Captage du CO2 en post combustion par procédé de perméation gazeuse

Marc Pfister

▶ **To cite this version:**

Marc Pfister. Captage du CO2 en post combustion par procédé de perméation gazeuse. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2017. Français. ⟨NNT : 2017LORR0020⟩. ⟨tel-01661287⟩

HAL Id: tel-01661287

https://theses.hal.science/tel-01661287v1

Submitted on 11 Dec 2017

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

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

HAL Authorization

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

UNIVERSITE de LORRAINE

Ecole doctorale : Ressources Procédés Produits Environnement

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274)

Thèse

présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Présentée par

Marc PFISTER

Captage du CO_2 en post combustion par procédé de perméation gazeuse

Soutenue publiquement le 5 avril 2017

Devant le jury d'examen composé de :

Rapporteurs :	Mme Eliane ESPUCHE, professeur des universités, Université Lyon 1
	M. Lionel ESTEL, professeur des universités, INSA Rouen
Examinateurs :	M. Roda BOUNACEUR, ingénieur de recherche, LRGP Nancy
	M. Eric FAVRE, professeur des universités, ENSIC Nancy
	Mme Bouchra BELAISSAOUI, maître de conférences, LRGP Nancy (co-directrice)
Invité :	M. Thibaut NEVEUX, ingénieur de recherche, EDF centre R&D Chatou

LRGP : 1 Rue Grandville 54000 Nancy

Remerciements

C'est avec un immense plaisir que je m'attèle à l'écriture de ces quelques lignes, synonymes de fin de recherches de thèse pour moi. Au cours de ces trois dernières années, j'ai vécu ce que tout doctorant ne connaît que trop bien, cet ascenseur émotionnel qui ne fait que monter et descendre, en fonction de l'avancement de ces travaux de recherche. Mais grâce à toutes les personnes que j'ai eu la chance de côtoyer pendant ces trois dernières années, le temps de cette thèse a fondu comme neige au soleil, et pour couronner le tout dans une superbe ambiance. Que demandez de plus…

Pour tout cela, je souhaite vous dire merci du fond du cœur et vous dédicace ces quelques lignes. Avant tout chose, je remercie mes parents, Marie et Patrick ainsi que mon frère David, qui me soutiennent sans faille dans tout ce que j'entreprends. C'est si facile de se lancer dans de tels projets lorsque l'on a un tel soutient

Merci à mes deux encadrants, Éric et Bouchra. Depuis le début vous m'aviez averti que les membranes ça ne marcherait pas, maintenant je peux le confirmer, ah ah. Vos portes étaient toujours ouvertes à la discussion et c'était très appréciable. L'autonomie que vous m'avez laissée dans la participation du projet européen témoigne de la confiance qui m'était accordée, c'était un bonheur de travailler à vos côté.

Merci à toute l'équipe EMSP. Hervé, les pauses café du mardi matin vont indéniablement me manquer. Merci Denis, avec qui j'ai failli organiser une RDN tellement on a été efficace. Merci Danielle et Christophe, c'était un plaisir de palabrer avec vous.

Merci aux ami(e)s/docteurs/doctorants, les âmes fortes du groupe qui assurent la bonne humeur au sein de la Team membrane. Merci Kéké, qui en apportant cette touche unique du sud-ouest, me rappelle mes belles années toulousaines. J'attends toujours mon morceau de saxophone. Merci Alvaro, je te garde dans mes contacts comme aide pour faire des futurs achats, monsieur le maître comparateur. Merci Deisy, la meilleure du groupe, je suis sûr que les discutions du midi vont te manquer, pour moi c'est déjà le cas. Merci David qui a élevé le niveau de style de l'équipe. Le séjour canadien était vraiment inoubliable. Merci à Etienne, notre monsieur blague national et à Mahbub, monsieur happy. Merci Hélène, t'es considérée comme faisant parti de la Team vu le nombre de pause-café du midi auxquelles tu es venue. Merci François, le seul qui sache vraiment cuisiner, dommage que tu cuisines tant de poissons le midi. Merci Simon et Tarik, ça a été un plaisir de vous avoir rencontré pendant ces quelques mois. Merci le gang colombien, Davidtito, Don Wilmar, Daniela et Alejandra.

Je remercie aussi ceux qui ne sont restés qu'un temps et qui ont malheureusement disparu pour s'empêtrer dans le monde du travail. Merci à Camel, Clément, Olivier et Valentin, on aura passé des moments magiques.

J'ai une pensée toute particulière à mes amis nancéens qui ont su divertir mes weekends comme jamais. Je ne sais ou ne saurait jamais si cela m'a aidé pour la thèse mais pour le moral c'est une certitude. On s'est sacrément bien amusé, que ce soit en vacances ou simplement sur Nancy. Je ne dirai que trois chiffres, 915… C'est toujours un sacré bordel. Merci à tous, Maxime, Manue et Pierre Jean, Antoine, Pauline, Léo, PH, Guillaume…

Je termine par mes champions, les brothers à qui je souhaite faire une petite dédicace. Certains que j'arrive à voir régulièrement et d'autres plus occasionnellement, mais que je n'oublie pas et avec qui je passe des moments à la fois simples et extraordinaires. Bourdi, j'espère que l'on va se faire un petit trip tous ensemble pour venir te voir avec Mimil. Merci monsieur Grand Brasquies, Cheval, Moune, Patrick, Juan, Paupau, Cha, Justin, Fouquet, Pitchou, Robin. Que

d’émotions vécues tous ensemble que ce soit sur Nancy, Paris ou dans toute la France. Un weekend avec vous et tu gardes le moral pour le mois. Priscilla, je pense fort à toi, cela a été un bonheur de faire tous ces petits voyages avec toi. J’ai passé une très belle année en ta compagnie.

C’est sur ces derniers mots que je ferme la page émotion et remerciement. Ces trois années sont passées à une vitesse incroyable, encore merci à vous tous.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : LA PERMEATION GAZEUSE PAR MEMBRANE DENSE SYNTHETIQUE, UN PROCEDE D'INTERÊT EN CAPTURE DE CO_2 EN POST COMBUSTION : ETAT DE L'ART 5

I.1. Le captage du CO_2 en post combustion, les procédés phares 5

I.1.1. L'absorption chimique par amine 5

I.1.2. L'adsorption 6

I.1.3. Procédé de cryogénie 6

I.1.4. La perméation gazeuse 7

I.1.4.1. Spécificités de la perméation gazeuse 7

I.1.4.2. Structure d'un module membranaire 8

I.1.4.3. Procédés classiques de séparation par membrane dense (autre que la perméation gazeuse) 9

I.2. Spécificités de la membrane dense 9

I.3. Description du flux transmembranaire d'une membrane dense 10

I.4. Un même polymère dense, des caractéristiques différentes 12

I.5. Perméation gazeuse, l'enjeu des polymères 16

I.5.1. Limites des performances de séparation 16

I.5.2. Améliorations des membranes denses 17

I.5.2.1. Modification de la structure polymère 17

I.5.2.2. Réduction de l'épaisseur de la membrane 18

I.6. Les membranes novatrices 18

I.6.1. Membrane à Matrice Mixte (MMM) 19

I.6.2. Membrane à liquide ionique 21

I.6.2.1. La physisorption dans les liquides ioniques 22

I.6.2.2. La chimisorption : les nouvelles membranes à liquide ionique 24

I.6.3. Les membranes à transport facilité (MTF) 25

I.6.3.1. La réaction chimique 25

I.6.3.2. Les différentes Membranes à Transport Facilité (MFT) 27

I.7. Enjeux du projet européen HiPerCap 28

I.7.1. Performances de séparation recherchées pour les différentes membranes synthétisées dans le projet HiPerCap 28

I.7.2. Présentation des membranes polymères du projet HiPerCap 29

I.7.3. Présentation des membranes à liquide ionique du projet HiPerCap 30

I.8. Conclusion 31
Chapitre II : Transfert de matière à travers les membranes denses 32
II.1. Le transfert de matière à travers les membranes physiques 33
II.1.1. Histoire du mécanisme de solution diffusion (SD) 33
II.1.2. Le mécanisme de Solution Diffusion (SD) 33
II.1.3. Particularité des membranes à liquide ionique avec une physisorption 38
II.1.4. Les performances de séparation des membranes à liquide ionique synthétisées dans le cadre du projet HiPerCap 39
II.1.5. Perméabilité effective dans une Membrane à Matrice Mixte (MMM) 40
II.1.5.1. Cas général 40
II.1.5.2. Les performances de séparation des membranes à matrice mixte dans le cadre du projet européen HiPerCap 41
II.1.5.3. Utilité de modèles plus complexes 43
II.1.5.4. Etude rigoureuse des MMM 45
II.2. Modèle prédictif à perméabilité variable 46
II.2.1. Perméabilité variable en fonction des pressions du système dans un polymère vitreux : le modèle Dual mode 46
II.2.2. Résultat des membranes physiques à polymère vitreux synthétisées dans le projet HiPerCap 49
II.2.3. Influence de la température sur le transfert de matière à travers une membrane polymère 49
II.2.4. Variation de la pression et de la température 51
II.3. Le transport facilité dans les membranes réactives (MTF) 52
II.3.1. Solution analytique du transport facilité 53
II.3.2. Résultats des membranes réactives synthétisées dans le cadre du projet européen HiPerCap 55
II.3.3. Le facteur de facilité d'une membrane à transport facilité 55
II.3.4. Les différentes classes de membranes à transport facilité 56
II.3.5. Influence de la température sur le mécanisme de réaction diffusion 57
II.4. Développement du module de simulation MEMSIC 58
II.4.1. Utilisation de l'outil de modélisation MEMSIC 58
II.4.2. Les atouts du module membranaire MEMSIC 59
II.5. Conclusion 61
Chapitre III : Etude paramétrique du captage du CO2 en post combustion par des membranes physiques 63
III.1. Description d'un procédé de perméation gazeuse avec une membrane physique 63
III.2. Conditions de simulation : matériaux membranaires et stratégie de compression 65

III.3. Résultats de simulation d'un procédé de perméation gazeuse à un étage 67
III.3.1. Compromis entre la surface et l'énergie requise au procédé de perméation gazeuse 67
III.3.2. Contrainte sur la pureté de CO_2 au perméat 69
III.4. Les performances de séparation d'une membrane 70
III.4.1. Influence de la sélectivité CO_2/N_2 sur l'énergie consommée 72
III.4.2. Influence de la perméabilité sur la surface spécifique 73
III.5. Performances de séparation des membranes physiques dans le projet HiPerCap 73
III.6. L'influence de l'humidité dans le mélange à traiter 74
III.6.1. Condensation partielle de la vapeur d'eau dans la phase de compression 75
III.6.2. Comparaison gaz sec – gaz humide 77
III.6.3. Modélisation d'un courant sec/humide avec une membrane Matrimid 78
III.6.4. Résultats de la simulation : Effet de balayage interne 79
III.6.5. Comparaison gaz sec – gaz humide sur la surface spécifique membranaire 80
III.6.6. Les limites de la perméabilité effective 83
III.7. Variation des pressions amont et aval, comparaison entre la perméabilité constante et variable 83
III.7.1. Validation du modèle Dual Mode avec le module MEMSIC 83
III.7.2. Comparaison perméabilité constante et variable : Cas d'étude d'une séparation CO_2/CH_4 par une membrane vitreuse dans le cas du traitement de gaz naturel 86
III.8. Variation de température : expérience Time lag ou temps de retard 88
III.8.1. Description d'une expérience à temps de retard ou Time lag 89
III.8.2. Détermination de la perméabilité d'un gaz à travers une membrane 89
III.8.3. Exploitations des résultats 91
III.9. Conclusion 93
Chapitre IV : Etude paramétrique du captage du CO_2 en post combustion par des membranes à transport facilité à porteurs fixes 94
IV.1. Description d'un procédé de perméation gazeuse pour une membrane réactive 94
IV.2. Validation du modèle de transport facilité des membranes réactives 95
IV.2.1. Détermination des paramètres de chaque composé 95
IV.2.1.1. Détermination des paramètres du mécanisme SD 95
IV.2.1.2. Détermination des paramètres du mécanisme RD pour le CO_2 96
IV.2.2. Paramètres de simulation et conditions opératoires 97
IV.2.3. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats des simulations avec le module MEMSIC 99
IV.3. Importance des paramètres du procédé sur le transfert facilité 100
IV.3.1. Influence de la pression amont sur le transfert facilité 100

IV.3.2. Influence de la concentration des sites actifs sur le transport facilité 102
IV.3.3. Influence de l'humidité relative sur le transport facilité 104
IV.3.3.1. Séchage du perméat par le vide 104
IV.3.3.2. Variation de la température opératoire 104
IV.4. Comparaison entre une membrane physique et une membrane chimique 106
IV.5. Influence de l'épaisseur de la couche active sur le transport facilité 109
IV.5.1. Limites de la réaction dite instantanée 109
IV.5.2. Variation de l'épaisseur dans une membrane réactive 111
IV.5.3. Apport du mécanisme RD dans une membrane BAM-1 116
IV.6. Réflexions sur le mécanisme de saut du transport facilité 116
IV.7. Conclusion 118
Chapitre V : Simulation du captage de CO_2 par un procédé de perméation gazeuse à deux étages 119
V.1. Objectifs du projet HiPerCap 119
V.2. Description du procédé de perméation gazeuse dans le cas du captage de CO_2 en post combustion 120
V.2.1. Description des unités d'un procédé de perméation gazeuse pour le captage du CO_2 en post combustion 121
V.2.2. Description de l'étape de séchage 124
V.2.2.1. Description du procédé de séchage par absorption chimique 124
V.2.2.2. Description du module de séchage par tamis moléculaire 126
V.2.3. Présentation des paramètres des simulations des modules membranaires 126
V.3. Simulation du premier cas d'étude (cas 1) 127
V.3.1. Simulation avec deux membranes à transport facilité 128
V.3.1.1. Etude paramétrique sur la seconde membrane à transport facilité (Etage membranaire 2) 128
V.3.1.2. Etude paramétrique sur la première membrane à transport facilité (Etage membranaire 1) 130
V.3.2. Analyse de sensibilité du procédé de perméation gazeuse à deux étages (Etages membranaires 1 et 2) 132
V.3.3. Simulation avec deux membranes à matrice mixte en série 135
V.3.4. Simulation avec les membranes chimiques du projet européen HiPerCap (cas 2) 138
V.3.5. Simulation avec les membranes chimiques du procédé HiPerCap (cas 3) 139
V.4. Présentation des résultats de simulation du procédé de perméation gazeuse avec étape de séchage pour les différents cas 140
V.5. Etude d'un procédé de captage du CO_2 en post combustion par perméation gazeuse avec deux membranes différentes 142

V.5.1. Etude de la combinaison membrane physique-membrane chimique 143
V.5.2. Etude de la combinaison membrane chimique-membrane physique 144
V.6. Conclusion 146
Conclusion générale et perspectives 148
Annexe A : Phénomène non idéaux dans les modules membranaires i
Annexe B : Expression de la pureté *y* dans le cas d'un modèle à perméabilité constante v
Annexe C : La perméabilité dans une Membrane à Matrice Mixte : Modèles complexes (non idéaux) vi
Annexe D : Article sur le programme informatique du module membranaire MEMSIC viii
Annexe E : Article sur la prise en compte de la vapeur d'eau dans un module membranaire, avec une membrane physique ou chimique xxiv
Annexe F : Principaux résultats expérimentaux obtenus à l'aide du module du temps de retard ou Time lag xxxvii
Annexe G : Séchage du perméat xxxviii

Table des illustrations

Figure 1. Schéma du captage du CO_2 en post combustion à partir de la centrale à charbon &tudiée dans le projet HiPerCap [4] 2
Figure 2. Synoptique du plan de travail de la thèse 3
Figure 3. Description d'un procédé d'absorption chimique par amine pour la capture de CO_2 composé d'une colonne d'absorption (1) et d'une colonne de régénération (2) [6] 6
Figure 4. Schéma des différentes possibilités de force motrice dans un étage de perméation gazeuse : (a) compression, (b) vide, (c) compression et vide 7
Figure 5. Les différentes géométries des modules membranaires : (a) module plan, (b) module spiralé et (c) module à fibres creuses [10] 8
Figure 6. Différenciation des membranes par rapport à leur diamètre de pores 10
Figure 7. Schéma simplifié d'un module membranaire de perméation gazeuse 11
Figure 8. Différenciation entre les deux régimes d'un polymère : l'état élastomère et l'état vitreux [10] 14
Figure 9. Estimation de la limite supérieure de Robeson pour le binaire CO_2/N_2 [43] 16
Figure 10. Présentation des différentes structures des membranes : (a) membrane dense, (b) membrane composite et (c) membrane asymétrique. ($\mathbf{z}$: Couche active de la membrane) 18
Figure 11. Schéma d'une MMM idéale composée de particules inorganiques incorporées dans un polymère dense [53] 19
Figure 12. Descriptions des interactions locales particules-polymères [53] 21
Figure 13. 21% Zeolite 4A dans le polymère Udel (Polymère Solvay) [59] 21
Figure 14. Evolution sur 20 ans du nombre de publications scientifiques liées à la sorption du CO_2 dans les liquides ioniques ou dans les membranes à liquide ionique [61] 22
Figure 15. Liste des principaux anions et cations utilisés dans les liquides ioniques dans le cadre de la capture du CO_2 [61] 23
Figure 16. Sélectivité CO_2/N_2 en fonction du choix de l'anion et du cation du liquide ionique [62] ... 23
Figure 17. Les deux mécanismes de réactions possibles pour le complexe amines-CO_2 dans la membrane : Formation de l'ion bicarbonate ou du carbamate 26
Figure 18. Description des différentes molécules dispersées dans les MMMs ou les membranes hybrides 29
Figure 19. Etude au MEB de la couche active de la membrane composite à double couche PIM-1 sur un support 30
Figure 20. Classification des principales caractéristiques d'une membrane pour des applications en perméation gazeuse 31
Figure 21. Schéma représentatif du mécanisme Solution Diffusion (SD) d'un composé gazeux dans une membrane dense polymère 36
Figure 22. Perméance du CO_2 pur dans la MMM PVA/TiO_2 (bleu) et sélectivité CO_2/N_2 en fonction de la fraction massique de TiO_2 [123] 42
Figure 23. Perméabilité du CO_2 dans une MMM PEBAX/TiO_2 43
Figure 24. Impact des différentes interactions polymère-particule (Trait pointillé : cas idéal / trait plein : réalité) 44
Figure 25. Détail d'une membrane à matrice mixte à trois phases [53] 45
Figure 26a et 26b. Schémas représentatifs de l'évolution de la sorption et de la diffusion du mécanisme SD en fonction de la pression partielle pour un modèle perméabilité constante (a) et pour un modèle perméabilité variable (b) (φi : fraction de concentration sorbée dans la membrane) [129] 46
Figure 27. Détail des deux isothermes de sorption présents dans le modèle Dual Mode [10] 47
Figure 28. Les différents types de transport facilité [78] 56
Figure 29. Transport facilité du CO_2 par le mécanisme de saut sur porteur fixe 57

Figure 30. Détails des entrées et sortie d'un programme de module membranaire 59
Figure 31. Les différents types d'écoulement intégrés dans MEMSIC 61
Figure 32. Schéma d'un procédé de perméation membranaire à un étage avec un compresseur, une pompe à vide et une turbine 64
Figure 33. Performances de séparation des trois membranes (Tableau 13) 66
Figure 34. Variation de l'énergie consommée et de la surface spécifique pour une force motrice identique en fonction du taux de capture ($\psi = 0{,}1$; $p' = 5\ bar$ et $p'' = 0{,}5\ bar$) 68
Figure 35a et 35b. Etude de l'énergie consommée (a) et de la surface spécifique (b) pour un rapport de pression constant ($\psi = 0{,}1$) avec trois combinaison compression - pompe à vide différentes 68
Figure 36. Variation de l'énergie dans une étape de pré-concentration avec une pureté de CO_2 constante à 50% et à 60% au perméat 70
Figure 37. Evolution de la pureté du CO_2 avec une force motrice identique (ψ=0,1) pour chaque membrane. La membrane 1 présente les performances intermédiaires, la membrane 2 est la membrane perméable et la membrane 3 est la membrane sélective 71
Figure 38. Evolution dela pureté ($yCO2$) en fonction des performances de séparation déterminées par la limite supérieure de Robeson pour un taux de capture du CO_2 fixe à 60% et un même rapport de pression (ψ=0,1) 71
Figure 39. Estimation de l'énergie du procédé pour chaque membrane avec un rapport de pression égal ($\psi = 0{,}1$; $p' = 2\ bar$ et $p'' = 0{,}2\ bar$) 72
Figure 40. Estimation de la surface spécifique pour chaque membrane avec un rapport de pression égal ($\psi = 0{,}1$; $p' = 2\ bar$ et $p'' = 0{,}2\ bar$) 73
Figure 41. Performance de séparation des 4 membranes liquide ionique synthétisées dans le cadre du projet HiPerCap pour un rapport de pression (ψ) de 0,1. 74
Figure 42. Représentation d'un compresseur isotherme dans l'environnement de simulation Aspen Plus. Fin : Flux d'alimentation initial / Fi : Flux en entrée du module membranaire (sortie de séparateur) 76
Figure 43. Influence de la compression isotherme appliquée sur la fraction de vapeur d'eau dans le flux en entrée du module membranaire (Fi) (voir Figure 42) 77
Figure 44. Perméabilité effective du CO_2 à travers différentes membrane en condition sèche et humide [25], [83], [97], [98], [101], [167], [182]–[187] (H.R. :Humidité relative) 78
Figure 45. Schéma d'un procédé de perméation gazeuse développé dans l'environnement de simulation ASPEN PLUS. Comparaison des performances de séparation (voir Tableau 17) d'une membrane Matrimid de 1 µm avec un flux sec (a) et un flux humide (b) 79
Figure 46a et 46b. Etude des courbes de pureté de la membrane Matrimid en condition sèche (trait plein) et saturée en vapeur d'eau (traits pointillé) pour un même rapport de pression ($\psi = 0{,}1$) (a). Etude des courbes de pureté de la membrane Matrimid en condition humide en base sèche (b) pour un même rapport de pression ($\psi = 0{,}1$). 80
Figure 47. Comparaison de la surface spécifique du module membranaire en condition sèche et humide et évaluation de l'influence des deux phénomènes ($\psi = 0{,}1$; $p' = 1\ bar$ et $p'' = 0{,}1\ bar$). 81
Figure 48a et 48b. Perméabilité du CO_2 à différentes humidités relatives dans les membranes Nafion/Liquide ionique (a). Sélectivité CO_2/N_2 à différentes humidités relatives dans les membranes Nafion/Liquide ionique (b) [198] 82
Figure 49. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les résultats de simulation du modèle MEMSIC pour un binaire CO_2/CH_4 (10,1%/89,9%) à travers une membrane polyimide [199] 84
Figure 50. Evolution des perméabilités du CO_2 et du CH_4 dans un mélange (10,1%/89,9%) pour différentes pressions de compression. La pression du perméat est constante à 1,013 bar et l'épaisseur du polyimide est de 20µm. Les paramètres du Dual Mode sont référencés dans le Tableau 18. 85
Figure 51. Evaluation de la sélectivité avec différents cas de pression amont/pression aval pour la séparation d'un binaire CO_2/CH_4 85

Figure 52. Comparaison des courbes de performance de la membrane 6FDA-TAPDO (épaisseur 2 µm) entre le modèle à perméabilité constante et variable pour différentes pressions amont et aval. La composition du binaire CO_2/ CH4 est 20%/80%. 87
Figure 53. Evaluation de la surface spécifique de la membrane 6FDA-TAPDO (épaisseur 2 µm) en fonction de la fraction de CO_2 au rétentat. La composition du mélange binaire CO_2/CH_4 est 30%/70% pour un régime d'écoulement piston croisé. 88
Figure 54. Description du montage expérimental Time lag..... 89
Figure 55. Evolution de la pression dans la chambre aval du système expérimental. Détermination de la perméabilité de CH_4 à travers une membrane PDMS de 100 µm à une température de -5°C...... 90
Figure 56. Evolution de la perméabilité du CO_2, CH_4 et N_2 à travers une membrane élastomère de silicone d'une épaisseur de 95 µm. 92
Figure 57. Simulation d'un procédé de perméation gazeuse mono-étagé pour une membrane réactive avec une alimentation saturée en humidité 95
Figure 58. Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de simulation pour les membranes BAM-1 et PVAm/PVA en fonction de la pression amont. La composition de l'alimentation en base sèche est un binaire CO_2/N_2 (20%/80%)...... 99
Figure 59. Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de simulation pour la membrane BAM-2 en fonction de la pression amont. La composition de l'alimentation en base sèche est un binaire CO_2/N_2 (20%/80%). (1) Droite représentative du mécanisme RD dans le cas limite à faible pression (mécanisme RD est majoritaire). (2) Droite représentative du mécanisme RD dans le cas limite à haute pression (saturation des sites actifs)..... 100
*Figure 60. Evolution du rapport des flux de CO_2 et N_2 au perméat en fonction de la pression amont*101
Figure 61. Influence de la variation en concentration d'amine sur le transport facilité..... 102
Figure 62. Performance des membranes réactives (MH : Membrane Hybride) – Tableau 5 et 6 du Chapitre I 106
Figure 63. Courbe de pureté de la membrane réactive BAM-2 et la membrane POLARIS 2 ($p' = 2{,}7\ bar$ et $p'' = 0{,}34\ bar$)..... 107
Figure 64. Comparaison sur l'énergie consommée entre la membrane BAM-2 et la membrane POLARIS avec une alimentation CO_2/N_2 (15%/85% en base sèche et y_{CO2}=70%) 108
Figure 65. Comparaison de la surface spécifique de la membrane BAM-2 et de la membrane POLARIS avec une alimentation CO_2/N_2 (15%/85% en base sèche et y_{CO2}=70%) 109
Figure 66. Schématisation des temps caractéristiques de chaque étape du mécanisme RD dans une membrane réactive 112
Figure 67a et 67b. Evolution du facteur de facilité dans une membrane réactive en fonction de l'épaisseur de la membrane. 113
Figure 68a et 68b. Schéma de l'évolution du nombre de Damköhler dans une membrane réactive [15]. Evolution du nombre de Damköhler en fonction de l'épaisseur dans la membrane réactive PG/PVAm 115
Figure 69. Evolution du nombre de Damköhler et du paramètre $\tanh\lambda/\lambda$ pour la membrane BAM-1 115
Figure 70. Evolution de la perméance effective entre une membrane PVA, une membrane POLARIS et la membrane BAM-1 116
Figure 71. Schéma de la diffusion de l'ion $HCO3-$ dans les membranes à transport facilité à porteurs fixes et à porteurs mobiles..... 117
Figure 72. Schéma général d'une centrale électrique avec un module de captage de CO_2 120
Figure 73. Schéma du procédé de perméation gazeuse à deux étages pour le captage du CO_2 en post combustion 123
Figure 74. Description du procédé de séchage par absorption chimique avec un solvant TEG..... 125
Figure 75. Description du procédé de séchage par adsorption avec un tamis moléculaire..... 126
Figure 76. Schéma simplifié d'un procédé de perméation gazeuse à deux étages en série..... 127

Figure 77. Schéma simplifié du second étage de perméation gazeuse à deux étages en série 128
Figure 78. Estimation de la fraction minimale en CO_2 ($x2\ CO2$) nécessaire pour atteindre les objectifs de sortie du procédé de perméation gazeuse dans le second module membranaire. La pureté en CO_2 ($y2\ CO2$) au perméat est fixée à 95%. 129
Figure 79. Energie consommée par le second module membranaire en fonction de la fraction en CO_2 en entrée ($x2\ CO2$). La pureté en CO_2 au perméat ($y2\ CO2$) est fixée à 95% (en base sèche) en tout point..... 130
Figure 80. Schéma simplifié du premier étage de perméation gazeuse à deux étages en série..... 130
Figure 81. Courbes de pureté de la membrane réactive du cas 1 pour différents rapports de pression ($\psi 1$). 131
Figure 82. Evaluation de l'énergie consommée et détermination de la pression aval du premier module membranaire ($p1''$) pour un taux de capture en CO_2 ($RCO2\ M1$) fixé à 90%..... 132
Figure 83. Détermination des pressions amont minimales à appliquer à chaque étage du procédé pour atteindre un taux de capture en CO_2 ($RCO2$) global de 85% et une pureté ($yCO2$) de 95% ($p1'' = p2'' = 0{,}25bar$). Le taux de capture en CO_2 global ($RCO2$) est de 85%. 133
Figure 84. Influence de la variation de la pression amont du premier et du second module membranaire ($p1'\ et\ p2'$) sur l'énergie consommée du procédé et la surface spécifique totale. Le taux de capture en CO_2 global ($RCO2$) est fixé à 85%, la pureté en CO_2 ($yCO2$) est de 95% ($p1'' = p2'' = 0{,}25\ bar$)..... 134
Figure 85. Estimation de l'énergie consommée et de la surface spécifique du premier module membranaire du procédé de perméation gazeuse. Le taux de capture en CO_2 ($RCO2\ M1$) est fixé à 92,2%..... 136
Figure 86. Détermination des rapports de pression du premier et second étage ($\psi 1\ et\ \psi 2$) du procédé de perméation gazeuse avec deux membranes physiques. Le taux de capture global ($RCO2$) est fixé à 85%..... 136
Figure 87. Etude du compromis entre la compression et le vide sur la première membrane du procédé. Le taux de capture en CO_2 ($RCO2$) du procédé est de 85% pour une pureté en CO_2 ($yCO2$) de 95%. Le rapport de pression de la première membrane ($\psi 1$) est de 0,08 et le rapport de pression de la seconde membrane ($\psi 2$) est de 0,1. 138
Figure 88. Résultats de la simulation sur la comparaison entre le cas 1 et le cas 2 en fonction de la variation de la pression amont du premier étage ($p1'$). Le taux de capture global ($RCO2$) est de 85% pour une pureté en CO_2 ($yCO2$) de 95% en sortie de procédé. ($p1'' = 0{,}25\ bar\ ;\ \psi 2 = 0{,}1\ ;\ p2' = 2{,}5\ bar\ et\ p2'' = 0{,}25\ bar$) 139
Figure 89. Détermination des rapports de pression du premier et second étage ($\psi 1\ et\ \psi 2$) du procédé de perméation gazeuse avec deux membranes chimiques. Le taux de capture global ($RCO2$) est fixé à 85%..... 140
Figure 90. Schéma du procédé de perméation gazeuse à deux étages pour le captage du CO_2 en post combustion. Association d'une membrane à transport facilité avec une membrane POLARIS. 145
Figure 91. Evolution de la perméabilité et de la diffusion du CO_2 dans une membrane Matrimid 5218 à 35°C en fonction de la pression amont [228], [230], [231] i
Figure 92. Profil de la concentration dans l'épaisseur de la couche limite pour le composé le plus perméable (a) et pour le composé le moins perméable (b)en régime permanent [233] ii
Figure 93. Représentation d'une MMM à trois phases [128]..... vi
Figure 94. Evolution de la perméance du CO2 en fonction de la pression amont pour différents vides [105]..... xxxviii
Figure 95a et 95b. Evolution de la perméabilité du CO_2 en fonction de l'humidité relative en aval de la membrane (a). Evolution de la perméabilité du CO_2 en fonction de la température opératoire (b) [87] xxxix
Figure 96. Utilisation de la formule empirique entre la perméabilité effective du CO_2 et de l'humidité relative an aval de la membrane. xxxix

Table des tableaux

Tableau 1. Procédés de séparation à membranes denses 9
Tableau 2. Perméabilité du CO_2 et de N_2 pour les principaux polymères de perméation gazeuse 16
Tableau 3. Performance des MMMs pour différente fraction volumique de particules inorganiques .. 20
Tableau 4. Descriptions des performances de séparation pour différentes membranes à liquide ionique 25
Tableau 5. Descriptions des performances de séparation pour différentes membranes à transport facilité 28
Tableau 6. Descriptions des performances de séparation pour différentes membranes hybrides 28
Tableau 7. Performance de séparation des membranes à liquide ionique synthétisé par NTNU 40
Tableau 8. Performance de séparation de la membrane composite synthétisée par TIPS 49
Tableau 9. Récapitulatif des différentes lois utilisables et des paramètres associés dans le logiciel MEMSIC 58
Tableau 10. Sommaire des modèles de simulation de module membranaires et leur spécificités associées [5] (ΔP' : Pertes de charge côté rétentat, ΔP" : Pertes de charge côté perméat, ΔT : Effet Joule Thompson) 60
Tableau 11. Différences entre un modèle à perméabilité constante, à perméabilité variable (DM) et à transport facilité ($H.R. : Humidité\ Relative$).* (voir Chapitre IV) 62
Tableau 12. Coefficient des différentes unités pour la force motrice 65
Tableau 13. Perméabilité et sélectivités des membranes utilisées dans la simulation 66
Tableau 14. Présentation des 4 cas de force motrice simulés 67
Tableau 15. Perméabilité et sélectivités des membranes à liquide ionique synthétisées dans le cadre du projet HiPerCap 74
Tableau 16. Perméabilité de l'eau dans différents polymères vitreux 75
Tableau 17. Perméabilités des différents composés dans le Matrimid en condition sèche et humide .. 78
Tableau 18. Paramètres de solubilité et de diffusion du binaire CO_2/CH_4 dans le polyimide [199] 83
Tableau 19. Paramètres de solubilité et de diffusion du binaire CO_2/CH_4 dans la membrane 6FDA-TAPDO [200] 86
Tableau 20. Présentation des trois cas de pression/pression aval appliqués dans la simulation. Le rapport de pressions (ψ) est égal à 0,1. 87
Tableau 21. Energie d'activation de la membrane GoodFellow (NR : Non renseigné) 92
Tableau 22. Paramètres du modèle à transport facilité à renseigner dans le module MEMSIC 95
Tableau 23. Paramètres de simulation des différentes membranes réactives synthétisées par Caï et al. [27] et par Mondal et al. [100] [101]. 98
Tableau 24. Détails des conditions opératoires pour chaque cas d'étude avec une membrane réactive 98
Tableau 25. Paramètres utilisés dans la modélisation du facteur de facilité 113
Tableau 26. Détails des conditions et de la composition du gaz à traiter et objectifs de la simulation du procédé de captage de CO_2 121
Tableau 27. Paramètres des différentes unités du procédé de perméation gazeuse 124
Tableau 28. Perméabilité des composés pour chaque cas d'étude par simulation 126
Tableau 29. Résultats de simulation pour la comparaison de deux jeux de rapport de pression 137
Tableau 30. Résultats détaillés des simulations pour chaque cas d'étude pour un procédé de perméation gazeuse à deux étages. 142
Tableau 31. Paramètres de simulation dans la membrane à transport facilité et dans la membrane POLARIS 142
Tableau 32. Principaux résultats de la simulation (Membrane physique – Membrane chimique) 143
Tableau 33. Principaux résultats de la simulation (Membrane chimique – Membrane physique) 144
Tableau 34. Validation du module expérimental Time Lag xxxvii

Tableau 35. Résultats expérimentaux obtenus avec la membrane GoodFellow pour une température entre -10°C et 50°C xxxvii

Nomenclature

CONVERSION DE BARRER et G.P.U. EN UNITE SI

$$1\ barrer = 1\frac{cm^3\ (STP) * cm}{cm^2 * s * cmHg} * 10^{-10}$$

$$1\ GPU = \frac{cm^3\ (STP)}{cm^2 * s * cmHg} * 10^{-6}$$

SYMBOLES GRECS

α_{ij}^* Sélectivité idéale entre le composé i et j (-)

α_{Dij}^* Sélectivité idéale de diffusion entre le compose i et j (-)

α_g Coefficient d'expansion thermique dans la phase gaz (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère.K^{-1})

α_{Sij}^* Sélectivité idéale de sorption entre le compose i et j (-)

α_1 Coefficient d'expansion thermique dans la membrane (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère .K^{-1})

$\gamma_{i(m)}$ Coefficient d'activité dans la phase membrane

γ_i^G Coefficient d'activité dans la phase gaz

δ Paramètre de solubilité du pénétrant ($J^{1/2}.m^{-3/2}$)

δ_P Paramètre de solubilité du polymère($J^{1/2}.m^{-3/2}$)

δ_i Temps caractéristique (s)

η Coefficient d'efficacité net (-)

η_i Coefficient d'efficacité isentropique (-)

η_{iv} Coefficient d'efficacité isentropique d'une pompe à vide (-)

η_m Coefficient d'efficacité mécanique (-)

θ Temps de retard (s)

μ_{i0} Potentiel chimique de référence du composé pur ($J.mol^{-1}$)

$\mu_{i(g)}$ Potentiel chimique de la phase gaz ($J.mol^{-1}$)

$\mu_{i(m)}$ Potentiel chimique de la phase membrane ($J.mol^{-1}$)

μ_{RTIL} Viscosité du liquide ionique (cP)

ν_i Volume molaire du composé i ($m^3.mol^{-1}$)

$\bar{\nu}$ Volume molaire partiel ($m^3.mol^{-1}$)

‹v› Vitesse moyenne ($m.s^{-1}$)

$\langle v \rangle c_i$ Flux convectif par unité de surface du composé i (mol.m^{-2}.s^{-1})

π Paramètres spécifiques du gaz (-)

ρ_f Densité des particules (kg.m^{-3})

ρ_p Densité du polymère (kg.m^{-3})

τ Paramètres spécifiques du gaz (-)

φ Fraction volumique de vapeur dans le polymère (-)

Φ Stage cut (-)

ϕ Fraction volumique de particules inorganiques dispersée dans le polymère (-)

ψ Rapport de pression (-)

ω Coefficient de fugacité (-)

SYMBOLES ALPHABETIQUES

A Surface d'échange (m^2)

A_1 Constante pré-exponentielle (m^3.mol^{-1}.s^{-1})

A_{-1} Constante pré-exponentielle (s^{-1})

a_i Activité du composé i (-)

b_i Constante d'affinité de Langmuir (Pa^{-1})

b_0 Constante pré-exponentielle (Pa^{-1})

C Concentration du gaz dans la partie amont (mol.m^{-3})

C_D Concentration sorbée issue de l'isotherme de type Henry (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère)

C_H Concentration sorbée issue de l'isotherme de type Langmuir (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère)

C'_H Coefficient de Langmuir (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère)

C_i Concentration sorbée de l'espèce i dans le polymère (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère)

$\hat{C}_p$ Chaleur spécifique molaire moyenne du flux (J.K^{-1}.mol^{-1})

C_T Concentration totale en sites actifs (mol.l^{-1})

c_i Concentration (mol.m^{-3})

D Coefficient de diffusion (cm^2.s^{-1})

Da Nombre de Damköhler (-)

DP_w Degré de polymérisation en masse (-)

D_0 Constante pré exponentielle ($cm^2.s^{-1}$)

D_D Coefficient de diffusion de la population issue de l'isotherme de type Henry ($cm^2.s^{-1}$)

D_{D0} Constante pré exponentielle ($cm^2.s^{-1}$)

D_H Coefficient de diffusion de la population issue de l'isotherme de type Langmuir ($cm^2.s^{-1}$)

D_{H0} Constante pré exponentielle ($cm^2.s^{-1}$)

D_i Coefficient de diffusion du composé i dans le milieu membranaire '$cm^2.s^{-1}$)

E_D Energie d'activation de diffusion ($J.mol^{-1}$)

E_{DD} Energie d'activation pour les espèces sorbées par l'isotherme de type Henry ($J.mol^{-1}$)

E_{DH} Energie d'activation pour les espèces sorbées par l'isotherme de type Langmuir ($J.mol^{-1}$)

E_i Energie d'activation ($J.mol^{-1}$)

E_P Energie d'activation de la perméabilité ($J.mol^{-1}$)

F Facteur de facilité (-)

F' Constante de Faraday ($C.mol^{-1}$)

F_{in} Flux molaire total de l'alimentation ($mol.s^{-1}$)

F_p Flux molaire total du perméat ($mol.s^{-1}$)

F_r Flux molaire du rétentat ($mol.s^{-1}$)

f_i Fugacité d composé i (bar)

$H.R$ Humidité Relative (%)

ΔH_b Enthalpie de sorption du mode de sorption Langmuir

ΔH_{Cond} Enthalpie de condensation ($J.mol^{-1}$)

ΔH_D Enthalpie de sorption du mode de sorption Henry ($J.mol^{-1}$)

$\Delta H_{mél}$ Enthalpie de mélange ($J.mol^{-1}$)

ΔH_S Chaleur molaire partielle (enthalpie) de sorption ($J.mol^{-1}$)

J_i Flux du composé i (cm^3 (STP).$cm^{-2}.s^{-1}$)

J_{CO2} Flux du CO_2 issu du double mécanisme RD-SD ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

J_{CO20} Flux du CO_2 issu du mécanisme SD ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

K Constante d'équilibre de la réaction chimique ($L.mol^{-1}$)

K' Constante d'équilibre adimensionnelle (-))

k_{di} Constante de Henry (cm^3 (STP).$cm^{-3}.bar^{-1}$)

k_{D0} Constante pré-exponentielle (cm^3 (STP).$cm^{-3}.bar^{-1}$)

k_1 Constante cinétique de la réaction directe ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)

k_{-1} Constante cinétique de la réaction indirecte (s^{-1})

L_v Chaleur Latente de vaporisation ($J.kg^{-1}$)

M Masse molaire ($kg.mol^{-1}$)

M_0 Masse molaire du monomère ($kg.mol^{-1}$)

M_w Masse molaire en poids ($kg.mol^{-1}$)

N_A Nombre d'Avogadro (-)

Nb_{chaine} Nombre de chaine polymères (-)

$Nb_{porteur/chaine}$ Nombre de sites actifs sur une chaine polymère (-)

$Nb_{porteur/monomère}$ Nombre de sites actifs sur un monomère (-)

n Facteur compris entre 0 et 1

n_A Nombre de mole dans la partie aval (mol)

n_i Densité de flux du composé i ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

$n_{porteur}$ Nombre de mole des porteurs fixes (mole)

P Perméabilité (Barrer ou m^3 gaz (STP).$m.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$)

P_{CO20} Perméabilité du CO_2 sans transport facilité (Barrer)

P_0 Constante pré exponentielle (Barrer ou m^3 gaz (STP).$m.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$)

P_i Perméabilité du composé i (Barrer)

P_d Perméabilité dans la phase dispersée, les particules inorganiques (Barrer)

P_m Perméabilité dans le polymère pur (Barrer)

p Pression totale (bar)

p_{sat} Pression de vapeur saturante (bar)

$p_{saturation}$ Pression de saturation dans une membrane réactive (bar)

$p_{0*}c_{i0}$ Pression partielle du composé i (bar)

p^0 Pression de référence (bar)

p_i' Pression partielle du composé i en amont de la membrane (bar)

p_i'' Pression partielle du composé i en aval de la membrane (bar)

Δp_i Différence de pression partielle entre la face amont et aval de la membrane (bar)

q_i Coefficient de proportionnalité lié au potentiel chimique

R Constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

R_{CO2} Taux de capture du composé i au perméat (-)

$R_{CO2\,M1}$ Taux de capture en CO_2 du premier étage de séparation (-)

$R_{CO2\,M2}$ Taux de capture en CO_2 du second étage de séparation (-)

R_i Perméance du composé i (G.P.U. : Gas Permeation Unit)

r_i Vitesse de réaction ($mol.s^{-1}$)

S Coefficient de solubilité du gaz dans le polymère (m^3 gaz (STP).m^{-3} de polymère.Pa^{-1})

S_o Constante pré exponentielle (m^3 gaz (STP).m^{-3} de polymère.Pa^{-1})

S_i' Coefficient d'entropie ($J.K^{-1}$)

T Température (K)

T_0 Température en entée du module (K)

T_{eb} Température d'ébullition à la pression p_0 (K)

t Temps (s)

$V_{membrane}$ Volume de la membrane (L)

V_{RTIL} Volume molaire du liquide ionique ($m^3.mol^{-1}$)

$W_{compresseur}$ Puissance électrique (kW)

$W_{pompe\,à\,vide}$ Puissance électrique (kW)

$W_{turbine}$ Puissance électrique (kW)

x Variable opératoire

x_{eau} Fraction volumique de vapeur d'eau (-)

x_i Fraction molaire du composé i (-)

$x_{i(m)}$ Fraction molaire du composé i dans la phase membrane

x_{in} Fraction du composé i dans l'alimentation (-)

y_i Pureté du composé i dans le perméat(-)

$y_{1\,i}$ Pureté du composé i dans le perméat du premier étage (-)

$y_{2\,i}$ Pureté du composé i dans le perméat du second étage (-)

w_f Masse des particules (kg)

w_p Masse du polymère (kg)

z Épaisseur de la couche active de la membrane (cm)

z_i Nombre de charge du composé i

INTRODUCTION GENERALE

CONTEXTE

Dans un monde où le changement climatique interpelle, le captage des gaz à effet de serre, et plus particulièrement du CO_2, apparaît comme un enjeu important. De nombreux pays s'engagent dans la lutte contre le réchauffement climatique en signant des conventions afin d'instaurer une politique capable de lutter efficacement contre le dérèglement climatique, le dernier accord en date étant celui de la COP 21 signé à Paris. Aujourd'hui, on estime que les activités humaines rejettent plus de 36 Gtonnes de CO_2 par an, dont environ 30% proviendraient d'industries à forte émissions de CO_2 telles que les centrales à charbon, les aciéries ou encore les cimenteries [1]. Une des principales filières en cours de développement pour limiter le rejet continu du CO_2 de ces usines dans l'atmosphère est le Captage et Stockage de CO_2 (CSC) en post combustion.

