gas phase velocity (m s⁻¹) and a is the membrane contactor interfacial area defined as the ratio of the total outer surface available with the contactor volume (m² m⁻³). δ and r_o are respectively the overall membrane thickness and the fiber outer radius (m). ϕ is the membrane contactor packing fraction.

Eq. (7) shows that the evolution of CO₂ capture ratio as a function of the gas phase velocity enables the overall mass transfer coefficient to be determined. Each experiment was performed for three different concentrations of fresh ammonia solutions (1, 3 and 5 wt%) at 21 °C.

As shown in Fig. 7a and b, the removal efficiency logically decreases with the gas velocity for both contactors, due to the decreasing contact time. For carbon capture application, a carbon capture ratio larger than 85% is classically recommended. Experimental results are fitted, thanks to Eq. (7), with the overall mass transfer coefficient K being taken as the only fitting variable. It can be seen that for all operating conditions, a good agreement between experiments and model is obtained, similar to previously reported studies [15,29]. An example of results reproducibility for two different Oxyplus membrane contactors is shown in Fig. 7b.

Table 3

TPX and TeflonAF2400 dense skin characteristics and corresponding CO₂ and NH₃ permeances for the two different composite fibers tested in this study.

Dense skin material	Membrane thickness (μm)	CO ₂ permeance (GPU)	NH ₃ permeance (GPU)
Teflon AF	1.3	2400	1300
TPX [®]	0.1–0.2	495–990	990–1880

CO₂ removal efficiency significantly depends on ammonia concentration in the liquid phase. The larger the amount of free ammonia species available in the solution, the higher the carbamate formation kinetics and finally the higher the CO₂ absorption rate [30–32]. Under the experimental conditions tested, a 1 wt% ammonia solution cannot reach the 85% CO₂ capture ratio target, whereas CO₂ capture ratio close to 90% is reached for higher concentrations. Particularly, switching from 3 to 5 wt% has only minor effects on CO₂ removal efficiency.

As stated in the introductory part, CO₂ mass transfer performances should however be balanced with ammonia slip, which is also strongly dependent on the ammonia concentration. Indeed, ammonia volatilization rate is logically linked to the amount of

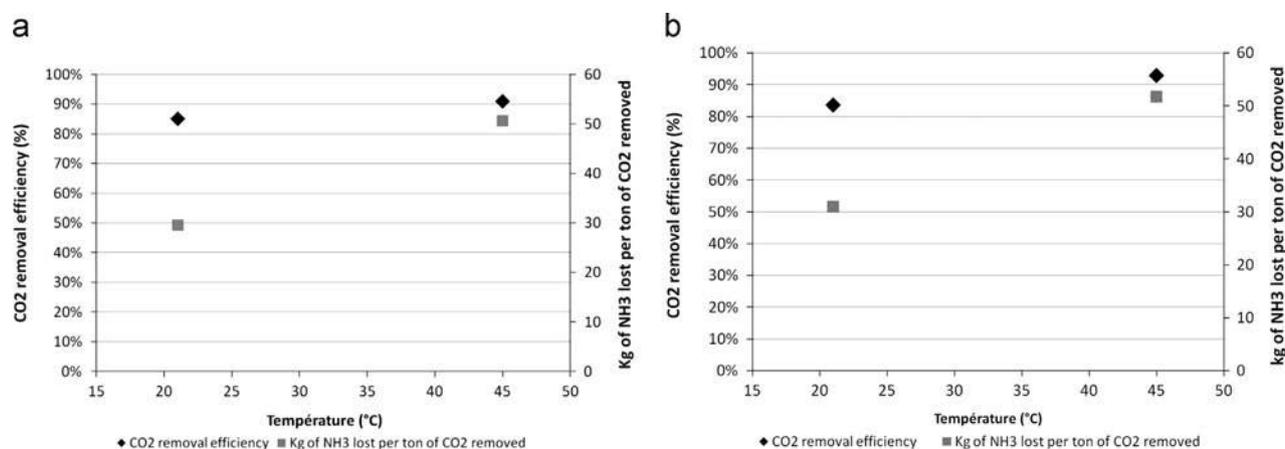


Fig. 9. Effect of temperature on CO₂ removal efficiency (left y axis) and ammonia slip (right y axis). Operating conditions: ammonia concentration 5 wt%, (a) Composite fiber contactor Oxyphan-Teflon AF2400—gas velocity of 1.1 m s⁻¹. (b) Composite fiber contactor Oxyplus (TPX dense skin)—gas velocity of 1.7 m s⁻¹.

Table 4
Mass transfer ($K_{CO_2}a$ ratio) and volume capacity (C_v ratio) intensification factors of the two composite fiber membrane contactors tested in this study, compared to a packed column for CO₂ absorption in ammonia [38]. A module packing fraction of 60%, typical of industrial conditions for membrane contactor applications, has been assumed for the calculations. Volume capacities have been determined for a CO₂ removal efficiency of 90%.

Intensification factors (<i>I</i>)		NH ₃ concentration		
		1 wt%	3 wt%	5 wt%
Mass transfer intensification factor: $\frac{(K_{CO_2}a)_{\text{contactor}}}{(K_{CO_2}a)_{\text{packed column}}}$	TPX dense skin module	14.4	9.3	7.1
	Teflon AF2400 dense skin module	13.5	12.3	8.6
Volume intensification factor: $\frac{C_v \text{ Contactor}}{C_v \text{ Packed column}}$	TPX dense skin module	9.3	6.0	4.0
	Teflon AF2400 dense skin module	8.3	7.8	4.9

free ammonia available and thus increases with the solution concentration [33]. Fig. 8a and b explicitly show the relationship between ammonia concentration, ammonia slip and CO₂ removal efficiency for a typical industrial absorber gas velocity (around 1 m s⁻¹). Increasing ammonia concentration from 3 wt% to 5 wt% has a small impact on CO₂ capture ratio but it leads to a strong increase of ammonia losses in the gas phase, respectively, from 15 to 30 kg NH₃ per ton of CO₂ removed. A 3 wt% ammonia solution thus appears as a good compromise between a high enough CO₂ removal efficiency and a minimal ammonia slip. It can also be noticed that the ammonia losses of the Oxyplus and Oxyphan-Teflon AF2400 membrane contactors are almost similar. This fact reflects the permeance characteristics of the two composite fibers, summarized in Table 3; even though membrane thickness and material intrinsic permeability strongly differ between the two membranes, the resulting ammonia effective permeance is finally almost similar. As a consequence, experimental ammonia losses for the two different composite fibers, which result from the combined driving force and mass transfer coefficient, are logically rather close.

The effect of temperature on CO₂ removal efficiency and ammonia losses has been studied with a 5% ammonia solution. Temperature has a positive effect on the carbon capture ratio which increased from 21 °C to 45 °C. A higher reaction kinetics effectively translates into a higher overall mass transfer coefficient.

The CO₂ mass transfer gain discussed above should however be balanced to the ammonia slip increase which is induced when temperature increases. As shown in Fig. 9a and b, the ammonia volatilization strongly increases between 21 °C and 45 °C for both contactors, from about 30 kg to 50 kg of NH₃ per ton of CO₂ removed.

In order to assess the potential of composite hollow fibers membrane contactors for CO₂ capture in ammonia, a comparison to conventional gas/liquid absorption processes (such as packed columns) is required and will be discussed hereafter.

4.4. CO₂ mass transfer comparison for different gas/liquid absorption processes

Two options can be considered in order to evaluate the intensification factor of a gas liquid absorption system [12,14,34–36].

First, the CO₂ transfer time inverse $K_{CO_2}a$ (s⁻¹) which corresponds to the effective mass transfer performances of the process can be compared. The effective specific interfacial area (*a*) of the module is known, and *K* can be determined through a curve fit of the experimental results, as shown before. The characteristic $K_{CO_2}a$ value related to the two different membrane contactors employed have been compared to the packed column performances in order to assess the mass transfer intensification factor of membrane contactors.

In a second step, the CO₂ effective absorption capacities C_v were compared. C_v (mol m⁻³ s⁻¹) corresponds to the amount of CO₂ absorbed per unit time and unit contactor volume and is calculated as

$$C_v = \frac{\eta u_g (1 - (\delta/r_o))^2 \phi P_{CO_2}}{RTL} \quad (8)$$

with P_{CO_2} being the CO₂ partial pressure in the gas phase (Pa) and *L* the contactor length (m).

The results of the two approaches are summarized in Table 4. For packed columns, both $K_{CO_2}a$ and CO₂ removal efficiencies are taken from [37] in which CO₂ absorption experiments were carried

Table 5

CO₂ volume absorption capacity for Oxyphan–TeflonAF2400 and Oxyplus: solvent performances comparison. Data for NH₃ and MEA have been obtained with identical membrane contactors (same module, fibers and capacity) and in both cases for fresh absorption solutions. Data for MEA (30 wt%) are taken from [12]. Data for NH₃ 3 wt% from this study. A module packing fraction of 60%, typical of industrial conditions for membrane contactor applications, has been assumed for the calculations. Volume capacities have been determined for a CO₂ removal efficiency of 90%.