Le Captage et Stockage du CO_2 (CSC) provenant des industries fortement émettrices représente un fort enjeu à la fois économique et environnemental. Des études [2] démontrent que le CSC peut jouer un rôle sur la limitation du réchauffement climatique. Pour être validé au niveau économique, il est nécessaire de développer un procédé de captage à faible énergie de consommation (typiquement inférieure à 2 GJ $_{\text{thermique}}$/tonne de CO_2). Le captage du CO_2 est séparé en trois voies principales, que sont la précombustion, l'oxy-combustion ou la post combustion. De ces trois filières de captage possibles, seule la post combustion est développée dans ce travail de thèse.

Le captage du CO_2 en post combustion est effectué juste avant le rejet des fumées dans l'atmosphère, en aval de la chambre de combustion (voir Figure 1). En post combustion, il est en principe facile d'adapter un procédé de séparation sur le site industriel car cela engendre peu de modifications sur la chaine de procédé. La recherche sur les procédés de captage est très soutenue ces dernières années mettant en avant des concepts et designs innovants, des études par simulation, des études expérimentales en laboratoire, et parfois même des développements de technologies de taille pilote [2]. Les spécifications de ces procédés de captage sont un haut taux de capture ($R_{CO2} > 90\%$) et une haute pureté en CO_2 ($y_{CO2} > 90\%$). Les réglementations sont encore peu claires sur les taux d'impuretés tolérés pour le transport, une haute pureté en CO_2 et une faible teneur en O_2 et en eau limitent cependant les risques de corrosion et de formation d'hydrates dans les étapes de compressions et dans le pipeline. Le CO_2 est généralement transporté par canalisation à l'état super critique, pour ensuite être stocké de façon permanente dans des cavités géologiques étanches [2]. Les quatre composés majoritaires des fumées de post combustion sont : N_2, CO_2, O_2 et H_2O [2]. La composition des fumées varie cependant en fonction du type d'industrie.

Plus récemment une autre voie que le CSC est considérée : Le Captage et Utilisation du CO_2 (CUC). Les principales attentes en CUC sont très différentes du CSC. En CUC, le flux récupéré est bien inférieur (de l'ordre de 10^3 tonnes par an) à celui attendu en CSC (de l'ordre de 10^6 tonnes par an). En appliquant le CUC aux industries à large émission de CO_2, seul un captage partiel est possible. Le taux de capture (R_{CO2}) attendu en sortie est alors inférieur à 90%. Le

CO_2 peut être ensuite utilisé par transformation dans de nombreux domaines (transformation catalytique, biologique, thermochimique et électrochimique) [3]. Les spécificités sur la pureté du CO_2 en sortie (y_{CO2}) sont peu documentées et dépendent principalement de son utilisation. Alors qu'en CSC le dilemme du procédé concerne l'efficacité de séparation, le CUC a pour objectif principal le développement d'un procédé spécifiquement conçu pour minimiser le coût total du procédé de captage.

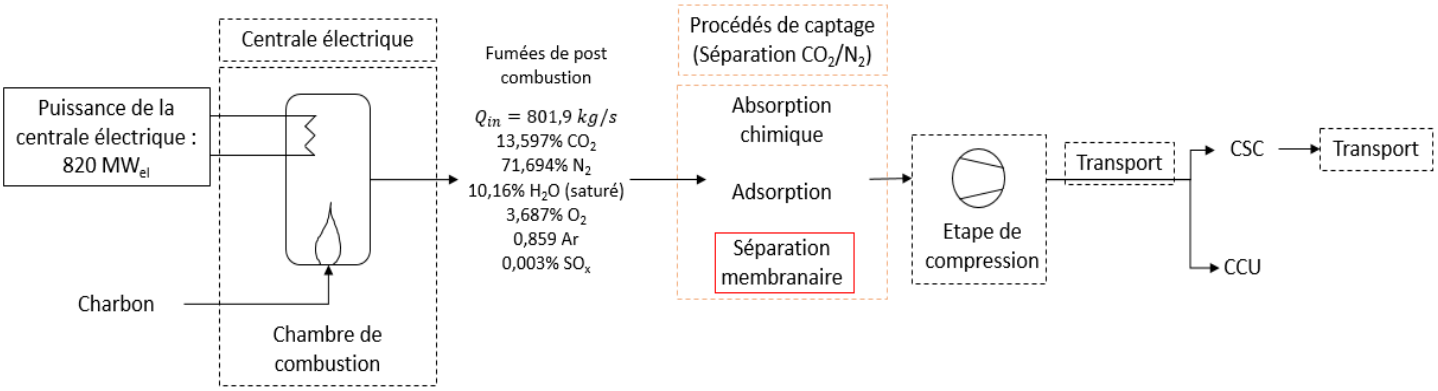


Figure 1. Schéma du captage du CO_2 en post combustion à partir de la centrale à charbon étudiée dans le projet HiPerCap [4]

PROJET EUROPEEN HIPERCAP (HIGH PERFORMANCE CAPTURE)

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet européen HiPerCap (High Performance Capture), successeurs des précédents projets européens qui traitent du CSC tels qu'OCTAVIUS et CESAR. Ce projet est un partenariat entre 16 entités comprenant des entreprises et des universités européennes. A travers le projet HiPerCap, des technologies de captage du CO_2 respectueuses de l'environnement et avec un potentiel en termes de réduction de la consommation d'énergie et du coût sont à l'étude. Les technologies de séparation telles que l'absorption chimique, l'adsorption et la séparation membranaire sont plus spécifiquement évaluées. Pour chaque technologie, des groupes de travaux appelés " Workpackage" évaluent différents procédés par des études expérimentales et de simulation. Les principaux objectifs sont la réduction de 25% de la pénalité énergétique comparé aux précédents résultats obtenus dans le projet européen CESAR et une amélioration du design pour chaque procédé afin de limiter les coûts. Le travail de thèse est intégré au « Workpackage 3 » dirigé par l'université NTNU et est focalisé sur la modélisation d'un module membranaire et la simulation d'un procédé de perméation gazeuse pour le captage du CO_2 en post combustion (voir Figure 1).

STRATEGIE DE TRAVAIL ADOPTEE

Les membranes étudiées dans cette thèse sont des membranes sélectives denses, capable de séparer les composés d'un mélange gazeux et plus particulièrement un mélange CO_2/N_2. Le chapitre I est dédié à la présentation de l'état de l'art sur les principales familles de membranes denses : les élastomères, les polymères vitreux, les Membranes à Matrice Mixte (MMM), les membranes à liquide ionique, les membranes à transfert facilité ainsi que les membranes hybrides. On détaille notamment chaque type de membrane innovante à l'étude dans le projet HiPerCap. A travers ce chapitre, il est démontré que le matériau influence grandement les deux critères de performance de séparation d'une membrane que sont la perméabilité effective et la

sélectivité. Les familles de membranes sont divisées en deux catégories, les membranes physiques et les membranes chimiques (voir Figure 2).

A partir des performances de séparation d'une membrane et d'une force motrice, représentée par une différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane, une loi de transfert de matière peut être proposée pour déterminer le flux transmembranaire. La variété des matériaux à l'étude nous oblige à considérer différentes lois de transfert de matière et non une loi universelle. Afin de modéliser un module membranaire, chaque loi de transfert de matière est intégrée dans un programme de simulation de procédé membranaire nommé MEMSIC [5]. Le chapitre II est consacré au développement des équations de transfert de matière, des hypothèses et des équations intégrées dans le programme MEMSIC.

Pour les membranes physiques, le transfert de matière répond à un mécanisme Solution Diffusion (SD) tandis qu'un double mécanisme Réaction Diffusion et Solution Diffusion (RD-SD) est utilisé pour des membranes chimiques. Pour un même mécanisme de transfert SD, il est possible de déterminer plusieurs lois que l'on classe en deux catégories : les modèles à perméabilité constante et les modèles à perméabilité variable. Une perméabilité effective est dite constante lorsqu'elle est indépendante des différents paramètres opératoires tels que la pression amont (p_i'), la pression aval (p_i'') ou encore la température (T). Dans le cas contraire, le modèle est dit à perméabilité variable.

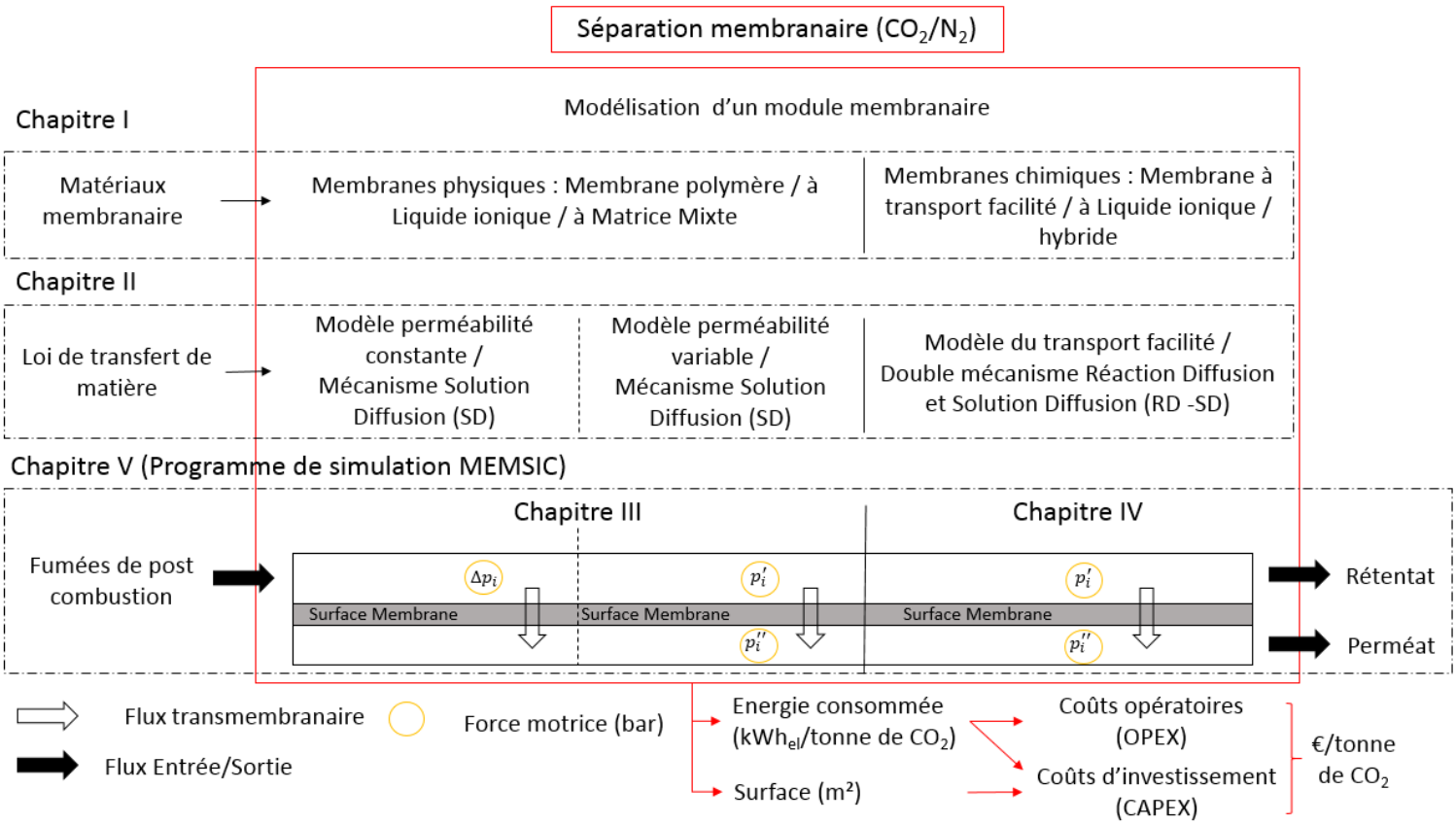


Figure 2. Synoptique du plan de travail de la thèse

Le chapitre III est dédié à l'étude du transfert de matière dans une membrane physique (voir Figure 2). Dans la grande majorité des études de simulation d'un module membranaire, un modèle à perméabilité constante est appliqué au système. Souvent valable, il existe cependant des membranes qui nécessitent une description plus rigoureuse afin d'obtenir une meilleure

précision sur le transfert de matière. Dans ce chapitre, les études paramétriques ont vocation à expliciter les principes d'une séparation membranaire. On y étudie les compromis qui régissent dans ce type d'étude paramétrique du captage du CO_2 en post combustion entre le taux de capture (R_{CO2}) et la pureté (y_{CO2}) ou entre la pénalité énergétique du procédé et la surface membranaire. D'autre part, une étude complète du modèle Dual Mode, spécifique aux polymères vitreux, met en avant l'avantage que peut représenter un modèle de transfert de matière plus rigoureux dans un programme de simulation de module membranaire.

Le chapitre IV est focalisé sur la problématique des membranes réactives (voir Figure 2). La première étape est la validation des équations intégrées dans le programme MEMSIC pour modéliser le transfert de matière. Ces membranes, innovantes mais plus complexes, peuvent avoir des performances de séparation supérieures aux membranes physiques, notamment en termes de sélectivité. Cependant, ces hautes performances de séparation ne sont valables que pour des conditions opératoires spécifiques. Une étude poussée sur le double mécanisme RD-RD, basée sur des résultats issus de la littérature scientifique, permet de mieux identifier les différents phénomènes susceptibles de brider les performances de séparation de ce type de membranes pour le captage du CO_2.

Dans le chapitre V, les connaissances acquises dans les deux précédents chapitres sont intégrées dans une étude globale de procédé. Les objectifs de travail pour le projet HiPerCap sont la modélisation du transfert de matière et la simulation d'un procédé de perméation gazeuse pour le captage du CO_2 en post combustion. La modélisation du transfert de matière est assurée par l'outil informatique dédié, MEMSIC. A l'aide de cet outil, une simulation complète d'un procédé avec deux modules membranaires est réalisée dans l'environnement de simulation ASPEN PLUS. L'un des principaux intérêts de la simulation est alors la détermination de l'énergie consommée de chaque unité du procédé ainsi que la surface membranaire nécessaire pour atteindre les objectifs de capture et de pureté en CO_2 fixés. Ces estimations sont calculées pour plusieurs cas d'études, avec des membranes physiques, des membranes chimiques ou les deux. Les données sur la demande énergétique et la surface membranaire sont indispensables pour effectuer une analyse économique complète du système et ainsi déterminer le CAPEX (CAPital EXpenditure) et l'OPEX (OPerational EXpenditure) du système de captage. Ce type d'analyse est primordial pour déterminer le coût total du captage d'une tonne de CO_2 et le comparer aux autres technologies de captage. L'analyse économique pour le projet européen HiPerCap est effectuée par EDF.

CHAPITRE I : LA PERMEATION GAZEUSE PAR MEMBRANE DENSE SYNTHETIQUE, UN PROCEDE D'INTERÊT EN CAPTURE DE CO_2 EN POST COMBUSTION : ETAT DE L'ART

I.1. Le captage du CO_2 en post combustion, les procédés phares

La perméation gazeuse est le procédé de séparation à l'étude dans cette thèse et est l'une des principales technologies étudiées pour le captage du CO_2 en post combustion. Les principales technologies concurrentes sont l'absorption chimique, l'adsorption ou encore la cryogénie. Dans le projet HiPerCap, une comparaison entre différents procédés d'absorption chimique, d'adsorption et de séparation membranaire est réalisée afin de déterminer les deux procédés jugés les plus intéressants pour le captage du CO_2 en post combustion. Une brève description de chaque technologie est présentée dans cette partie.

I.1.1. L'absorption chimique par amine

L'absorption est un procédé de séparation chimique efficace, déjà utilisé dans de nombreuses étapes de séparation gaz-liquide. Technologie la plus mature des quatre, l'absorption du CO_2 avec un solvant aminé est étudiée depuis les années 50. La Figure 3 représente le diagramme d'un procédé d'absorption chimique pour la capture du CO_2 par amine. Le solvant aminé peut être un groupe primaire, secondaire, tertiaire, primaire ou secondaire stériquement entravé ou encore un mélange d'amines. Le gaz d'alimentation et le solvant circule à contre-courant dans la colonne d'absorption. La quantité de CO_2 absorbée dépend alors de la capacité de sorption du solvant et de la cinétique de la réaction entre l'amine et le CO_2.

La colonne de sorption est associée à une colonne de désorption. L'élévation de la température dans le stripper permet de désorber le CO_2 du solvant riche en CO_2, on parle de régénération du solvant. Les principaux solvants aminés sont la MEA, la DEA, l'AMP, la MDEA ou encore des mélanges d'amines comme par exemple la solution aqueuse MEA-AMP. L'énergie de régénération de la MEA est plus faible que celles des autres amines et sa cinétique est rapide mais sa capacité d'absorption est faible à cause du mécanisme de zwitterion. On l'associe alors à une amine stériquement entravée qui a une stœchiométrie de 1:1, afin d'utiliser les avantages apportés par chaque amine.

L'absorption chimique permet d'obtenir une pureté en CO_2 très élevée (>99%) consécutive à la sélectivité apportée par la réaction chimique. Cependant les défauts de l'absorption chimique sont la consommation d'énergie du procédé qui est essentiellement liée à l'étape de régénération du solvant, la dégradation et les pertes de solvant qui nécessitent un complément de solvant. La régénération n'est pas une étape parfaite et il est nécessaire de renouveler une partie du solvant. Il existe aussi des problèmes liés à la corrosion due à la présence d'amine ou de sous-produits dans le système.

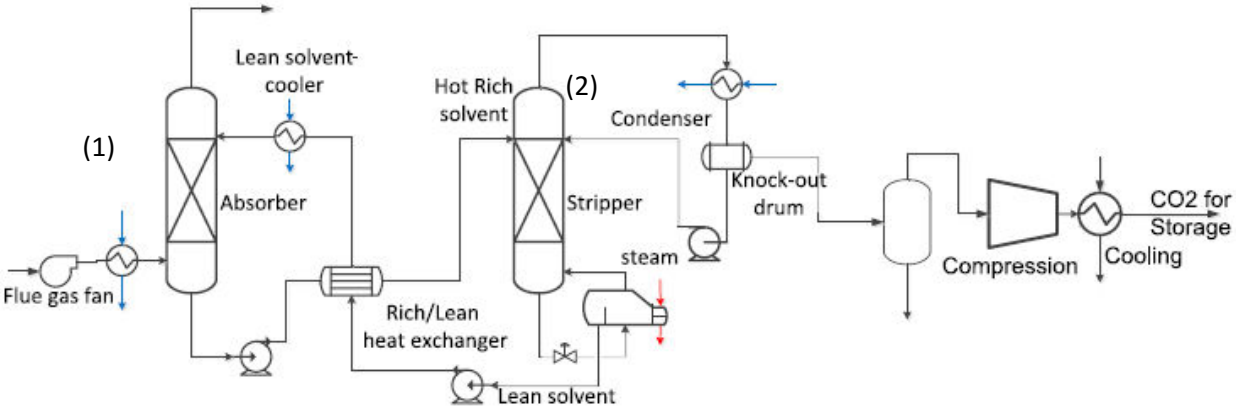


Figure 3. Description d'un procédé d'absorption chimique par amine pour la capture de CO_2 composé d'une colonne d'absorption (1) et d'une colonne de régénération (2) [6]

I.1.2. L'adsorption

L'adsorption est basée sur un phénomène de capture en surface. L'adsorption est un phénomène d'affinité entre les composés et l'adsorbant. Dans ce procédé, le flux gazeux à séparer passe à travers une colonne, le CO_2 se fixe sur la surface du solide. Une fois l'équilibre atteint, l'étape de désorption prend place, le CO_2 est alors relâché de la surface et l'adsorbant doit alors être de nouveau régénéré pour être actif. L'adsorption est un procédé sans solvant, qui ne produit pas de sous-produit.

Le système PSA (Pressure Swing adsorption) est beaucoup étudié. Dans ce système, l'alimentation est en contact avec le lit d'adsorption à haute pression et basse température. Une fois proche de l'équilibre, le flux d'entrée est stoppé, la pression est réduite et le CO_2 est désorbé à l'aide d'un gaz vecteur. S'en suit une étape de régénération des sites d'adsorption. Le système PSA est un système cyclique.

Les principaux défauts des procédés d'adsorption sont leur faible sélectivité et capacité de sorption limitée. De plus, l'alimentation du procédé doit être sèche, l'eau pouvant aussi être adsorbée sur les sites.

I.1.3. Procédé de cryogénie

La cryogénie tient compte de la température de condensation des gaz et joue sur le principe du changement d'état d'un composé par rapport aux autres. Un procédé de cryogénie comprend des phases de compression et de refroidissement pour obtenir le changement de phase recherché. Dans le cas de la capture du CO_2 en post combustion, la séparation à réaliser est principalement CO_2 en présence de N_2. L'énergie du procédé dépend principalement de la pression opératoire et de la composition du mélange. Ce procédé n'utilise pas de solvant et permet d'obtenir le CO_2 sous forme liquide, pratique pour le transport. Cependant, différentes étapes de prétraitement sont nécessaires. Notamment une étape de séchage des fumées d'alimentation saturées en eau pour éviter la formation de glace dans le procédé. La faible fraction en CO_2 des fumées de post combustion tend à montrer que la cryogénie seule requiert vraisemblablement trop d'énergie [7].

I.1.4. La perméation gazeuse

La perméation gazeuse permet la séparation de composés gazeux non condensables. La perméation gazeuse est un procédé de séparation dit physique (sans réaction chimique), qualifiée de procédé vert du fait de la non utilisation de solvant. Elle représente un grand intérêt pour sa capacité à s'adapter facilement aux technologies actuelles. Ce procédé de séparation continu utilise la capacité sélective des membranes denses pour séparer des mélanges gazeux. Actuellement, des procédés de perméation gazeuse sont utilisés pour la séparation du gaz naturel (CO_2/CH_4) [8], de l'air (O_2/N_2) [8] ou encore dans la récupération de l'hydrogène (CO/H_2) [8]. Traitant des gaz, il n'existe pas d'effet de colmatage, principal problème des membranes poreuses. La durée de vie d'une membrane dense est généralement estimée entre 3 et 5 ans [9]. Au-delà, la chute des performances de séparation généralement observée au cours du temps devient trop importante.

I.1.4.1. Spécificités de la perméation gazeuse

La perméation gazeuse n'est pas le seul procédé utilisant des membranes denses. Parmi les quatre grandes familles de procédés à membrane dense répertoriées dans le Tableau 1, le perméation gazeuse possède ses propres spécificités. La membrane dense dans un procédé de perméation gazeuse sépare deux phases gaz. Un module membranaire est caractérisé par une entrée (l'alimentation) et deux sorties, le rétentat et le perméat. Le flux traversant la membrane est nommé perméat et le flux retenu par la membrane est désigné comme étant le rétentat. Dans le cas du captage du CO_2 en post combustion, le rétentat est le flux appauvri en CO_2 alors que le perméat est le flux enrichi en CO_2.

Une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane est suffisante pour générer le flux transmembranaire ($p' > p''$). Pour cela, trois voies existent et sont présentées dans la Figure 4 : une compression en amont de la membrane, un vide en aval de la membrane ou les deux.

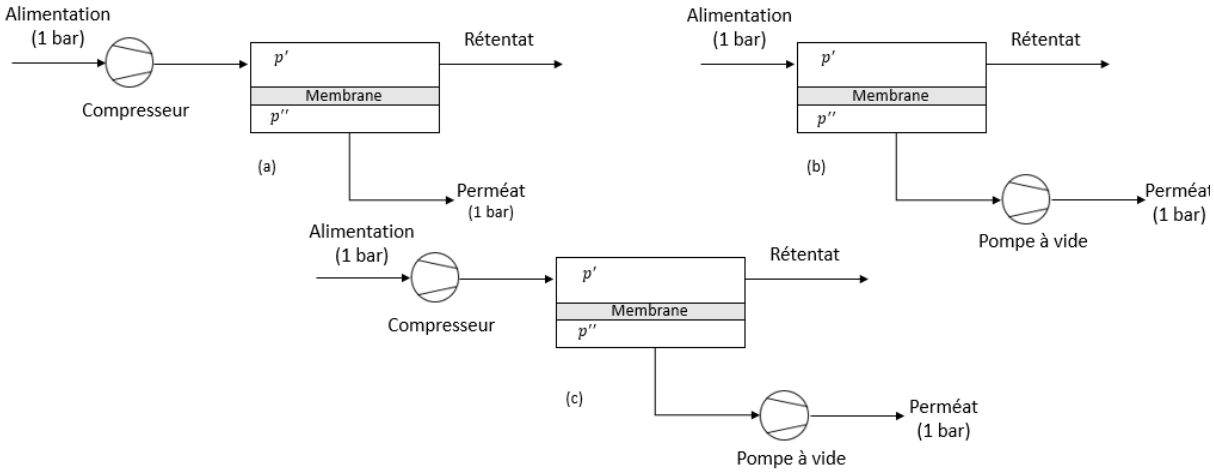


Figure 4. Schéma des différentes possibilités de force motrice dans un étage de perméation gazeuse : (a) compression, (b) vide, (c) compression et vide

Cependant, la perméation gazeuse présente des limitations du point de vue de la sélectivité et de la productivité. Lorsque les objectifs de pureté et de taux de capture en CO_2 sont élevés (>90%) et que la fraction volumique initiale en CO_2 est faible, inférieure à 20%, il est nécessaire d'utiliser un procédé multi-étages (plusieurs membranes en série). Le principal inconvénient

de ce type de procédé est que la différence de pression doit être générée à chaque étage. La multiplication des compresseurs et/ou pompes à vide augmente rapidement le coût du procédé. Les procédés de perméation gazeuse ne dépassent pas en général trois étages. Un procédé à un étage représente cependant une excellente étape de pré concentration, susceptible d'être utilisé dans un couplage avec une autre technologie comme la cryogénie par exemple.

I.1.4.2. Structure d'un module membranaire

Les membranes denses sont principalement constituées de polymères, elles tolèrent bien la pression mais pas les hautes températures. La structure solide d'une membrane dense laisse une grande liberté sur le design et la forme du module membranaire. Il existe trois géométries principales référencées dans la Figure 5 :

- Les modules plans ont été les premiers développés. Robustes, leur principal défaut est la faible compacité dans le module (compris entre 100 $m^2.m^{-3}$ et 400 $m^2.m^{-3}$). Ce système n'est pas adapté aux modules à une grande surface membranaire.
- Le module spiralé a une surface spécifique supérieure, autour de 1000 $m^2.m^{-3}$. Il est composé d'un tube central qui collecte le perméat et des couches successives de membranes et d'espaceurs planes enroulés autour de ce dernier.
- Les fibres creuses ont une forme cylindrique, l'alimentation pouvant passer soit à l'intérieur ou à l'extérieur des fibres en fonction de l'orientation de la couche active. Cette géométrie est la plus compacte, entre 1000 $m^2.m^{-3}$ et 10000 $m^2.m^{-3}$.

Le module spiralé et les fibres creuses sont les principales géométries utilisées en perméation gazeuse. Les fibres creuses sont plus sensibles aux problèmes de polarisation de concentration et de perte de charge au perméat (voir Annexe A). Le choix de la géométrie du module est une optimisation en soi du procédé. Pour cette raison, il a été fait le choix de présenter dans ce rapport les surfaces membranaires par des surfaces spécifiques idéales sans géométrie particulière afin de ne pas avoir à choisir un design de module qui ne serait pas forcément le plus adapté au procédé.

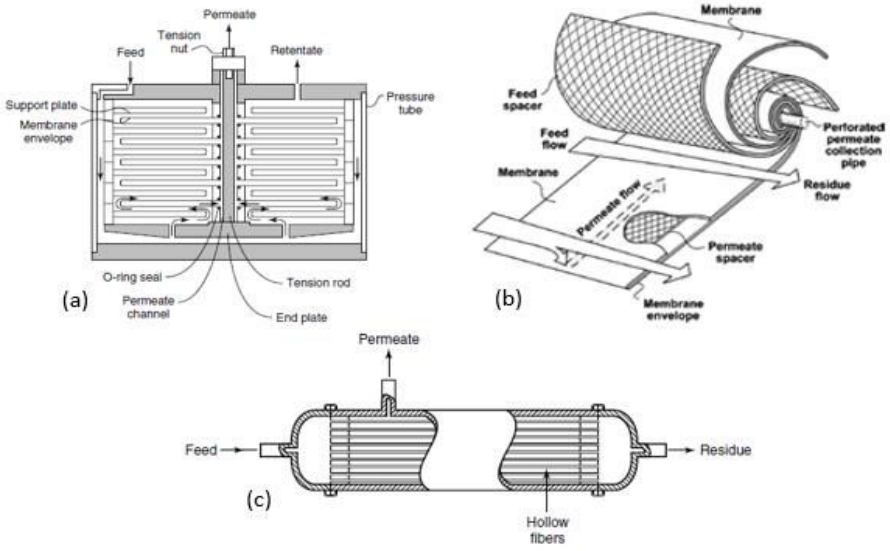


Figure 5. Les différentes géométries des modules membranaires : (a) module plan, (b) module spiralé et (c) module à fibres creuses [10].

I.1.4.3. Procédés classiques de séparation par membrane dense (autre que la perméation gazeuse)

Grâce à la capacité sélective des membranes denses, trois autres procédés de séparation ont été développés (voir Tableau 1). L'osmose inverse est une séparation Liquide-Liquide, notamment utilisée dans le dessalement de l'eau de mer [11]. Le phénomène d'osmose est une diffusion entre deux milieux liquides de concentration différente. Le solvant se déplaçant du milieu dilué vers le milieu le plus concentré afin de l'appauvrir pour atteindre un équilibre osmotique de part et d'autre de la membrane. En appliquant une pression supérieure à la pression osmotique sur le milieu le plus concentré, il est alors possible d'inverser le sens du flux à travers la membrane et donc de diluer d'avantage le milieu dilué.

La pervaporation est le seul procédé avec changement de phase. Les composés de l'alimentation liquide se vaporisent au contact de la membrane et diffuse à l'état gazeux à travers la membrane [12]. Pour obtenir un changement de phase, le vide doit être appliqué en aval de la membrane. Ce procédé peut être utilisé lorsque la distillation n'est pas performante comme dans le cas de la déshydratation de mélanges azéotropique [13].

Le contacteur membranaire permet quant à lui un transfert de matière par contact indirect entre deux phases sans dispersion de l'une dans l'autre. Développé comme un procédé de séparation intéressant par Qi et Cussler en 1985 [14], il permet d'allier les qualités de l'absorption chimique et de la membrane dans un même procédé. Au niveau industriel, on peut retrouver ce type de procédé en pétrochimie pour séparer des oléfines ou tout simplement dans la production de boissons gazeuses.

Procédé membranaire	Phase 1 ➔ Phase 2
Osmose inverse	Liquide ➔ Liquide
Perméation gazeuse	Gaz ➔ Gaz
Pervaporation	Liquide ➔ Gaz (vapeur)
Contacteur membranaire	Liquide ➔ Gaz Liquide ➔ Liquide Gaz ➔ Liquide

Tableau 1. Procédés de séparation à membranes denses

I.2. Spécificités de la membrane dense

Les membranes sont constituées d'une une grande variété de matériaux. Ces dernières peuvent être liquides, solides, inorganiques, organiques ou encore biologiques. De manière générale, une membrane est une couche sélective séparant deux milieux tout en étant plus ou moins perméables aux différents composés présents dans chaque milieu [15]. De nombreux secteurs industriels tels le secteur du traitement de l'eau, de la médecine, de l'agro-alimentaire ou encore du traitement des gaz utilisent des membranes dans les procédés de séparation. Les polymères, qui offrent une bonne capacité de mise en forme et un coût de production faible, sont amplement utilisés pour former des membranes. Décrit dans la Figure 6, il existe différents groupes de membranes que l'on peut schématiquement répertorier en deux catégories : les membranes poreuses et les membranes denses.

- Une membrane de MicroFiltration (MF) peut retenir des éléments d'une taille comprise entre 0,1 et 10 µm. Utilisée dans le traitement de liquides tel que l'eau, elle permet le filtrage des particules en suspension et des bactéries.

- Une membrane d'UltraFitration (UF) a des pores d'une taille inférieure à celles de MF, qui varie entre quelques nanomètres et 100 nm. A l'aide d'une membrane d'UF, il est possible de retenir des macromolécules.

- Le diamètre des pores d'une membrane de NanoFiltration (NF) est compris entre quelques nanomètres et une taille inférieure au nanomètre. La NF est un des procédés les plus importants dans les procédés membranaires, notamment dans la purification de l'eau potable. Par contre les performances de séparation des membranes poreuses dans le traitement du gaz restent très limitées.

- Contrairement aux membranes citées précédemment, une membrane dense a la particularité d'être non poreuse. Les 'pores', dont la taille est généralement inférieure à 5 Angström, représentent l'espace vide entre les chaines polymères de la membrane dense. Le volume total occupé par ces espaces vides dans la membrane est généralement désigné par une fraction de volume libre dans la membrane. Les membranes denses sont utilisées dans les procédés d'Osmose Inverse (OI), en pervaporation ou encore en perméation gazeuse.

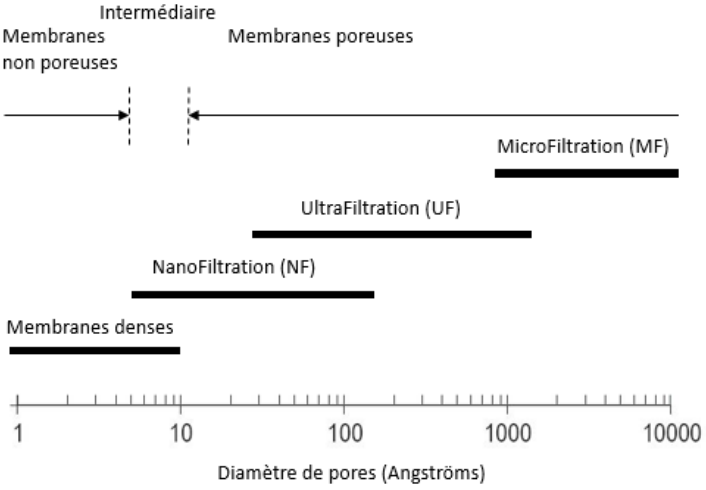


Figure 6. Différenciation des membranes par rapport à leur diamètre de pores

La sélectivité d'une membrane poreuse est principalement basée sur la différence de taille des composés à séparer et sur la distribution de tailles des pores dans la membrane. Il est nécessaire d'avoir des molécules de diamètres différents afin d'obtenir une bonne sélectivité. Les membranes denses sont à l'inverse capable de séparer des composés de tailles similaires comme des petites molécules (CO_2 et N_2). Le transfert de matière à travers ces membranes est alors différenciable par deux mécanismes distincts : le mécanisme du Pore Flow (PF) dans les membranes poreuses et le mécanisme de Solution Diffusion (SD) dans les membranes denses qui sera décrit dans le chapitre II. La distinction par la taille des pores entre une membrane poreuse et une membrane dense n'est pas clairement établie, certaines membranes de la famille des NFs et des membranes denses se situant dans les deux catégories.

I.3. Description du flux transmembranaire d'une membrane dense

Une membrane est représentée par deux interfaces, la face amont et la face aval de la membrane. Pour obtenir un flux transmembranaire de la face amont à la face aval, une différence de pression entre les deux faces est requise. La face amont est en surpression comparé à la face aval en dépression et cette différence de pression est la force motrice du

système qui définit le sens du flux transmembranaire (voir Figure 7). Le développement du mécanisme de transfert de matière est explicité en détails dans le chapitre II.

Le pouvoir sélectif d'une membrane tient dans sa capacité à se laisser traverser à différentes vitesses pour chaque composé de l'alimentation. Le perméat est alors concentré et le rétentat appauvri en l'espèce la plus perméable. Une membrane dense est une couche homogène assimilable à un liquide d'une très grande viscosité. Le transfert de matière à travers une membrane dense est décomposé en trois étapes décrites dans la Figure 7. Le transfert de matière est explicité de manière concise dans le chapitre II.

- Etape 1 : le composé de l'alimentation se dissout à l'interface amont de la membrane dans la partie en surpression (p').
- Etape 2 : le composé diffuse à travers la membrane dans la direction définie par la force motrice.
- Etape 3 : Le composé est désorbé à l'interface aval de la membrane au perméat dans la partie en dépression (p'').

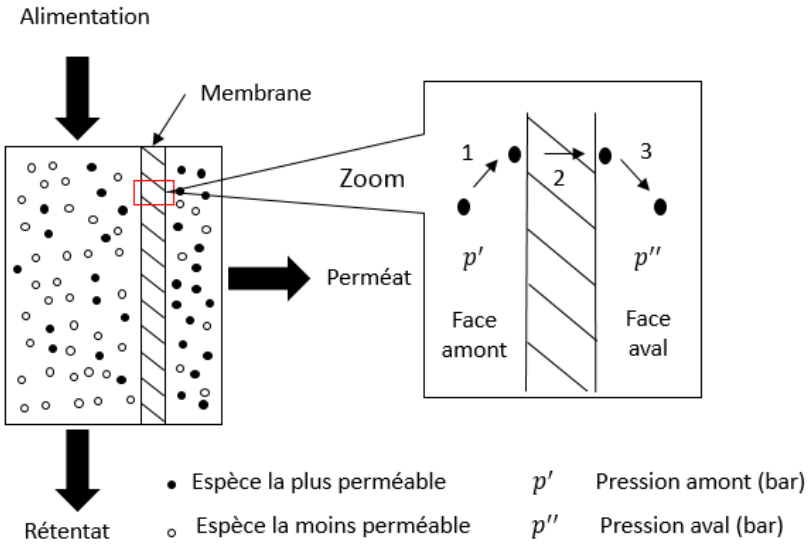


Figure 7. Schéma simplifié d'un module membranaire de perméation gazeuse

Il est alors possible de définir la perméabilité d'un composé. Spécifique au système polymère-composé, cette propriété représente la capacité d'une membrane à se laisser traverser par ce composé. Elle est interprétée comme le produit d'un coefficient de sorption et d'un coefficient de diffusion.

$$P_i = D_i S_i \ (1)$$

Avec P_i : Perméabilité du composé i (Barrer)

D_i : Coefficient de diffusion du composé i ($cm^2.s^{-1}$)

S_i : Coefficient de sorption du composé i (cm^3 (STP).cm^{-3}.bar^{-1})

Le flux transmembranaire peut alors être défini par l'équation 2, en fonction de la perméabilité, de l'épaisseur de la membrane et de la différence de pression partielle. De la perméabilité, il

est aussi possible d'exprimer la perméance, rapport entre le flux transmembranaire et la force motrice (équation 3).

$$J_i = \frac{P_i}{z}\Delta p_i \ (2)$$

$$R_i = \frac{J_i}{\Delta p_i} = \frac{P_i}{z} \ (3)$$

Avec J_i : Flux du composé i (cm^3 (STP).cm^{-2}.s^{-1})

z : Épaisseur de la couche active de la membrane (cm)

Δp_i : Différence de pression partielle de chaque côté de la membrane (bar)

R_i : Perméance du composé i (G.P.U. Gas Permeation Unit)

Bien qu'il soit possible d'exprimer les unités de la perméabilité et de la perméance dans le Système International (SI), les unités Barrer et GPU sont grandement utilisés car plus adaptées au cas de la perméation gazeuse.

$$1\ barrer = 1\frac{cm^3\ (STP)*cm}{cm^2*s*cmHg} * 10^{-10} \ (4)$$

$$1\ GPU = \frac{cm^3\ (STP)}{cm^2*s*cmHg} * 10^{-6} \ (5)$$

Avec STP : Standard conditions for Temperature and Pressure (0°C and 1 atm)

Le rapport entre la perméabilité la plus rapide et la perméabilité la plus lente de deux composés dans une membrane est appelé sélectivité idéale. Elle décrit la capacité du film membranaire à séparer ces deux composés. La sélectivité idéale peut être décomposée en deux facteurs distincts, le premier de diffusion et le second de sorption (équation 6). La sélectivité idéale de sorption est basée sur la condensabilité des gaz, sur les interactions entre les différents composés gazeux et le polymère et sur le volume libre. La sélectivité idéale de diffusion est quant à elle dépendante de la forme et de la taille des molécules, de la mobilité des chaines polymères ainsi que de l'espace moyen entre les chaines polymères. La perméabilité et la sélectivité sont deux paramètres importants utilisés pour caractériser les performances de séparation d'une membrane.

$$\alpha^*_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} = \alpha^*_{Dij}\alpha^*_{Sij} \ (6)$$

Avec α^*_{ij} : Sélectivité idéale entre le composé i et j

α^*_{Dij} : Sélectivité idéale de diffusion entre le compose i et j

α^*_{Sij} : Sélectivité idéale de sorption entre le compose i et j

I.4. Un même polymère dense, des caractéristiques différentes

Les polymères sont des matériaux organiques particulièrement étudiés depuis de nombreuses années pour la formation de membranes denses et sont déjà employés au niveau industriel dans différents procédés comme le traitement de l'eau, du gaz naturel ou encore la récupération d'hydrogène. L'étude des polymères pour la formation de membranes denses est en progrès continu.

La grande variété de polymères ainsi que la possibilité de greffer des fonctions chimiques spécifiques sur les chaines polymères donne un nombre quasi illimité de membranes. Les performances de séparation d'une membrane dense étant fortement lié à la nature et à la structure du polymère, il est alors possible de créer une membrane en fonction des performances de séparation souhaitées. Le contrôle du caractère hydrophile ou hydrophobe de la membrane, la capacité d'augmenter le taux de rétention des chaines polymères ou encore la tortuosité dans la membrane sont autant de leviers qui peuvent être changés pour obtenir les caractéristiques souhaitées. Les polymères sont une grande famille de matériaux aux caractéristiques multiples et représente un grand intérêt au niveau industriel.

Dans un procédé de perméation gazeuse, la membrane doit être capable de résister aux contraintes chimiques, mécaniques et thermiques spécifiques au système. Mais malgré le nombre important de polymères, il est à noter la récurrence de certaines familles pour de nombreux procédés de membranes denses. L'acétate de cellulose ou encore certains polyimides sont ainsi utilisés à la fois en osmose inverse et en perméation gazeuse dans le traitement du gaz naturel. Les principaux polymères de perméation gazeuse sont listés dans la Tableau 2.

Certains polymères possèdent la capacité d'avoir deux états distincts en fonction de la température d'utilisation possédant leur propres spécificités : le régime élastomère et le régime vitreux. La délimitation entre ces deux régimes est déterminée par la température de transition vitreuse, notée T_g. Lorsque que la température appliquée est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère ($T > T_g$), le polymère est dit élastomère. A l'inverse un polymère est vitreux lorsque sa température de transition vitreuse est supérieure à la température opératoire ($T_g > T$).

La Figure 8 décrit la différence entre les deux états. Le volume libre d'un polymère élastomère est décrit par les espaces libres non occupés par les chaines polymères. La mobilité des chaines polymères fait que ces espaces apparaissent et disparaissent constamment. La mobilité des chaines se traduit par un polymère flexible. Les élastomères supportent les déformations et sont capables de retrouver leurs propriétés initiales. Dans un polymère à l'état vitreux, la mobilité des chaines polymères est plus restreinte. La membrane est plus rigide, plus à même de résister aux contraintes mécaniques du système sans se déformer. Un polymère à l'état vitreux a la particularité d'avoir une fraction de volume libre totale qui résulte de la somme de deux fractions. La première fraction de volume libre, identique à celle observée dans un polymère élastomère, provient de l'espace libre entre les chaines polymères. La seconde fraction de volume libre, décrite dans la Figure 8, est spécifique aux polymères vitreux. Elle représente un excès de volume libre piégé par la formation de la matrice polymère [10].

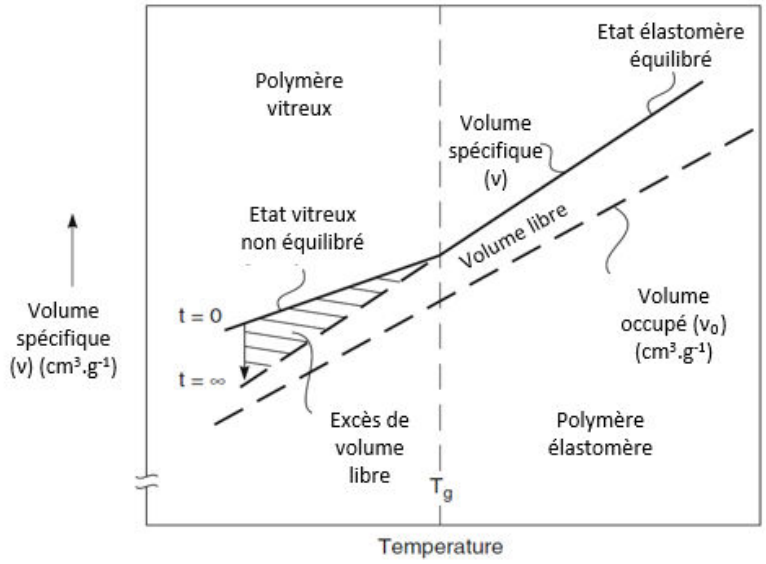


Figure 8. Différenciation entre les deux régimes d'un polymère : l'état élastomère et l'état vitreux [10]

De nombreux polymères sont testés en perméation gazeuse afin de déterminer leurs caractéristiques et leurs performances de séparation pour différents composés. Typiquement les élastomères présentent une perméabilité élevée avec une sélectivité assez faible, principalement liée à la sélectivité de sorption. La fraction de volume libre dans un élastomère est de 10%-15% et la sélectivité de diffusion est généralement proche de 1 pour des composés gazeux de taille similaire. A l'inverse les polymères vitreux ont un excès de volume libre qui se traduit par une fraction de volume libre plus importante, entre 15% et 20%. Les perméabilités sont globalement plus faibles mais pour une meilleure sélectivité car principalement liées à la sélectivité de diffusion. En résumé, les membranes élastomères sont généralement les plus perméables alors que les membranes vitreuses sont globalement plus sélectives. Vrai pour de nombreux cas, ceci n'est pas une règle absolue car il existe des contre-exemples comme le cas des membranes à base de PEO (Poly (ethylene oxyde)) (voir Tableau 2).

Le PTMSP (Poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)) est un polymère vitreux à température ambiante qui possède une perméabilité pour le CO_2 et les autres gaz permanents supérieure à celle du PDMS (Polydimethylsiloxane). Le PDMS a longtemps été le polymère élastomère le plus perméable pour les gaz permanents et sert généralement de référence [16]. Le PTMSP présente une grande fraction de volume libre [8] (32%-34%), la sorption importante des gaz permanents et une diffusion rapide des gaz permanents donne un polymère très perméable. Les membranes PIMs (Polymère à Microporosité Intrinsèque) [17], tout comme le PTMSP, ont la capacité d'avoir un excès de volume libre important (22%-24%) qui prend la forme de microcavités. Ces cavités perméables forment un réseau sélectif dans la membrane. Ce réseau contribue grandement aux hautes perméabilités obtenues dans ce type de polymère.

Même si les polymères vitreux sont grandement étudiés pour leur sélectivité généralement plus importante et leurs résistances aux contraintes plus adaptées au traitement de gaz, il est à noter qu'en capture de CO_2, actuellement ce sont des polymères élastomères qui présentent les meilleurs résultats de perméabilité et de sélectivité. Les élastomères à base de PEO présentent des performances de séparation suffisantes pour l'industrie de la capture de CO_2.

Cependant, afin de rendre ces membranes résistantes aux contraintes mécaniques et chimiques du système, des copolymères sont formés. La famille des polymères PEBAX représente un copolymère composé d'une part d'un polyamide et d'autre part d'un polyéther. En associant différentes familles de polymères, il est ainsi possible d'élaborer des membranes avec des performances améliorées. L'intérêt du PEO dans la membrane est sa grande sélectivité de sorption entre le CO_2 et le N_2. La société MTR (Membrane Technology and Research) a ainsi développé la membrane POLARIS pour la perméation gazeuse. La composition précise de cette membrane est détenue par la société MTR. Elle offre des perméances entre 10 et 50 fois plus élevées que les polymères AC (Acétate de Cellulose) avec une sélectivité de 50. Actuellement la perméance du CO_2 de la membrane POLARIS est de 2200 GPU [18].

Polymère	T_g (°C)	Etat à 25°C	P_{CO2}* (Barrer)	P_{N2}* (Barrer)	$\alpha_{CO2/N2}$	Références
PDMS	-123	Elastomère	4550	351	12,93	[19]
PDMS modifié	-76	Elastomère	2000	58,5	34,2	[20]
Caoutchouc naturel	-73	Elastomère	120	7,4	16,3	[21]
PEO	-50	Elastomère	8,1	0,07	116	[22]
PEO	-42	Elastomère	45	0,66	68	[23]
LDPE	-44	Elastomère	12,6	0,97	13	[23]
PP	-10	Elastomère	9,2	0,44	20,9	[24]
PVAc	29	Elastomère/ vitreux	3,1	0,09	34,7	[25]
PMP	30	Elastomère/ vitreux	6700	950	7,1	[26]
PVA	85	vitreux	7,8	0,2	40	[27]
PPS	88	vitreux	1,6	0,046	34,8	[28]
PPO	90	vitreux	61	4,1	14,4	[25]
PH	94	vitreux	0,4	0,015	26,67	[29]
PS	95	vitreux	12,4	0,52	23,85	[19]
PMMA	110	vitreux	0,62	0,02	31	[19]
PTFE	130	Vitreux	2,5	0,4	6,3	[30]
PC	150	Vitreux	7,5	0,323	23,22	[29]
PA	184	Vitreux	4,9	0,2	24,5	[29]
Psf	186	Vitreux	5,6	0,25	22,4	[31]
PTMSP	200	Vitreux	28000	4970	5,63	[16]
CA	200	Vitreux	4,75	0,15	31,67	[19]
PES	220	Vitreux	2,8	0,07	38	[32]
PIMs	>400					
PIM 1		Vitreux	2300	92	25	[17]
PIM 7		Vitreux	1100	42	26	[17]
Polyimide	>300					
PI		Vitreux	2	0,063	31,7	[33]
Matrimid 5218	280	Vitreux	6,5	0,25	26,5	[34]
PMDA-4,4'-ODA		Vitreux	2,7	0,1	27	[35]
6FDA-ODA		Vitreux	23	0,83	27,71	[35]
6FDA-$_p$PDa		Vitreux	15,3	0,8	19,12	[36]
Perfluoro-polymères :						
Teflon AF 1600	159	Vitreux	534	75,6	7,05	[37]
Teflon AF 2400	239	Vitreux	2980	584	5,1	[37]
Hyflon AD 60x	85	vitreux	155	18,9	8,2	[37]
Hyflon AD 80x	124	vitreux	113	13,1	8,65	[37]
Membranes industrielles						

PEBAX	-55	Elastomère	122	1,71	71,3	[38]
POLARIS 1		Elastomère	1000(GPU)	20(GPU)	50	[39] [40] [41]
POLARIS 2		Elastomère	2200 (GPU)	44 (GPU)	50	[18]

Tableau 2. Perméabilité du CO_2 et de N_2 pour les principaux polymères de perméation gazeuse

**Test de perméabilité avec des gaz purs*
PDMS : Polydimethylsiloxane, PEO : Poly (ethylene oxyde), LDPE : Law Density Polyethylene, PP : Polypropylene, PVAc : Poly(vinyl acétate), PMP : Polymethylpentene, PVA : Polyvinyl alcohol, PPS : Polyphenylene sulfide, PPO : Poly (phenylene oxide), PH : Polyhydroxyether, PS : Polystyrene, PMMA : Poly(methyl methacrylate), PTFE : Polytetrafluoroethylene, PC : polycarbonate, PA : polyarylate , Psf : Polysulfone, PTMSP : Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), CA : Cellulose acetate, PEI : Polyetherimide, PES : Polyethersulfone, PIMs : Polymer of intrinsic microposity, PI : Polyimide, Matrimid 5218 : polyimide, Hyflon AD et Teflon AF : Perfluoropolymers, PEBAX et POLARIS : Copolymères

I.5. Perméation gazeuse, l'enjeu des polymères

I.5.1. Limites des performances de séparation

La perméabilité et la sélectivité idéale étant des paramètres dépendant fortement du choix du matériau, il existe, pour un couple de composés, autant de résultats expérimentaux que de membranes. Pour le mélange CO_2/N_2, la littérature scientifique est riche en termes de données expérimentales de perméabilité et de sélectivité pour de nombreuses membranes. Il a été constaté par Robeson en 1991 [42], l'existence d'un compromis entre la perméabilité et la sélectivité pour chaque binaire (voir Figure 9).

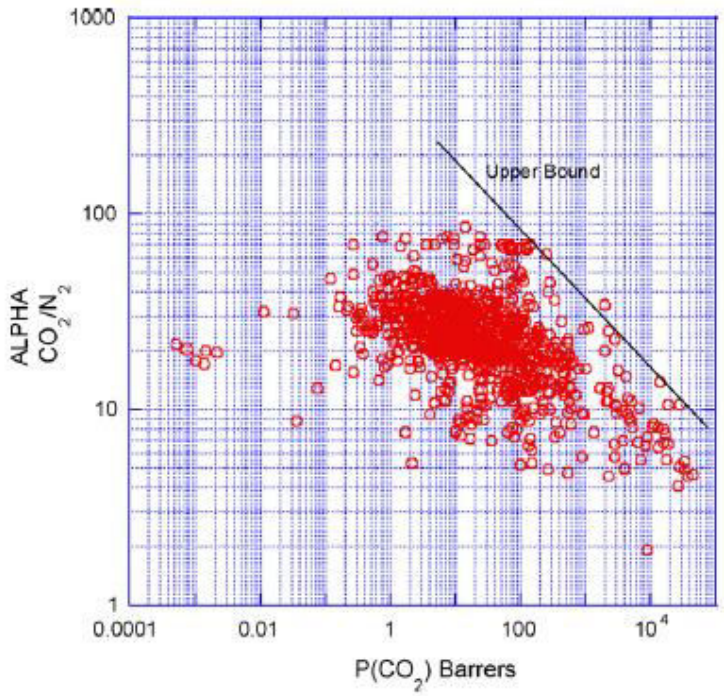


Figure 9. Estimation de la limité supérieure de Robeson pour le binaire CO_2/N_2 [43]

Robeson a déterminé une droite à partir des données expérimentales, qualifiée de limite supérieure et définie par la formule donnée à l'équation 7. Cette loi empirique délimite les sélectivités maximales que l'on peut obtenir avec une membrane dense pour une perméabilité donnée. En 2008, les améliorations sur les polymères ont permis le recul de cette limite supérieure à la limite de Robeson telle que nous la connaissons aujourd'hui [43]. La découverte de Robeson permet de mettre en lumière le compromis entre la perméabilité et la sélectivité. Une membrane est sélective au détriment des perméabilités des composés et inversement. Dans le cas de la séparation CO_2/N_2, les valeurs de k et n utilisées dans l'équation (7) sont respectivement 30 967 000 et -2,888.

$$P_i = k\alpha_{ij}^n \ (7)$$

Avec k : Paramètres de calcul (Barrer)

n : Paramètre de calcul (<0)

Ce compromis permet de distinguer deux voies de recherche sur l'amélioration des performances de séparation membranaire. La première est l'utilisation des membranes très perméables (PIMs, PTMSP…) et d'améliorer la sélectivité. La seconde est le chemin inverse, l'utilisation d'une membrane très sélective et de la modifier afin de la rendre plus perméable. Dans chaque cas, l'objectif reste toutefois de dépasser cette limite.

I.5.2. Améliorations des membranes denses

La limite supérieure de Robeson est finalement une barrière que la recherche scientifique cherche constamment à dépasser. Pour cela, il est nécessaire de modifier les polymères afin d'améliorer leur performance de séparation. Une partie de ces améliorations sont apportées par des modifications sur le matériau. Les modifications sont soit physiques (variation de la structure), soit chimiques (variation de la nature). La copolymérisation est une modification chimique. Le copolymère peut bénéficier des qualités apportées par chaque monomère. Il y a un grand intérêt porté actuellement pour les copolymères à base de PEO.

I.5.2.1. Modification de la structure polymère

La structure d'une membrane est définie par l'organisation spatiale des chaines polymères entre elles. De cette structure dépend la fraction de volume libre. Une chaine polymère linéaire, ramifiée ou encore réticulée n'occupe pas l'espace de la même façon. Ces variations de structure impactent alors la fraction de volume libre dans le polymère mais aussi ses propriétés mécaniques. La réticulation d'un polymère tend à le rendre plus rigide par exemple. La réticulation permet aussi une meilleure résistance au phénomène de plastification. La plastification dans une membrane est un phénomène non désiré (voir Annexe A). Zou et Ho utilisent le formaldéhyde comme agent de réticulation dans du PVA afin d'obtenir une membrane avec un taux de réticulation de 60% [44]. Cela permet d'obtenir une membrane plus rigide, capable de réduire le gonflement de la membrane en présence d'eau dans l'alimentation. L'augmentation de la sélectivité qui en résulte implique cependant une diminution des perméabilités [45].

D'autres modifications de la structure sont possibles, comme l'obtention d'une matrice polymère ordonnée (matrice cristalline) ou semi ordonnée (matrice semi cristalline), chaque structure modifiant les propriétés du polymère. Au final pour un même polymère, il est possible d'obtenir une gamme entière de performance de séparation allant de la plus

perméable à la plus sélective. Cependant ces modifications ne sont pas spécifiques à un composé cible mais sont valables sur l'ensemble des composés de l'alimentation. Une diminution de la perméabilité est répercutée sur chaque élément car une modification de la structure affecte particulièrement la sélectivité de diffusion.

I.5.2.2. Réduction de l'épaisseur de la membrane

Certaines modifications n'impactent ni les perméabilités ni la sélectivité mais sont capitales dans l'amélioration d'un procédé membranaire. La limite de Robeson peut aussi s'exprimer en fonction de la perméance des composés. Or la variation de l'épaisseur influe directement sur le flux transmembranaire (équation 2). Une membrane épaisse oppose une résistance au transfert de matière importante. Une épaisseur de membrane plus fine permet une augmentation de la perméance et donc du flux au perméat. Partant de ce constat, des membranes fines sont synthétisées, mais cette finesse rend les membranes plus fragiles, notamment face aux contraintes mécaniques générée par la différence de pression. Pour y remédier, des supports poreux sont ajoutés pour soutenir la membrane dense. La membrane est alors composée de deux couches, la partie dense appelée couche active car responsable de la séparation des gaz, et la partie poreuse qui sert de support physique. Il est généralement admis que la séparation des gaz dans le support est négligeable (sélectivité de 1) car sa résistance au transfert de matière est faible devant celle de la couche active. La membrane devient non symétrique et deux structures de membranes se distinguent : membrane composite et membrane asymétrique [46] (Figure 10).

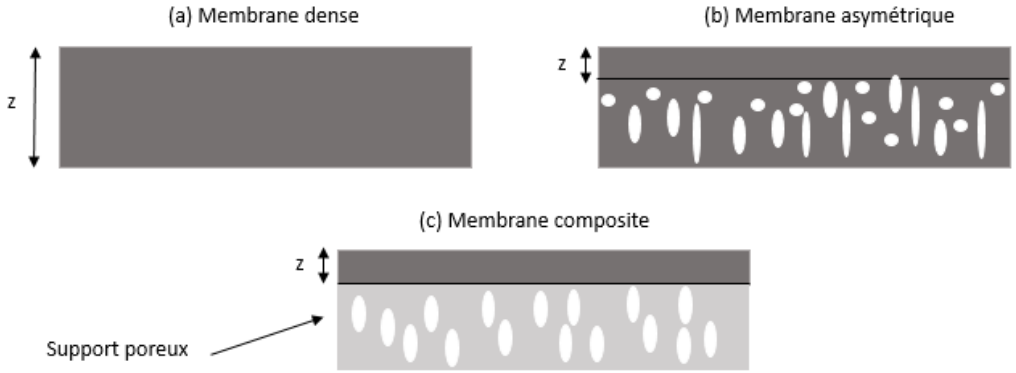


*Figure 10. Présentation des différentes structures des membranes : (a) membrane dense, (b) membrane composite et (c) membrane asymétrique. (**z** : Couche active de la membrane)*

Les membranes asymétriques sont caractérisées par une mince couche dense sur un support poreux du même polymère, la porosité augmentant continuellement le long de la membrane. Les membranes composites sont aussi composées d'une couche active et d'une couche poreuse mais de polymères différents. Grâce au soutien du support poreux, des couches actives très fines peuvent être considérées dans un module membranaire. Lin utilise une membrane Polaris avec une épaisseur de couche active comprise entre 50 et 200 nm [40]. Yave et Peinemann [47] sont allés encore plus loin en réduisant l'épaisseur de la couche active d'une membrane composite Polyactive PBT-PEO (poly(butylène téréphtalate)-poly(ethylene oxyde) à moins de 50 nm [47].

I.6. Les membranes novatrices

Les performances de séparation d'un même polymère sont contrôlées à l'aide de modifications sur la nature et la structure du polymère. Cependant en capture de CO_2, les capacités de

séparation des membranes denses polymères ne dépassent que dans de très rares cas la limite supérieure de Robeson dans le cas de la séparation CO_2/N_2. L'utilisation de membranes plus novatrices mais plus complexes est alors nécessaire. Les principales familles de membranes hybrides sont les Membranes à Matrices Mixte (MMM), les Membranes Liquide Ionique Supporté (SILM), les Membranes à Transport Facilité (MFT).

I.6.1. Membrane à Matrice Mixte (MMM)

Les MMMs sont la combinaison entre une membrane organique et inorganique. Afin d'obtenir en partie, les effets bénéfiques des membranes inorganiques, une famille de membrane a été développée, les Membranes à Matrice Mixte (MMM). Les membranes inorganiques ont la capacité d'être très sélectives tout en présentant une bonne résistance à la température et la pression. Cependant, elles sont peu maniables et trop onéreuses compte tenu des grandes surfaces nécessaires au traitement des gaz de post combustion. La Figure 11 représente une MMM idéale composée d'une membrane polymère dense et de particules inorganiques dispersées de façon homogène au sein de la membrane.

Il existe plusieurs types de particules inorganiques : les nanotubes de carbone (NTCs) [48], les zéolites [49], les réseaux organométalliques (MOF) [50], les tamis moléculaires de carbone (CMS) [51] ou encore les silices [48], [50]. Les zéolites sont des structures poreuses d'aluminosilicates, défini par un rapport Si/Al. Les MOFs sont des structures composées d'un ion métallique et de ligands organiques, une des sous classes souvent utilisée dans une MMM sont les ZIFs (Zeolite Imidazolate Framework) [52]. Ce sont des réseaux tétraédriques entre un métal de transition et un ligand imidazolate. Exceptés les silices qui peuvent être imperméables, l'une des particularités des particules inorganiques est la possibilité de définir avec précision la taille des pores des particules et ce avec une grande répétabilité. Les particules inorganiques ont la possibilité d'être adaptées en fonction de la forme des composés à séparer et de leur taille. La structure et la géométrie agissent comme un tamis moléculaire et rendent les particules inorganiques très sélectives.

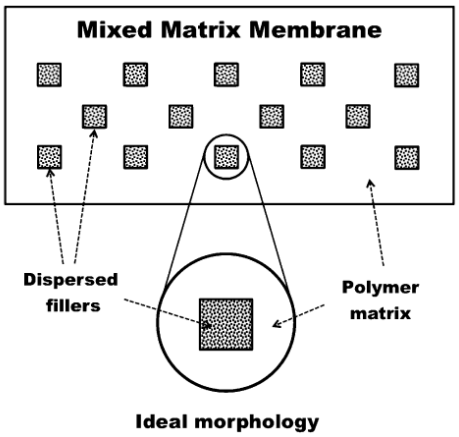


Figure 11. Schéma d'une MMM idéale composée de particules inorganiques incorporées dans un polymère dense [53]

Pour un même polymère, il existe un nombre quasi infini de possibilité pour former une MMM. Les polymères généralement utilisés sont les polymères les plus performants déterminés dans la précédente section. La famille des PEBAX ou encore certains polymères vitreux comme l'acétate de cellulose, des polyimides, des polysulfones ou encore le PTMSP sont utilisés. L'apport de particules inorganiques dans la membrane affecte la perméabilité effective et la

sélectivité effective de la membrane pour chaque composé. L'influence des particules dépend alors de leur fraction volumique au sein de la membrane. Des performances de séparation de différentes MMM sont présentées dans le Tableau 3. On observe dans certains cas, l'ajout de particules améliore la sélectivité de la membrane (Cas PEBAX/Silica dans le Tableau 3). Ce résultat est généralement la modification recherchée. Cependant cet effet est loin d'être systématique et cela est principalement dû aux interactions particules inorganiques-polymère.

Polymère	FRACTION DE PARTICULES ϕ (%)	P_{CO2}* (Barrer)	P_{N2}* (Barrer)	$\alpha_{CO2/N2}$	Références
	0.05% wt	511	16	32,9	[48]
AC/MWCNTs-f	0.1% wt	741,7	18,5	40,2	
	0.2% wt	138,4	16	8,4	
	2% wt	107,1	3,6	30	[54]
BPPO/MWCNTs	5% wt	142,9	4,6	31,4	
	9% wt	135,7	5	27,1	
	1% wt	2,8	0,5	5,6	[55]
PES/MWCNTs	2% wt	11,6	0,7	16,6	
	3% wt	13,6	1,2	11,3	
	5% wt	205,9 (GPU)	9,6(GPU)	21,4	[56]
PSF/zeolite (sapo-34)	10% wt	314 (GPU)	12 (GPU)	26,1	
	20% wt	281,2 (GPU)	26,3 (GPU)	10,7	
	30% wt	232,4 (GPU)	78,1 (GPU)	2,9	
	17% wt	10,3	0,29	35,5	[51]
Matrimid/CMS 800-2	19% wt	10,6	0,35	30,3	
	33% wt	11,5	0,38	30,3	
	36% wt	12,6	0,38	33,2	
Matrimid/MOF $Cu_3(BTC)_2$	0% wt	12 (GPU)	0,52	23	[57]
	10% wt	13 (GPU)	0,54	24	
	20% wt	18,5 (GPU)	0,77	24	
Matrimid/MOF $Cu_3(BTC)_2$	30% wt	19 (GPU)	0,76	25	
	0% wt	122	1,71	71	[38]
PEBAX/Silica	10% wt	154	2,13	72	
	19% wt	205	2,73	75	
	27% wt	277	3,52	79	
	0% wt	31333	5490	5,7	[58]
	4,9% wt	14600	2070	7,1	
PTMPSP/TMSG*	9,2% wt	6923	668	10,4	
	17,7 wt	1320	104	12,7	
	27,2 wt	316	22	14,3	

Tableau 3. Performance des MMMs pour différente fraction volumique de particules inorganiques

*MWCNTs : Nanotube de carbone fortifié

*TMSG : Trimethylsilylglucose (particule organique imperméable)

Une des difficultés avec les MMMs est l'interaction entre le polymère et les particules. L'ajout de particules inorganiques dans un polymère n'est pas sans conséquence, et modifie au niveau local la nature et/ou la structure du polymère. Les changements de propriétés qui résultent de l'interaction particule-polymère restent assez méconnus mais sont capable de perturber les propriétés de transport. Quatre perturbations ont été répertoriées [53] :

- Augmentation de la fraction de volume libre dans la membrane

- Rigidification de chaines polymères autour de la particule inorganique
- Blocage des pores et diminution de la surface membranaire

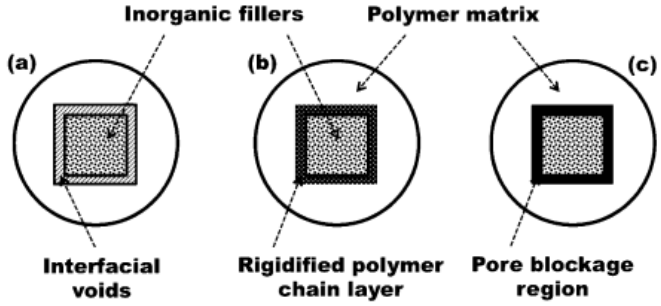


Figure 12. Descriptions des interactions locales particules-polymères [53]

La Figure 12 décrit les différentes interactions rencontrées qui se situent au contact des particules inorganiques. Chaque type d'interaction agit différemment sur la perméabilité des composés et sur la sélectivité associée. Leur résultat n'est pas forcément bénéfique à l'amélioration des performances de séparation (voir Chapitre II). L'augmentation du volume libre est généralement l'effet recherché car il améliore la perméabilité effective des composés. En contrepartie, cet effet à tendance à légèrement diminuer la sélectivité effective de la MMM. La Figure 13 montre la forme cubique des zéolites insérées dans un polymère industriel Udel développé par Solvay. On y observe que l'interaction entre la particule et le polymère augmente l'espace libre autour de la particule, la conséquence est alors une augmentation des perméabilités effectives dans la membrane.

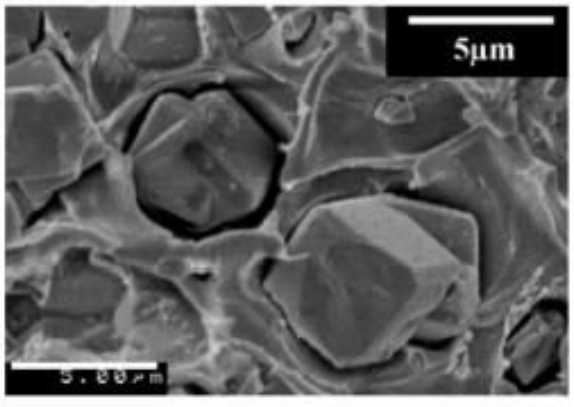


Figure 13. 21% Zeolite 4A dans le polymère Udel (Polymère Solvay) [59]

I.6.2. Membrane à liquide ionique

Les membranes liquides ont longtemps été étudiées car elles sont capables d'offrir des performances de séparation plus importantes que les polymères à l'état solide. La sélectivité de sorption, physique ou chimique, et la diffusion rapide dans un liquide donne des grandes perméabilités. Cependant en perméation gazeuse, les membranes liquides n'ont jamais été développées à l'échelle industrielle car elles affichent des défauts trop importants. L'évaporation du liquide, la fuite due à sa faible résistance mécanique même avec un support solide et la régénération du solvant sont les principaux désavantages des membranes liquides. Les scientifiques ont cherché comment contourner ces défauts tout en gardant si possible les avantages des membranes liquides et se sont alors intéressés aux liquides ioniques et à leur

capacité de sorption du CO_2 [60]. Depuis, la recherche sur l'utilisation de membranes à liquide ionique en perméation gazeuse et notamment sur la capture du CO_2 n'a fait qu'augmenter (voir Figure 14).

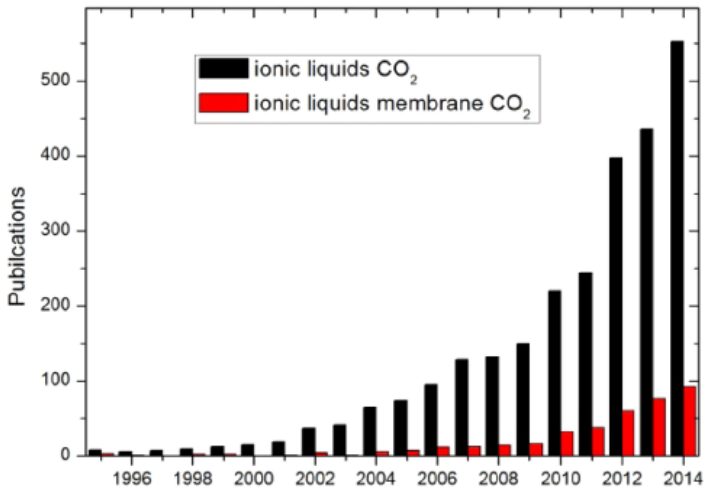


Figure 14. Evolution sur 20 ans du nombre de publications scientifiques liées à la sorption du CO_2 dans les liquides ioniques ou dans les membranes à liquide ionique [61]

I.6.2.1. La physisorption dans les liquides ioniques

Un liquide ionique est un solvant organique composé d'un cation attaché à une chaine alkyle de longueur variable et d'un anion. Ce mélange d'ions a la particularité d'être liquide à température ambiante. Plus visqueux qu'une solution aqueuse, il est thermiquement stable, non inflammable, a une forte capacité de sorption pour les molécules polaires comme l'eau et le CO_2 et est facile à recycler. Considéré comme solvant vert, sa tension de vapeur saturante est quasi-nulle empêchant ainsi toute évaporation. Tout comme les polymères, un liquide ionique est modulable dans le sens où il est possible de changer le cation ou l'anion. Les principaux anions et cations sont répertoriés dans la Figure 15. Sa viscosité importante lui procure une meilleure résistance aux contraintes mécaniques et limite les fuites au cours du temps comparé aux membranes liquides.

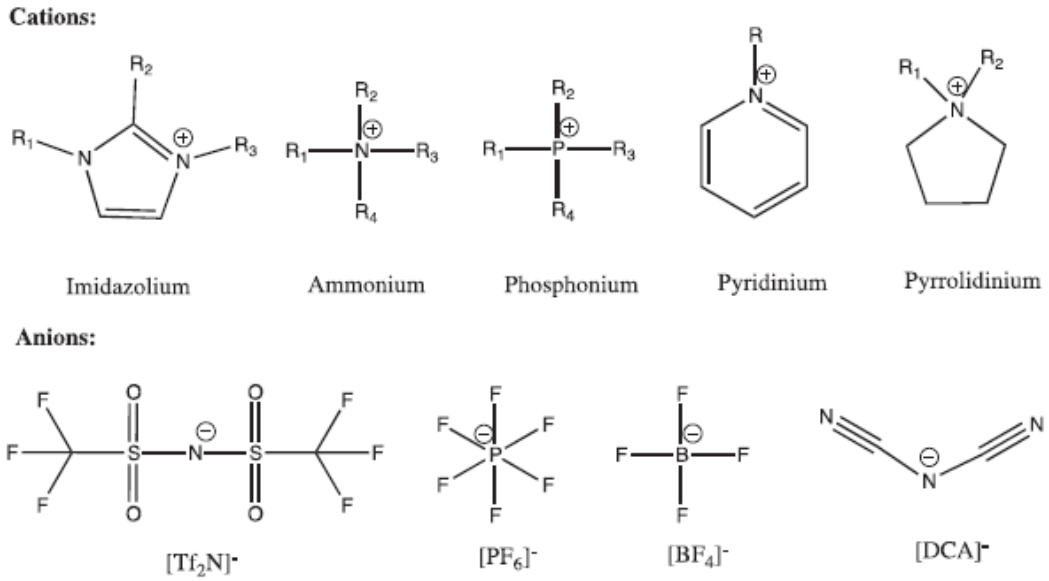


Figure 15. Liste des principaux anions et cations utilisés dans les liquides ioniques dans le cadre de la capture du CO_2 [61]

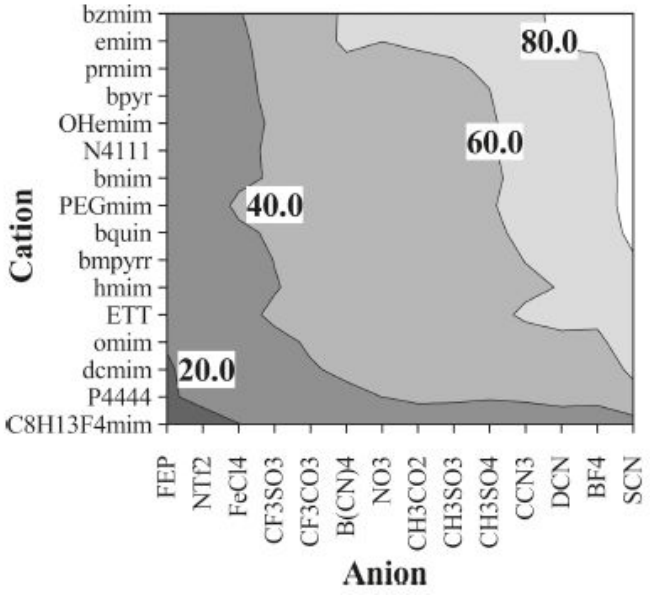


Figure 16. Sélectivité CO_2/N_2 en fonction du choix de l'anion et du cation du liquide ionique [62]

Il a été constaté que la sélectivité d'une membrane à liquide ionique est quasi-identique à la sélectivité de sorption des espèces [63] et que le choix de l'anion est principalement responsable de la sorption du composé dans le liquide ionique [64]. La Figure 16 présente les sélectivités pour le couple CO_2/N_2 en fonction du choix de l'anion et du cation. Les performances de séparation ont déjà été déterminées pour de nombreux liquides ioniques, leur sélectivité étant principalement comprise entre 20 et 80 [62].

Tout comme les membranes composites ou asymétriques, un liquide ionique a besoin d'un support pour former une membrane. On parle alors de liquides ioniques supportés, composés d'une fine couche active de liquide ionique et d'un support polymère. D'autres solutions existent comme la possibilité d'imprégner un polymère poreux par un liquide ionique ou encore d'immobiliser le liquide ionique dans une membrane lors de la formation de cette dernière.

Récemment, une nouvelle classe de membranes liquides ioniques est apparue. Les PILs (Poly Ionic Liquid), ces membranes sont le résultat de la polymérisation des monomères de liquide ionique [65]. L'étape de polymérisation peut être sur le cation ou sur l'anion, il a été remarqué que la sorption dans les PILs peut être supérieure à celle dans le monomère [66]. Les PILs sont intéressant dans leur capacité à avoir les avantages des liquides ioniques (conductivité ionique, stabilité thermique, adaptabilité, stabilité chimique) et d'un polymère (sélectivité de diffusion, copolymérisation et résistance mécanique) [61] [67]. Ces types de membranes ont une sorption qualifiée de physique car elle ne fait pas intervenir une réaction chimique.

Il n'est pas toujours évident de définir l'épaisseur de la couche active. Dans ce cas où le liquide ionique est supporté, le liquide ionique forme seul la couche active de la membrane. Lorsqu'il est inséré, le polymère support et le liquide ionique forment ensemble la couche active de la membrane. Contrairement aux membranes denses polymères où le support a une influence considérée comme mineure sur la perméabilité et la sélectivité, le support d'une membrane à

liquide ionique peut améliorer les performances de séparation effectives. Le choix se fait alors en fonction du type de polymère, sa porosité et ses interactions avec le liquide ionique.

I.6.2.2. La chimisorption : les nouvelles membranes à liquide ionique

La grande adaptabilité des liquides ioniques a permis de développer un ensemble de membranes avec une sorption par réaction chimique [63]. On qualifie ces membranes de membrane à liquide ionique à tache spécifique, car la réaction chimique est spécifique à un composé de l'alimentation. Idéalement, la chimisorption a l'avantage de cibler un composé spécifique, et ainsi augmenter la sélectivité de sorption totale. Le site réactif est placé soit sur le cation [68], soit sur l'anion [69], [70]. Dans le cadre du captage de CO_2, la chimisorption s'effectue généralement avec des sites aminés.

$$CO_2 + R^+NH_2 \leftrightarrow R^+N^+H_2COO^- \text{ (1)}$$

$$R^+N^+H_2COO^- + R^+NH_2 \leftrightarrow R^+NHCOO^- + R^+NH_3^+ \text{ (2)}$$

L'importance de la place du site réactif sur le cation ou sur l'anion est primordiale pour la cinétique de la réaction chimique. Lorsque l'amine est fixée sur le cation (réaction 1 et 2), le rapport de conversion est deux moles de liquide ionique pour une mole de CO_2 (2:1) [71]. Le CO_2 réagit avec l'amine fixée sur le cation, qui réagit ensuite avec un second cation. Un carbamate neutre et un ammonium di-cation se forment. La charge est compensée par l'anion du liquide ionique présent.

$$CO_2 + R^-NH_2 \leftrightarrow R^-N^+H_2COO^- \text{ (3)}$$

$$R^-N^+H_2COO^- + R^-NH_2 \leftrightarrow R^-NHCOO^- + R^-NH_3^+ \text{ (4)}$$

Mais lorsque la réaction se produit sur l'anion (réaction 3 et 4), le rapport de conversion devient alors une mole de liquide ionique pour une mole de CO_2 (1:1) Cette amélioration de la stœchiométrie justifie la sorption en CO_2 supérieure dans la membrane. Goodrich [72] explique cette stœchiométrie par le fait que le di-anion théoriquement formé (R^-NHCOO^-) est chimiquement instable et que seule la première réaction se produit (réaction 3). Sa théorie est accompagnée de plusieurs essais expérimentaux qui tendent à confirmer cette cinétique. On forme alors dans la membrane un acide carbamique. Les acides aminés liquides ioniques sont les principaux éléments de cette famille de membranes à liquide ionique à tache spécifique, l'acide aminé remplaçant l'anion dans le système anion-cation [73][65] [66] [67] [68]. Le Tableau 4 présente des perméabilités du CO_2 et de N_2 obtenues avec les deux types de sorption.

$$CO_2 + R^-NH_2 + H_2O \leftrightarrow R^-N^+H_3 + HCO_3^- \text{ (5)}$$

En présence d'eau, une dernière réaction chimique s'établit. L'eau est un élément polaire fortement sorbé dans les liquides ioniques. Sa présence, qui donne une cinétique encore différente avec la formation d'un ion bicarbonate (réaction 5), semble souvent améliorer les performances de séparation des membranes à liquide ionique à tâche spécifique [72] [74].