Volume capacity ratio		
$\frac{(C_v)_{\text{contactor}}}{(C_v)_{\text{contactor}}}$ NH ₃ 3% wt	TPX dense skin module	1
$\frac{(C_v)_{\text{contactor}}}{(C_v)_{\text{contactor}}}$ MEA 30 wt%	Teflon AF2400 dense skin module	1.3

out using fresh ammonia solutions. It can be noticed that both types of intensification calculations lead to similar trends. Considering similar concentrations, solvent loading and phase velocity conditions, intensification factors are in all cases significant and largely favorable to membrane contactors. The highest intensification factor is observed for 1 wt% ammonia solutions with a factor 15. Nevertheless, if target CO₂ removal efficiencies are taken into account, 3 wt% ammonia solution appears as the best compromise. The tailor made membrane contactor made of a Teflon AF2400 layer leads to better CO₂ mass transfer performances than those achieved using commercial Oxyplus contactors. All experiments were performed under similar operating conditions, the mass transfer coefficient in the liquid phase should be the same in both cases [20]. Consequently, the increased intensification factor observed with the Teflon AF2400 fiber results from the better intrinsic mass transfer performances (i.e. a larger membrane mass transfer coefficient). In fact, despite being thicker than the TPX dense layer of the Oxyplus contactor, the Teflon AF2400 dense skin shows a larger CO₂ permeance. The larger intensification factor can thus be attributed to the factor of 2.5 which exists between the CO₂ permeance of the Teflon AF2400 and the TPX dense skin (Table 3).

Regarding Table 4, it can be concluded that despite sharp CO₂ permeances differences, both types of contactors allow one to largely enhance the CO₂ mass transfer compared to a packed column. Finally the absorption performances offered by ammonia have been compared to those observed when MEA (30%wt) is used as a solvent for CO₂ capture (Table 5). The CO₂ volume absorption capacity values calculated for both solvent show that ammonia can offer similar absorption performances for concentration as low as 3%wt.

Generally speaking, studies reporting ammonia losses for conventional gas/liquid packed columns are scarce. A recent work by Yu et al. has shown that the absorption of CO₂ by ammonia in a packed column generates a loss of 58 kg NH₃ per ton of CO₂ for a 5 wt% lean solution with a loading of 0.31 [38]. For the experiments reported in this study, the absorption solutions are fresh, corresponding to maximal ammonia losses. Indeed, whatever the concentration considered (1, 3 or 5 wt%), the solution pH is higher than 11.5 and more than 99% of ammonia under its free form is available for desorption. Ammonia slip related to a fresh solution being necessarily higher than the one observed in a loaded solution, the lower losses obtained with membrane contactors in this study compared to the packed column data suggest that the ammonia losses mitigation due to the dense membrane layer is effective. This statement is confirmed through another comparison: in a recent work [39], ammonia slip in a packed column is reported to correspond to around 10 vol% of the outlet flue gas. A ten times smaller value has been experimentally obtained with the dense skin membrane contactors tested in this study.

5. Conclusion

This study intended to explore the potentialities and limitations of membrane contactors for post-combustion CO₂ capture by gas–liquid absorption in an aqueous ammonia solution. From an industrial point of view, process intensification and ammonia slip mitigation, which are effectively major issues for this technology, could possibly be tackled thanks to a tailor made membrane contactor. From a fundamental point of view, the simultaneous transfer of CO₂ from the gas to the liquid phase, and ammonia from the liquid to the gas phase, in a chemically reactive and harsh environment, correspond to a unique framework for membrane contactor operation.