Physisorption	P_{CO2} (Barrer)	P_{N2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/N2}$	Références
[EMIM][BF4]	968,5	21,8	44,5	[63]
[EMIM][tf2n]	1702,4	73,6	23,1	[63]
[BMIM][pf6]	544,3	21,2	25,6	[63]
[BMIM][tf2n]	1344,3	68,3	19,7	[63]
[N(4)111][tf2n]	830,5	40,5	20,5	[63]

[P(14)444][DBs]	231,7	14,3	16,2	[63]

Chimisorption	P_{CO2} (Barrer)	P_{CH4} (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$	Références
[C3NH2MIM][TF2n]	600	11	54,5	[75]
[C3NH2MIM][CF3SO3]	1300	26	50	[75]

Chimisorption	P_{CO2} (Barrer)	P_{N2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/N2}$	Références
PEBAX/[TETA][TFA]	500 (GPU)	10,9 (GPU)	46	[68]
[P4444][Gly]	7000	100	70	[76]

Tableau 4. Descriptions des performances de séparation pour différentes membranes à liquide ionique

I.6.3. Les membranes à transport facilité (MTF)

Le transport facilité est un mécanisme chimique réversible qui accélère spécifiquement le transport d'un composé de l'alimentation. Ce phénomène a été découvert par Scholander en 1960 [77] lorsqu'il étudiait le transport de l'oxygène dans une solution d'hémoglobine. Sous certaines conditions opératoires, il remarqua que l'hémoglobine est capable d'accélérer les flux d'oxygène. Cette accélération, résultante de la réaction réversible entre l'oxygène et l'hémoglobine, est qualifiée de transport facilité. Les Membranes à Transport Facilité (MTF) sont une solution apportée afin d'améliorer la perméabilité et la sélectivité d'un composant sans ou en altérant peu les caractéristiques de séparation des autres composés. La réaction chimique se fait entre un porteur, site réactif dans la membrane, et un composé de l'alimentation. La réaction chimique étant réversible, le réactif est libéré dans le perméat. Le porteur est similaire à un catalyseur et a pour rôle d'augmenter de façon spécifique la perméabilité du composé avec lequel il a une excellente affinité chimique. C'est cette spécificité de la réaction chimique qui est intéressante et qui améliore les performances de séparation.

I.6.3.1. La réaction chimique

Dans le cas de la capture du CO_2, le porteur est une base, principalement un groupe aminé (primaire, secondaire ou tertiaire) mais aussi $OH^-, CO_3^{2-}, F^-, PO_4^{3-}, R-COO^-$ [78]. La qualité des amines dans le captage du CO_2 est largement étudiée avec les procédés d'absorption chimique. L'innovation apportée par le transport facilité est la capacité d'augmenter à la fois la perméabilité et la sélectivité et ainsi surpassé la limité supérieure de Robeson dans certains cas.

$$R-NH_2 + CO_2 \leftrightarrow R-NH_2^+COO^- \quad (6)$$

$$R-NH_2^+COO^- + R-NH_2 \leftrightarrow R-NHCOO^- + R-NH_3^+ \quad (7)$$

$$R-NH_2^+COO^- + H_2O \leftrightarrow R-NHCOO^- + H_3O^+ \quad (8)$$

$$R-NHCOO^- + H_2O \leftrightarrow R-NH_2 + HCO_3^- \quad (9)$$

Les différentes réactions chimiques entre le CO_2 et un groupe aminé primaire ou secondaire sont définies par le mécanisme de zwitterion [79]. La première étape est la formation d'un intermédiaire stable appelé zwitterion (réaction 6). La seconde étape est une déprotonation par une base, ici une seconde amine, pour former un ion carbamate [80]. Ce mécanisme de deux étapes représenté par les réactions 6 et 7 a une stœchiométrie de 2:1 car deux sites aminés sont nécessaires pour capturer une molécule de CO_2. La réaction 6 est limitante car sa cinétique

est plus lente que la réaction 7, simple transfert de proton [78]. Le zwitterion et le carbamate formé peuvent réagir ensuite en présence d'eau (réaction 8 et 9).

$$RR'R''N + CO_2 + H_2O \leftrightarrow RR'R''NH^+ + HCO_3^- \text{ (10)}$$

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \text{ (11)}$$

$$H_2CO_3 + RR'R''N \leftrightarrow HCO_3^- + RR'R''NH^+ \text{ (12)}$$

Avec une amine tertiaire, le mécanisme de zwitterion est instable privilégiant un autre mécanisme réactionnel qui est l'hydrolyse du CO_2. La réaction 10 est la réaction globale de l'hydrolyse du CO_2 sur un site aminé [81].

La stœchiométrie de la réaction avec les amines primaires et secondaires a un rapport de 2:1 contrairement à celle avec les amines tertiaires qui a un rapport de 1:1. Dans le souci de l'amélioration de la sorption des amines primaires et secondaires, il a été observé avec des amines stériquement entravées une capacité de sorption supérieure à celle da le MEA [82]. En effet la stœchiométrie des amines stériquement entravées a elle aussi un rapport 1:1 [83]. Les études sur l'absorption chimique du CO_2 par une solution aqueuse d'amine AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol) confirme la stœchiométrie et la formation de l'ion bicarbonate [80] [81] [82]. La Figure 17 décrit les deux mécanismes possibles entre une molécule de CO_2 et un site aminé. Dans le cas des amines stériquement entravées ou des amines tertiaires, l'instabilité du zwitterion empêche la formation du carbamate (réaction 7) et privilégie la formation d'un ion bicarbonate en présence d'eau (réaction 13) [83].

$$R - NH_2 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow R - NH_3^+ + HCO_3^- \text{ (13)}$$

Au final, le complexe amine-CO_2 peut être sous la forme d'un ion bicarbonate, d'un ion carbamate ou encore d'un complexe de zwitterion. Les cinétiques des solutions aqueuses aminées ont été déterminées depuis de nombreuses années et ont été pleinement étudiées [84]. Les constantes cinétiques des amines primaires, secondaires et tertiaires sont référencées, cependant la littérature manque de données sur la cinétique de réaction pour les membranes réactives.

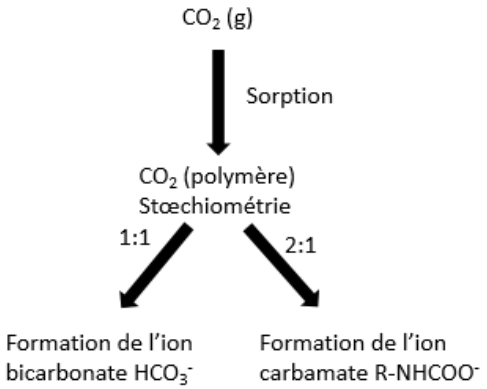


Figure 17. Les deux mécanismes de réactions possibles pour le complexe amines-CO_2 dans la membrane : Formation de l'ion bicarbonate ou du carbamate

La réaction met en avant le rôle important de l'eau dans le système de transport facilité. Sans eau, il n'y a pas la formation de l'ion bicarbonate (réaction 13) et donc pas de transport facilité

à travers la membrane. L'eau, indispensable au système, sert aussi de catalyseur pour le transport facilité. Elle a la capacité à réagir et à former un ion bicarbonate (réactions 14 et 15).

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \quad (14)$$

$$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- \quad (15)$$

Plusieurs études [85], [86], [87] ont démontré expérimentalement qu'une humidité élevée (>90%) est nécessaire pour que le transport facilité soit optimal et que les conditions plus sèches tendent à diminuer l'apport du transport facilité. De plus, des études sur les performances de séparation dans une MFT avec addition de KOH à l'intérieur de la membrane ont montré une amélioration nette du transfert facilité du CO_2 [88]. Cela tend à démontrer que la réaction du CO_2 et de l'eau apporte un plus au transfert facilité.

I.6.3.2. Les différentes Membranes à Transport Facilité (MFT)

Les premières Membranes à Transport Facilité (MFT) étaient des membranes liquides supportées mais l'instabilité de ces membranes à cause de leurs problèmes de fuites, de régénération de solvant et d'évaporation, ont démontré leur incapacité à être utilisées dans un procédé de perméation gazeuse. Deux familles de MFT plus stables ont été développées par la suite. Les membranes à liquide ionique à chimisorption sont l'une des deux nouvelles classes. La seconde est la membrane à porteur fixe. Contrairement aux liquides ioniques où le porteur est mobile au sein du liquide, le porteur de la membrane est fixé par une liaison covalente sur la chaine polymère. Les membranes à porteurs fixes sont considérées comme les membranes les plus stables des membranes à transport facilité.

Suite à l'entrave stérique au sein d'une membrane dense polymère à porteurs fixes, la réaction principale est l'hydrolyse du CO_2 sur un site aminé fixe (réaction 13). Par simplification, on écrit cette réaction sous la forme de la réaction 16. L'amine a un rôle de catalyseur et la concentration du produit est celle de l'ion bicarbonate.

$$CO_2 + H_2O \overset{+NH_2}{\longleftrightarrow} HCO_3^- + H^+ \quad (16)$$

Il existe peu de polymères capables de réagir facilement afin de former des liaisons covalentes entre une amine et une chaine polymère. Pour cette raison le Polyvinylalcohol (PVA) est largement utilisé pour la fabrication de membranes à porteurs fixes. Sa réaction avec des amines primaires, secondaires ou tertiaires permet de former un nouveau polymère : le Polyvinylamine (PVAm). Mona Z. P. [89] démontre dans son article l'intérêt de telles membranes, comparant une membrane physique élastomère, une membrane physique vitreuse et une membrane réactive à porteurs fixes. La membrane la plus performante d'un point de vue séparation est la membrane réactive PVAm.

D'un autre côté, les expériences sur les membranes à porteurs mobiles sont utiles notamment pour les études du transport facilité. Les solutions aqueuses aminées généralement utilisées pour la capture du CO_2 sont la MEA, la DEA, la MDEA, la AMP ou encore un mélange d'amines. L'avantage de ces études est la connaissance des cinétiques de réaction et des différentes constantes cinétiques associées. Les cinétiques des différentes étapes de réaction, longtemps étudiées dans le cas de l'absorption du CO_2 par amine, sont connues [80], [81], [84], [90]–[94]. Cela permet une étude plus précise du transfert de matière par transport facilité. Une des difficultés avec les membranes à porteurs fixes est le manque de données cinétiques des

réactions. On ne trouve finalement que les données sur les performances globales de séparation, référencées dans le tableau 5.

Membrane à transport facilité	R_{CO2} (GPU)	P_{CO2} (Barrer)	Epaisseur (couche active)	$\alpha_{CO2/N2}$	Références
DMAEMA/2EHMA	0,4 GPU	22 Barrer	55 µm	19	[95]
PAA-PVA	2,2 GPU	55 Barrer	25 µm	83	[83]
PEG/PEI/PVA	(-)	120 Barrer	(-)	24	[96]
PEI/PVA	4 GPU	880 Barrer	220 µm	160	[97]
PAA-C(CH3)3	4,76 GPU	119 Barrer	25µm	179	[83]
PAA-C4H9-PVA	6,36 GPU	159 Barrer	25 µm	187	[83]
(MEA/AMP/DEA/MDEA)/PVA	8 GPU	1160 Barrer	145 µm	88	[98]
PAA-C3H7-PVA	11,88 GPU	297 Barrer	25 µm	341	[83]
PAAm/PVA	24 GPU	72 Barrer	3 µm	80	[27]
Amine carrier in PVA/PVP	29 GPU	1305 Barrer	45 µm	270	[99]
Blend amine/PVA	39,6 GPU	555 Barrer	14 µm	260	[100]
Blend amine/PVA	41,5 GPU	1826 Barrer	44µm	434	[101]
P(AAS-co-AAm)/PS	75 GPU	19,3 Barrer	0,257 µm	75	[102]
PVAm/PVA	214 GPU	64,2 Barrer	0,3 µm	174	[103]
PAA-C3H7-PVA-PS	260 GPU	6500 Barrer	25 µm	65	[104]
PVAm/PPO	476 GPU	571 Barrer	1,2µm	183	[105]
PVAm-EDA/PS	607 GPU	90,6 Barrer	0,15 µm	106	[106]
PVAm-MC/PSF	1180 GPU	331,6 Barrer	0,281 µm	410	[107]
PVAm-PIP/PSf	6500 GPU	877,5 Barrer	0,135 µm	277	[108]

Tableau 5. Descriptions des performances de séparation pour différentes membranes à transport facilité

La recherche sur les membranes à transport facilité continue de progresser et des MFT plus complexes ont été synthétisées. On les nomme membranes hybrides et elles sont globalement un mélange de différentes membranes présentées précédemment. Listées dans le tableau 6, on trouve des MFT qui sont un mélange d'amines fixe et mobiles dans un polymère où des MMMs avec des porteurs fixés sur les particules inorganiques. On parle de particules fonctionnalisées. Ces membranes, plus complexes, permettent en principe l'obtention de performance de séparation élevée. Certaines membranes à particules fonctionnalisées sont capables de créer des 'autoroutes' pour le passage du CO_2 à travers la membrane et donc d'obtenir des performances de séparation importantes.

Membrane hybride	R_{CO2} (GPU)	P_{CO2} (Barrer)	Epaisseur (couche active)	Sélectivité CO_2/N_2	Références
PANI-PVAm/PSf	1200 GPU	480 Barrer	0.4 µm	120	[109]
PVAm-PANI/PSf	3080 GPU	1601.6 Barrer	0.52 µm	240	[110]
SPEEK/GO-DA-Cys-8	(-)	1247 Barrer	(-)	114.5	[111]
SPEEK/TiO2-DA-PEI	(-)	1629 Barrer	(-)	64	[112]
PEIE-HT	5693 GPU	1463 Barrer	0.257 µm	268	[113]
(DAmBS–DGBAmE–TMC)/PDMS/PS	5831 GPU	2915.5 Barrer	0.5 µm	86	[114]

Tableau 6. Descriptions des performances de séparation pour différentes membranes hybrides

I.7. Enjeux du projet européen HiPerCap

I.7.1. Performances de séparation recherchées pour les différentes membranes synthétisées dans le projet HiPerCap

Dans le cadre du projet HiPerCap sur la capture du CO_2 en postcombustion, un nombre important de membranes a été mis au point afin de tester leur performance de séparation

CO_2/N_2. En fonction de la nature des membranes, différents objectifs de performance de séparation sont recherchés. Une perméance du CO_2 de 2,5 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} et une sélectivité CO_2/N_2 de 100 sont attendues pour les membranes polymères. Une perméance de 2,5 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} correspond à une perméabilité de 926 Barrer avec une membrane d'une épaisseur de couche active de 1 µm.

Dans le cas du développement des membranes à liquide ionique, les objectifs sont définis par deux performances différentes. D'une part une membrane sélective avec une perméance du CO_2 de 4 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} et une sélectivité CO_2/N_2 de 100. D'autre part une membrane très perméable avec une perméance du CO_2 entre 12 et 15 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} mais avec une sélectivité CO_2/N_2 réduite entre 20 et 30. Au final, toutes membranes confondues, plus de dix membranes ont été fabriquée et testées dans les laboratoires de NTNU. Les résultats sont décrits dans le chapitre II.

I.7.2. Présentation des membranes polymères du projet HiPerCap

Quatre membranes polymères ont été développées pour le premier objectif. Les deux premières sont des membranes à matrice Mixte (MMMs). La première MMM est une membrane composite composée d'un polymère PVA posé sur un support en PSf (Polysulfone). L'épaisseur de la couche active est d'environ 3µm, le PSf a été choisi comme support pour ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques. Les particules inorganiques incorporées dans le polymère sont des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) décrites dans la Figure 18. Ces particules ont la caractéristique d'être non perméables et d'avoir une distribution de taille moyenne inférieure à 10 nm. Ces particules, développées par TNO, sont sous forme d'un gel de poudre qui permet une très bonne dispersion au sein de la matrice polymère tout en évitant l'effet d'agglomération. La seconde MMM utilise les mêmes nanoparticules, mais incorporées dans un autre polymère, le PEBAX. Dans les deux cas, différentes fractions massiques (0%, 2,5%, 5%, 15% et 35%) de nanoparticules ont été dispersées dans des membranes planes afin d'étudier l'impact des nanoparticules sur les performances de séparation.

La troisième membrane est une membrane hybride. On utilise des nanoparticules de dioxyde de silicium qui sont activées grâce à des sites réactionnels aminés par liaisons covalentes (Figure 18). Fabriquée par SINTEF, elles sont nommées HASP (hydrolysis of 3-aminopropyltriethoxylisane). De même que les particules de TiO_2, leur distribution de taille moyenne est inférieure à 10 nm. On compte huit sites réactionnels par particule. Elles sont incorporées dans le polymère PVA. Une première membrane asymétrique en forme de fibre creuse avec un support en PPO a été développé ainsi qu'une seconde structure en forme plane avec un support en Psf.

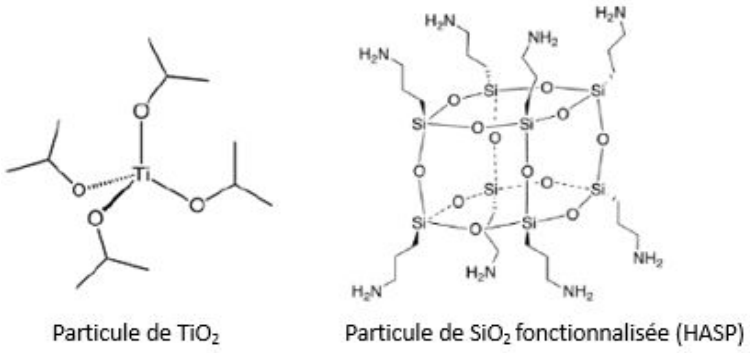


Figure 18. Description des différentes molécules dispersées dans les MMMs ou les membranes hybrides

Enfin une dernière membrane très perméable a été développée par la société TIPS. Cette membrane composite est une succession de différentes couches. La première est une fine couche protectrice de PTMSP modifiée. Ensuite, la couche active est représentée par une double couche fine de PIM-1. Ces couches successives reposent sur un support fin et sont observées au MEB (Microscope à Balayage Electronique) sur la Figure 19. Le composite à film fin (TFC) utilise un support poreux composé de deux couches. La première épaisseur est développée à partir du polymère MFFK-1. La composition du composite MFFK-1 est un copolymère de tetrafluoroethylene et de vinylidenefluoride (PTFE/PVDF) sur du polypropylène (PP). Une fine couche intermédiaire d'un mélange PEI/PTMSP est ensuite ajoutée.

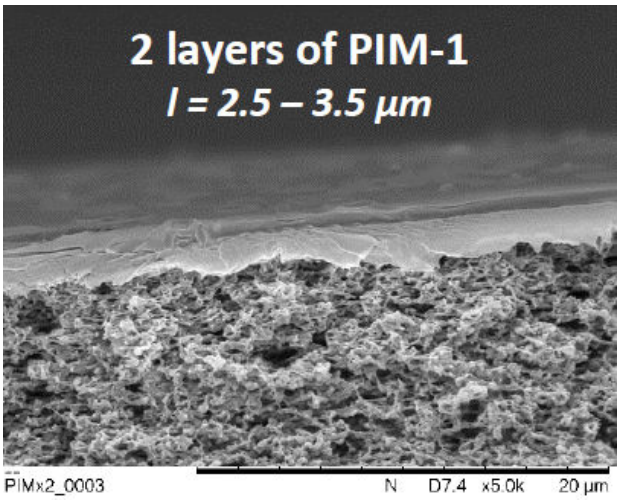


Figure 19. Etude au MEB de la couche active de la membrane composite à double couche PIM-1 sur un support

I.7.3. Présentation des membranes à liquide ionique du projet HiPerCap

Dans cette seconde partie, deux types de liquides ioniques avec chimisorption et physisorption ont été étudiés. Le premier choix s'est porté sur deux liquides ioniques à chimisorption que sont le polyamine [TETA][Tfa] et l'acide aminé liquide ionique P4444[Gly]. Dans le premier liquide ionique, la réaction se produit sur le cation. Dans le second, l'anion est porteur de l'amine. Ces liquides ioniques ont été choisis pour leur capacité de sorption importante et leur stabilité thermique. Ces liquides ioniques ont été utilisés afin de développer une membrane à liquide ionique supporté par un support en PTMSP modifié.

D'autres liquides ioniques, mais cette fois de physisorption, ont été testés. Le premier développé par TIPS, le [Emim][DCA], est un liquide ionique supporté sur un support fin. Les deux autres membranes à liquide ionique sont développées et synthétisées par l'équipe de NTNU. Le liquide ionique est cette fois-ci incorporé directement dans le polymère. Le même liquide ionique, [Bmim][BF_4], est dilué dans deux polymères différents que sont le Nafion (Polyperfluorinated sulfonic acid) et le Nexar (copolymère de block sulfonaté). La particularité de ces polymères est leur non neutralité, ce sont des ionomères. La qualité de la membrane dépend alors des interactions liquides ionique-polymère.

I.8. Conclusion

Les performances de séparation d'un module membranaire dépendent en premier lieu du choix de la membrane. Le terme membrane est finalement un terme généraliste qui désigne un nombre important de différentes couches sélectives qui présentent chacune leurs caractéristiques. Les principales catégories sont référencées dans la Figure 20.

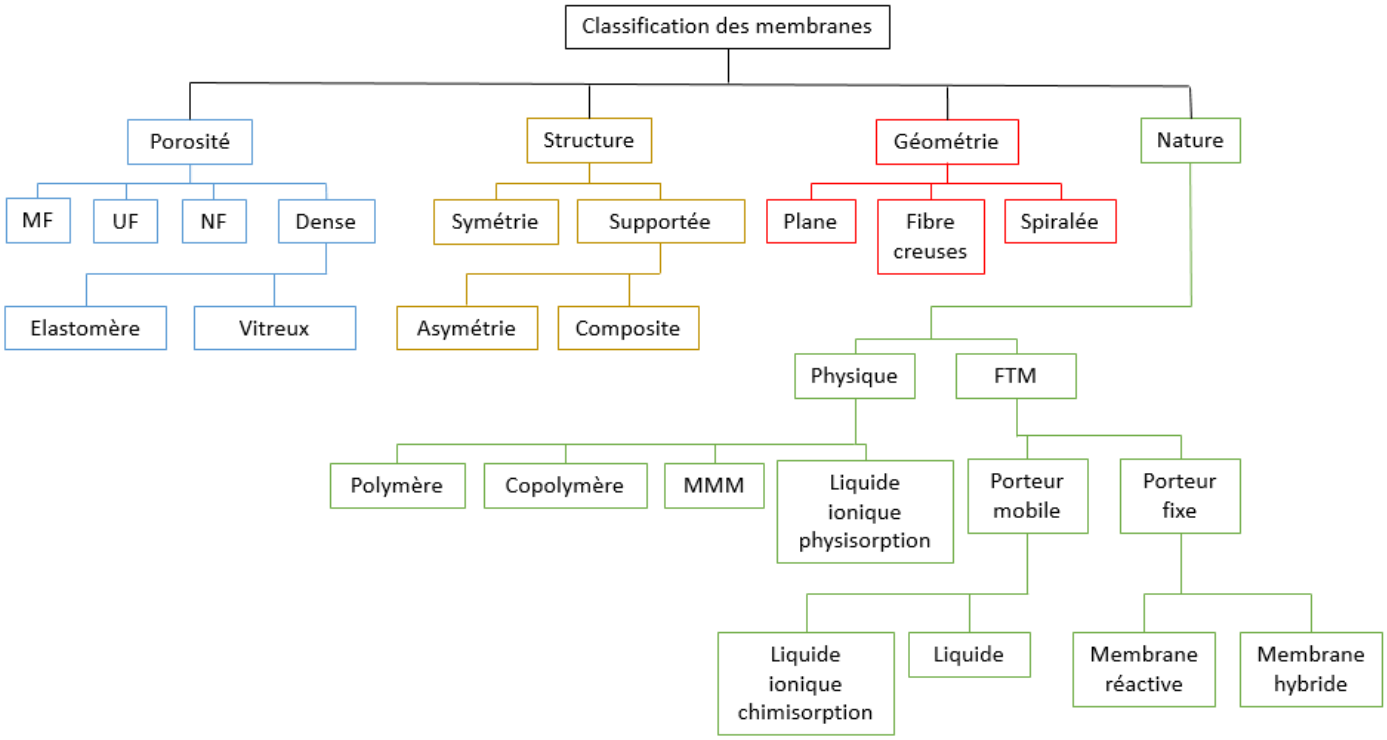


Figure 20. Classification des principales caractéristiques d'une membrane pour des applications en perméation gazeuse

Dans le cadre de la capture de CO_2 en post combustion, un grand nombre de membranes denses peut faire office de couche sélective. Il est recherché une membrane très perméable et très sélective mais actuellement les membranes les plus performantes sont la PEBAX et ses variantes (Polaris 1 et 2). Des recherches sur les autres types de membranes continuent de se développer pour améliorer les performances de séparation car la perméabilité et la sélectivité des composés sont tout d'abord dépendants du choix et de la synthèse des matériaux membranaires. Dans le cadre du projet européen HiPerCap, un nombre important de membranes novatrices a pu être synthétisé et testé dans des conditions identiques.

La perméation gazeuse est un procédé de séparation gaz-gaz qui comporte un système de compression pour la force motrice et un module membranaire. La manipulation sur les membranes permet en principe une grande liberté sur le design du module. La perméation gazeuse doit nécessairement être comparée aux autres technologies, et notamment l'absorption chimique, pour démontrer son intérêt éventuel.

Chapitre II : Transfert de matière à travers les membranes denses

L'état de l'art présenté dans le chapitre précédent met en avant la très grande diversité des matériaux englobé sous le terme membrane. Au cours des dernières décennies, les scientifiques ont exploré plusieurs voies afin d'améliorer les performances de séparation des membranes denses. Il en résulte un grand nombre de familles de membranes à la nature et à la structure différentes. Le comportement d'un composé à travers une membrane, sa perméabilité et sa sélectivité, sont alors intimement liés au choix et à la voie de synthèse du polymère. Une fois les performances de séparation du polymère déterminées, il devient possible de simuler le procédé de perméation gazeuse et d'en déterminer ses caractéristiques principales que sont la demande énergétique et la surface membranaire nécessaire à la séparation. L'évaluation de ces données n'est possible que grâce à un bilan de matière sur un module membranaire et donc à la modélisation du flux transmembranaire dans un module. Or la variété des structures et la nature des membranes denses conduisent à différentes lois de perméabilité.

Dans ce chapitre sont développées les principales lois de transfert de matière, du cas simple au plus complexe. A défaut ou par simplicité la théorie de la perméabilité constante est amplement utilisée dans les simulations des modules membranaires. Or derrière cette loi se cache un certain nombre d'hypothèses de départ qui seront explicitées. Ensuite il sera montré à travers différentes lois dites à perméabilité variable que certains paramètres opératoires (Température, pression amont ou pression aval) influencent parfois les performances de séparation des membranes denses.

En se basant sur le mécanisme de Solution Diffusion (SD) pour les membranes physiques et sur le double mécanisme Solution Diffusion et Réaction Diffusion (RD) pour les membranes chimiques, il est possible de modéliser le flux de matière de chaque composé à travers différentes membranes. Certaines lois sont dites à perméabilité variable car elles prennent en compte les variations de la perméabilité en fonction de paramètres opératoires comme la température ou encore les pressions amont et aval. Une attention particulière est apportée sur les lois tenant compte de manière distincte de l'influence de la pression amont et aval de la membrane sur le flux au perméat. Peu répertoriée dans la modélisation d'un procédé de perméation gazeuse, les pressions sont effectivement directement liées à la consommation énergétique.

Le travail effectué par le CNRS au sein du projet européen HiPerCap dans le « workpackage membrane » se focalise sur la modélisation et la simulation d'un procédé de perméation gazeuse. La première étape du travail a pour objectif la modélisation du transfert de matière pouvant être impliqué dans les différentes membranes du projet HiPerCap. L'évaluation du transfert de matière est primordiale pour l'estimation de l'énergie totale du procédé, de la surface membranaire ainsi que de la composition du perméat et du rétentat. Le résultat final de cette étude est l'obtention d'un nouvel outil de simulation de module membranaire

(MEMSIC) capable de modéliser le transfert de matière de chaque famille de membrane utilisée dans le cadre du projet HiPerCap.

II.1. Le transfert de matière à travers les membranes physiques

Le transfert de matière à travers une membrane dense physique est défini sur la base du mécanisme de Solution Diffusion (SD). De ce mécanisme découle des lois à perméabilités dite constantes et des lois à perméabilités variables. La différence entre ces deux types de lois et l'utilité de chacune sont explicitées à l'aide d'expressions analytiques du transfert de matière. Les lois à perméabilités variables, plus complexes, démontrent l'influence de la variation d'un paramètre opératoire tel que la pression amont, la pression avale ou la température sur le flux au perméat. La complexité de ces modèles provient surtout du nombre de paramètres à renseigner dans le cadre d'une simulation.

II.1.1. Histoire du mécanisme de solution diffusion (SD)

Le mécanisme de transfert de matière à travers une membrane dense a toujours suscité beaucoup d'interrogations. Au début du XXème siècle jusqu'aux années 1960, deux théories se sont opposées. Le modèle des membranes poreuses et le mécanisme de Solution Diffusion (SD). Dans le premier cas, on juge que la différence de pression totale est la force motrice, la taille des pores étant seule responsable de la sélectivité de la membrane. Les membranes denses n'étaient finalement que des membranes poreuses dont les diamètres de pores sont très faibles. Pour le mécanisme SD, la force motrice est un gradient de concentration. Jusque dans les années 70s, le modèle poreux était très plébiscité mais déjà à partir des années 1940, des scientifiques démontraient que le mécanisme SD était aussi capable de représenter le transfert de matière d'un gaz à travers une membrane polymère dense. L'avancée sur la technologie de l'osmose inverse a permis de comparer ces deux mécanismes. Mais depuis 55 ans, le mécanisme SD fait la quasi-unanimité pour caractériser le transfert de matière au sein d'une membrane dense.

II.1.2. Le mécanisme de Solution Diffusion (SD)

Un procédé de perméation gazeuse est un procédé impliquant deux phases gaz aux concentrations différentes séparées par une membrane. Un transfert de matière est généré dans le système à travers la membrane dense afin de rétablir une concentration identique dans chaque phase. En maintenant le déséquilibre par une force motrice (une différence de pression), le flux transmembranaire devient continu. Le transfert de matière d'une phase à l'autre est la somme de deux contributions, la diffusion qui définit un mouvement moléculaire, et la convection qui représente un mouvement de flux. Ensemble ils définissent la densité de flux du soluté (équation 8) [115].

$$n_i = J_i + \langle v \rangle c_i \quad (8)$$

Avec n_i : Densité de flux du composé i ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

J_i : Flux diffusionnel par unité de surface du composé i ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

$\langle v \rangle$: Vitesse moyenne ($m.s^{-1}$)

c_i : Concentration ($mol.m^{-3}$)

$\langle v \rangle c_i$: Flux convectif par unité de surface du composé i ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

Une membrane polymère dense est comparable à un film fin aux propriétés homogènes d'une épaisseur définie z. Les principales hypothèses émises pour le transfert de matière à travers ce film fin sont classées ci-dessous :

- Le transfert de matière à travers le film est en régime permanent
- Le transfert de matière des composés gazeux dans le système est considéré comme lent et est rapporté uniquement au flux diffusif (‹v› est considéré très petit) [115].
- La vitesse du polymère est nulle car les chaines polymères sont fixes
- Les composés sont dilués dans le polymère et n'ont pas d'interactions entre eux
- Le transfert de matière est considéré unidirectionnel dans le sens de la force motrice en dz

L'équation du flux de diffusion d'un composé à travers une membrane est alors associée à la loi de Fick (équation 9), qui définit un flux de matière dans le sens opposé au gradient de concentration, c'est-à-dire des grandes concentrations aux faibles concentrations. Le flux transmembranaire est alors le produit d'un coefficient de diffusion avec une force motrice représentée par le gradient de concentration.

$$n_i = J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz} \quad (9)$$

Avec D_i : Coefficient de diffusion du composé i dans le milieu membranaire ($m^2.s^{-1}$)

$\frac{dc_i}{dz}$: Gradient de concentration du composé i dans le sens dz ($mol.m^{-3}.m^{-1}$)

Il est admis d'après la thermodynamique que la force motrice globale pour un composé à travers une membrane est définie par son gradient de potentiel chimique entre les deux surfaces [116]. Le gradient de potentiel chimique est établi en fonction des variables d'état du système que sont la pression, la température, la concentration et les forces ioniques. La membrane dense polymère étant neutre et dans des conditions isothermes, les gradients de température et de force ionique associés sont nuls ($-S_i \frac{dT}{dx} = z_i F \frac{d\psi}{dx} = 0$). Le potentiel chimique dans notre système est alors fonction uniquement des gradients liés à la pression et à la concentration ($v_i \frac{dp}{dx} \neq 0$; $RT \frac{\mathrm{dln}(a_i)}{dx} \neq 0$). Il existe alors plusieurs possibilités pour établir un transfert de matière à travers la membrane (équation 12). Le gradient de potentiel chimique entre les deux interfaces de la membrane est le résultat d'un des trois cas suivants :

- Un gradient de concentration
- Un gradient de pression
- Un gradient de concentration et de pression

$$J_i = -r_i \frac{d\mu_i}{dz} \quad (10)$$

$$\frac{d\mu_i}{dz} = v_i \frac{dp}{dz} - S_i \frac{dT}{dz} + RT \frac{dln(a_i)}{dz} + z_i F' \frac{d\psi}{dz} \quad (11)$$

$$\frac{d\mu_i}{dz} = v_i \frac{dp}{dz} + RT \frac{dln(a_i)}{dz} \quad (12)$$

Avec $\frac{d\mu_i}{dz}$: Gradient de potentiel chimique du composé i

q_i : Coefficient de proportionnalité lié au potentiel chimique

v_i : Volume molaire du composé i ($m^3.mol^{-1}$)

$\frac{dp}{dz}$: Gradient de pression

S_i' : Coefficient d'entropie ($J.K^{-1}$)

$\frac{dT}{dz}$: Gradient de température

R : Constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T : Température (K)

a_i : Activité du composé i

z_i : Nombre de charge du composé i

F' : Constante de Faraday ($C.mol^{-1}$)

$\frac{d\psi}{dz}$: Gradient de potentiel électrostatique

A l'interface amont ou aval de la membrane (voir Figure 21), une phase gaz homogène est en contact avec la membrane. Tout comme les liquides, une membrane polymère est considérée comme un fluide incompressible et donc sans variation de volume en fonction de la pression. Dans la phase gaz, la pression fait varier le volume molaire. Les équations 13 et 14 expriment le potentiel chimique dans chaque phase, l'équation 14 étant développée à l'aide de la théorie des gaz parfaits.

Il est alors émis l'hypothèse qu'il existe un équilibre à l'interface gaz-membrane qui traduit la continuité du gradient de potentiel chimique de la phase gaz au polymère. A l'interface, le potentiel chimique de chaque phase est supposé égal sur la base d'une hypothèse d'un équilibre local (équation 15).

$$\mu_{i(m)} = \mu_{i0} + RTln\left(\gamma_{i(m)}x_{i(m)}\right) + v_i(p - p^0) \quad (13)$$

$$\mu_{i(g)} = \mu_{i0} + RT\left(\gamma_i^G x_i\right) + v_i RTln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (14)$$

$$\mu_{i(m)} = \mu_{i(g)} \quad (15)$$

$$\mu_{i0} + RTln\left(\gamma_i^G x_i\right) + v_i RTln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \mu_{i0} + RTln\left(\gamma_{i(m)}x_{i(m)}\right) + v_i(p - p^0) \quad (16)$$

Avec $\mu_{i(m)}$: Potentiel chimique de la phase membrane ($J.mol^{-1}$)

$\mu_{i(g)}$: Potentiel chimique de la phase gaz ($J.mol^{-1}$)

μ_{i0} : Potentiel chimique de référence du composé pur ($J.mol^{-1}$)

p^0 : Pression de référence (bar)

$\gamma_{i(m)}$: Coefficient d'activité

γ_i^G : Coefficient d'activité dans la phase gaz

x_i : Fraction molaire du composé i phase gaz

$x_{i(m)}$: Fraction molaire du composé i phase membrane

La différence entre le modèle des membranes poreuses et des membranes denses est la nature de la force motrice. Le modèle poreux définit la force motrice comme le gradient de pression totale. Le modèle SD admet au contraire que la pression est uniforme dans la membrane, égale à la pression amont du système. Le gradient de potentiel chimique est alors uniquement le résultat du gradient de concentration entre les deux faces de la membrane.

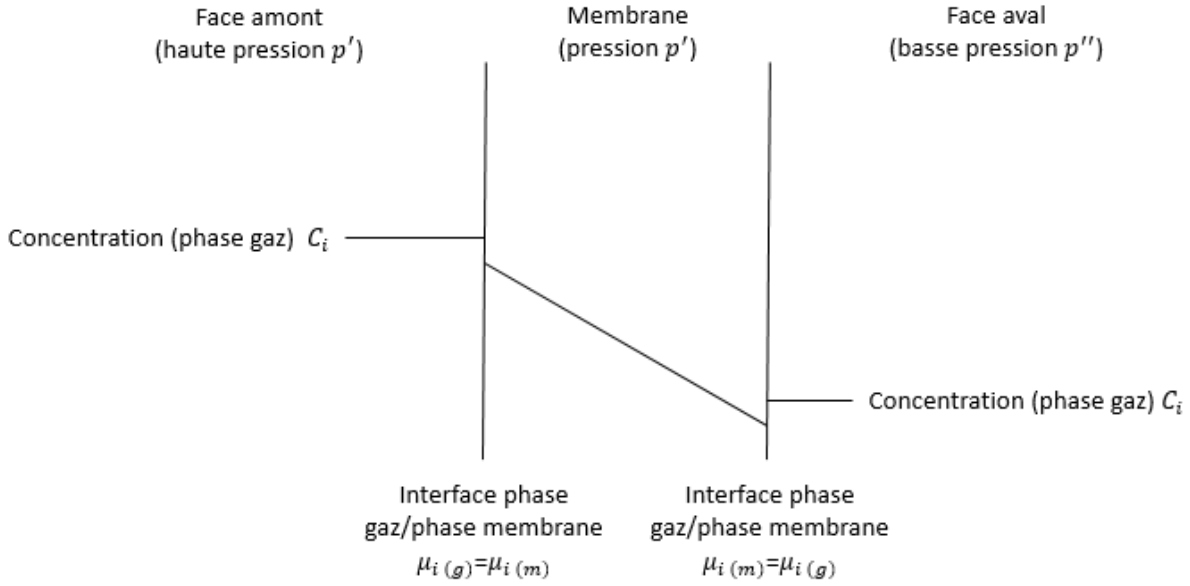


Figure 21. Schéma représentatif du mécanisme Solution Diffusion (SD) d'un composé gazeux dans une membrane dense polymère

A partir de l'équation 16, il est alors possible de déterminer à chaque interface la concentration du composé i dans la phase membrane en fonction de sa concentration en phase gaz [10]. La partie exponentielle dans l'équation 17 étant très proche de l'unité, il est possible de la simplifier par l'équation 18.

$$x_{i(m)} = \frac{\gamma_i^G}{\gamma_{i(m)}} \frac{p_* x_i}{p^0} * exp\left(\frac{-v_i(p-p^0)}{RT}\right) \quad (17)$$

Avec $p_* x_i$: Pression partielle du composé i

En supposant que la fugacité est équivalente à la pression partielle, hypothèse valable à faible pression (voir Annexe A), la concentration d'un gaz en condition isotherme à l'interface est alors décrite par le produit d'une constante et de la pression partielle du composé. La constante, assimilable à un coefficient de sorption, permet de retrouver une expression de type loi de Henry. Ce développement est valable pour les deux interfaces gaz-membrane en amont et en aval de la membrane. La force motrice, gradient de concentration entre les deux faces de la membrane, est alors équivalente à sa différence de pression partielle. En combinant avec la loi de Fick, l'expression du chapitre I du flux transmembranaire est ainsi obtenue (équation 19). Dans une membrane dense, la différence de pression totale n'est donc pas la force motrice,

bien que sa variation influe sur le gradient de concentration et donc sur la force motrice du processus diffusionnel. Cependant lorsque l'étude du transfert de matière est réalisée sur un corps pur, la pression partielle est évidemment équivalente à la pression totale.

$$C_{i(m)} = k_{di} * p_i \ (18)$$

$$J_i = -D_i k_{di} \frac{dp_i}{dz} = D_i k_{di} \frac{(p_i' - p_i'')}{z} = \frac{P_i}{z} * \Delta p_i \ (19)$$

Avec k_{di} : Constante de Henry (cm^3 (STP).cm^{-3}.bar^{-1})

D_i : Coefficient de diffusion du composé i ($cm^2.s^{-1}$)

p_i' : Pression partielle du composé i en amont de la membrane (bar)

p_i'' : Pression partielle du composé i en aval de la membrane (bar)

Δp_i : Différence de pression partielle du composé i (bar)

P_i : Perméabilité du composé i à travers la membrane (Barrer)

Une grande perméabilité est alors le résultat soit d'une diffusion rapide du composé à travers la membrane, soit d'une affinité élevée entre le gaz et la membrane, soit des deux. Détailler le mécanisme SD améliore la compréhension sur la perméabilité des composés dans une membrane. Par exemple, la masse moléculaire d'un composé a une influence sur sa sorption et sa diffusion dans le polymère. Une augmentation de la masse moléculaire tend à réduire son coefficient de diffusion car il est plus difficile pour le composé de passer à travers les chaines polymères. Cependant, le composé est en général plus facilement sorbable à la surface. Lorsque la sélectivité de la membrane est dominée par la phase de diffusion, cas général des polymères vitreux, une hausse de la masse molaire réduit la perméabilité du composé. A l'inverse avec les polymères élastomères, les gaz les plus lourds ont de meilleures perméabilités.