The major conclusions of this exploratory study can be summarized as follows:

- i) Membrane contactors based on hydrophobic microporous fibers (i.e. the reference technology for industrial application) do not enable stable absorption performances, due to in situ salt precipitation. It is obvious that this conclusion is based on a limited number of tests and operating conditions, and it should not be considered as generic. Nevertheless, microporous structures probably lead to large ammonia and water stripping fluxes simultaneously to CO₂ absorption, thus promoting carbamate formation in or on the membrane.
- ii) Alternative membrane designs were tested, through the concept of dense skin composite fiber. Different polymeric materials were tested on a dedicated set-up in order to check the chemical compatibility and the structural and functional stability towards the CO₂/NH₃/H₂O system. Rubbery materials showed a rapid detrimental evolution due to in situ salt precipitation. Selected super permeable glassy materials (TPX and Teflon AF2400) however showed stable performances over time. Consequently, two types of dense skin composite hollow fiber modules based on these two materials were designed and tested.
- iii) When operated for CO₂ absorption in aqueous ammonia, the dense skin composite membrane modules showed stable performances, with ammonia concentration and process temperature having a significant effect on mass transfer performances.
- iv) Despite significant differences (dense skin thickness, permeability), the two composite fibers (TPX and Teflon AF2400) showed closed performances for CO₂ and NH₃ mass transfer. The CO₂ permeance is indeed large enough in both cases to result in a low membrane mass transfer resistance. The ammonia losses are similar in accordance with the effective permeances.
- v) The experimental results confirm the high intensification potential of membrane contactors for ammonia absorption process compared to packed columns. Moreover, a significant reduction of ammonia slip is observed. These characteristics offer promising perspectives for industrial operation in terms of reduced installation size and higher flexibility in terms of process temperature. A classical strategy for ammonia process consists of operating under limited temperature conditions (chilled ammonia) in order to reduce ammonia losses; unfortunately, this translates into a slower absorption kinetics and consequently a larger unit size. The fact that membrane contactors offer the unique possibility to both increase interfacial area and limit ammonia slip, such as reported in this proof of concept study, offers promising perspectives.

Acknowledgments

This research was funded by the Agence Nationale de la Recherche, France (ANR), through the Project Grant AMELIE.

Nomenclature

a	interfacial area [m^{-2}]
d	diameter [m]
C_v	absorption capacity (volume basis) [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
D	diffusion coefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
e	membrane thickness [m]
E	enhancement factor [dimensionless]
H	Henry's constant [$\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$]
k_g	local mass transfer coefficient in the gas phase [m s^{-1}]
k_l	local mass transfer coefficient in the liquid phase [m s^{-1}]
k_m	local mass transfer coefficient in the membrane [m s^{-1}]
K	overall mass transfer coefficient [m s^{-1}]
L	fiber length [m]
P	pressure [Pa]
\mathcal{P}	permeability [$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$]
Q	flowrate [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]
r	radius [m]
R	perfect gas constant [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
T	temperature [K]
u_g	gas velocity [m s^{-1}]
z	axial coordinate [m]
$[\text{CO}_2]$	CO_2 concentration [mol m^{-3}]
α	selectivity [dimensionless]
ε	porosity [dimensionless]
ϕ	module packing fraction [dimensionless]
η	capture ratio [dimensionless]
τ	tortuosity [dimensionless]