Actuellement, la grande majorité des simulations de perméation gazeuse utilisent une perméabilité constante. D'abord par simplicité car la perméabilité d'un composé à travers une membrane est rapidement déterminée expérimentalement (voir chapitre III). Puis il s'avère que dans de nombreux cas, les simulations avec un modèle de perméabilité constante n'entrainent qu'une erreur minime car la sorption et la diffusion du composé sont, dans les fenêtres opératoires de l'étude, soit constantes, soit le produit des deux est constant. De plus d'après l'équation 19, le flux transmembranaire d'un composé est proportionnel à la différence de pression partielle et à l'inverse de l'épaisseur. Cependant, la pureté au perméat y dans une membrane est fonction du rapport de pression (ψ) (Voir Annexe B).

Le dernier atout de ce modèle est sa facilité à être transposé en modèle multi-constituants. Les interactions entre constituants sont négligées (loi des gaz parfaits), c'est-à-dire que la perméabilité du corps pur à travers la membrane dense est identique à celle en multi-constituant. Le modèle à perméabilité constante est généralement choisi pour un corps pur ou un mélange de gaz permanents dans des conditions isothermes avec les membranes élastomères, les membranes à liquide ionique et les membranes à matrice mixte.

II.1.3. Particularité des membranes à liquide ionique avec une physisorption

Le mécanisme SD définit aussi le transport d'un composé à travers un liquide ionique de physisorption. L'analogie opérée sur les membranes denses polymères ci-dessus est transposable aux liquides ioniques. Cependant, il est à noter quelques nuances entre les liquides ioniques et les polymères. Tout d'abord, les affinités composé-ions diffèrent de celles composé-polymère et la structure d'un liquide ionique n'a pas de matrice polymère car c'est un liquide. Ces différences jouent un rôle sur la sélectivité et la perméabilité des gaz permanents [117]. Les nombreuses expériences ont mis en évidence que la sélectivité de sorption, résultante de la différence d'affinité composé-ion, est assimilable à la sélectivité idéale globale. La sorption est donc l'élément clef des performances de séparation dans un liquide ionique. La diffusion de petites molécules dans un même liquide ionique est, quant à elle, presque identique, sa sélectivité est proche de 1.

Tout comme les polymères, il est possible de synthétiser un grand nombre de liquides ioniques en changeant soit le cation, soit l'anion. Par contre, des modèles prédictifs de perméabilité constante basés sur la sorption dans les liquides ioniques ont été élaborés. Le premier est le modèle de Camper [118], limité au cas de l'étude des liquides ioniques de la famille des imidazoliums qui permet d'exprimer la sorption des composés en fonction du volume molaire du liquide ionique. Ce modèle montre que la diminution du volume molaire renseigne sur la solubilité du gaz, sa solubilité maximale et sa sélectivité de sorption. La loi de Camper est proche des valeurs expérimentales pour des volumes molaires de liquides ioniques inférieures à 400 $cm^3.mol^{-1}$. Cependant lorsque le volume molaire est supérieur à cette limite, le modèle à tendance à surestimer les résultats.

$$S\left(\frac{mol}{L}\right) = \left\{[exp\left(\pi + \frac{\tau}{(V_{RTIL})^{\frac{4}{3}}}\right) - 1]V_{RTIL}\right\}^{-1} \quad (20)$$

$$V_{RTIL}(S_{max}) \cong (\frac{4\tau}{3})^{3/4} \quad (21)$$

Avec π *et* τ : Paramètres spécifiques du gaz

V_{RTIL} : Volume molaire du liquide ionique ($m^3.mol^{-1}$)

Le second modèle est défini par deux lois empiriques développées par Scovazzo [119] à partir d'une grande base de données expérimentales. Pas uniquement spécifique aux liquides ioniques de la famille des imidazoliums, ces lois ont été définies par régression linéaire. Dans le cas du binaire CO_2/N_2, la perméabilité et la sélectivité sont exprimées à l'aide des équations 22 et 23. Scovazzo observe que la viscosité du liquide ionique à une influence négligeable sur la loi de la sélectivité. La viscosité d'un liquide ionique a une influence sur le coefficient de diffusion des composés. La loi sur la perméabilité met en avant le fait que la diffusion dépend d'un facteur inversement proportionnel à la racine carrée de la viscosité du liquide ionique (équation 23) [119]–[121]. Or dans la formule empirique sur la sélectivité (équation 22), l'équation est uniquement dépendante du volume molaire. La diffusion de deux composés de petites tailles dans un liquide ionique est très proche. La conséquence est une sélectivité de diffusion entre CO_2 et N_2 proche de 1. Comme dans le modèle de Camper, la sélectivité est basé sur la sorption des composés, définie à partir du volume molaire du liquide ionique et de paramètres ajustables. Les estimations entre la loi empirique et les résultats expérimentaux démontrent des différences maximales inférieures à 20% dans leur étude.

$$\alpha_{CO2/N2} = \frac{2895}{(V_{RTIL})^{0.865}} \quad (22)$$

$$P_{CO2}(Barrer) = 1323(V_{RTIL})^{0.30\pm0.17}/(\mu_{RTIL})^{0.47\pm0.06} \quad (23)$$

Avec μ_{RTIL} : Viscosité du liquide ionique (cP)

Scovazzo ajoute un autre point à propos des liquides ioniques. En se basant sur la loi de Camper, il estime une nouvelle limite supérieure spécifique aux membranes à liquide ionique pour le compromis entre la perméabilité et la sélectivité. En 2009, Scovazzo [119] référence déjà plusieurs membranes à liquide ionique capables de dépasser la limite supérieure de Robeson déterminée en 2008 [43]. Le comportement d'un polymère et d'un liquide ionique diffèrent même s'ils répondent au même mécanisme SD pour le transfert de matière. La diffusion dans un liquide ionique est globalement plus rapide que dans un polymère et la sélectivité dépend essentiellement de la sorption des composés. Les équations 24 et 25 définissent la limite supérieure dans le cas de la séparation CO_2/N_2 dans une membrane à liquide ionique avec une physisorption. Elles sont basées sur le fait que la loi de Camper surestime les résultats lorsque le volume molaire est supérieur à 400 $cm^3.mol^{-1}$, Scovazzo en détermine un duo de paramètres spécifiques π *et* τ maximal.

$$P_{CO2} = \frac{20900}{\left[exp\left(3{,}0735+\left({}^{1330}/_{(V_{RTIL})^{\frac{4}{3}}}\right)\right)-1\right]V_{RTIL}} \quad (24)$$

$$\alpha_{CO2/N2} = \frac{\left[exp\left(5{,}5467+\left({}^{2609}/_{(V_{RTIL})^{\frac{4}{3}}}\right)\right)-1\right]}{\left[exp\left(3{,}0735+\left({}^{1330}/_{(V_{RTIL})^{\frac{4}{3}}}\right)\right)-1\right]} \quad (25)$$

Dans le cas d'une séparation multi-constituants avec une membrane à liquide ionique, les expériences avec des alimentations binaires tendent à démontrer que l'ajout d'un composé n'a pas ou peu d'influence sur la sorption et la diffusion de l'autre composé. Dans ce cas, la perméabilité est identique à celle déterminée avec le gaz pur [119].

II.1.4. Les performances de séparation des membranes à liquide ionique synthétisées dans le cadre du projet HiPerCap

Les objectifs initiaux en termes de performance de séparation des membranes liquides ioniques sont une perméance au CO_2 de 4 m^3 (STP).$m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ et une sélectivité CO_2/N_2 de 100. L'équipe de NTNU a testé plusieurs liquides ioniques incorporés dans des membranes polymères denses. Au total, pas moins de 6 polymères et 6 liquides ioniques ont été sélectionnés comme candidats potentiels à la synthèse d'une membrane liquide ionique. Au final pour NTNU, deux combinaisons polymère / liquide ionique ont été retenues et sont présentées dans le Tableau 7. Dans l'étude avec la seconde membrane Nexar / Liquide ionique, la différence de performance entre le cas (1) et le cas (2) est obtenue avec des conditions de synthèses différentes. La fraction massique de liquide ionique dans le cas (1) est de 20% et une humidité relative de 90%. Le cas (2) est caractérisé par une fraction massique de 37,5% et une humidité relative de 35%.

Polymère / liquide ionique	Perméabilité du CO_2 (Epaisseur hypothétique de 0,1 µm)	Perméance du CO_2	Sélectivité CO_2/N_2
Nafion / [Bmim][BF_4]	365,2 Barrer	10 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}	29,9
Nexar / [Bmim][BF_4] (1)	151 Barrer	4,14 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}	64,3
Nexar / [Bmim][BF_4] (2)	84,3 Barrer	2,31 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}	123,1

Tableau 7. Performance de séparation des membranes à liquide ionique synthétisé par NTNU

Dans deux des trois cas, l'objectif de perméance est dépassé mais la sélectivité de la membrane reste trop faible. Cependant, le dernier cas démontre qu'une sélectivité supérieure à 100 est atteignable mais pour une perméance en CO_2 trop faible. Ce cas d'étude est représentatif du compromis perméabilité/sélectivité des membranes denses. Lorsque la sélectivité est améliorée, c'est au détriment de la perméabilité du composé. Il est difficile d'obtenir une membrane très perméable et très sélective.

Une seconde étude porte sur une membrane liquide ionique supportée, synthétisée par l'équipe de TIPS. La membrane est composée d'une couche active de liquide ionique de [Emim][BF_4] de 33µm supportée sur du PTMSP modifié. La perméabilité du CO_2 est de 2725 Barrer mais l'épaisseur importante réduit la perméance à 0,223 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}. De plus la sélectivité CO_2/N_2 obtenue expérimentalement est seulement de 13,1.

En conclusion, aucune membrane à liquide ionique n'a atteint les objectifs de séparation même si les performances de séparation expérimentales de la membrane Nexar / [Bmim][BF_4] semblent prometteuses. Avec le peu de résultats expérimentaux obtenus, seul un modèle à perméabilité constante peut être exécuté dans les simulations du projet HiPerCap.

II.1.5. Perméabilité effective dans une Membrane à Matrice Mixte (MMM)

II.1.5.1. Cas général

Une Membrane à Matrice Mixte (MMM) est une membrane polymère dans laquelle des particules inorganiques ont été incorporées. Cette spécificité qui modifie la membrane a un impact sur la perméabilité effective. La perméabilité effective est, dans le cas idéal d'une MMM, le résultat combiné de deux perméabilités, celle dans le polymère pur et celle dans la particule inorganique. Maxwell, en se basant sur les travaux de la conductivité de sphères en suspension diluées, propose un modèle de loi pour le calcul d'une perméabilité effective dans une MMM [53]. Ce modèle est représentatif d'un cas idéal où il n'existe pas d'interaction entre les deux phases. La membrane est composée d'une matrice polymère et de particules inorganiques parfaitement diluées à l'intérieur. La perméabilité dans chaque phase répond au mécanisme SD et la perméabilité effective dépend alors de trois paramètres :

- La perméabilité dans la particule inorganique pure
- La perméabilité dans le polymère pur

- La fraction volumique de particule incorporée.

Le modèle de Maxwell-Wagner-Sillar définit une perméabilité pour des particules de forme ellipsoïdale.

$$P_{fi} = P_{mi}\frac{nP_{di}+(1-n)P_{mi}-(1-n)\phi(P_{mi}-P_{di})}{nP_{di}+(1-n)P_{mi}+n\phi(P_{mi}-P_{di})} \quad (26)$$

Avec P_{fi} : Perméabilité effective du compose i (Barrer)

P_{mi} : Perméabilité dans le polymère pur du compose i (Barrer)

P_{di} : Perméabilité dans la phase dispersée (les particules inorganiques) du compose i (Barrer)

ϕ : Fraction volumique de particules inorganiques dispersée dans le polymère

n : Facteur compris entre 0 et 1

Une étude sur le paramètre n permet de définir une valeur de perméabilité effective minimale et maximale en fonction de la fraction massique. Lorsque n est égal à 1, l'équation définit un modèle en série à deux couches (équation 27) et modélise la perméabilité effective minimale. A l'inverse si n est nul, l'équation définit un modèle en parallèle, estimant ainsi la perméabilité maximale (équation 28). Finalement n équivalent à 1/3 correspond au cas où les particules sont considérés sphériques. L'équation générale de Maxwell (équation 29) [53] est alors retrouvée. Le modèle de Maxwell est donc représentatif d'un cas idéal où les particules sont considérées comme parfaitement sphériques et diluées de façon homogène dans la matrice polymère. La forme des particules, la formation d'agglomérats et les interactions polymère-particule sont négligées. Le modèle de Maxwell est généralement prédictif lorsque la fraction volumique en particule est inférieure à 20%.

$$P_{fi} = \frac{P_{mi}P_{di}}{(1-\phi)P_{di}+\phi P_{mi}} \quad (27)$$

$$P_{fi} = (1-\phi)P_{mi} + \phi P_{di} \quad (28)$$

$$P_{fi} = P_{mi}\frac{P_{di}+2P_{mi}-2\phi(P_{mi}-P_{di})}{P_{di}+2P_{mi}+\phi(P_{mi}-P_{di})} \quad (29)$$

Dans des conditions isothermes, la perméabilité effective définie par la loi de Maxwell est considérée constante car elle résulte de paramètres indépendants et constants que sont la perméabilité dans le polymère pur, la perméabilité dans les particules pures et leur fraction volumique dans la matrice membranaire. Le mécanisme SD définit le transfert de matière à travers le polymère mais aussi au sein des particules. De plus, la perméabilité en multi-constituants à travers la membrane est aussi considérée identique à la perméabilité du corps pur.

II.1.5.2. Les performances de séparation des membranes à matrice mixte dans le cadre du projet européen HiPerCap

Dans la cadre du projet, les nanoparticules diluées dans chaque polymère sont des particules denses d'oxyde de titane TiO_2, imperméables à chaque composé de l'alimentation. On suppose alors une perméabilité dans les particules inorganiques nulle (phase dispersée imperméable), l'équation générale de Maxwell se simplifiant en équation 30 [122]. L'équation obtenue prédit

une diminution de la perméabilité effective lorsque la fraction volumique en particule augmente, une élévation de la sélectivité étant attendue.

$$P_{fi} = P_{mi}\left(\frac{1-\phi}{1+\left(\frac{\phi}{2}\right)}\right) \qquad (30)$$

$$\phi = \frac{{w_f}/{\rho_f}}{{w_p}/{\rho_p} + {w_f}/{\rho_f}} \qquad (31)$$

Avec w_f : Masse des particules (kg)

w_p : Masse du polymère (kg)

ρ_f : Densité des particules (kg.m^{-3})

ρ_p : Densité du polymère (unités) (kg.m^{-3})

Les deux polymères synthétisés dans le cadre du projet sont le PVA et le PEBAX. L'objectif en termes de performance est l'obtention d'une perméance du CO_2 de 2,5 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} et une sélectivité CO_2/N_2 de 100. La faible épaisseur de la couche active des deux MMM (3 µm) nécessite l'apport d'un support poreux en Psf.

Les résultats obtenus avec la MMM PVA/TiO_2 présentés dans la Figure 22 sont peu concluants. La variation de la fraction massique en nanoparticule affecte peu ou pas les performances de séparation de la membrane. Une explication possible est que la structure du PVA qui a un comportement similaire à un gel permet une liberté de mouvement des chaines polymères suffisamment grande pour pouvoir se réarranger autour des particules inorganiques sans modifier la perméabilité. La perméance du CO_2 obtenue est plus de 6 fois inférieure à celle désirée. Ce résultat est peu surprenant dans la mesure où le PVA n'est pas un polymère très perméable en condition sèche. Mais l'intérêt de cette étude est de pouvoir comparer ces résultats avec la membrane hybride réactive PVA/HAPS.

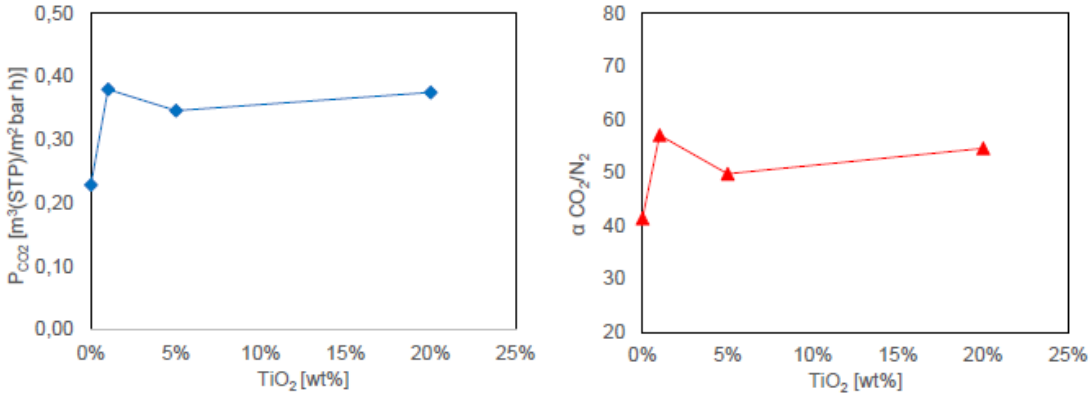


Figure 22. Perméance du CO_2 pur dans la MMM PVA/TiO_2 (bleu) et sélectivité CO_2/N_2 en fonction de la fraction massique de TiO_2 [123]

Pour atteindre les objectifs de performance de séparation, le PVA est remplacé par le copolymère PEBAX, plus perméable et plus sélectif. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la Figure 23 pour différentes fractions massiques (0%, 2,5%, 5%, 15% et 35%). Il est constaté que la loi simplifiée de Maxwell prédit correctement l'évolution de la

perméabilité du CO_2. Cependant la sélectivité CO_2/N_2 reste proche de 25. La baisse de la perméabilité s'explique par l'ajout de particules non perméables et est prédite par la loi de Maxwell. Les particules non perméables ajoutent une résistance au transfert de matière. Finalement, aucun effet bénéfique n'a été apporté par les nanoparticules denses de TiO_2 dans les MMMs et les performances de séparation expérimentales sont loin des objectifs initiaux.

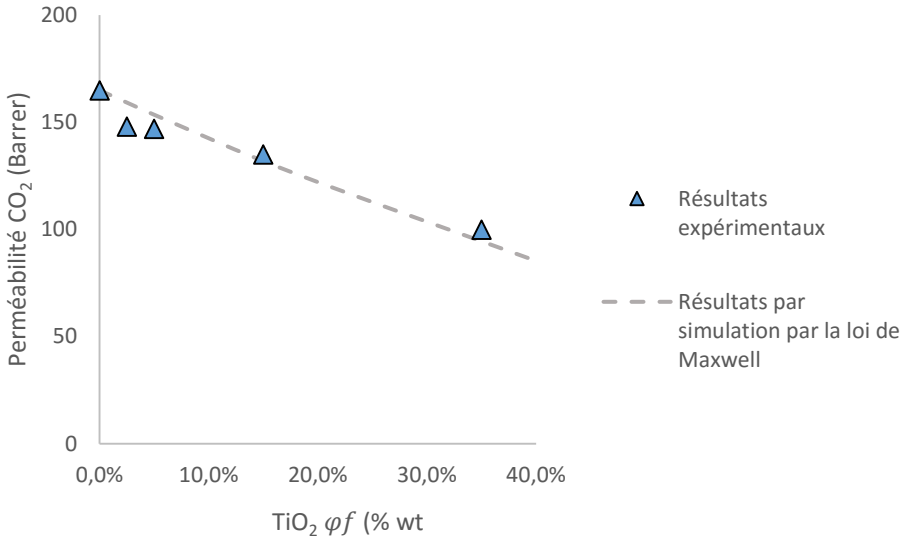


Figure 23. Perméabilité du CO_2 dans une MMM PEBAX/TiO_2 (Résultats issus des expériences obtenues dans le cadre du projet HiPerCap)

Cependant avec une fraction massique supérieure à 20%, il était escompté une augmentation de la perméabilité des composés car les interactions polymère-TiO_2 ont tendance à augmenter la fraction de volume libre dans la membrane. Dans son étude [124], Matteucci a d'abord observé cette réduction de perméabilité pour différent gaz permanents (CO_2, H_2, CH_4 et N_2) dans une MMM avec une fraction volumique de nanoparticule dense de TiO_2 faible (<15%) dans du PTMSP. Ensuite, la perméabilité de chaque composé augmente lorsque la fraction volumique des particules est supérieure 15%. Cette tendance inverse aux prédictions du modèle de Maxwell résulte d'une expansion du volume libre liée aux interactions polymère-particule [124], [125]. De plus, les particules ont tendance à casser les structures cristallines des polymères vitreux et donc à augmenter la perméabilité effective des composés dans la phase continue. Ce cas d'étude montre l'influence que peut avoir l'impact des interactions polymère-particule. Négliger ces interactions revient à faire l'hypothèse d'une dispersion homogène sans formation d'agglomérat, cas possible avec une faible fraction massique de particules.

II.1.5.3. Utilité de modèles plus complexes

L'étude de Matteuci met en avant le fait qu'il est généralement incorrect de négliger les interactions polymère-particule et donc que la loi générale de Maxwell est trop simplificatrice. Des différences parfois importantes entre résultats expérimentaux et valeurs théoriques ont été obtenues dans différentes études. Les principales causes sont la formation d'agglomérats et les interactions polymère-particule [53] [126]. Les modifications sur les performances de séparation de la MMM ne sont pas spécifiques à un composé mais sont observables pour chaque composé. Il est alors important de comprendre l'influence de chaque interaction sur la perméabilité et la sélectivité des composés.

Chaque interaction polymère-particule à un effet spécifique sur la perméabilité et la sélectivité des composés. Cette caractéristique permet de classer les interactions par zone (voir Figure 24) sur un graphique perméabilité/sélectivité relative. La perméabilité relative est le rapport entre la perméabilité effective du composé et sa perméabilité dans le polymère pur.

$$P_{ri} = \frac{P_{fi}}{P_{mi}} \quad (32)$$

$$\alpha_{rij} = \frac{P_{ri}}{P_{rj}} \quad (33)$$

Avec P_r : Perméabilité relative du composé i (-)

α_{rij} : Sélectivité relative entre le composé i et j

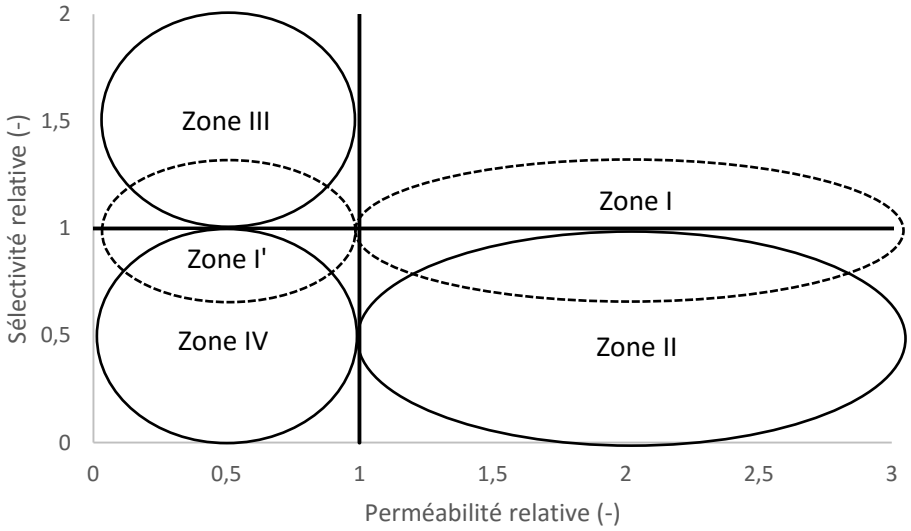


Figure 24. Impact des différentes interactions polymère-particule (Trait pointillé : cas idéal / trait plein : réalité)

La zone I définit le cas idéal à deux phases sans interaction polymère-particule. L'ajout de particules poreuses améliore la perméabilité de la membrane grâce aux performances de séparation de ces particules. Les conséquences sont une amélioration de la perméabilité effective pour une sélectivité sensiblement identique. Le modèle de Maxwell est utilisé dans ce cas pour modéliser la perméabilité. La zone I' correspond à l'ajout de particules denses dans le polymère. La tortuosité dans la membrane augmente réduisant ainsi la diffusion. La sélectivité relative est sensiblement identique mais la perméabilité relative tend à diminuer. La zone II est caractérisée par une augmentation du volume libre autour des particules qui accélère la perméabilité effective. Cependant lorsque ces volumes libres se connectent entre eux et forment un passage préférentiel dans la membrane, une baisse de la sélectivité est alors observée. La formation d'agrégats tend à accélérer la formation de ces passages de volume libre peu sélectifs. Dans le cas de polymères sélectifs, cette morphologie est recherchée pour améliorer les perméabilités.

Dans la zone III, l'interaction polymère-particule spécifique est responsable de la rigidification de la zone de contact. En conséquence, la sélectivité dans cette zone est augmentée. Lorsque l'on traite avec une membrane perméable, ce type de morphologie est adéquat pour améliorer

les performances de séparation. Dans le dernier cas (zone IV), la particule bloque les volumes libres de la matrice polymère. Une diminution de volume libre est alors constatée, ce qui génère alors une baisse de la perméabilité et parfois même de la sélectivité. Les interactions polymère-particule modifient de la même manière la perméabilité de chaque composé de l'alimentation. Cet ensemble de résultats démontre une fois encore la difficulté des membranes physiques à améliorer simultanément la perméabilité et la sélectivité.

II.1.5.4. Etude rigoureuse des MMM

L'étude de la perméabilité dans les MMMs a généré de nombreuses lois de perméabilités effectives depuis 25 ans qui décrivent plus ou moins bien la réalité en fonction des cas. A partir de ces nombreuses observations, il est possible de les distinguer en deux catégories.

- La première catégorie représente les MMMs idéales à deux phases. Les zones d'interaction polymère-particule sont négligées et les MMMs sont composées de deux éléments, le polymère et les particules inorganiques. Bien que la loi de Maxwell soit généralement utilisée pour définir la perméabilité effective d'un composé, il existe d'autres possibilités [127], [128] comme les lois développées par Bruggeman [14] ou encore Pal [15].

- La seconde catégorie de lois considère une zone intermédiaire entre la particule et le polymère qui possède ses propres caractéristiques de perméabilités pour chaque composé (voir Figure 25). Dans cette zone intermédiaire, la perméabilité est définie par le modèle SD, mais diffère de celle dans le polymère pur. Ces modèles étendus nécessitent alors pour chaque composé de déterminer une perméabilité par zone, dans le polymère pur, dans la zone intermédiaire et dans la particule. Une des principales lois est la loi modifiée de Maxwell (voir Annexe C) [128].

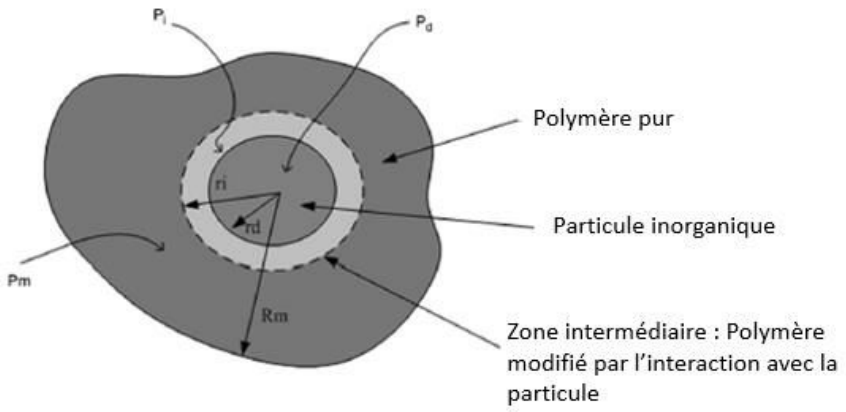


Figure 25. Détail d'une membrane à matrice mixte à trois phases [53]

La principale difficulté avec les modèles à trois phases est la détermination des caractéristiques de la phase intermédiaire. La fraction volumique de la zone intermédiaire est dépendante de la fraction de particules diluée dans la membrane.

La simplicité des lois à perméabilité constante facilite le travail de modélisation. Mais admettre qu'une perméabilité est constante est parfois trop réducteur par rapport à la réalité. Dans ce cas, il est parfois nécessaire d'utiliser une loi à perméabilité variable.

II.2. Modèle prédictif à perméabilité variable

Utiliser une loi à perméabilité constante revient à dire que, la variation de la force motrice ou de la température opératoire n'influence aucunement la perméabilité du composé dans la membrane. Cette hypothèse peut être responsable d'erreurs importantes sur la modélisation du transfert de matière avec certaines membranes. Le mécanisme SD rappelle que la perméabilité est le produit d'un facteur cinétique (D_i) et d'un facteur thermodynamique (S_i). Or il s'avère que ces paramètres sont, de manière générale, dépendants des conditions opératoires.

Dans cette partie, des modèles prédictifs en fonction de variables opératoires telles que les pressions ou la température opératoire sont présentés. Pour comprendre et modéliser les lois de perméabilité variable dans les membranes physiques, il faut revenir au mécanisme de transfert de matière, le mécanisme SD.

$$P(x) = S(x) * D(x) \ (34)$$

Avec x : variable opératoire

II.2.1. Perméabilité variable en fonction des pressions du système dans un polymère vitreux : le modèle Dual mode

L'étude de l'influence de la pression partielle amont et aval de la membrane sur le mécanisme SD en conditions isothermes est importante car la différence de pressions est la force motrice du système. En condition isotherme, le coefficient de diffusion d'un composé dans un polymère est généralement considéré constant. La perméabilité est cependant modifiée en raison de l'isotherme de sorption qui est fonction de la pression amont et aval de la membrane.

$$P(p', p'') = D * S(p', p'') \ (35)$$

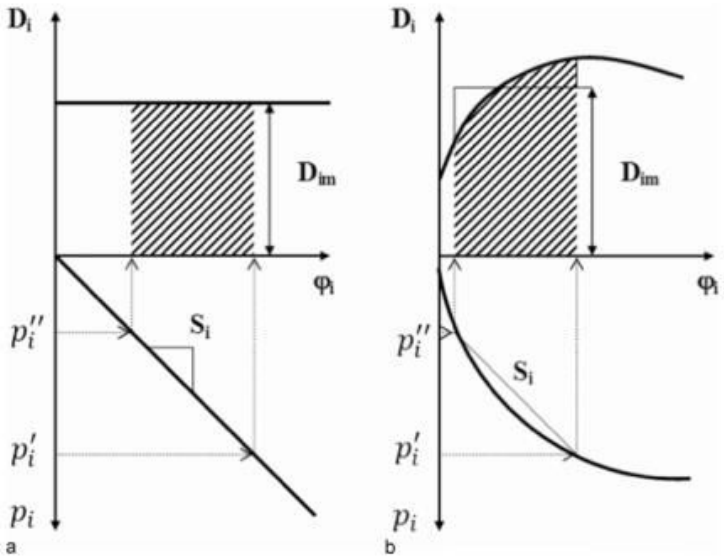


Figure 26a et 26b. Schémas représentatifs de l'évolution de la sorption et de la diffusion du mécanisme SD en fonction de la pression partielle pour un modèle perméabilité constante (a) et pour un modèle perméabilité variable (b) (φ_i : fraction de concentration sorbée dans la membrane) [129].

La Figure 26 (a) et (b) schématise la différence entre un modèle à perméabilité constant et à perméabilité variable. Les deux modèles suivent un mécanisme SD, cependant le modèle à perméabilité constante (voir Figue 26a) a un isotherme de sorption linéaire de type Henry et un coefficient constant en fonction de la différence de pression partielle. Le modèle à perméabilité variable a des coefficients de sorption et de diffusion qui sont dépendants de la pression partielle (voir Figure 26b), il est alors nécessaire de dissocier la pression partielle amont et de la pression partielle aval.

La structure plus complexe des polymères vitreux avec deux types de volumes libres implique que l'isotherme de sorption de type Henry seul n'est plus représentatif. La sorption totale dans un polymère vitreux est effectivement décomposée en deux populations sorbées, décrites par le model Dual Mode [130] [131]. La première population sorbée suit un isotherme de sorption classique de type Henry. Par contre la seconde population qui correspond aux composés sorbés dans l'excès de volume libre fixe est analogue à un isotherme de sorption de type Langmuir.

Il existe un équilibre local qui permet d'exprimer la concentration dans la membrane comme étant la somme des deux isothermes de sorption, chaque évolution en fonction de la pression amont est présentée dans la Figure 27. La particularité d'une sorption de Langmuir est une saturation des sites de sorption à haute pression, tandis que la sorption de Henry augmente linéairement. Il existe alors une pression de saturation pour laquelle la sorption de Langmuir est maximale, définissant ainsi la différence maximale entre les deux isothermes de sorption.

$$C_i = C_D + C_H \ (36)$$

Avec C_D : Concentration sorbée issue de l'isotherme de type Henry (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère)

C_H : Concentration sorbée issue de l'isotherme de type Langmuir (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère)

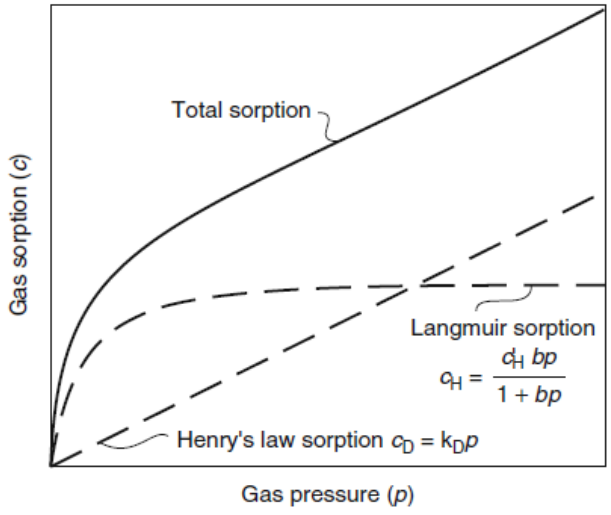


Figure 27. Détail des deux isothermes de sorption présents dans le modèle Dual Mode [10]

Le transfert de matière dans une membrane vitreuse est définit par le mécanisme SD, que l'on associe à la loi de Fick. Cependant la dissociation d'un composé en deux populations distinctes dans le polymère nécessite de définir deux coefficients de diffusion distincts et spécifiques à chaque population. En un point précis du système, un seul isotherme de sorption est possible.

En condition isotherme, chaque coefficient de diffusion est constant [131]. Le flux au perméat est donc définit par le modèle Dual Mode et prend la forme de l'équation 38.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz} \quad (37)$$

$$J_i = -D_D \frac{dC_D}{dz} - D_H \frac{dC_H}{dz} \quad (38)$$

Avec D_D : Coefficient de diffusion de la population issue de l'isotherme de type Henry ($cm^2.s^{-1}$)

D_H : Coefficient de diffusion de la population issue de l'isotherme de type Langmuir ($cm^2.s^{-1}$)

$\frac{dC_D}{dz}$: Gradient de concentration issue de l'isotherme de type Henry

$\frac{dC_H}{dz}$: Gradient de concentration issue de l'isotherme de type Langmuir

$$C_D = k_D p_i \quad (39)$$

$$C_H = \frac{C'_H b_i p_i}{1 + b_i p_i} \quad (40)$$

C_i Concentration de l'espèce i dans le polymère (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère)

C'_H Coefficient de Langmuir (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère)

b_i Constante d'affinité de Langmuir (Pa^{-1})

Le paramètre b_i est la constante d'affinité de Langmuir, qui caractérise la tendance d'une espèce à être sorbée sur un site de Langmuir. Le paramètre C'_H est la constante de saturation de Langmuir, qui définit la capacité de sorption maximale pour une espèce. Cette constante dépend de la fraction de volume libre en excès des microcavités dans le polymère vitreux. Si le polymère est un élastomère, la constante de saturation de Langmuir est nulle. On retrouve alors l'équation classique du flux en fonction de l'isotherme de sorption de type Henry et un coefficient de diffusion constant.

$$J_i = \underbrace{D_D \frac{k_{Di}}{z} * (p'_i - p''_i)}_{\text{Sorption de Henry}} + \underbrace{D_H \frac{C'_H b_i}{z} * \left(\frac{p'_i}{1 + b_i p'_i} - \frac{p''_i}{1 + b_i p''_i}\right)}_{\text{Sorption de Langmuir}} \quad (41)$$

L'équation du flux par le modèle Dual Mode (équation 41) en condition isotherme démontre que la variation de la pression partielle amont ou aval est distincte. La variation de la pression partielle en amont n'aura pas la même incidence que la variation de la pression partielle en aval de la membrane. Cette précision a une grande importance car elle se répercute sur le choix de la force motrice, soit par une compression de l'alimentation et/ou par le vide au perméat.

L'intégration de la solution analytique en multi-constituants diffère légèrement à cause de la sorption compétitive sur les sites de type Langmuir. En effet, lorsque l'alimentation est un mélange binaire, il existe un phénomène de compétition de sorption sur les sites de Langmuir car leur concentration est limitée. Cette compétition a pour conséquence une diminution de la

concentration sorbée pour chaque composé comparé à la sorption en gaz pur. La solution analytique du flux prend alors la forme de l'équation 42.

$$J_i = \frac{k_D D_D}{z} * (p_i' - p_i'') + \frac{C_H' b_i D_H}{z} * (\frac{p_i'}{1+\sum_{i=1}^{n} b_i p_i'} - \frac{p_i''}{1+\sum_{i=1}^{n} b_i p_i''}) \ (42)$$

II.2.2. Résultat des membranes physiques à polymère vitreux synthétisées dans le projet HiPerCap

Une seule membrane dense avec un polymère vitreux a été synthétisée par l'équipe TIPS. Il s'agit d'une membrane composite composée d'une double couche de polymère vitreux PIM-1 supportée par une couche poreuse de TFC et d'une fine couche protectrice de PTMSP modifiée en amont. L'épaisseur de la couche active est de 2,5 µm. L'objectif initial en termes de performance de séparation est une perméance du CO_2 entre 12 et 15 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} et une sélectivité CO_2/N_2 entre 20 et 30.

Membrane composite sur support TFC	Perméance CO_2 (m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1})	Sélectivité CO_2/N_2
1 couche de PIM-1 (épaisseur 2,5-3 µm)	13-17,9	12-12
2 couche de PIM-1 (épaisseur 2,5-3,5 µm)	9,2-13,3	13-16

Tableau 8. Performance de séparation de la membrane composite synthétisée par TIPS

Les résultats entre une simple couche de PIM-1 et une double couche sont présentés dans le tableau 8. La perméance de 13,3 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} atteint l'objectif mais la sélectivité de la membrane est légèrement inférieure à la valeur recherchée. La caractéristique d'une membrane PIM-1 est une haute fraction de volume libre. L'excès de volume libre tend à former des passages le long de la membrane, ce qui explique les perméabilités et les perméances élevées ainsi que la sélectivité modérée. En superposant une seconde couche sur la première, les passages sont légèrement entravés. En conséquence, les perméabilités décroissent légèrement et la sélectivité est augmentée.

II.2.3. Influence de la température sur le transfert de matière à travers une membrane polymère

Le second paramètre opératoire capable de modifier la perméabilité d'un composé dans une membrane dense est la température. Ce paramètre influe sur la perméabilité d'un polymère élastomère comme d'un vitreux. Une perméabilité est constante à une température donnée car la température est considérée homogène dans la membrane (isotherme), mais une variation de la température opératoire influe sur le mécanisme SD. La sorption et la diffusion suivent indépendamment une loi de type Arrhenius en fonction de la température.

$$P(T) = S(T) * D(T) \ (43)$$

$$S = S_0 exp(\frac{-\Delta H_S}{RT}) \ (44)$$

$$\Delta H_S = \Delta H_{Cond} + \Delta H_{mél} = \Delta H_{Cond} + \bar{v}(\delta - \delta_P)^2(1-\varphi)^2 \ (45)$$

$$\varphi = c\bar{v} \ (46)$$

S Coefficient de solubilité du gaz dans le polymère (m^3 gaz (STP).m^{-3} de polymère.Pa^{-1})

S_o Constante pré exponentielle (m^3 gaz (STP).m^{-3} de polymère.Pa^{-1})

ΔH_S Chaleur molaire partielle (enthalpie) de sorption ($J.mol^{-1}$)

ΔH_{Cond} Enthalpie de condensation ($J.mol^{-1}$)

$\Delta H_{mél}$ Enthalpie de mélange ($J.mol^{-1}$)

R Constante universelle des gaz ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T Température (K)

$\bar{v}$ Volume molaire partiel ($m^3.mol^{-1}$)

δ Paramètre de solubilité du pénétrant ($J^{1/2}.m^{-3/2}$)

δ_P Paramètre de solubilité du polymère($J^{1/2}.m^{-3/2}$)

φ Fraction volumique de vapeur dans le polymère (-)

L'enthalpie de sorption est la somme de deux enthalpies, la chaleur molaire partielle de condensation et l'enthalpie de mélange. Le signe de l'enthalpie de sorption détermine l'évolution de la sorption. Une enthalpie de sorption négative implique une baisse de la sorption avec une hausse de la température. La diffusion est aussi définie à l'aide d'une fonction de type Arrhenius en fonction de la température.

$$D = D_0 exp(\frac{-E_D}{RT}) \ (47)$$

D Coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$)

D_0 Constante pré exponentielle ($cm^2.s^{-1}$)

E_D Energie d'activation de diffusion ($J.mol^{-1}$)

Dans le cas de la diffusion de gaz permanant dans une membrane dense avec une pression modérée, il est possible de déterminer l'énergie d'activation par deux lois empiriques, une pour les polymères élastomères (équation 48) et une seconde pour les polymères vitreux (équation 49) [19].

$$logD_0 = \left(\frac{E_D * 10^{-3}}{R}\right) - 8.0 \ (48)$$

$$logD_0 = \left(\frac{E_D * 10^{-3}}{R}\right) - 9.0 \ (49)$$

La perméabilité étant le produit de deux lois d'Arrhenius, la sorption et la diffusion, elle peut aussi être définie par une loi générale de type Arrhenius. De manière générale, lorsque l'énergie d'activation de la perméabilité est entre 30 et 80 $kJ.mol^{-1}$, la perméabilité augmente avec la température. Ce cas est fréquent avec les gaz permanents. Avec des vapeurs condensables, le résultat diffère. Le terme de l'enthalpie de condensation est bien plus important et l'énergie d'activation de perméabilité devient négative. La perméabilité chute en augmentant la température.

$$P = P_0 \ exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right) = P_0 \ exp\left(\frac{\Delta H_S + E_D}{RT}\right) \ (50)$$

P Perméabilité (m^3 gaz (STP).$m.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$)

P_0 Constante pré exponentielle (m^3 gaz (STP).m.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1})

E_P Energie d'activation de la perméabilité (J.mol^{-1})

L'influence de la température sur la sorption et la diffusion peut être contraire et s'annuler. Il est important de savoir quelle sélectivité, celle de sorption ou celle de diffusion, domine dans le transfert. Enfin, il est important de rappeler que les polymères sont sensibles à la température. En particulier, lorsque la température opératoire est supérieure à la température de transition vitreuse, le polymère vitreux change de propriétés et passe à l'état élastomère.