References

- [1] B. Metz, Intergovernmental Panel on Climate Change Working Group III, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press for the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, 2005.
- [2] R. Steeneveldt, B. Berger, T.A. Torp, CO_2 capture and storage: closing the knowing-doing gap, *Chem. Eng. Res. Des.* 84 (9) (2006) 739–763.
- [3] J. Yang, X. Yu, J. Yan, S.-T. Tu, E. Dahlquist, Effects of SO_2 on CO_2 capture using a hollow fiber membrane contactor, *Appl. Energy* 112 (2013) 755–764.
- [4] E.S. Rubin, H. Mantripragada, A. Marks, P. Versteeg, J. Kitchin, The outlook for improved carbon capture technology, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (5) (2012) 630–671.
- [5] A. Bandyopadhyay, Amine versus ammonia absorption of CO_2 as a measure of reducing GHG emission: a critical analysis, *Clean Technol. Environ. Policy* 13 (2) (2011) 269–294.
- [6] Z. Qi, E.L. Cussler, Hollow fiber gas membranes, *AIChE J.* 31 (9) (1985) 1548–1553.
- [7] H.A. Rangwala, Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors, *J. Membr. Sci.* 112 (2) (1996) 229–240.
- [8] E. Drioli, M. Romano, Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (5) (2001) 1277–1300.
- [9] P.H.M. Feron, A.E. Jansen, CO_2 separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects, *Sep. Purif. Technol.* 27 (3) (2002) 231–242.
- [10] J.-L. Li, B.-H. Chen, Review of CO_2 absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors, *Sep. Purif. Technol.* 41 (2) (2005) 109–122.
- [11] D. deMontigny, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (15) (2005) 5726–5732.
- [12] E. Chabanon, D. Roizard, E. Favre, Membrane contactors for postcombustion carbon dioxide capture: a comparative study of wetting resistance on long time scales, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (13) (2011) 8237–8244.
- [13] K. Simons, K. Nijmeijer, M. Wessling, Gas–liquid membrane contactors for CO_2 removal, *J. Membr. Sci.* 340 (1–2) (2009) 214–220.
- [14] E. Favre, H.F. Svendsen, Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas–liquid absorption processes, *J. Membr. Sci.* 407–408 (2012) 1–7.
- [15] P.T. Nguyen, E. Lasseguette, Y. Medina-Gonzalez, J.C. Remigy, D. Roizard, E. Favre, A dense membrane contactor for intensified CO_2 gas/liquid absorption in post-combustion capture, *J. Membr. Sci.* 377 (1–2) (2011) 261–272.
- [16] A. Gabelman, S.-T. Hwang, Hollow fiber membrane contactors, *J. Membr. Sci.* 159 (1–2) (1999) 61–106.
- [17] K.K. Sirkar, Membranes, phase interfaces, and separations: novel techniques and membranes—an overview, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (15) (2008) 5250–5266.
- [18] K.R. Westerterp, W.P.M. van Swaaij, A.A.C.M. Beenackers, H. Kramers, *Chemical Reactor Design and Operation*, Wiley, New York, 1984.
- [19] E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [20] Z. Qi, E.L. Cussler, Microporous hollow fibers for gas absorption: I. Mass transfer in the liquid, *J. Membr. Sci.* 23 (3) (1985) 321–332.
- [21] Z. Qi, E.L. Cussler, Microporous hollow fibers for gas absorption: II. Mass transfer across the membrane, *J. Membr. Sci.*, 23, 333–345.
- [22] R. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [23] D.C. Nymeyer, B. Folkers, I. Breebaart, M.H.V. Mulder, M. Wessling, Selection of top layer materials for gas–liquid membrane contactors, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (1) (2004) 323–334.
- [24] C. Makhloufi, D. Roizard, E. Favre, Reverse selective NH_3/CO_2 permeation in fluorinated polymers using membrane gas separation, *J. Membr. Sci.* 441 (2013) 63–72.
- [25] S.A. Stern, B.D. Bhide, Permeability of silicone polymers to ammonia and hydrogen sulfide, *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (11) (1989) 2131–2147.
- [26] J.M. Mohr, D.R. Paul, Effect of casting solvent on the permeability of poly(4-methyl-1-pentene), *Polymer* 32 (7) (1991) 1236–1243.
- [27] I. Pinnau, L.G. Toy, Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene, *J. Membr. Sci.* 109 (1) (1996) 125–133.
- [28] E.L. Cussler, M.M. Breuer, Strongly coupled diffusion fluxes, *Nature* 235 (56) (1972) 74–75.
- [29] E. Chabanon, D. Roizard, E. Favre, Modeling strategies of membrane contactors for post-combustion carbon capture: a critical comparative study, *Chem. Eng. Sci.* 87 (2013) 393–407.
- [30] G. Puxty, R. Rowland, M. Attalla, Comparison of the rate of CO_2 absorption into aqueous ammonia and monoethanolamine, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2) (2010) 915–922.
- [31] B.R.W. Pinsent, L. Pearson, F.J.W. Roughton, The kinetics of combination of carbon dioxide with ammonia, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 1594–1598.
- [32] X. Wang, W. Conway, D. Fernandes, G. Lawrence, R. Burns, G. Puxty, M. Maeder, Kinetics of the reversible reaction of $\text{CO}_2(\text{aq})$ with ammonia in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A* 115 (24) (2011) 6405–6412.
- [33] J.T. Yeh, K.P. Resnik, K. Rygle, H.W. Pennline, Semi-batch absorption and regeneration studies for CO_2 capture by aqueous ammonia, *Fuel Process. Technol.* 86 (14–15) (2005) 1533–1546.
- [34] O. Falk-Pedersen, H. Dannström, Separation of carbon dioxide from offshore gas turbine exhaust, *Energy Convers. Manage.* 38 (Supplement) (1997) S81–S86.
- [35] N. Nishikawa, M. Ishibashi, H. Ohta, N. Akutsu, H. Matsumoto, T. Kamata, H. Kitamura, CO_2 removal by hollow-fiber gas–liquid contactor, *Energy Convers. Manage.* 36 (6) (1995) 415–418.
- [36] K.A. Hoff, O. Juliussen, O. Falk-Pedersen, H.F. Svendsen, Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine solutions using a membrane contactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (16) (2004) 4908–4921.
- [37] Q. Zeng, Y. Guo, Z. Niu, W. Lin, Mass transfer coefficients for CO_2 absorption into aqueous ammonia solution using a packed column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (17) (2011) 10168–10175.
- [38] H. Yu, S. Morgan, A. Allport, A. Cottrell, T. Do, J. McGregor, P. Feron, Results from trialling aqueous ammonia based post combustion capture in a pilot plant at Munmorah, *Energy Proc.* 4 (2011) 1294–1302.
- [39] Z. Niu, Y. Guo, Q. Zeng, W. Lin, Experimental studies and rate-based process simulations of CO_2 absorption with aqueous ammonia solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (14) (2012) 5309–5319.