II.2.4. Variation de la pression et de la température

Les modèles à perméabilité variable permettent la prise en compte de la variation d'un paramètre opératoire. En effet le mécanisme SD est influencé par la température et les pressions appliquées au système. Il est possible de développer une solution analytique en fonction des paramètres opératoires que sont les pressions amont et aval et la température car la pression amont et la température sont considérées homogènes dans la membrane. En effet la condition isotherme permet de négliger la variation de la température dans la membrane et une des hypothèses liées au mécanisme SD est que la pression dans la membrane est égale à la pression amont (p').

$$P(p', p'', T) = D(T) * S(p', p'', T) \ (51)$$

Les différentes constantes de sorption définies dans le Dual Mode sont dépendantes de la température. Le coefficient de sorption de Henry, la constante d'affinité de Langmuir, les coefficients de diffusions des deux populations varient en fonction de la température en suivant une loi de type Arrhenius [132]. Li [133] a fait une étude sur l'influence de la température et de la pression amont sur le transfert de matière dans une membrane PIM-1. Son étude complète met en évidence que la sorption est à la fois dépendante de la température et des pressions.

$$k_D(T) = k_{D0} exp(-\frac{\Delta H_D}{RT}) \ (52)$$

Avec k_{D0} : Constante pré-exponentielle (cm^3 (STP).cm^{-3}.bar^{-1})

ΔH_D : Enthalpie de sorption du mode de sorption Henry (J.mol^{-1})

$$b(T) = b_0 exp(-\frac{\Delta H_b}{RT}) \ (53)$$

Avec b_0 : Constante pré-exponentielle (Pa^{-1})

ΔH_b : Enthalpie de sorption du mode de sorption Langmuir (J.mol^{-1})

La différence $\Delta H_D - \Delta H_b$ est globalement positive car la sorption de type Henry demande la création d'un espace alors que celle de type Langmuir existe déjà. Il faut donc plus d'énergie dans le cas de la sorption de type Henry.

$$D_D(T) = D_{D0} exp(-\frac{E_{DD}}{RT}) \ (54)$$

$$D_H(T) = D_{H0} exp(-\frac{E_{DH}}{RT}) \ (55)$$

Avec D_{D0} : Constante pré exponentielle (cm^2.s^{-1})

E_{DD} : Energie d'activation pour les espèces sorbées par l'isotherme de type Henry (J.mol^{-1})

D_{H0} : Constante pré exponentielle (cm^2.s^{-1})

E_{DH} : Energie d'activation pour les espèces sorbées par l'isotherme de type Langmuir (J.mol^{-1})

Seule la constante de Langmuir (C'_H) n'est pas définie par une fonction de type Arrhenius [132]. La constante de sorption de Langmuir C'_H est liée à l'excès de volume libre fixe du polymère vitreux. La formation de microcavités est proportionnelle à la différence de température entre la température opératoire et la température de transition vitreuse $T - T_g$ et non à un paramètre énergétique [134]. Lorsque la température est supérieure à T_g, le polymère est dans un état élastomère et le coefficient de Langmuir est nul. Par contre, une baisse de température augmente la fraction d'excès de volume libre.

$$C'_H(T) = (\alpha_1 - \alpha_g)(T_g - T) \quad (56)$$

Avec α_1 : Coefficient d'expansion thermique dans la membrane (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère.K^{-1})

α_g : Coefficient d'expansion thermique dans la phase gaz (m^3 de gaz (STP).m^{-3} de polymère.K^{-1})

Dans le cas idéal ou le vide est appliqué au perméat, le flux au perméat se calcule à l'aide de l'équation 57. Au final, il est possible d'obtenir une solution analytique en fonction des pressions et de la température. Cependant, un nombre important de paramètres thermodynamiques doit être déterminé. Ces paramètres ne sont que très rarement renseignés dans la littérature, ce qui limite l'utilisation de ce modèle.

$$J_i(p'_i, T) = \frac{k_{D0}D_{D0}}{z} exp\left(-\frac{\Delta H_D + E_{DD}}{RT}\right) * \left(1 + \frac{(\alpha_1-\alpha_g)(T_g-T)*\frac{b_0}{k_{D0}}*\frac{D_{H0}}{D_{D0}}exp\left(-\frac{\Delta H_b - \Delta H_D + E_{DH} - E_{DD}}{RT}\right)}{1+b_i p_i}\right)p'_i \quad (57)$$

La simplicité d'une loi à perméabilité constante apparait alors comme un atout comparé à ce type de solution. Cependant l'influence de la température et des pressions sur la perméabilité impose de définir à chaque valeur de perméabilité, les conditions opératoires. Pour une membrane physique en condition isotherme, la perméabilité constante peut modéliser en principe le transfert de gaz permanent à travers les membranes élastomères, les MMMs et les liquides ioniques. La perméabilité ne dépend alors que de la nature et la structure de la membrane. Dans le cas des membranes vitreuses, le modèle Dual Mode est nécessaire à cause des isothermes de sorption présent. Cependant dans le cas des membranes réactives, le mécanisme SD seul n'est pas valide. Un modèle plus complexe doit être nécessairement développé.

II.3. Le transport facilité dans les membranes réactives (MTF)

Le cas des membranes réactives diffère des membranes physiques de par l'existence d'une réaction chimique. Le mécanisme de SD est un mécanisme physique qui ne peut pas être représentatif du transport facilité dans la membrane. En effet, le transfert de matière à travers une membrane dense chimique répond à un double mécanisme, au mécanisme SD d'une part et au mécanisme de Réaction Diffusion (RD) d'autre part. L'influence importante de plusieurs

paramètres sur le transport facilité comme la température et la pression nous oblige dans cette partie à ne plus exprimer une perméabilité effective pour un composé mais d'évaluer uniquement son flux transmembranaire par le double mécanisme de transfert de matière.

II.3.1. Solution analytique du transport facilité

Le transport facilité correspond à un transfert de matière accéléré à l'aide d'une réaction chimique réversible à travers la membrane. La réaction spécifique augmente la sélectivité de la membrane en n'impliquant qu'un seul composé de l'alimentation. Dans cette partie, une solution analytique adaptée à tout type de transport facilité est développée et les différentes hypothèses de départ sont expliquées. Dans des conditions opératoires optimales, le flux au perméat du gaz réactif est augmenté par le transport facilité. Afin d'obtenir une solution analytique au problème, une réaction réversible d'ordre deux est prise en compte [115]. Le réactif A réagit avec le porteur B et forme le produit AB.

$$A + B \overset{K}{\Leftrightarrow} AB$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (58)$$

Avec K : Constante d'équilibre de la réaction chimique (L.mol^{-1})

k_1 : Constante cinétique de la réaction du sens direct (m^3.mol^{-1}.s^{-1})

k_{-1} : Constante cinétique de la réaction du sens indirect (s^{-1})

La consommation des réactifs ou la production d'un produit ou d'un complexe au cours du temps est représentée par sa vitesse de réaction. Le transfert de matière est unidirectionnel dans le sens du gradient de concentration en dx. Le transfert de matière, tout comme dans les membranes physiques, est basé sur la diffusion uniquement, la convection étant considérée comme négligeable. Le bilan de matière local en régime permanent pour chaque composé est développé par les équations 61, 62 et 63 [135], [136].

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (59)$$

$$D_i \frac{d^2C_i}{dz^2} = -r_i \quad (60)$$

$$D_A \frac{d^2C_A}{dz^2} - k_1 C_A C_B + k_{-1} C_{AB} = \frac{dC_A}{dt} \quad (61)$$

$$D_B \frac{d^2C_B}{dz^2} - k_1 C_A C_B + k_{-1} C_{AB} = \frac{dC_B}{dt} \quad (62)$$

$$D_{AB} \frac{d^2C_{AB}}{dz^2} + k_1 C_A C_B - k_{-1} C_{AB} = \frac{dC_{AB}}{dt} \quad (63)$$

Avec r_i : Vitesse de réaction (mol.s^{-1})

La particularité du transport facilité tient dans le fait que le porteur et le produit sont non volatils. Ces deux espèces sont bloquées dans la phase polymère et ne peuvent pas se volatiliser dans les phases gaz que sont le rétentat et le perméat. L'expression des conditions aux limites à chaque face de la membrane est définie par les équations 64 et 65. La concentration en sites actifs est considérée constante dans la membrane [137].

$$l = 0, \quad C_A = C_{A0}, \quad \frac{dC_B}{dz} = \frac{dC_{AB}}{dz} = 0 \ (64)$$

$$l = z, \quad C_A = C_{Az}, \quad \frac{dC_B}{dz} = \frac{dC_{AB}}{dz} = 0 \ (65)$$

$$\frac{1}{z}\int_0^z (C_B + C_{AB})dl = C_T \ (66)$$

Avec C_T : Concentration totale en sites actifs (mol.l^{-1})

En admettant la réaction comme rapide, on émet l'hypothèse que l'équilibre réactionnel est atteint en tout point de la membrane ainsi qu'aux deux interfaces. L'étape limitante du transfert de matière est alors la diffusion dans la membrane et la vitesse de la réaction directe est égale à la vitesse de réaction inverse. La concentration du produit s'exprime alors en fonction de la concentration du réactif [138]. La solution analytique du flux total du réactif *A* est la somme des deux mécanismes SD et RD que l'on intègre sur toute l'épaisseur de la couche active.

$$-r_A + r_{AB} = 0 \ (67)$$

$$K = \frac{C_{AB}}{C_A C_B} = \frac{k_1}{k_{-1}} \ (68)$$

$$C_{AB} = \frac{KC_A C_T}{1 + KC_A} \ (69)$$

$$J_A = j_A + j_{AB} \ (70)$$

$$J_A = \underbrace{-D_A \frac{dC_A}{dz}}_{\text{Mécanisme SD}} \underbrace{- D_{AC} \frac{dC_{AB}}{dz}}_{\text{Mécanisme RD}} \ (71)$$

La fraction du réactif A qui n'a pas réagi avec le porteur suit le mécanisme SD alors que le transport facilité est défini par le mécanisme de Réaction Diffusion (RD). Chaque espèce a un coefficient de diffusion qui lui est propre, considéré constant et indépendant de la concentration [139]. Le mécanisme DS est définit par un isotherme de sorption de type Henry. En intégrant sur toute l'épaisseur de la couche active et en ajoutant les conditions aux limites à chaque surface, la solution analytique du flux au perméat est obtenue. L'équation 75 obtenue est finalement assez similaire au modèle Dual Mode. Ce résultat est peu surprenant dans le sens où le flux total est la somme de deux espèces différentes *A* et *AB* à travers la membrane. La différence avec le modèle Dual Mode est au niveau de la sorption de la seconde population, qui doit intégrer la cinétique de la réaction réversible du transport facilité.

$$J_A = -\frac{D_A}{z}[C_{A0} - C_{Az}] - \frac{D_{AB}}{z}[C_{AB(0)} - C_{AB(z)}] \ (72)$$

$$C_{AB0} = Kk_{DA}p_A(0)C_T \ pour \ l = 0 \ (73)$$

$$C_{ABz} = Kk_{DA}p_A(z)C_T \ pour \ l = z \ (74)$$

$$J_A = \frac{1}{z}[D_A k_{DA} * (p'_A - p''_A) + D_C K C_T k_{DA}\left(\frac{p'_A}{1 + Kk_{DA}p'_A} - \frac{p''_A}{1 + Kk_{DA}p_{p''_A}}\right)] \ (75)$$

Cette solution analytique simple est valable pour tous les types de transport facilité mais nécessite le renseignement de nouveaux paramètres. De plus certaines hypothèses comme la réaction supposée instantanée sont discutables et seront discutées dans le chapitre IV.

II.3.2. Résultats des membranes réactives synthétisées dans le cadre du projet européen HiPerCap

Les objectifs de performance des membranes réactives sont une perméance de 2,5 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar-1 et une sélectivité CO_2/N_2 de 100. Deux types de membranes à transport facilité ont été proposés dans le cadre du projet. Deux membranes à liquide ionique supporté avec une chimisorption avaient été choisies. Leurs avantages étaient une grande capacité de sorption avec le CO_2 et une excellente résistance thermique. Malheureusement, les résultats avec ces deux liquides ioniques n'ont pas été concluants et elles n'ont pas été retenues pour la suite du projet.

Le second type de membrane est une membrane hybride PVA / particule fonctionnalisées HASP. Les meilleurs résultats expérimentaux obtenus sont une perméance du CO_2 de 1 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} pour une sélectivité CO_2/N_2 de 60. L'humidité relative est de 100% et la fraction massique de HASP est de 20%. L'apport des nanoparticules fonctionnalisées n'a pas été aussi bénéfique qu'escompté. L'augmentation de la fraction massique en HASP n'améliore pas ou peu la perméance du CO_2. Une explication de ce résultat est la formation d'agglomérats observés au microscope électronique à balayage. La formation d'agglomérats est néfaste pour le transport facilité car les sites actifs aminés sont sur les nanoparticules de SiO_2. Lorsque les nanoparticules se regroupent, la concentration de sites actifs dans la membrane diminue. Le mécanisme de réaction diffusion stagne ou diminue en conséquence et devient peu effectif sur la séparation.

II.3.3. Le facteur de facilité d'une membrane à transport facilité

Dans le cas du captage du CO_2 par membrane à transport facilité, la réaction principale est simplifiée à la réaction de l'hydrolyse du CO_2 sur un site porteur. Le porteur est une amine primaire, secondaire ou tertiaire, qui a un rôle assimilable à un catalyseur. La réaction directe produit l'ion bicarbonate sur la surface en amont de la membrane. La faible pression dans le perméat favorise la réaction inverse et libère le CO_2. La réaction principale est considérée comme rapide car c'est une réaction d'addition nucléophile [78].

$$CO_2 + H_2O \overset{+NH_2}{\longleftrightarrow} HCO_3^-$$

La principale difficulté dans l'utilisation de la solution analytique du transport facilité est le renseignement des nouveaux paramètres, notamment la constante d'équilibre et le coefficient de diffusion $D_{HCO_3^-}$. Le transport facilité est un phénomène qui n'est présent qu'à l'intérieur de la membrane, ce qui rend difficile la détermination de ces paramètres par les études classiques. Ces données sont donc très peu ou pas renseignées dans la littérature scientifique. Il est plus courant d'obtenir des perméabilités effectives à des conditions opératoires spécifiques mais une loi à perméabilité constante en simulation n'est pas représentative dans le cas d'une membrane à transport facilité (voir chapitre IV).

La cinétique est dépendante du porteur choisi, ce qui se traduit par un grand nombre possible de MFT. Dans le cas de transport facilité avec le CO_2, les amines voire des mélanges d'amines ont été testées comme porteur dans la membrane. Afin de qualifier l'apport du transport

facilité sur les performances de séparation de la membrane, il est défini un coefficient de facilité F. A travers ce coefficient, on quantifie la plus-value du mécanisme RD sur le flux total.

$$F = \frac{J_{CO2}}{J_{CO20}} = 1 + \frac{D_{HCO_3^-} K C_T}{D_{CO2}} * \left(\frac{p'_{CO2}}{1 + K k_{DCO2} p'_{CO2}} - \frac{p''_{CO2}}{1 + K k_{DCO2} p''_{CO2}} \right) * \frac{1}{(p'_{CO2} - p''_{CO2})} \quad (76)$$

Avec J_{CO2} : Flux du CO_2 issu du double mécanisme RD-SD (mol.m^{-2}.s^{-1})

J_{CO20} : Flux du CO_2 issu du mécanisme SD (mol.m^{-2}.s^{-1})

II.3.4. Les différentes classes de membranes à transport facilité

La solution analytique présentée dans la partie précédente est une solution générale, relative à tout type de transfert facilité. On distingue trois classes de transport facilité, chacun possédant leur particularité, présentée dans la Figure 28.

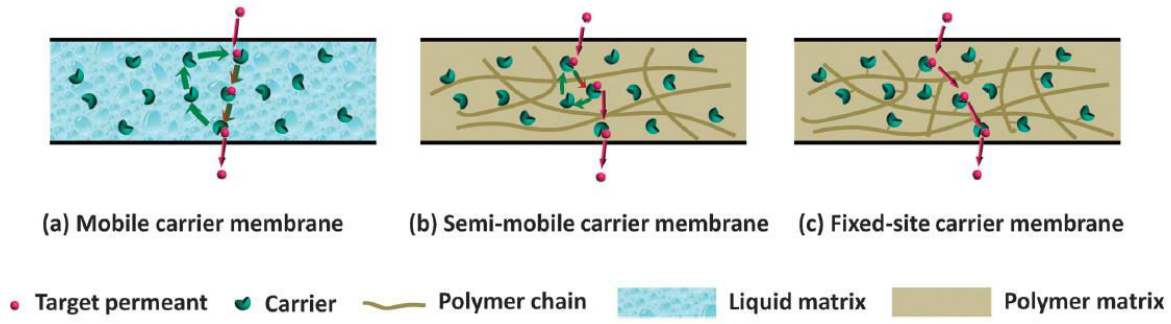


Figure 28. Les différents types de transport facilité [78]

Le premier cas de transport facilité est l'utilisation de porteurs mobiles dans la membrane. Représentatif des membranes liquides, la réaction entre les molécules de CO_2 et les amines (mécanisme de zwitterion) se produit à la surface de la membrane. Le produit diffuse sous forme d'ion carbamate dans le sens de la force motrice dx. Au niveau du perméat, la molécule de CO_2 est libérée par la réaction inverse et l'amine retourne à la surface côté rétentat. L'amine parcourt un cycle d'une surface à l'autre de la membrane. En capture de CO_2, des solutions aqueuses aminées telles que la MEA, DEA, MDEA ou encore l'AMP [84] ont été étudiées. L'avantage est la connaissance de la cinétique de réaction, des constantes de vitesse ainsi que de la constante d'équilibre et sa variation en fonction de la température. Cependant, l'instabilité des membranes liquides empêchent actuellement leur développement industriel. Dans le cadre du projet européen, le transport facilité à porteur mobile correspond au transport facilité dans les liquides ioniques supportés avec chimisorption.

Cependant, pour obtenir une membrane plus stable, les amines ont été fixées directement par liaison covalente sur les chaines polymères. Le CO_2 réagit avec l'amine fixe puis saute jusqu'au prochain site réactionnel par un mécanisme de saut. Le transport facilité à porteur fixe dans le cas du CO_2 avec des amines est détaillé dans la Figure 29. La molécule de CO_2 réagit avec l'eau sur un site aminé et forme un ion bicarbonate selon la réaction d'hydrolyse. Cet ion a alors la possibilité de se déplacer de site en site à travers la membrane par le mécanisme de saut avant d'être relâché sous forme de CO_2. Dans le cadre du projet européen, ce schéma définit le mécanisme de la membrane hybride car les amines sont fixées par liaison covalente sur les particules inorganiques HASP.

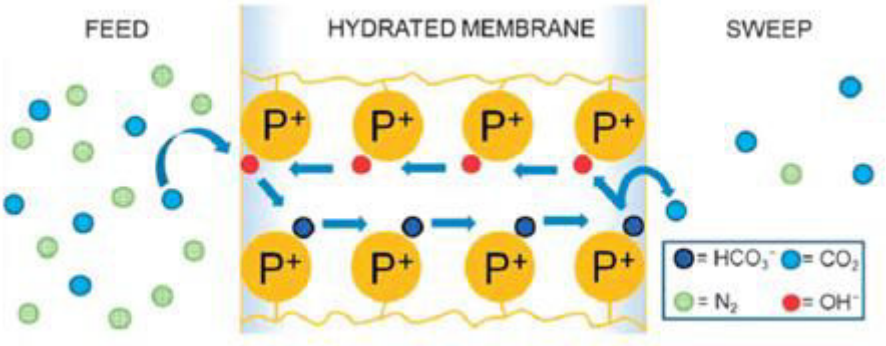


Figure 29. Transport facilité du CO_2 par le mécanisme de saut sur porteur fixe

Le troisième cas est finalement un intermédiaire entre les deux catégories. L'insertion de sites mobiles dans une membrane polymère contenant déjà des sites fixes peut être vue comme une membrane à porteur semi-mobile On obtient d'une part des sites fixes et d'autres part des sites mobiles piégés dans la matrice polymère. La mobilité de ces sites mobiles est réduite par les chaines polymères, mais on peut estimer que ces sites exécutent des cycles sur une distance réduite. Ce système est vu comme un dopage capable d'augmenter le transport facilité des membranes à porteur fixe.

II.3.5. Influence de la température sur le mécanisme de réaction diffusion

Tout comme le mécanisme de SD, le mécanisme RD est influencé par la variation de la température opératoire. A l'équilibre, la constante d'équilibre, rapport des constantes cinétiques de la réaction directe et inverse, est uniquement dépendante de la température. Les constantes de réactions suivent une loi de type Arrhenius en fonction de la température, traduisant l'influence de la température sur les vitesses de réaction. La variation de température (voir chapitre IV) peut favoriser la cinétique globale et améliorer les performances de séparation de la membrane réactive. Dans l'étude sur le transfert de matière dans les membranes physiques, il a été vu que la variation du mécanisme SD en fonction de la température suit une loi de type Arrhenius. L'équation 80 se place dans le cas d'un vide poussé au perméat.

$$K\ (T) = \frac{C_{AB}}{C_A C_B} = \frac{k_1(T)}{k_{-1}(T)}\ (77)$$

$$k_i(T) = A_i exp(\frac{-E_i}{RT})\ (78)$$

$$K\ (T) = \frac{A_1}{A_{-1}} exp\left(\frac{E_{-1}-E_1}{RT}\right)\ (79)$$

$$J_A(p'_A, T) = D_{A0} * k_{DA0}\, exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right) * p'_A + C_T D_{AB0} \frac{A_1}{A_{-1}} k_{DA0}\, exp\left(\frac{E_{-1}-E_1-E_{AB}-\Delta H_D}{RT}\right) \frac{p'_A}{1+\frac{A_1}{A_{-1}} k_{DA0}\, exp\left(\frac{E_{-1}-E_1-\Delta H_D}{RT}\right) p'_A}\ (80)$$

Avec k_1 : Constante cinétique de la réaction directe ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)

k_{-1} : Constante cinétique de la réaction indirecte (s^{-1})

A_1 Constante pré-exponentielle ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)

A_{-1} Constante pré-exponentielle (s^{-1})

E_i : Energie d'activation ($J.mol^{-1}$)

Lorsque le mécanisme RD est optimum, il est possible de simplifier la solution analytique en négligeant l'apport du mécanisme SD. Tout comme le cas du Dual mode, la formule analytique est complexe et demande de renseigner beaucoup de paramètres thermodynamiques et cinétiques. Le peu de connaissance sur les cinétiques du transport facilité dans une membrane à porteur fixe empêche actuellement toute utilisation de ce type de solution analytique.

II.4. Développement du module de simulation MEMSIC

Pour évaluer le potentiel d'un procédé de perméation gazeuse, une approche par simulation est très utile. La première étape consiste à développer des formules analytiques pour modéliser dans chaque cas le transfert de matière pour chaque composé. Afin de répondre aux attentes du projet HiPerCap, un nouvel outil de simulation de module membranaire a été mis au point. Dans ce module, nommé MEMSIC [5], sont programmées les différentes lois de transfert à perméabilité constante et variable présentées dans ce chapitre. Un récapitulatif des lois proposés dans MEMSIC et des différents paramètres à renseigner est donné dans le Tableau 9. Un diagramme de la structure du module membranaire est donné en Annexe D. Chaque simulation à l'aide du module de simulation membranaire se fait en condition isotherme, en régime permanent et ne prend pas en compte la variation de la température opératoire.

Type de membrane	Mécanisme	Modèle prédictif	Paramètres par constituant	Force motrice
Elastomère	SD	Perméabilité constante	P_i	Δp_i
MMMs	SD	Maxwell (Perméabilité constante)	P_m , P_d et ϕ	Δp_i
Polymère vitreux	SD	Dual Mode (Perméabilité variable)	$D_{Di}, D_{Hi,}$ k_{Di}, C'_{Hi} et b_i	p'_i et p''_i
MFT	SD et RD	Transport facilité	$D_i, k_{Di}, D_{HCO_3^-}, K$ et C_T	p'_i et p''_i

Tableau 9. Récapitulatif des différentes lois utilisables et des paramètres associés dans le logiciel MEMSIC

II.4.1. Utilisation de l'outil de modélisation MEMSIC

A l'aide de l'outil de simulation MEMSIC, il devient possible de définir le potentiel d'une membrane dans un procédé de perméation gazeuse. En intégrant le module membranaire dans un logiciel de simulation de procédé tel que Aspen Plus, il devient aisé d'utiliser les lois de thermodynamique adaptées et les différentes unités d'un procédé de perméation gazeuse telles que les compresseurs, les échangeurs ou encore les pompes à vides. Les données de sortie du module membranaire comme la pénalité énergétique, la surface spécifique et le bilan de matière sont alors accessibles (voir Figure 30). La surface spécifique et l'énergie consommée par le module membranaire sont deux mesures nécessaires à l'établissement de l'OPEX et le CAPEX du procédé de perméation gazeuse. Dans le cadre du projet HiPerCap, ces données sont nécessaires à la comparaison avec les autres procédés de séparation comme l'absorption chimique.

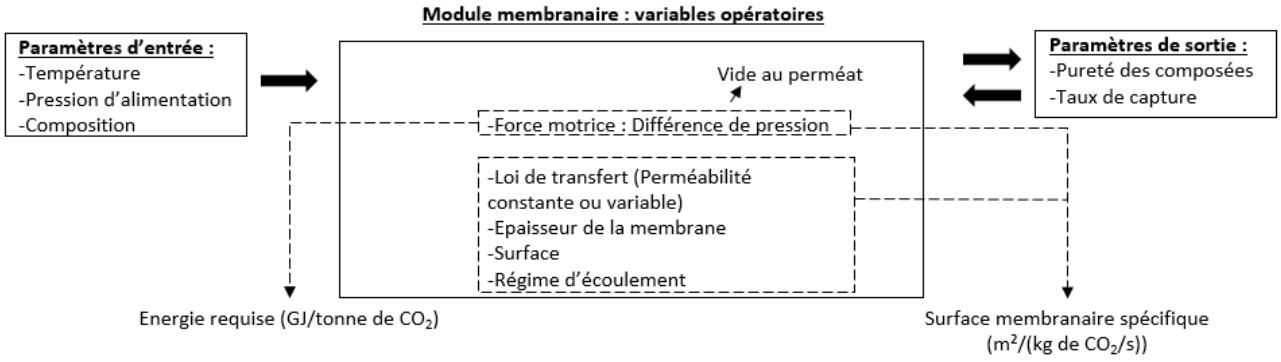


Figure 30. Détails des entrées et sortie d'un programme de module membranaire

II.4.2. Les atouts du module membranaire MEMSIC

Actuellement plusieurs programme de modules membranaires ont déjà été développés et sont référencés dans le Tableau 10. La complexité de chaque approche dépend principalement des contraintes du système d'étude. La particularité du module MEMSIC est la prise en compte de la perméabilité variable en fonction de chaque pression que ce soit pour les membranes physiques ou chimiques. Dans le cas des membranes vitreuses et des membranes réactives, la variation de la pression amont et aval a une influence sur la force motrice mais aussi sur les performances de séparation de la membrane. Une meilleure évaluation du transfert de matière permet alors de définir avec plus de rigueur le module membranaire (demande énergétique et surface de la membrane) en fonction des objectifs de séparation. Le programme MEMSIC est innovant et unique car il y est intégré plusieurs modèles pour le calcul du flux transmembranaire (voir Tableau 10). Le modèle Dual Mode est actuellement très peu utilisé dans les programmes de simulation alors qu'une partie importante des tests de matériaux sont des polymères vitreux. Le modèle de transport facilité, nécessaire pour les membranes réactives, est à notre connaissance pas encore utilisé dans d'autres programmes de simulation de module membranaire.

Les autres effets non idéaux que sont les pertes de charges en amont et en aval de la membrane, l'effet Joule Thompson, la polarisation de concentration et le comportement réel des gaz ne sont pas pris en compte dans ce travail (voir Annexe A). Mais des mises à jour sur le code MEMSIC sont prévues pour améliorer le programme de simulation.

Multi-constituants	ΔP'	ΔP"	ΔT	Polarisation de concentration	Comportement réel des gaz	Perméabilité variable	Transport Facilité	Références
-	-	-	-	-	-	-	-	[140]
-	-	-	-	-	-	-	-	[141]
-	-	-	-	-	-	-	-	[142]
+	-	-	-	-	-	-	-	[143]
+	+	-	-	-	-	-	-	[144]
-	+	-	-	-	-	+	-	[145]
+	-	-	+	-	-	-	-	[146]
-	+	+	-	-	-	-	-	[147]
+	+	+	-	-	-	-	-	[148]
+	+	-	+	-	-	-	-	[149]

+	+	+	+	-	+	-	-	[150]
-	-	+	+	-	-	-	-	[151]
+	+	+	+	+	+	+	-	[152]
-	-	-	+	-	-	-	-	[153]
-	-	-	-	+	+	-	-	[154]
-	+	-	-	-	-	-	-	[155]
-	-	+	-	-	-	-	-	[156]
+	+	-	-	-	-	-	-	[157]
-	+	-	-	+	+	-	-	[158]
+	-	-	-	-	-	-	-	[159]
+	-	+	-	-	-	-	-	[160]
+	-	+	-	-	-	-	-	[161]
-	-	+	-	-	-	-	-	[162]
+	-	-	-	-	-	-	-	[163]
-	-	+	+	-	-	+	-	[164]
+	-	-	-	-	-	+	+	MEMSIC

Tableau 10. Sommaire des modèles de simulation de module membranaires et leur spécificités associées [5] (ΔP' : Pertes de charge côté rétentat, ΔP" : Pertes de charge côté perméat, ΔT : Effet Joule Thompson)

Il est important d'insister sur la capacité du programme MEMSIC à simuler le transport dans les membranes denses à transport facilité car actuellement les autres modèles de module membranaire à transport facilité associés à un environnement de simulation utilisent une loi à perméabilité ou perméance constante [165]–[171]. De la même façon que pour les membranes physiques, des solutions analytiques sur le transport facilité et des expériences sur l'influence des conditions opératoires ont déjà été réalisées, mais la prise en compte d'un module membranaire intégré dans un procédé de perméation gazeuse est, à notre connaissance, pas renseignée dans la littérature.

Le programme MEMSIC est écrit en 3 langages informatiques (Fortran, C++ et Java Script). L'utilisation des normes Cape-Open permet l'interfaçage entre le langage informatique utilisé dans le programme MEMSIC et les logiciels de modélisation et de simulation. Ainsi, il peut être exécuté par les principaux logiciels de simulation de procédé les plus courants tels que ASPEN PLUS, ASPEN HYSIS, PRO II ou encore PROSIM. Utilisé comme un module classique dans l'environnement de simulation, il devient possible alors d'utiliser les bases thermodynamiques de ces logiciels de simulation ainsi que les autres unités nécessaires à la modélisation d'un procédé de perméation gazeuse. Les composés des fumées de post combustion étant des gaz permanents et de la vapeur d'eau, la loi de Peng et Robinson est choisie pour la base thermodynamique de chaque simulation. De plus, on se place en régime permanent dans des conditions isothermes. Le module propose les schémas d'écoulement classiques : parfaitement agité, piston croisé, co-courant et contre-courant (voir Figure 31). Le détail des équations de flux pour chaque régime d'écoulement est présenté en Annexe D.

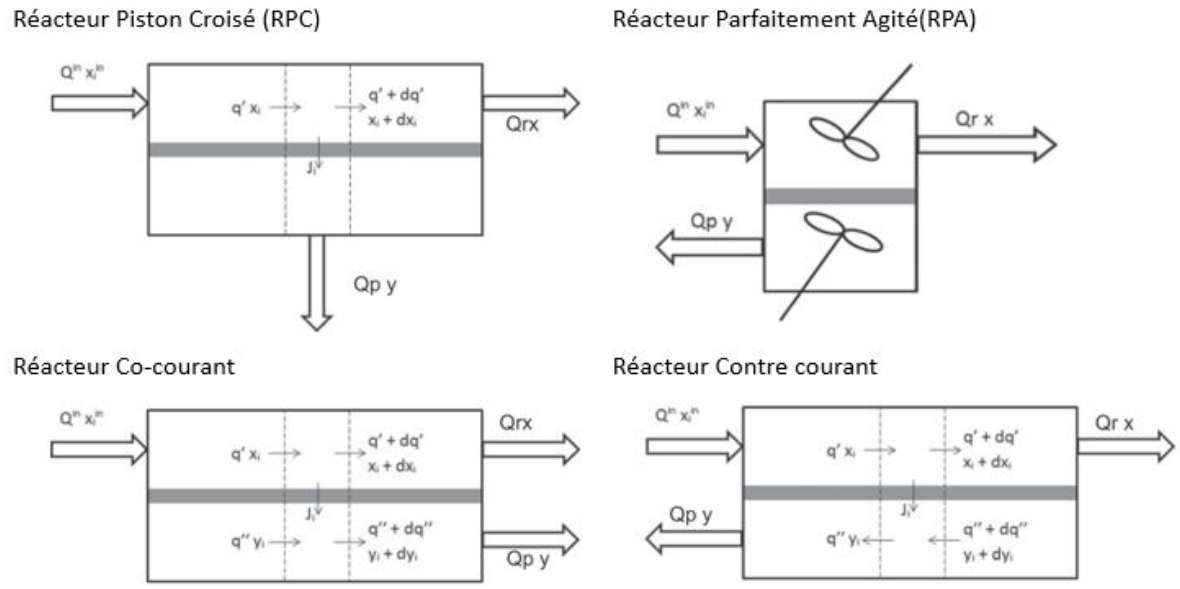


Figure 31. Les différents types d'écoulement intégrés dans MEMSIC

Des analyses paramétriques avec des membranes physiques (chapitre III) et des membranes chimiques (chapitre IV) mettent en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur les performances de séparation. Les conséquences de ces variations se reportent aussi sur l'énergie consommée du système et la surface membranaire spécifique du module nécessaire.

II.5. Conclusion

La complexité de la nature et de la structure de membranes denses polymères imposent la détermination de différentes lois de perméabilités, soit constante soit variable, afin de modéliser le transfert de matière pour chaque famille de membrane étudiée dans cette thèse. En conséquence, une unité de simulation de module membranaire (MEMSIC) a été développée. Exécutable dans l'environnement de simulation ASPEN PLUS, la simulation d'un procédé de perméation gazeuse devient possible (voir chapitre III, IV et V).

Lorsque la perméabilité et la sélectivité d'une membrane sont peu influencées par les conditions opératoires, une loi à perméabilité constante apparait comme une solution viable pour la modélisation. Dans le cas contraire, il est nécessaire d'être plus rigoureux et d'utiliser une loi à perméabilité variable. Cependant, ces modèles plus complexes nécessitent un plus grand nombre de données expérimentales pour les simulations.

Dans le cas d'une membrane physique, les deux grandeurs les plus influentes sur les performances de séparation sont la température opératoire et les pressions amont et aval. Dans le cas d'une membrane réactive, l'humidité relative s'ajoute à ces deux grandeurs (voir chapitre IV). De plus l'utilisation d'une perméabilité constante apparait comme erronée car elle ne prend pas en compte le mécanisme RD. Avec le transport facilité, le flux au perméat est estimé directement par le double mécanisme SD et RD, ainsi la réaction est prise en compte.

Les études expérimentales sur les matériaux membranaires apparaissent comme une nécessité, d'une part pour améliorer les performances de séparation et sur la synthèse de membranes innovantes. D'autre part, elles sont nécessaires pour déterminer les paramètres à renseigner dans le programme informatique. Cependant afin d'approfondir l'étude des

procédés de perméation gazeuse il est possible de dissocier le travail sur les matériaux et de celui sur la modélisation-simulation. Grâce à la modélisation, il est d'abord possible d'étudier les différents compromis qui régissent ce type de séparateur. Puis dans un second temps de déterminer les performances de séparation optimales que doit posséder une membrane pour valider les objectifs de séparation.

	Membrane Physique : Mécanisme SD ($\boldsymbol{T\ cst}$)		Membrane Chimique : Mécanisme RD-SD ($\boldsymbol{T\ cst}$)
Modèle	Modèle Perméabilité Constante	Modèle Perméabilité Variable (DM)	Modèle Transport Facilité
Perméabilité effective	$Constante$ (cst)	$Variable$	$Variable$
Flux J_i	$J_i \propto \Delta p_i$ (équation 19)	$J_i = f(p_i', p_i'')$ (équation 42)	$J_i = f(p_i', p_i'')$ (équation75)
Pureté y_i	$y_i = \frac{J_i}{\sum_{i=1}^{n} J_i} \propto f(\psi)$ [19]	$y_i = \frac{J_i}{\sum_{i=1}^{n} J_i}$	$y_i = \frac{J_i}{\sum_{i=1}^{n} J_i}$
$\boldsymbol{Variation\ de\ z}$ (à $\boldsymbol{p_i', p_i'' = cst}$)	$J_i \propto 1/z$	$J_i \propto 1/z$	$^{*}J_i\ dépend\ de\ z$
$\boldsymbol{Variation\ de\ H.R.}$ (à $\boldsymbol{p_i', p_i'' = cst\ et\ z = cst}$)	$J_i \neq R.H.$	$J_i \neq R.H.$	$^{*}J_i\ dépend\ de\ H.R.$

Tableau 11. Différences entre un modèle à perméabilité constante, à perméabilité variable (DM) et à transport facilité ($\boldsymbol{H.R.}$: $\boldsymbol{Humidité\ Relative}$).* (voir Chapitre IV)

Le Tableau 11 recense les différences des modèles entre eux à partir des équations développées dans ce chapitre ou celles développées dans le chapitre IV. Trois points sont particulièrement importants pour une étude paramétrique :

- Avec un modèle à perméabilité constante, le flux transmembranaire est proportionnel à la différence de pression partielle (Δp_i) alors que la pureté au perméat (y_i) est dépendante du rapport de pression (ψ) pour une même membrane [19].
- Avec un modèle à perméabilité variable, il est nécessaire de dissocier la différence de pression partielle en deux pressions, la pression partielle en amont et la pression partielle en aval de la membrane.
- Le modèle du transport facilité est un modèle à perméabilité variable, cependant de nouvelles contraintes doivent prises en compte ($z\ et\ R.H.$). Ces points sont détaillés dans le Chapitre IV.

Chapitre III : Etude paramétrique du captage du CO2 en post combustion par des membranes physiques

Un modèle à perméabilité constante représente généralement le premier choix pour modéliser le flux transmembranaire dans la simulation d'un procédé de perméation gazeuse. Les premières études paramétriques portent sur l'importance du matériau membranaire et de ses performances de séparation. Ces études présentent les compromis typiques d'un procédé de perméation gazeuse pour le cas d'une simulation d'un procédé à un étage. Ensuite dans une deuxième partie il est expliqué avec plus de précision le sens d'une perméabilité effective et ses limites. Une troisième étude démontre l'utilité d'un modèle à perméabilité variable avec le modèle Dual Mode lorsque l'hypothèse de la perméabilité constante est contestable. Ce cas d'étude est présenté sur la base d'une comparaison entre les deux types de lois de perméabilité. Enfin, la dépendance de la perméabilité avec la température est étudiée par une série d'expériences sur un module de laboratoire de type temps de retard ou time lag.

III.1. Description d'un procédé de perméation gazeuse avec une membrane physique

Le procédé de perméation gazeuse à un étage, détaillé dans la Figure 32, représente un cas simple idéal pour une analyse de sensibilité. Représentatif d'une étape de pré-concentration d'une fumée de post combustion, elle permet d'étudier l'influence de la force motrice, de la perméabilité et de la sélectivité sur les performances de séparation, l'énergie consommée et la surface membranaire. Cette architecture de simulation est utilisée pour chaque étude de cas de ce chapitre. Bien que dans le cas du captage de CO_2 en post combustion, un procédé à deux étages soit nécessaire, cette étude permet de détailler les enjeux du procédé de perméation gazeuse. Les simulations de procédés complets pour le captage du CO_2 en post combustion sont décrites dans le chapitre V. Pour une étape de pré-concentration, un choix avec une compression (en amont) et un vide (en aval) apparaît comme une solution satisfaisante en termes d'énergie de procédé et de surface spécifique.

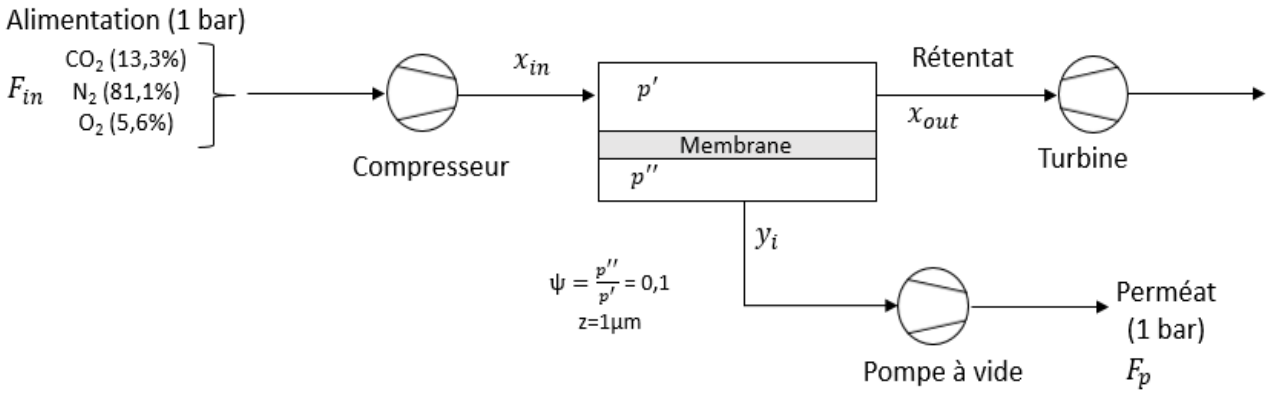


Figure 32. Schéma d'un procédé de perméation membranaire à un étage avec un compresseur, une pompe à vide et une turbine

Le procédé de perméation gazeuse est modélisé dans l'environnement de simulation Aspen Plus. Grâce au logiciel, les équations d'état thermodynamiques du système sont appliquées (Peng-Robinson) et les unités de compresseurs, d'échangeurs de chaleur et de pompes à vide proposés par le logiciel sont directement intégrées au procédé. La turbine, fixée en sortie du rétentat, permet de regagner une partie de l'énergie consommée lors de la compression à l'alimentation. Les différents coefficients d'efficacité du compresseur, de la pompe à vide et de la turbine sont détaillés dans le Tableau 12. Le coefficient de la pompe à vide est vérifié à l'aide de la loi empirique décrite dans l'équation 81 [172]. Chacun de ces coefficients est nécessaire à la détermination de la puissance électrique requise par chaque module. Les différentes équations pour le calcul de l'énergie électrique d'un compresseur ou d'une pompe à vide sont détaillées dans les équations 82, 83 et 84, bien que ces valeurs soient calculées par le logiciel de simulation ASPEN PLUS. Pour faire la conversion de l'énergie électrique à l'énergie primaire (thermique), la valeur est multipliée par un facteur comprit entre 2 et 5 en fonction du procédé ou encore de la centrale choisie. Dans notre cas, un facteur de 2,7 a été choisi [173]. Ce coefficient dépend de l'origine de l'énergie électrique (centrale à charbon, barrage hydraulique, centrale nucléaire, énergie renouvelable…) et est différent pour chaque pays. L'énergie en base thermique, qui est une énergie brute non transformée, permet de comparer l'énergie consommée de différents systèmes pour tout type de source d'énergie.

$$\eta_{iv} = 0{,}1058 * ln(\psi) + 0{,}8746 \quad (81)$$

$$W_{compresseur} = \frac{1}{\eta} * F_{in} * T_0 * \hat{C}_p \left[\psi^{\frac{R}{\hat{C}_p}} - 1\right] * \frac{1}{3600000} \quad (82)$$

$$W_{pompe\,à\,vide} = \frac{1}{\eta} * F_p * T_0 * \hat{C}_p \left[\psi^{\frac{R}{\hat{C}_p}} - 1\right] * \frac{1}{3600000} \quad (83)$$

$$W_{turbine} = \frac{1}{\eta} * F_r * T_0 * \hat{C}_p \left[1 - \psi^{\frac{R}{\hat{C}_p}}\right] * \frac{1}{3600000} \quad (84)$$

Avec $\eta = \eta_i * \eta_m$

η : Coefficient d'efficacité net

η_i : Coefficient d'efficacité isentropique (-)

η_{iv} : Coefficient d'efficacité isentropique d'une pompe à vide (-)

η_m : Coefficient d'efficacité mécanique (-)

ψ : Rapport de pression (-)

W : Puissance électrique (kW)

F_{in} : Flux molaire de l'alimentation ($mol.h^{-1}$)

F_p : Flux molaire du perméat ($mol.h^{-1}$)

F_r : Flux molaire du rétentat ($mol.h^{-1}$)

T_0 : Température en entée du module (K)

$\hat{C}_p$: Chaleur spécifique molaire moyenne du flux ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

Unité	Coefficient d'efficacité isentropique	Coefficient d'efficacité mécanique
Compresseur	0,85	0,95
Pompe à vide	0,6 ($\psi = 0{,}08$)	0,95
Turbine	0,85	0,95

Tableau 12. Coefficient des différentes unités pour la force motrice

Pour chaque simulation dans cette première étude, on se place dans un cas typique de capture de CO_2 en postcombustion. La composition de l'alimentation en base sèche est de 13,3% CO_2, 81,1% N_2 et 5,6% O_2 pour un flux de 4,69 tonne/h. La pression d'entrée est de 1 bar pour une température de 50°C. Les hypothèses de départ dans le cadre de ces simulations pour les modèles à perméabilité constante et à perméabilité variable sont :

- Un écoulement piston croisé
- Une perméabilité constante
- L'établissement du régime permanent
- Conditions isothermes
- Pas de pertes de charges
- Pas d'interaction entre composés

III.2. Conditions de simulation : matériaux membranaires et stratégie de compression

L'existence du compromis entre la perméabilité et la sélectivité relevée par Robeson [43], [174] pour les membranes physiques suggère l'inexistence de membrane à la fois perméable et sélective. Or les performances de séparation d'une membrane sont la clef du transfert de matière. Une première étude de cas met en évidence l'intérêt de la force motrice, de la perméabilité et de la sélectivité dans un procédé de perméation gazeuse et ainsi observer l'influence des performances de séparation d'une membrane. Dans cette étude, trois membranes aux performances de séparation différentes sont simulées à l'aide du module MEMSIC.

Les perméabilités et les sélectivités associées à chacune des membranes sont détaillées dans le Tableau 13. On remarque que les performances de chaque membrane se placent sur la limite supérieure de Robeson (voir Figure 33). Les performances de la première membrane, un

polymère MEE, sont considérées comme intermédiaire. Le second polymère est un polymère vitreux très perméable. La dernière membrane représente le cas d'une membrane sélective. La limite supérieure de Robeson a été tracée avec l'équation 19 présentée dans le chapitre II.

	Membrane 1 Poly[bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phosphazene] [175]	Membrane 2 PIM-7 [176]	Membrane 3 PEO [22]
Perméabilité CO_2 (Barrer)	250	1100	8,1
Perméabilité N_2 (Barrer)	4	42	0,07
Perméabilité O_2 (Barrer)	7	190	0,26
α CO_2/N_2	62,5	26,2	115,7
α CO_2/O_2	35,7	5,8	31,2

Tableau 13. Perméabilité et sélectivités des membranes utilisées dans la simulation

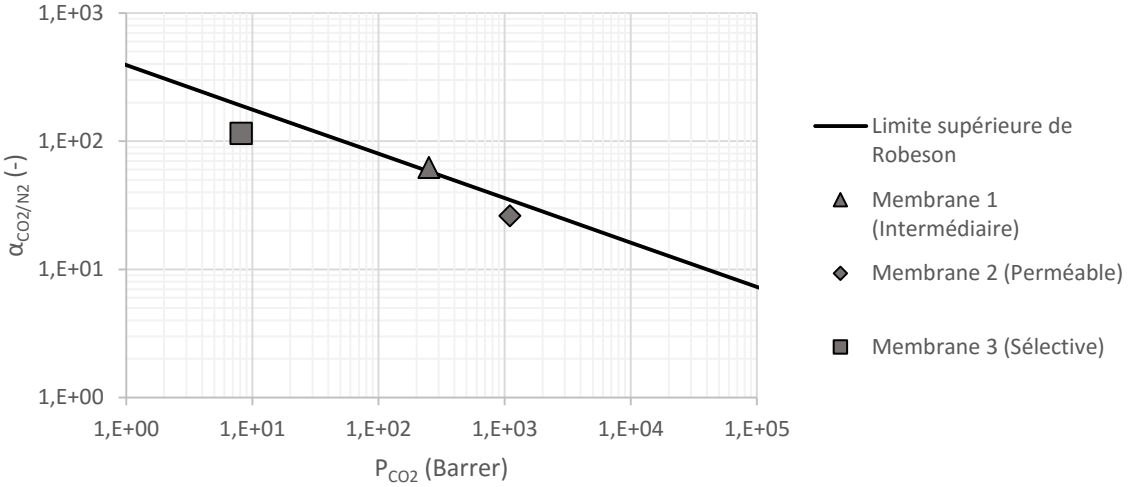


Figure 33. Performances de séparation des trois membranes (Tableau 13)

L'étude paramétrique se divise en deux parties. Pour rappel, le flux d'un composé est défini par sa perméabilité et sa différence de pression partielle (équation 85). La première partie de la simulation étudie la variation de la différence de pression partielle et notamment l'intérêt de la compression et du vide. Les perméabilités effectives d'une membrane étant constantes, seule la variation de la force motrice (Δp_i) influe sur le flux au perméat en condition isotherme. L'épaisseur de chaque membrane est supposée constante et équivalente à 1µm. Dans chaque cas, le rapport de pression choisi est égal à 0,1. La seconde partie de la simulation évalue les performances des trois membranes décrites dans le Tableau 13. En fonction du choix de la membrane, les perméabilités varient permettant de mettre en évidence le rôle de la perméabilité et de la sélectivité.

$$J_i = \frac{P_i}{z} * \Delta p_i \quad (85)$$

$$\psi = \frac{p''}{p'} \quad (86)$$

$$R_i = \frac{F_{in} * x_{in}}{F_p * y_i} \quad (87)$$

$$\Phi = \frac{F_{in}}{F_p} \quad (88)$$

Avec ψ : Rapport des pressions (-)

R_{CO2} : Taux de capture du composé i au perméat (-)

F_{in} : Flux molaire total de l'alimentation (mol.s^{-1})

F_p : Flux molaire total du perméat (mol.s^{-1})

x_{in} : Fraction du composé i dans l'alimentation (-)

y_i : Pureté du composé i dans le perméat(-)

Φ : Stage cut (-)

$\boldsymbol{\psi = 0,1}$	Cas 1 (compression)	Cas 2 (compression et vide)	Cas 3 (compression et vide)	Cas 4 (vide)
$\boldsymbol{p'}$ (bar)	10	5	2	1
$\boldsymbol{p''}$ (bar)	1	0,5	0,2	0,1

Tableau 14. Présentation des 4 cas de force motrice simulés

III.3. Résultats de simulation d'un procédé de perméation gazeuse à un étage

Avant de comparer les performances de séparation de différentes membranes, il est nécessaire de comprendre les différents compromis qui régissent habituellement un procédé membranaire. La membrane 1 aux performances de séparation intermédiaires est choisie, la perméabilité effective du CO_2 est de 250 Barrer pour une sélectivité CO_2/N_2 de 62,5. On se place dans le cas de la CCU (Carbon Capture and Use) qui impose des taux de capture et de pureté en CO_2 moins élevés que dans la CCS (Carbon Capture and Storage). Cette vision permet d'exploiter le module membranaire (voir Figure 32) comme une étape de pré-concentration en captage de CO_2 en post combustion.

III.3.1. Compromis entre la surface et l'énergie requise au procédé de perméation gazeuse

Les performances de séparation associées à cette membrane sont considérées constantes dans le système. Pour une différence de pression donnée, la seule variable du système est donc la surface membranaire. La simulation présentée dans la Figure 34 montre la variation de l'énergie et de la surface requise en fonction du taux de capture de CO_2 au perméat.

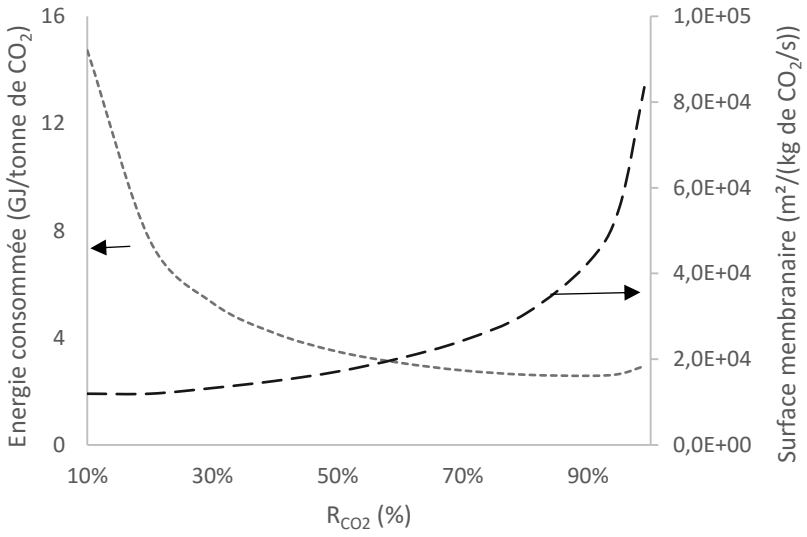


Figure 34. Variation de l'énergie consommée et de la surface spécifique pour une force motrice identique en fonction du taux de capture ($\psi = 0{,}1$; $p' = 5\ bar$ et $p'' = 0{,}5\ bar$)

Cette première étude démontre la variation antagoniste entre l'énergie requise par le procédé et la surface membranaire spécifique. D'un point de vue énergétique, un taux de capture supérieur à 50% réduit la demande énergétique spécifique du procédé. D'un point de vue de la surface membranaire nécessaire, un taux de capture inférieur à 50% nécessite une faible surface spécifique de membrane. L'étude de la pénalité énergétique et de la surface membranaire d'un procédé mono-étagé met alors en évidence l'existence d'un minimum opératoire.

Afin de générer un rapport de pressions identique de 0,1, il est possible de faire varier la compression de l'alimentation et le vide au perméat. A même rapport de pression, le choix sur la combinaison compression - pompe à vide a une influence sur l'énergie consommée et sur la surface spécifique, tout en gardant une évolution de la pureté de CO_2 au perméat en fonction du taux de capture similaire. La Figure 35a et 35b présente l'évolution de la pénalité énergétique et de la surface spécifique pour les trois autres choix de force motrice présentées dans le Tableau 14.

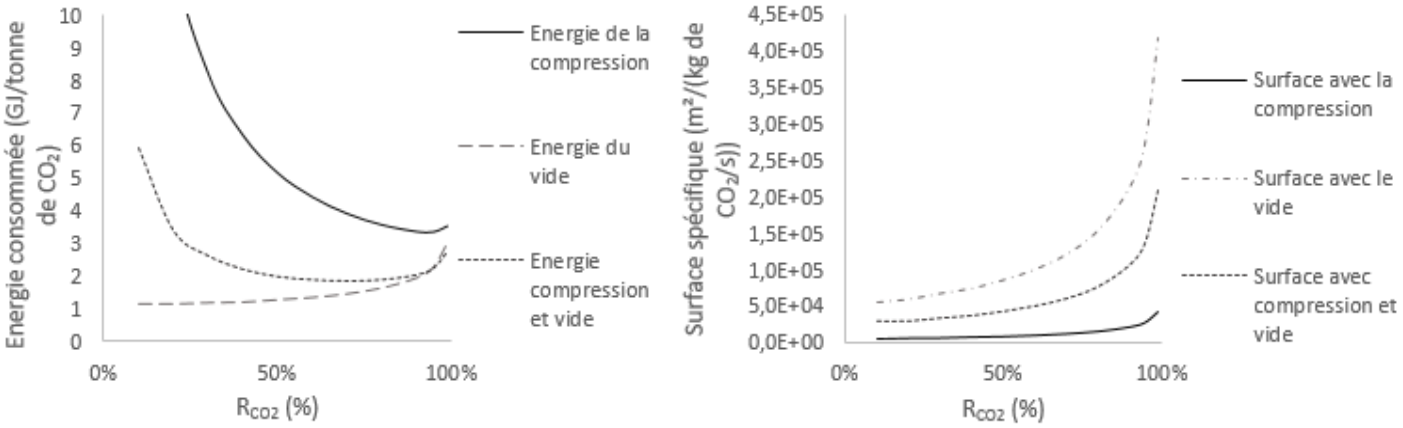


Figure 35a et 35b. Etude de l'énergie consommée (a) et de la surface spécifique (b) pour un rapport de pression constant ($\psi = 0{,}1$) avec trois combinaison compression - pompe à vide différentes

Le flux d'alimentation en sortie de la centrale électrique est à une pression d'environ 1 bar. Pour générer une force motrice, la compression de l'alimentation est nécessaire. La Figure 35a montre cependant que la compression seule est celle qui consomme la plus grande quantité d'énergie car la compression s'applique à la totalité du flux en entrée. A l'inverse, le vide qui s'applique seulement au flux du perméat a une demande en énergie moindre même pour un taux de capture supérieur en CO_2 à 95%. Utiliser un système alliant la compression de l'alimentation et le vide au perméat permet de minimiser l'énergie consommée par le procédé. Pour un taux de capture supérieur à 85%, la consommation d'énergie du procédé est équivalente à celle obtenue avec le vide seul.

La Figure 35b présente l'influence du système de compression pour un rapport de pression identique sur la surface spécifique de la membrane. La compression seule permet de minimiser la surface spécifique estimée, au contraire du vide seul qui donne la surface spécifique maximale. Cela s'explique par la différence des pressions partielles obtenues. Dans le cas de la compression, cette différence de pression est maximale. En conséquence, le flux au perméat est augmenté et la surface spécifique diminue. Avec le vide, la différence de pression partielle est minimale, ce qui engendre une diminution du flux au perméat et une augmentation de la surface spécifique. Pour un taux de capture du CO_2 de 85%, la surface spécifique avec le vide est multipliée par cinq comparé à celle avec la compression. Une fois de plus, on remarque que l'utilisation combinée de la compression et du vide limite la surface spécifique du module membranaire.

En résumé, la compression de l'alimentation augmente l'énergie consommée par ce procédé mais diminue la surface spécifique du module membranaire. L'application du vide au perméat a un effet antagoniste, et permet de réduire l'énergie consommée mais augmente la surface spécifique de la membrane.

III.3.2. Contrainte sur la pureté de CO_2 au perméat

Dans les simulations précédentes, le rapport de pression (ψ) était fixé et constant. En conséquence, la pureté en CO_2 au perméat (y_{CO2}) était un résultat de simulation. Dans cette nouvelle série de simulations avec la même membrane, on impose cette fois-ci la pureté en CO_2 au perméat (y_{CO2}), le rapport de pression (ψ) devenant alors la variable du système. Dans cette simulation d'étape de pré-concentration présentée dans la Figure 36, la pureté du CO_2 au perméat est fixée à 50% et 60% en tout point de la courbe.

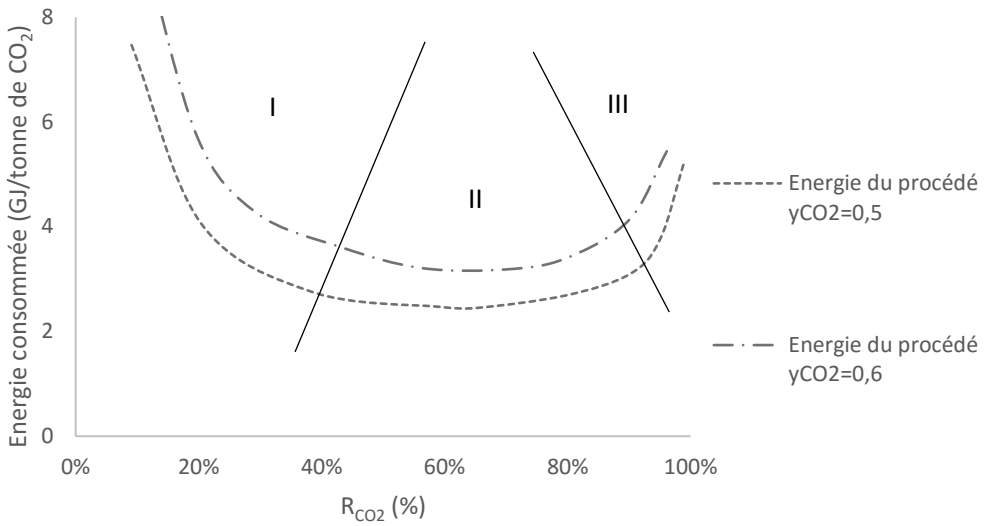


Figure 36. Variation de l'énergie dans une étape de pré-concentration avec une pureté de CO_2 constante à 50% et à 60% au perméat

Cette étude démontre l'atout que peut représenter une membrane en tant qu'étape de séparation pour la capture du CO_2. D'un point de vue énergétique pour une pureté (y_{CO2}) constante, il existe un minimum opératoire dans la zone II qui correspond dans cette simulation à un taux de capture du CO_2 proche de 70%. Une augmentation du taux de capture (Zone III) ne peut se faire ensuite qu'avec une hausse de la demande énergétique du système, de même que pour un faible taux de capture (Zone I). Une seule membrane n'est pas adaptée pour un faible ou un important taux de capture. La même simulation a été exécutée mais pour une pureté au perméat plus importante, fixée à 60%. Un minimum opératoire à un taux de capture proche de 70% est de nouveau observé, mais le procédé de pré-concentration demande une plus grande quantité d'énergie liée à l'augmentation du rapport de pression (ψ) car la séparation est de meilleure qualité.

III.4. Les performances de séparation d'une membrane

Les simulations précédentes ont mis en avant les différents compromis couramment observés dans l'étude d'un procédé de perméation gazeuse entre la compression et le vide d'une part et la surface spécifique et l'énergie consommée d'autre part. Le choix de la force motrice est déterminant sur l'énergie consommée et la surface du module membranaire. Une nouvelle série de simulations met en avant cette fois-ci l'importance des matériaux membranaires, de la perméabilité des composés et de leur sélectivité associée pour un rapport de pression totale égale. Cette étude de cas compare les trois membranes physiques précédentes, dont les perméabilités sont présentées dans le Tableau 13. Chaque membrane est simulée dans des conditions opératoires identiques avec un rapport de pression égal à 0,1 avec une pression amont (p') de 2 bar et un vide au perméat (p'') de 0,2.

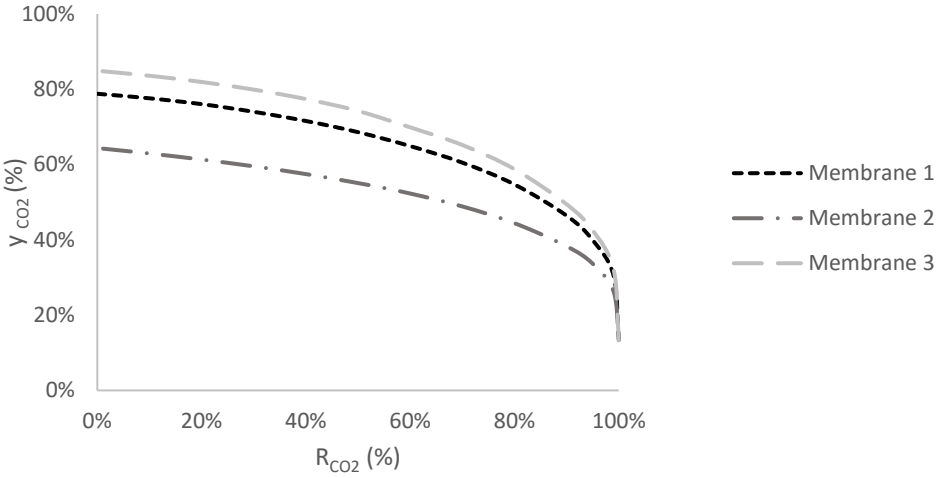


Figure 37. Evolution de la pureté du CO_2 avec une force motrice identique (ψ=0,1) pour chaque membrane. La membrane 1 présente les performances intermédiaires, la membrane 2 est la membrane perméable et la membrane 3 est la membrane sélective

La Figure 37 présente les courbes de pureté associées à chaque membrane. Les performances de séparation d'une membrane influent sur les performances de séparation du module membranaire. En effet le flux d'un composé au perméat est défini d'une part par la différence de pression partielle et d'autre part par sa perméabilité (voir chapitre II). La variation de la perméabilité d'un composé influe sur le bilan de matière. Il est aussi important de rappeler que pour une membrane, la pureté (y_i) dépend du rapport de pression (ψ) (voir Tableau 11 Chapitre II). Une variation de la pression amont et aval pour un rapport de pression identique permet d'obtenir la même courbe de pureté.

Il est observé dans cet exemple que l'augmentation de la sélectivité permet logiquement d'atteindre une pureté de CO_2 au perméat plus riche à taux de capture fixe. Pourtant, il est remarquable de noter à l'aide de la Figure 38 que l'influence bénéfique de la sélectivité n'est pas linéaire sur la pureté. Doubler la sélectivité d'une membrane ne multiplie pas par deux la pureté au perméat pour autant. Dans l'exemple présenté dans la Figure 38, on se place à un taux de capture du CO_2 constant à 60%. La courbe en pointillé représente les sélectivités de la limite supérieure de Robeson (voir Figure 9).

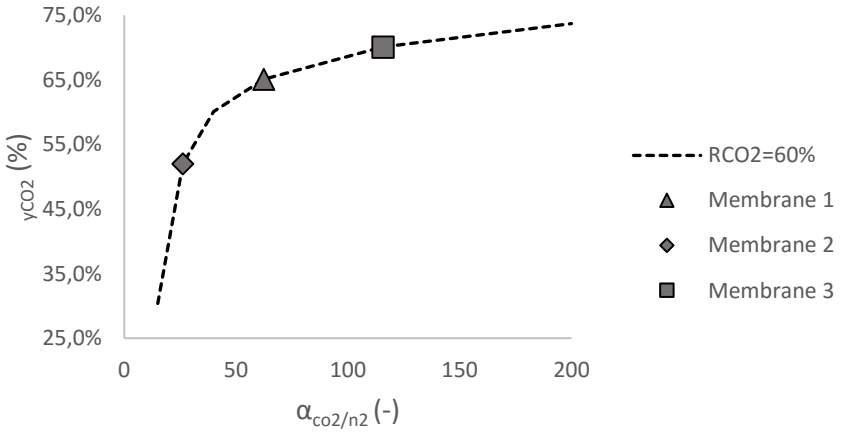


Figure 38. Evolution dela pureté (y_{CO2}) en fonction des performances de séparation déterminées par la limite supérieure de Robeson pour un taux de capture du CO_2 fixe à 60% et un même rapport de pression (ψ=0,1)

On constate alors deux régimes distincts. Augmenter la sélectivité lorsque cette dernière est inférieure à 50 apporte un réel bénéfice en termes de pureté au perméat. En revanche une élévation de la sélectivité lorsque celle-ci est déjà supérieure à 100 a un effet bénéfique plus restreint sur les performances de séparation.

Cette étude donne une meilleure compréhension des limites d'un module mono-étagé dans le cas du captage de CO_2 en post combustion. Les objectifs élevés en termes de pureté de CO_2 (95%) et de taux de capture (85%) alors que la composition de l'alimentation en CO_2 est assez faible (environ 12%), nécessitent une membrane dont les performances seraient bien supérieures à la limite de Robeson. Cette observation rejoint les observations de B. Belaissaoui [173]. Il est démontré que pour une fraction initiale en CO_2 inférieure à 20%, un taux de capture et une pureté élevée ne sont pas accessibles avec une séparation membranaire à un étage même pour une membrane avec une sélectivité supérieure à 200. La solution se trouve dans un procédé multi-étagés.

III.4.1. Influence de la sélectivité CO_2/N_2 sur l'énergie consommée

Avec trois membranes aux performances de séparation différentes pour une différence de pression totale identique, trois courbes distinctes de l'évolution de la demande énergétique sont obtenues par simulation dans la Figure 39. On remarque alors que la membrane la plus sélective (membrane 3) présente la plus faible énergie consommée. A l'inverse, la membrane perméable et peu sélective (membrane 2) demande une énergie à consommer supérieure de 22% par rapport à la membrane sélective. D'un point de pénalité énergétique, améliorer le matériau d'une membrane en la rendant plus sélective diminue l'énergie consommée du module membranaire. L'amélioration de la sélectivité CO_2/N_2 représente donc une étape clef pour optimiser le procédé de perméation gazeuse. Cependant le constat observé avec l'influence de la sélectivité sur la pureté du CO_2 au perméat se reporte sur l'énergie consommée. L'influence de la sélectivité n'est pas linéaire. En conséquence, augmenter la sélectivité du matériau devient peu bénéfique lorsque la sélectivité CO_2/N_2 est déjà supérieure à 100.

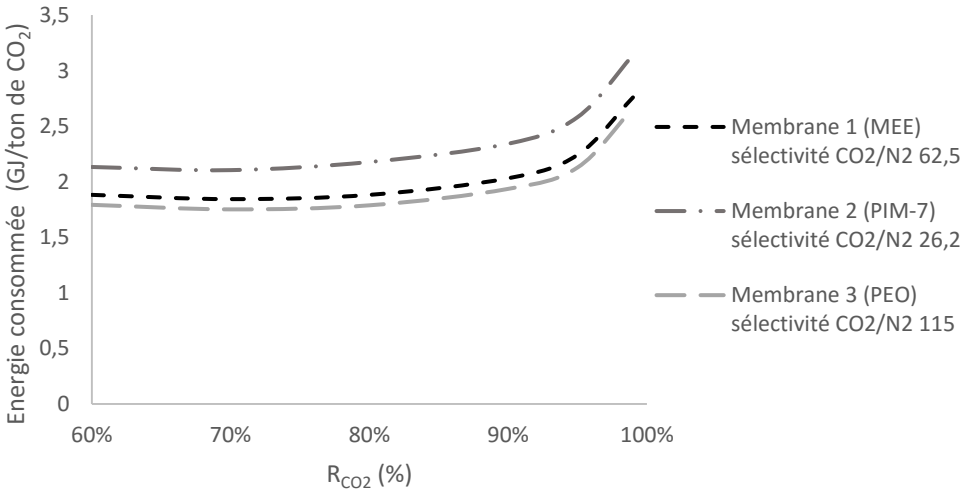


Figure 39. Estimation de l'énergie du procédé pour chaque membrane avec un rapport de pression égal ($\psi = 0{,}1$; $p' = 2\ bar$ et $p'' = 0{,}2\ bar$)

III.4.2. Influence de la perméabilité sur la surface spécifique

La surface spécifique est étudiée avec le même cas d'étude que l'énergie consommée. Les résultats de la simulation sont présentés sur la Figure 40. Les pressions amont et aval sont respectivement de 2 bar et 0,2 bar. L'épaisseur est fixée à 1µm pour chaque membrane. Comme résultat, on note que la membrane PIM-7, qui est la membrane la plus perméable, nécessite la surface spécifique la moins élevée des trois cas. Sa perméance qui est plus de 135 fois plus grande que la membrane sélective en PEO, réduit de façon importante la surface spécifique du module membranaire.

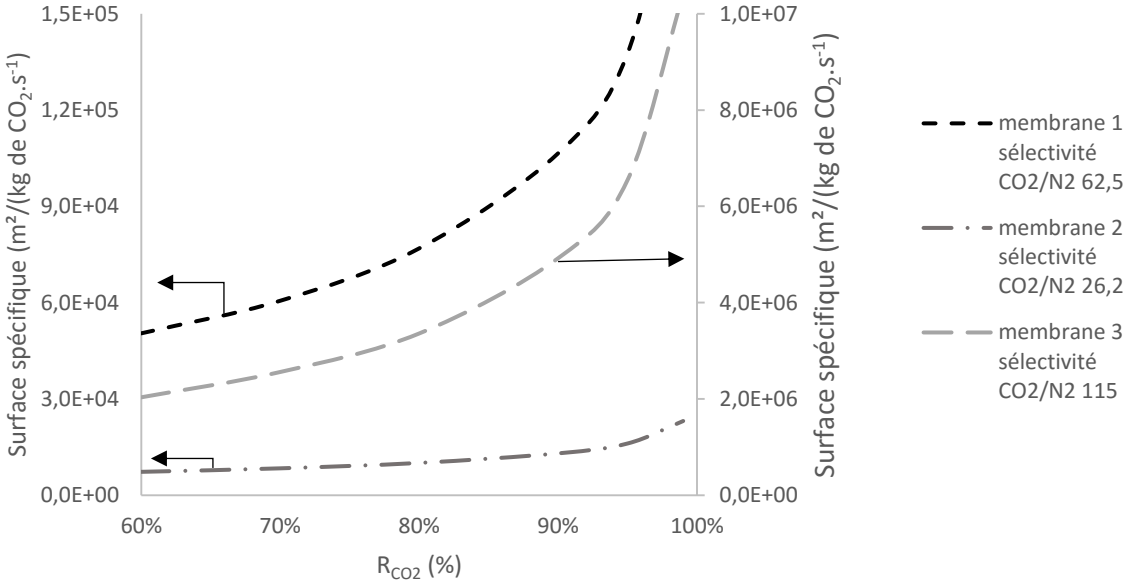


Figure 40. Estimation de la surface spécifique pour chaque membrane avec un rapport de pression égal ($\psi = 0{,}1$; $p' = 2\ bar$ et $p'' = 0{,}2\ bar$)

Cette étude sur l'énergie consommée et la surface spécifique en fonction de trois membranes aux caractéristiques différentes permet de faire un bilan sur l'influence de la perméabilité et de la sélectivité sur un module membranaire. Ainsi cette série de simulations montre l'importance du génie des matériaux. Afin de limiter la force motrice du système, il apparaît évident que l'amélioration des performances de séparation des membranes physiques au-delà de la limite supérieure de Robeson est un objectif clef. Une hausse de la sélectivité améliore la séparation et diminue l'énergie consommée. Une hausse de la perméance diminue significativement la surface spécifique du module membranaire. Obtenir les deux simultanément est là où réside toute la difficulté.

III.5. Performances de séparation des membranes physiques dans le projet HiPerCap

Dans le chapitre précédent, il a été précisé que les performances de séparation des deux membranes à matrice mixte sont bien inférieures aux objectifs initiaux. En effet pour chaque MMM, les perméances ou perméabilités associées aux résultats expérimentaux sont de 0,37 m^3 (STP)/m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} pour la membrane PVA/TiO_2 et 170 Barrer pour la membrane PEO/TiO_2 pour une sélectivité respective de 50 et de 25. Pour rappel, l'objectif de séparation des MMMs était fixé à une perméance de 2,5 m^3 (STP)/m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} et une sélectivité CO_2/N_2 de 100. Pour une membrane d'une épaisseur de 1µm, cela correspond à une perméabilité du CO_2 de 926 Barrer. Les courbes de pureté des membranes à matrice mixte n'ont pas été simulées.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les expériences avec les membranes à liquide ionique sont de meilleure qualité. Ce sont actuellement les meilleures performances de séparation expérimentales du projet HiPerCap. Les courbes de performance ont été estimées dans la Figure 41 à l'aide des perméabilités effectives détaillées dans le Tableau 15. Bien que les objectifs de séparation des membranes à liquide ionique ne soient pas atteints (une perméance du CO_2 de 4 m^3 (STP)/$m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ pour une sélectivité CO_2/N_2 de 100), les résultats expérimentaux sont suffisamment intéressants pour être simulés. Au niveau des performances de séparation, on retient surtout la membrane la plus sélective (Nexar/IL 2) qui permet d'obtenir la meilleure pureté en CO_2 au perméat.

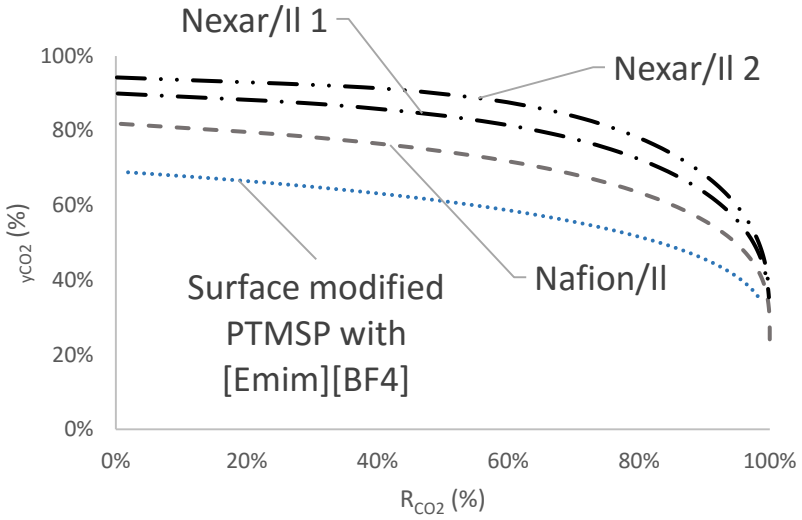


Figure 41. Performance de séparation des 4 membranes liquide ionique synthétisées dans le cadre du projet HiPerCap pour un rapport de pression (ψ) de 0,1.

Membrane	Perméabilité CO_2 (Barrer)	Sélectivité $\alpha_{CO2/N2}$ (-)
[Emim][BF4] sur un support PTMSP modifié ($\boldsymbol{z = 33\mu m}$)	2725	13,1
Nafion/Liquide Ionique ($\boldsymbol{z = 0,1\mu m}$)	365,2	29,9
Nexar/LI 1 ($\boldsymbol{z = 0,1\mu m}$)	151	64,3
Nexar/LI 2 ($\boldsymbol{z = 0,1\mu m}$)	84,3	123

Tableau 15. Perméabilité et sélectivités des membranes à liquide ionique synthétisées dans le cadre du projet HiPerCap

Les performances des membranes sont ensuite utilisées dans un procédé de perméation gazeuse complet à deux étages, détaillé dans le chapitre V. Etant donné le manque de données expérimentales, les cas d'études présentés dans le cadre du projet sont modélisés à partir de perméabilités constantes effective que ce soit pour les membranes physiques ou les membranes chimiques.

III.6. L'influence de l'humidité dans le mélange à traiter

L'eau est l'un des quatre principaux composés des fumées de post combustion, mais contrairement aux autres composés, ce n'est pas un gaz permanent mais un gaz condensable ou vapeur. En sortie de centrale électrique, les fumées sont saturées en vapeur d'eau à une température de 50°C. La vapeur d'eau représente une espèce compliquée à prendre en compte et généralement négligée que ce soit dans les expériences ou dans les simulations. La vapeur

d'eau est souvent très perméable dans les membranes polymères, même dans les membranes hydrophobes, car sa diffusion est très rapide. Le Tableau 16 recense la perméabilité de la vapeur d'eau dans différentes membranes polymères.

Polymère	Perméabilité H_2O (Barrer)	Références
PEBAX	7500	[177]
Matrimid	3200-3800	[178]
6FDA-MPDS	20000-27000	[178]
Cellulose Acetate CDA	22500	[179]
Cellulose Acetate CTA	14000	[179]
Teflon AF 1600	430	[180]
Hyflon AD60	810	[180]

Tableau 16. Perméabilité de l'eau dans différents polymères vitreux

III.6.1. Condensation partielle de la vapeur d'eau dans la phase de compression

Une alimentation humide et une alimentation sèche dans un procédé de perméation gazeuse présentent des différences en termes de profil de séparation et cela dès l'étape de compression de l'alimentation. Dans une alimentation saturée en vapeur d'eau à 50°C, la fraction d'eau dans l'alimentation est environ de 10% (correspondant à une humidité relative 100%). La pression partielle en eau est alors égale à la pression de vapeur saturante (équation 89). La pression de vapeur saturante est la pression d'équilibre liquide-vapeur et ne dépend que de la température opératoire. Pour des températures inférieures à 140°C, la pression de saturation de la vapeur d'eau est décrite par la relation de Rankine (équation 90).

$$H.R = \frac{p * x_{eau}}{p_{sat}} \quad (89)$$

$$ln\left(\frac{p_{sat}}{p_0}\right) = \frac{M * L_v}{R}\left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T}\right) \quad (90)$$

Avec $H.R$: Humidité Relative (%)

p : Pression totale (bar)

p_{sat} : Pression de vapeur saturante (bar)

x_{eau} : Fraction volumique de vapeur d'eau (%)

M : Masse molaire (kg/mol)

L_v : Chaleur Latente de vaporisation ($J.kg^{-1}$)

R : Constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T_{eb} : Température d'ébullition à la pression p_0 (K)

L'équation 89 de l'humidité relative montre qu'il existe deux possibilités pour condenser une partie de l'eau dans un courant saturé. Le premier cas est une baisse de la température qui diminue la pression de saturation en eau. L'humidité relative ne pouvant être supérieure à 100%, une partie de la vapeur d'eau condense. Le second cas est une augmentation de la pression partielle en eau dans le courant d'alimentation à température constante. N'ajoutant pas de vapeur d'eau au système, le seul cas possible est une augmentation isotherme de la pression totale.

La première analyse de l'eau s'effectue sur le compresseur. La compression de l'alimentation se fait par un système de compression isotherme, c'est-à-dire que le compresseur est suivi d'un échangeur de chaleur afin de pouvoir réduire la température des fumées en sortie du compresseur (voir Figure 42).

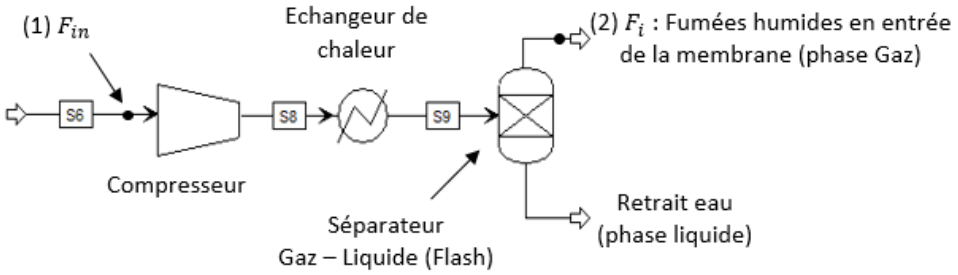


Figure 42. Représentation d'un compresseur isotherme dans l'environnement de simulation Aspen Plus. F_{in} : Flux d'alimentation initial / F_i : Flux en entrée du module membranaire (sortie de séparateur)

Le travail apporté par la compression augmente l'énergie interne du système qui se transforme en chaleur [181]. La température en sortie du compresseur est alors supérieure à la température initiale de l'alimentation. Or les membranes sont fragiles à haute température, notamment les polymères vitreux à cause de la capacité de la température à modifier leur morphologie. Il est alors nécessaire de refroidir les fumées après la compression. Pendant cette étape, la chute de la température des fumées dans l'échangeur de chaleur provoque une condensation partielle de la vapeur d'eau. Un séparateur est ajouté en fin de chaine afin de séparer la phase liquide (eau) de la phase gaz qui représente la composition des fumées en entrée de module membranaire. La composition du flux d'entrée de la membrane est alors dépendante de la quantité de vapeur d'eau qui condense. Au final, la condensation partielle de la vapeur d'eau dépend du taux de compression appliqué à l'alimentation en condition isotherme.

La Figure 43 montre l'évolution de la fraction de vapeur d'eau (x_{eau}) dans le flux en sortie du séparateur (flash) (F_i) en fonction de la température opératoire et de la compression des fumées. Le flux d'alimentation initial (F_{in}) est saturé pour chaque température (10°C, 30°C et 50°C). On remarque que plus le taux de compression est élevé et plus la fraction d'eau condensée est importante. Avec une compression de 5 bar à 50°C, la fraction de vapeur d'eau en sortie du compresseur isotherme n'est plus que de 2,5%. La composition du flux en entrée du module membranaire (F_i) se rapproche de sa composition en base sèche.