Etude expérimentale et modélisation d'un procédé de captage du CO₂ en postcombustion par l'ammoniaque à l'aide de contacteurs membranaires : du matériau à l'évaluation de l'intensification de l'absorption

Résumé

L'absorption du CO₂ à l'ammoniaque au sein d'une colonne garnie est une technologie prometteuse pour capter le CO₂ en postcombustion. La fuite d'NH₃ engendrée par la volatilité de ce solvant gêne néanmoins le déploiement de ce procédé. Dans cette étude, la faculté des contacteurs membranaires à permettre des performances d'absorption du CO₂ intensifiées et des pertes en NH₃ réduites par rapport au procédé conventionnel est évaluée. Pour cela, l'emploi de fibres composites innovantes constituées d'une peau dense assurant un transport sélectif du CO₂ vis-à-vis de NH₃ a été proposé. Compte tenu des propriétés de ces molécules, aucun matériau ne présentait jusqu'alors de sélectivité de séparation favorable au CO₂. Des essais de temps-retards ont permis de révéler 6 matériaux fluorés présentant les propriétés de sélectivités inverses recherchées. Le Teflon AF2400, polymère hautement perméable au CO₂, a été choisi pour constituer les fibres creuses composites employées lors d'expériences d'absorption. Leurs performances ont été comparées à celles de contacteurs commerciaux microporeux (Oxyphan) et composites (Oxyplus) pour différentes conditions opératoires. Alors qu'aucune expérience stable n'a pu être achevée avec les contacteurs microporeux du fait de la précipitation de sels d'ammonium, les contacteurs composites ont permis des performances de capture supérieures aux objectifs fixés. La modélisation 2D du transfert de matière a permis de révéler le rôle prépondérant du support microporeux dans les performances d'absorption observées. Enfin, une intensification élevée des performances d'absorption du CO₂ et des pertes en NH₃ fortement réduites par rapport au procédé conventionnel ont pu être démontrées.

Mots clefs : intensification, absorption gaz/liquide, captage du CO₂, postcombustion, ammoniaque, contacteurs membranaires, fibres composites, membrane dense, sélectivité inverse, modélisation

Experimental study and modeling of an ammonia based CO₂ capture process using hollow fiber membrane contactors: from the material selection to the absorption intensification assessment

Abstract

Aqueous ammonia as a solvent for post-combustion CO₂ capture in a packed column is seen as a promising technology. Nevertheless, ammonia volatility is a considerable drawback for its large scale deployment. In this study, the ability of hollow fiber membrane contactors to significantly improve CO₂ mass transfer performances while mitigating ammonia losses when compared to packed column is evaluated. In that purpose, the use of innovating composite fibers made of a thin dense layer selective for CO₂ over NH₃ is proposed. Up to now, a faster permeation of CO₂ compared to NH₃ in dense polymers was totally unexpected and to our knowledge unexplored. Time-lag experiments have revealed a series of 6 fluorinated structures showing the desired reverse selectivity properties. Teflon AF2400 has been selected as the dense skin of composite fibers used during absorption experiments. Their performances have been compared, for different operating conditions, to those given by commercial microporous (Oxyphan) and composite (Oxyplus) membrane contactors. Due to ammonium salt precipitation issues, no stable experiment has been achieved using microporous membrane contactors. At the opposite, absorption efficiencies higher than post-combustion capture standards have been reached using composite membrane contactors. 2D mass transfer modeling has revealed the controlling role of the microporous support in the observed absorption performances. Finally, high CO₂ mass transfer intensification factor and drastically reduced ammonia losses have been shown.

Keywords : intensification, gas/liquid absorption, CO₂ capture, postcombustion, ammonia, membrane contactors, composite fibers, dense membrane, reverse selectivity, modeling