En diminuant la température opératoire avec l'échangeur de chaleur, la pression de saturation de l'eau diminue aussi. La conséquence est une augmentation de la quantité d'eau condensée. Au final, la condensation partielle du flux de vapeur d'eau a deux conséquences. Tout d'abord, on obtient une baisse du flux en entrée du module membranaire (F_i) due au retrait de l'eau condensée. Puis, il est observé une légère augmentation des fractions de chaque gaz non condensable. Plus la part d'eau condensée est grande et plus la fraction initiale des autres gaz permanents se rapproche des fractions de l'alimentation en gaz sec (13,3% CO_2, 81,1% N_2 et 5,6% O_2). La force motrice à travers la membrane étant dictée par la différence de pression partielle, une légère augmentation de la pression partielle amont de chaque gaz permanent est observée.

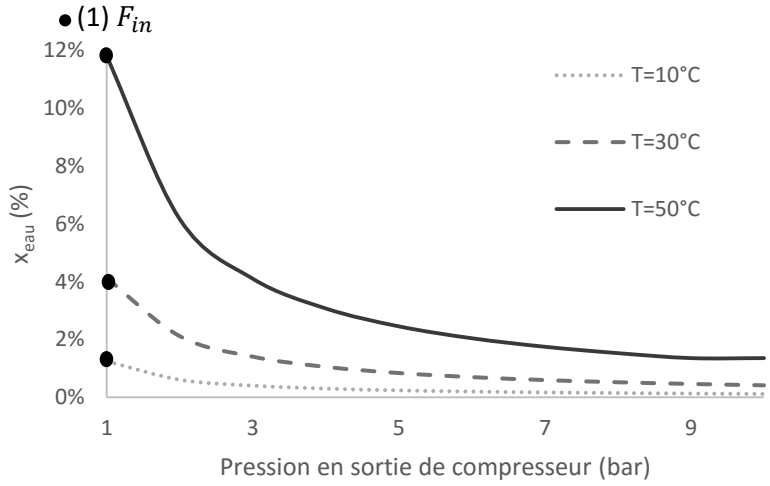


Figure 43. Influence de la compression isotherme appliquée sur la fraction de vapeur d'eau dans le flux en entrée du module membranaire (F_i) (voir Figure 42)

III.6.2. Comparaison gaz sec – gaz humide

La majorité des études expérimentales sur la capture du CO_2 par membrane postule un système idéal binaire CO_2/N_2, représentatif des deux principaux gaz permanent. Or, les fumées de post combustion sont saturées en vapeur d'eau à une température proche de 50°C et ont une fraction en O_2, autre gaz permanent, d'environ 5%. L'alimentation est alors composée de 4 composés principaux dont un gaz condensable. La présence d'eau dans l'alimentation a tendance à modifier fortement les perméabilités effectives déterminées pour une membrane donnée. La Figure 44 présente la perméabilité du CO_2 et sa sélectivité avec N_2 en condition sèche et humide. Il en ressort que pour une même membrane, la présence d'eau dans l'alimentation peut aussi bien améliorer que diminuer les performances de séparation.

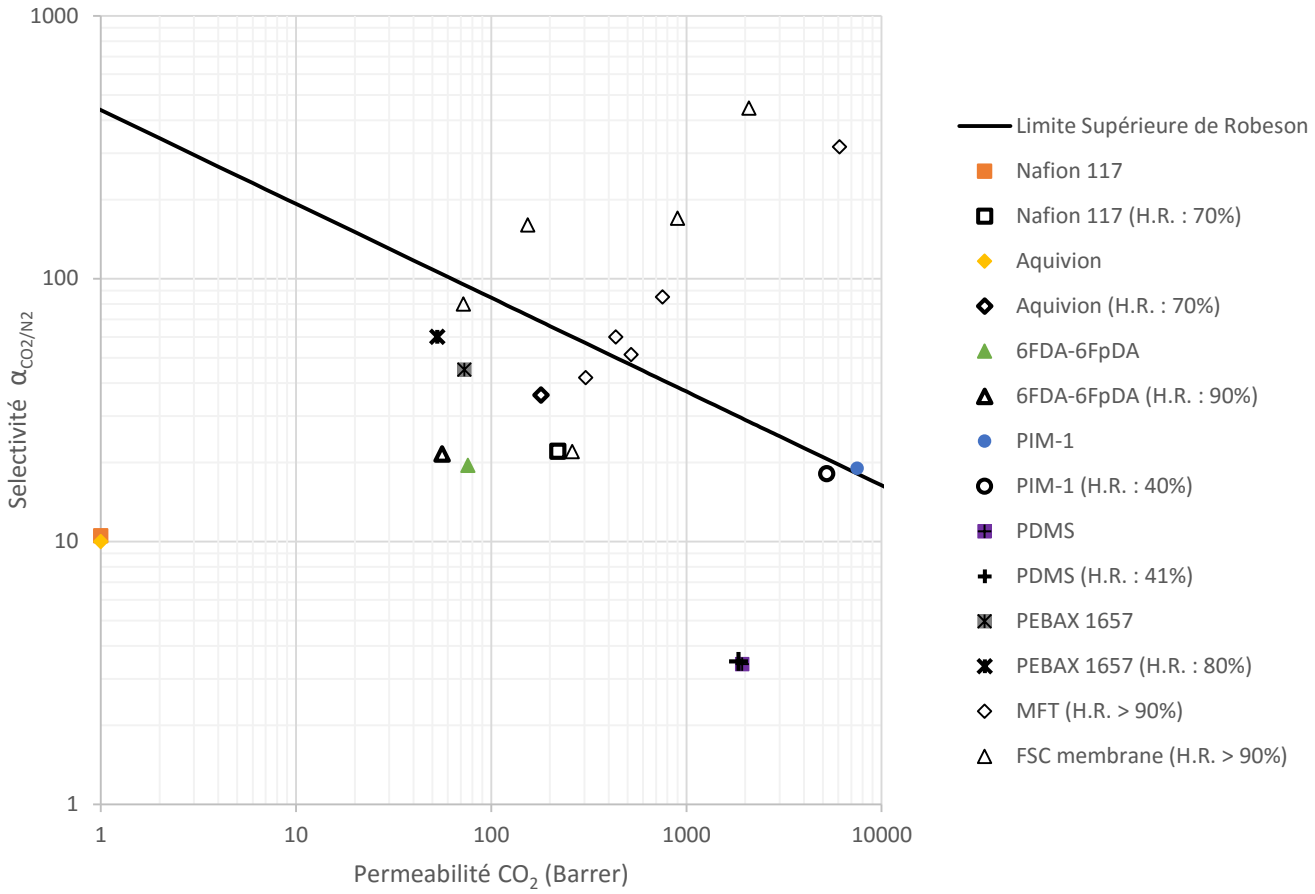


Figure 44. Perméabilité effective du CO_2 à travers différentes membrane en condition sèche et humide [25], [83], [97], [98], [101], [167], [182]–[187] (H.R. :Humidité relative)

III.6.3. Modélisation d'un courant sec/humide avec une membrane Matrimid

Cette étude porte sur la comparaison entre une alimentation humide et sa version en base sèche avec une même membrane (voir Figure 45). La membrane choisie est un Matrimid (polyimide) d'une épaisseur supposée de 1 µm. Le Tableau 17 répertorie deux jeux de perméabilités effectives. Le premier est représentatif d'une alimentation sèche multi-constituants alors que le second est son pendant avec une alimentation saturée en humidité ($H.R. = 100\%$).

	Conditions expérimentales (T / R.H)	Perméabilité CO_2 (Barrer)	Perméabilité N_2 (Barrer)	Perméabilité O_2 (Barrer)	$\alpha_{CO2/N2}$	Références
Matrimid (z=12µm)	35°C / 0%	8,3	0,2	1,9	41,5	[16], [18], [25]
	35°C / >90%	5,66	0,17	1,46	33	[16], [18]

Tableau 17. Perméabilités des différents composés dans le Matrimid en condition sèche et humide

Les perméabilités effectives de chaque composé sont basées sur des valeurs expérimentales en multi-constituants et proviennent de la littérature scientifique. La composition de l'alimentation saturée en humidité ($F_{in\ humide}$) à 50°C est 12% CO_2, 73% N_2, 10% H_2O et 5% O_2. En base sèche, la composition de l'alimentation ($F_{in\ sec}$) correspond alors à 13,3% CO_2, 81,1% N_2 et 5,6% O_2. La présence de NO_x et SO_x est négligée car on suppose que ces composés ont été éliminés au préalable dans une phase de prétraitement non simulée. Le flux d'alimentation des

fumées saturées est de 5 tonne/h. Une partie de cette étude paramétrique est basée sur des observations faites par Merkel [167]. Dans son étude, il simule un procédé de perméation gazeuse de captage de CO_2 avec une alimentation saturée en humidité. Cette section est une étude plus poussée sur l'influence de l'eau dans le système et fait partie d'un article scientifique (voir Annexe E) [188].

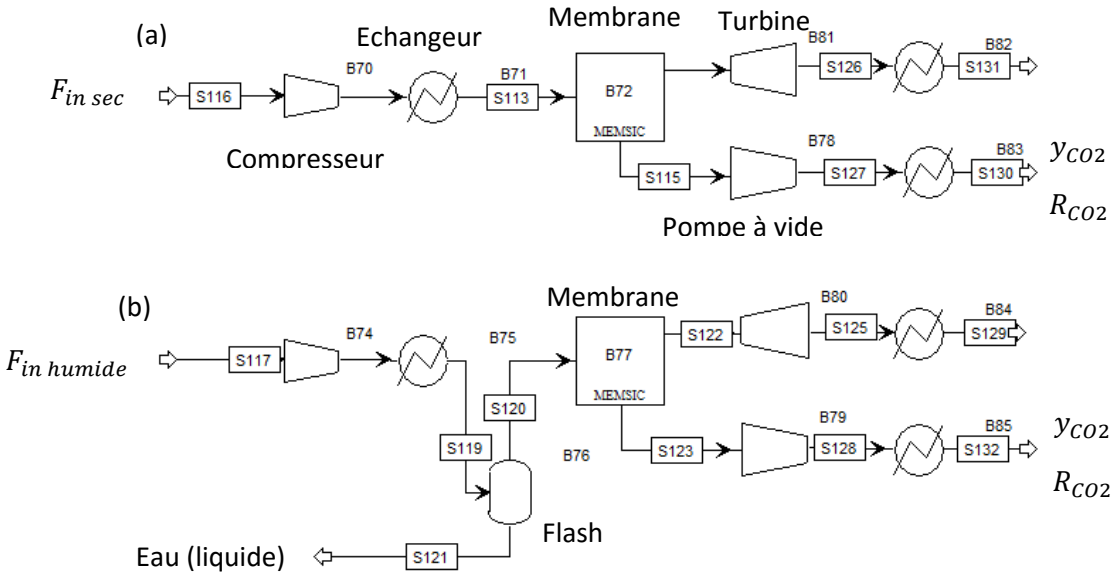


Figure 45. Schéma d'un procédé de perméation gazeuse développé dans l'environnement de simulation ASPEN PLUS. Comparaison des performances de séparation (voir Tableau 17) d'une membrane Matrimid de 1 µm avec un flux sec (a) et un flux humide (b)

Les hypothèses de la simulation avec le module MEMSIC du modèle de simulation sont :

- Ecoulement piston croisé
- Régime permanent
- Condition isotherme
- Modèle à perméabilité constante
- Pas de perte de charge.

Il a déjà été discuté auparavant dans les simulations précédentes qu'un procédé à un étage est trop limité en termes de capacité de séparation pour atteindre les objectifs de pureté et de taux de capture en CO_2 au perméat (R_{CO_2}>85% and y_{CO_2}>95%) [138], [189]–[191]. L'objectif de cette étude est de donner une meilleure interprétation du rôle de l'eau dans une membrane physique polymère. Il n'y a pas d'objectif de sortie car la valorisation du CO_2 ne peut se faire qu'avec un procédé optimisé à deux ou trois étages membranaires [170], [171], [192]–[195].

III.6.4. Résultats de la simulation : Effet de balayage interne

En condition sèche, le CO_2 est le composé le plus perméable des gaz permanents à travers le Matrimid. La courbe de pureté au perméat correspondante pour un rapport de pression de 0,1 est tracée sur la Figure 46a. Cette courbe montre les limites des performances de la membrane pour une force motrice constante et confirme le compromis entre la pureté et le taux de capture dans un module membranaire [173]. Dans le cas d'une alimentation saturée en humidité, l'eau est alors le composé le plus perméable de l'alimentation. A faible taux de capture en CO_2, la vapeur d'eau est le composé majoritaire et sa pureté est alors diluée au perméat (voir Figure 46a). La dilution du CO_2 dans le perméat est dépendante de la quantité de vapeur d'eau

présente dans l'alimentation et donc de la compression appliquée sur l'alimentation. Plus la compression isotherme est forte et plus le flux de vapeur d'eau en entrée de membrane diminue.

Avec une compression de 10 bar, la courbe de pureté de la membrane Matrimid en condition humide est proche de sa courbe en condition sèche. En effet, une grande partie de la vapeur d'eau de l'alimentation a été condensée durant l'étape de compression des fumées. Au contraire lorsque le vide est appliqué seul, il n'y a pas de condensation partielle de la vapeur d'eau de l'alimentation avant le module membranaire. Le flux de CO_2 au perméat est alors dilué au maximum dans la vapeur d'eau.

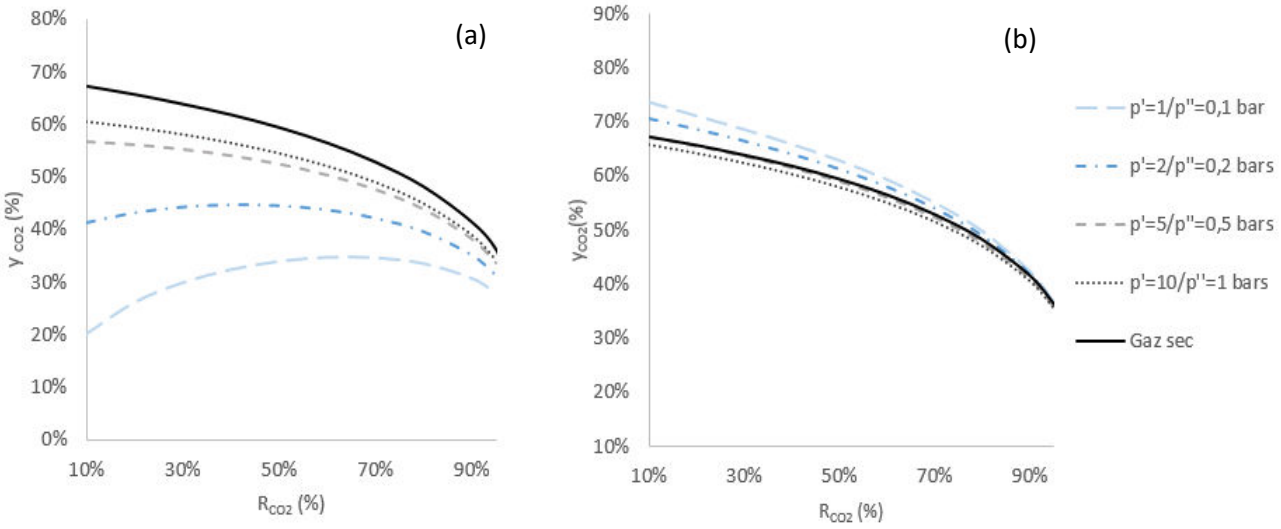


Figure 46a et 46b. Etude des courbes de pureté de la membrane Matrimid en condition sèche (trait plein) et saturée en vapeur d'eau (traits pointillé) pour un même rapport de pression ($\psi = 0{,}1$) (a). Etude des courbes de pureté de la membrane Matrimid en condition humide en base sèche (b) pour un même rapport de pression ($\psi = 0{,}1$).

Dans le cas du captage du CO_2 en condition humide (voir Figure 46b), une étape de séchage du perméat est ajoutée pour séparer les deux composés majoritaires du flux que sont le CO_2 de la vapeur d'eau. Dans la Figure 46b, on obtient les courbes de pureté en base sèche. On remarque alors que pour un rapport de pression identique de 0,1, on obtient des courbes de pureté distinctes. De plus, l'utilisation du vide permet d'obtenir la meilleure courbe de pureté alors que la compression tend à la diminuer. Ce phénomène s'explique par l'effet de dilution du CO_2 dans la vapeur d'eau au perméat. La force motrice du système est une différence de pression partielle de chaque côté de la membrane. En présence d'eau, le CO_2 se retrouve dilué au perméat ce qui a pour conséquence de diminuer sa pression partielle et ainsi augmenter sa différence de pression partielle. Cet effet de dilution est assimilable à un effet de balayage interne. Il est plus marqué avec le vide au perméat car il n'y a pas dans ce cas de condensation partielle de la vapeur d'eau de l'alimentation.

III.6.5. Comparaison gaz sec – gaz humide sur la surface spécifique membranaire

La présence de vapeur d'eau dans l'alimentation est responsable de deux phénomènes. Le premier est la diminution des perméabilités effectives des gaz permanents (voir Tableau 17) et le second est le balayage interne. La chute de perméabilité effective des gaz permanents en condition humide est associée à la compétition de sorption sur les sites de Langmuir mais aussi à la diminution du volume libre par formation de groupes de molécules d'eau dans la

membrane Matrimid [196][197]. La conséquence de ces deux effets se reporte ensuite sur les performances de séparation.

Dans cette partie, on se place dans le cas du vide avec une pression en aval de la membrane fixée à 0,1 bar au perméat, ainsi l'effet de balayage interne est maximal. La surface spécifique en condition sèche est comparée à celle déterminée en condition humide et l'influence distincte des deux phénomènes est aussi évaluée. Les deux effets sont dissociables dans le sens où le premier se produit dans la membrane et modifie les perméabilités effectives alors que la dilution est un phénomène qui modifie le bilan de matière au perméat. Une perméabilité effective reflète le comportement d'un composé à travers la membrane. Pour estimer uniquement la réduction du volume libre et la compétition de sorption, on utilise les perméabilités effectives en condition humide pour chaque gaz permanent avec une alimentation sèche ($CO_2/N_2/O_2$) (voir Tableau 17). A l'inverse pour l'effet de balayage, les perméabilités des gaz permanents en conditions sèches sont prises en compte avec une alimentation humide ($CO_2/N_2/O_2/H_2O$).

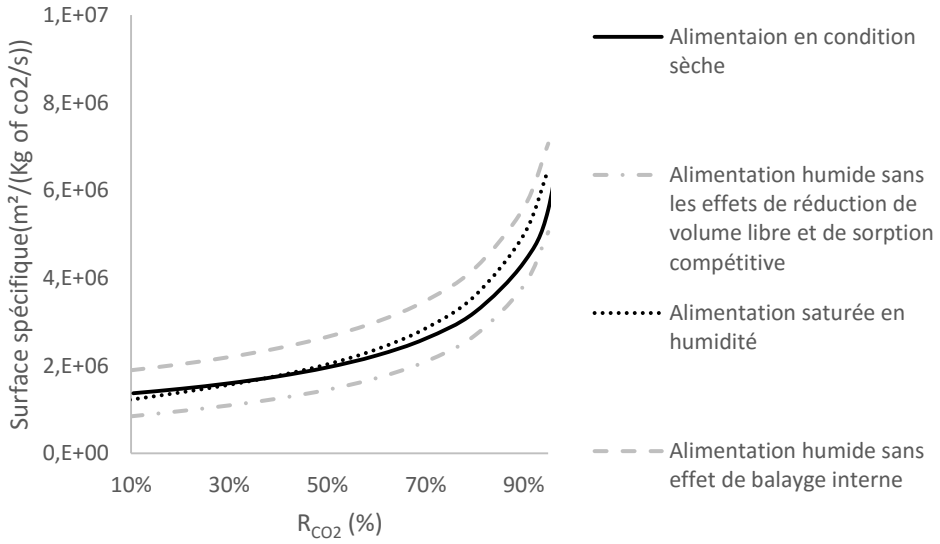


Figure 47. Comparaison de la surface spécifique du module membranaire en condition sèche et humide et évaluation de l'influence des deux phénomènes ($\psi = 0{,}1$; $p' = 1\ bar$ et $p'' = 0{,}1\ bar$).

Le premier constat sur la Figure 47 est que l'estimation de la surface spécifique en condition sèche ou humide est sensiblement identique. Cela implique que les deux effets sur la surface spécifique dus à la présence de vapeur d'eau dans l'alimentation sont antagonistes et s'annulent. En effet, la baisse des perméabilités effectives par diminution du volume libre et sorption compétitive est responsable de la diminution du flux de chaque composé au perméat et donc de l'augmentation de la surface spécifique. Par contre, l'augmentation de la différence de pression partielle par effet de balayage interne accroit le flux de chaque composé au perméat et réduit la surface spécifique de la membrane. Au final dans le cas du vide pour une membrane Matrimid, les deux phénomènes se compensent.

Dans cette simulation, le vide au perméat a été choisi afin d'obtenir un effet de balayage interne maximal. Dans le cas de la compression de l'alimentation en condition humide, la condensation partielle de la vapeur d'eau après compression affaiblit l'effet positif du balayage interne. Par contre, la sorption compétitive et la réduction du volume libre sont indépendantes de la condensation partielle de la vapeur d'eau. Avec une alimentation saturée, l'humidité

relative est de 100%. Pour toute compression isotherme de l'alimentation, le flux en entrée du module membranaire reste saturé en eau. La concentration en eau dans la membrane reste maximale et l'influence de la sorption de compétition et la réduction du volume libre dans la membrane Matrimid n'est pas affectée par la condensation partielle de la vapeur d'eau.

Le flux de vapeur d'eau présent uniquement en condition humide est responsable de l'augmentation de l'énergie consommée du procédé principalement à cause de l'élévation du débit associée (équations 82, 83 et 84). Au final, la présence de vapeur d'eau dans l'alimentation n'est pas conseillée dans le cas d'une séparation membranaire avec une membrane Matrimid car elle est responsable dans presque tous les cas d'une augmentation de la surface spécifique et de l'énergie consommée.

Cependant d'autres études ont démontré que la présence d'eau avec des membranes physiques peut s'avérer positive. Dans le cadre du projet européen HiPerCap, les membranes à liquide ionique Nafion/Liquide ionique 1 et 2 ont été testées avec une alimentation multi-constituants en conditions sèche et humide. L'expérience réalisée par l'équipe de NTNU a permis de déterminer les perméabilités du CO_2 et les sélectivités CO_2/N_2 pour différentes humidités relatives et est présentée dans la Figure 48a et 48b.

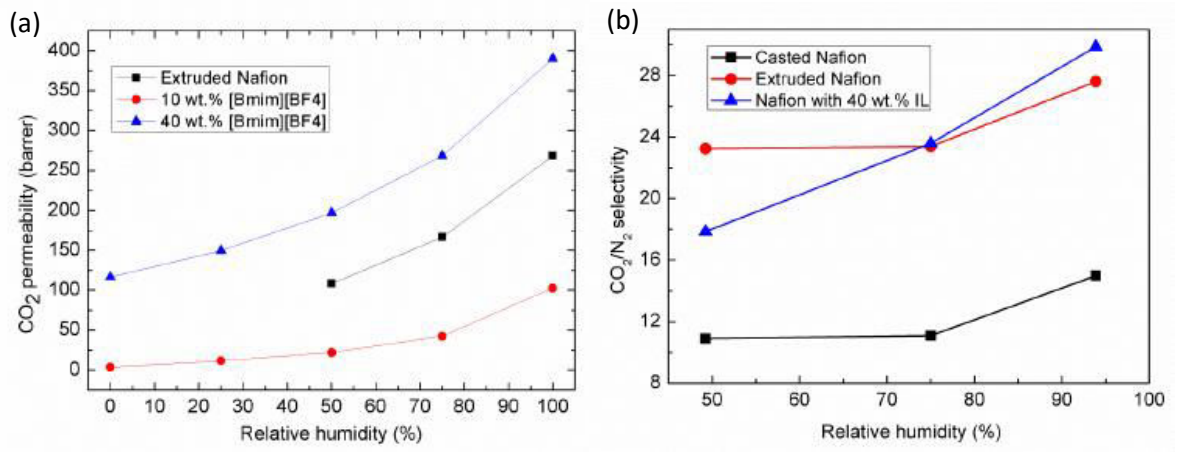


Figure 48a et 48b. Perméabilité du CO_2 à différentes humidités relatives dans les membranes Nafion/Liquide ionique (a). Sélectivité CO_2/N_2 à différentes humidités relatives dans les membranes Nafion/Liquide ionique (b) [198]

Dans ce cas, la présence d'eau améliore les performances de séparation de la membrane, que ce soit la perméabilité du CO_2 ou la sélectivité CO_2/N_2. Entre une humidité relative de 50% et de 100% pour la membrane Nafion/40% wt [Bmim][BF4], la perméabilité du CO_2 est presque doublée passant de 189 Barrer à 365 Barrer avec une sélectivité qui augmente aussi pour arriver à une valeur de 29,8. Le comportement de l'eau dans une membrane est un phénomène difficile à interpréter et encore mal compris. Cependant, les améliorations de la perméabilité et de la sélectivité pour le CO_2 pour une haute humidité relative sont liées à une augmentation de la capacité de sorption du liquide ionique (mole de CO_2 par litre de liquide ionique). Ce phénomène a déjà été observé par Quinn [36] puis Scovazzo [37] avec certaines membranes à liquide ionique avec physisorption. Les études expérimentales avec le CO_2 et N_2 sur ces membranes tendent à montrer un comportement typique de transport facilité. L'hydrolyse du CO_2 serait responsable d'un mécanisme de réaction diffusion avec la formation d'ions bicarbonates HCO_3^-.

III.6.6. Les limites de la perméabilité effective

Dans cette étude de cas, on présente deux jeux de perméabilités différents pour une même membrane. Pour rappel, une des hypothèses associée à la perméabilité constante est l'invariance de ce paramètre en fonction des conditions expérimentales. La variation des pressions, de la température opératoire ou encore de l'humidité ne devrait pas altérer les perméabilités effectives de chaque composé. Or l'influence des conditions opératoires sur les perméabilités est finalement spécifique à chaque membrane.

Utilisé de manière intensive dans les simulations de modules membranaires, le modèle à perméabilité constante peut être représentatif dans un grand nombre de cas. Cependant, il est nécessaire d'être prudent sur les valeurs des perméabilités effectives. Il est conseillé d'utiliser des perméabilités effectives déterminées expérimentalement dans des conditions opératoires similaires à celles que l'on souhaite simuler. Lorsqu'une perméabilité est dépendante d'une variable opératoire telle que les pressions amont et aval, un modèle à perméabilité variable est nécessaire à la modélisation du transfert de matière.

III.7. Variation des pressions amont et aval, comparaison entre la perméabilité constante et variable

Afin de gagner en précision, les modèles plus complexes prenant en compte la variation d'un paramètre opératoire sont utilisés. Les pressions et la température opératoire sont les principales variables susceptibles de modifier les performances de séparation d'une membrane. Dans un premier temps, des simulations démontrent l'intérêt du modèle Dual Mode dans le cas des polymères vitreux. Ensuite à l'aide d'une étude expérimentale, l'influence de la température sur la perméabilité de CO_2, de N_2 et de l'He à travers une membrane commerciale est évaluée.

III.7.1. Validation du modèle Dual Mode avec le module MEMSIC

Avec les membranes denses, le cas des polymères vitreux est particulier, caractérisé par un excès de volume libre. Le transfert de matière est modélisé à l'aide du mécanisme à perméabilité variable nommé Dual Mode. Intégré dans le module MEMSIC, la première étape est la validation du modèle. La simulation du procédé membranaire est identique à celle décrite dans la Figure 32

Les données expérimentales de référence sont extraites du travail de Thundyil [199] sur une séparation CO_2/CH_4 à travers un polyimide. Les polymères vitreux ont été grandement étudiés dans le cadre du traitement du gaz naturel. Les coefficients du modèle Dual Mode pour chaque composé sont détaillés dans le Tableau 18. La pression amont et la pression aval sont les deux variables du système.

	$\boldsymbol{D_{Di}}$ (cm²/s)	$\boldsymbol{D_{Hi}}$ (cm²/s)	$\boldsymbol{k_D}$ (cm^3(STP).cm^{-3}.atm^{-1})	$\boldsymbol{C'_H}$ (cm^3(STP).cm^{-3})	$\boldsymbol{b}$ (atm^{-1})
CH_4	2,29d-9	1,1d-10	0,171	29,6	0,1247
CO_2	2,29d-8	1,91d-9	1,9478	33,4	1,0616

Tableau 18. Paramètres de solubilité et de diffusion du binaire CO_2/CH_4 dans le polyimide [199]

Les conditions expérimentales reportées dans la simulation et les hypothèses sont :

- Une composition CO_2/CH_4 de 10,1%/89,9%
- Une épaisseur de couche active de 20 µm

- Une pression amont totale fixe à 414 psi (environ 28,54 bar)
- Un régime d'écoulement un piston croisé
- Condition isotherme
- Modèle Dual Mode (Tableau 18)
- Pas de perte de charge

L'étude proposé ici a pour but l'analyse l'influence de la pression aval sur les performances de séparation de la membrane polyimide. Pour valider le modèle Dual Mode (Chapitre II : équation 42), les résultats issus de la simulation sont comparés aux résultats expérimentaux dans la Figure 49.

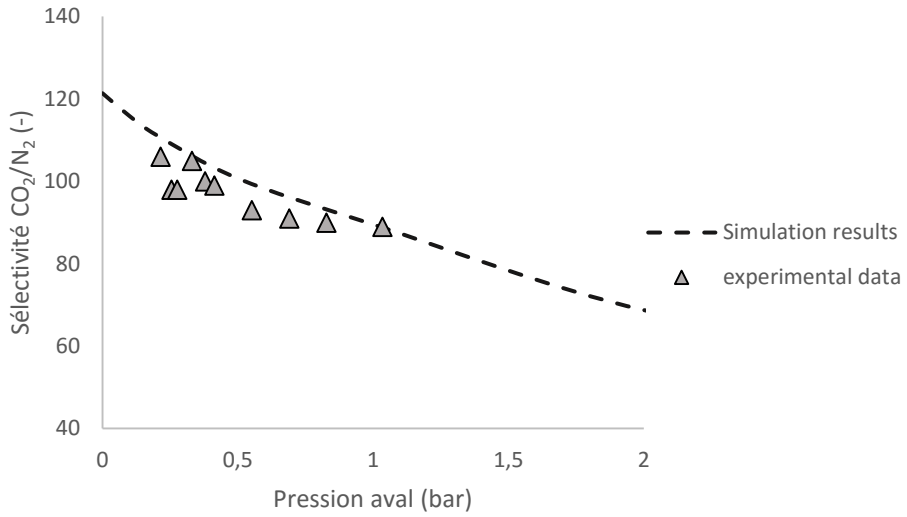


Figure 49. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les résultats de simulation du modèle MEMSIC pour un binaire CO_2/CH_4 (10,1%/89,9%) à travers une membrane polyimide [199]

Le modèle décrit très correctement l'évolution de la sélectivité en fonction de la variation de la pression aval déterminée expérimentalement. Les valeurs simulées sont proches des valeurs expérimentales. A l'aide de la simulation, il est ainsi vérifié que la diminution de la pression aval augmente la sélectivité de la membrane. De plus, le modèle Dual Mode a été vérifié dans un cas binaire permettant ainsi de valider la prise en compte de la sorption compétitive. Ce phénomène n'opère que sur la sorption de type isotherme de Langmuir car le nombre de sites de sorption est limité. Sur un site, un seul composé est sorbé, il existe une compétition de sorption entre les deux composés sur chaque site de sorption de type isotherme de Langmuir. Une baisse des perméabilités effectives est observée en présence de ce phénomène.

Le modèle Dual Mode étant validé sur ce système, l'intérêt de la simulation prend tout son sens avec la possibilité de faire des analyses paramétriques et d'extrapoler sur des domaines de pression plus importants. Les conditions de simulation et les paramètres du Dual Mode sont identiques à la simulation précédente. On étudie la variation de la pression amont sur les perméabilités effectives de chaque composé. La pression totale aval est fixée à 1,013 bar et les résultats de la simulation sont présentés dans la Figure 50.

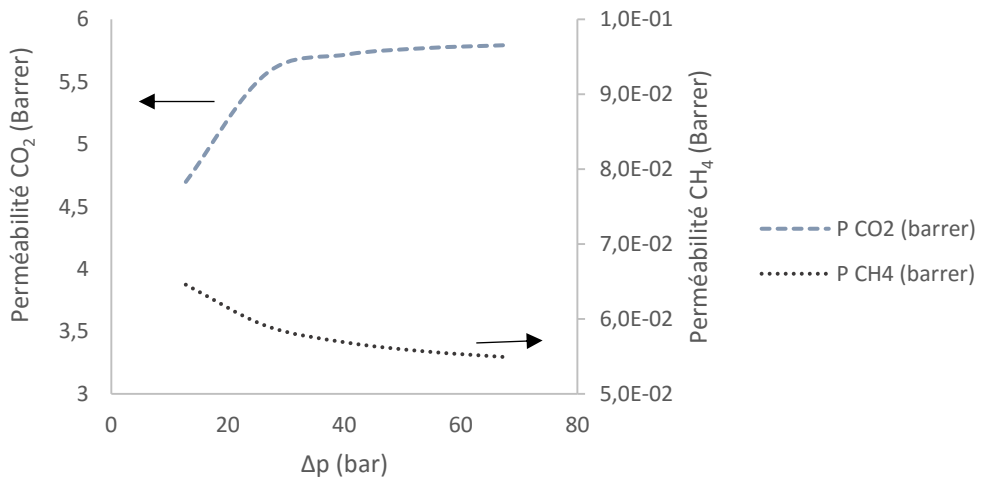


Figure 50. Evolution des perméabilités du CO_2 et du CH_4 dans un mélange (10,1%/89,9%) pour différentes pressions de compression. La pression du perméat est constante à 1,013 bar et l'épaisseur du polyimide est de 20µm. Les paramètres du Dual Mode sont référencés dans le Tableau 18.

Pour le cas de la perméabilité du CO_2, une forte amélioration de la perméabilité est observée jusqu'à 30 bar. Ensuite l'influence de la pression amont sur la perméabilité effective se rapproche d'une valeur constante. Pour le cas de la perméabilité du CH_4, une variation inverse à celle du CO_2 est observée. L'augmentation de la pression amont est responsable d'une chute de la perméabilité du CH_4. Au final, que ce soit avec la variation de la pression amont ou aval, les performances de séparation de la membrane polyimide sont dépendantes des pressions appliquées au système. Bien que la force motrice soit une différence de pression partielle, la prise en compte de la pression amont et de la pression aval séparément pour modéliser le flux transmembranaire devient nécessaire.

Cette observation est confirmée par la Figure 51 qui présente la variation de la pression amont sur la sélectivité pour trois pressions aval de 0 (représentatif d'un vide poussé), 1 bar et 3 bar. En supposant la pression au perméat nulle, les résultats de simulation sur les performances de séparation représentent ainsi les valeurs maximales possibles.

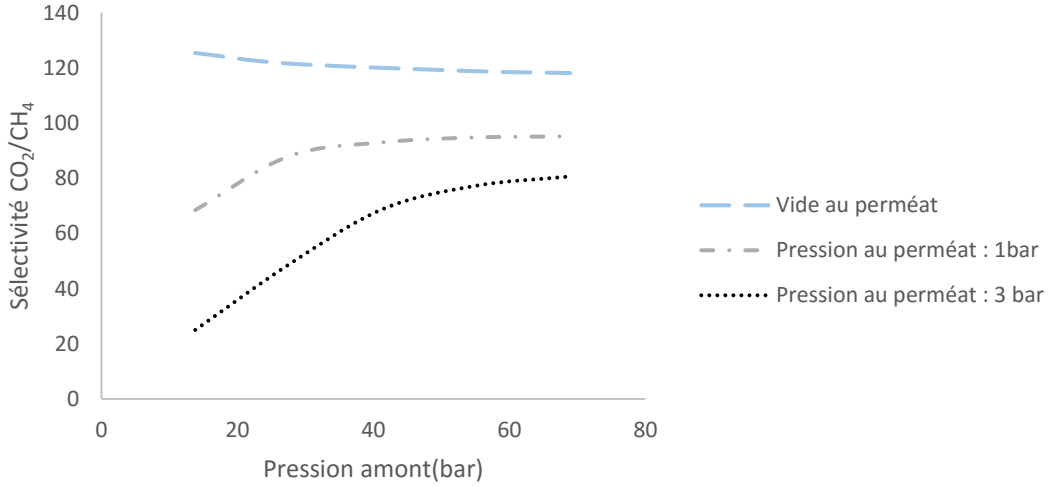


Figure 51. Evaluation de la sélectivité avec différents cas de pression amont/pression aval pour la séparation d'un binaire CO_2/CH_4

Le premier constat est l'obtention de trois courbes de sélectivité différentes, cas impossible avec un modèle à perméabilité constante. Pour chaque cas de pression aval, on observe une courbe spécifique de sélectivité en fonction de la différence de pression. Ce résultat démontre la nécessité de considérer les deux variables, la pression amont et la pression aval, de manière distincte car pour une même différence de pression, on obtient différentes performances de séparation pour une même membrane. Par exemple, pour une même différence de pression amont et aval (Δp) de 30 bar, la sélectivité de la membrane varie entre 49 et 121 en fonction de la pression aval appliquée.

Le module MEMSIC apparait comme un outil efficace et modulable, capable de prédire avec précisions les performances de séparation de différentes membranes denses pour une alimentation multi-constituants. Lorsque le cas l'exige, la modélisation rigoureuse du transfert de matière par une loi à perméabilité variable permet la prise en compte de chaque pression du système, la pression amont et la pression aval. Cependant en multi-constituants, le nombre de paramètres de simulation à renseigner est plus important que dans le cas de la perméabilité constante.

III.7.2. Comparaison perméabilité constante et variable : Cas d'étude d'une séparation CO_2/CH_4 par une membrane vitreuse dans le cas du traitement de gaz naturel

La rigueur apportée par le modèle à perméabilité variable permet de gagner en précision sur le bilan de matière et sur les caractéristiques du procédé de perméation gazeuse. Les études paramétriques précédentes avec un modèle à perméabilité constante avaient notamment démontré l'importance des performances de séparation d'une membrane sur l'énergie consommée et sur la surface spécifique du système. La variation des perméabilités et de la sélectivité en fonction des pressions appliquées au système se reporte donc directement sur l'énergie du procédé et sur la surface spécifique.

La simulation suivante présente une comparaison entre les résultats de simulation d'un modèle à perméabilité effective constante et du modèle Dual Mode pour une même membrane vitreuse dans des conditions opératoires identiques. Cette étude de cas a pour but de montrer la différence de résultat qu'apporte la rigueur du modèle Dual Mode dans un procédé de perméation gazeuse. Le cas de la purification du gaz naturel est de nouveau étudié dans cette simulation car il est une application classique pour les membranes vitreuses. La séparation est basée sur la séparation du binaire CO_2/CH_4. Le CO_2, plus perméable, est recueilli au perméat tandis que le CH_4 reste sous pression au rétentat. Deux familles de membranes sont principalement utilisées pour cette séparation, les membranes en acétate de cellulose et les polyimides. Cette étude porte sur l'utilisation d'une membrane polyimide 6FDA TAPDO [200] et les paramètres du Dual Mode sont renseignés dans le Tableau 19.

	$\boldsymbol{D_{Di}}$ (cm²/s)	$\boldsymbol{D_{Hi}}$ (cm²/s)	$\boldsymbol{k_D}$ ($cm^3(STP).cm^{-3}.atm^{-1}$)	$\boldsymbol{C'_H}$ ($cm^3(STP).cm^{-3}$)	$\boldsymbol{b}$ (atm^{-1})
CH_4	1,12d-8	2,912d-10	0,327	22,838	0,16
CO_2	1,196d-7	1,005d-8	1,156	34,084	1,023

Tableau 19. Paramètres de solubilité et de diffusion du binaire CO_2/CH_4 dans la membrane 6FDA-TAPDO [200]

Les conditions expérimentales reportées dans la simulation et les hypothèses sont :

- Une composition CO_2/CH_4 de 30%/70%

- Un débit d'alimentation de 4 mol/s
- Une épaisseur de couche active de 2 µm
- Un régime d'écoulement de type piston croisé
- Conditions isothermes
- Modèle Dual Mode (Tableau 19)
- Pas de perte de charge

L'objectif de sortie dans le cas du traitement du gaz naturel est une fraction en CO_2 au rétentat inférieure à 2%. Trois conditions de pression opératoire sont simulées et sont répertoriées dans le Tableau 20. Le rapport de pression garde une valeur constante égale à 0,1. Dans le cas du modèle à perméabilité constante, la perméabilité effective du CO_2 est de 27,4 Barrer pour une sélectivité CO_2/CH_4 de 52,7.

	p_{amont} (bar)	p_{aval} (bar)
Cas a	10	1
Cas b	5	0,5
Cas c	1	0,1

Tableau 20. Présentation des trois cas de pression/pression aval appliqués dans la simulation. Le rapport de pressions (ψ) est égal à 0,1.

En condition isotherme, la perméabilité effective de chaque composé est dépendante des pressions amonts et avals. Les courbes des puretés en fonction du taux de captures obtenues dans la Figure 52 pour une même membrane vitreuse sont en effet dépendantes des conditions de pression appliquées au système. Le vide au perméat a notamment pour effet d'augmenter la courbe de pureté du CO_2, contrairement à la compression de l'alimentation qui la diminue. Cette observation rejoint celle de la Figure 51 qui démontre que la sélectivité augmente pour un vide plus poussé. La comparaison entre les deux modèles montre que le bilan de matière peut être aussi bien sous ou sur estimé avec le modèle à perméabilité constante. Pour un taux de capture du CO_2 identique de 80%, l'influence de la pression amont et aval fait varier la pureté du CO_2 au perméat entre 62% pour la compression et 75% pour le vide. Le modèle à perméabilité constante, indépendant des pressions amont et aval ne détermine qu'une valeur de 70,8%.

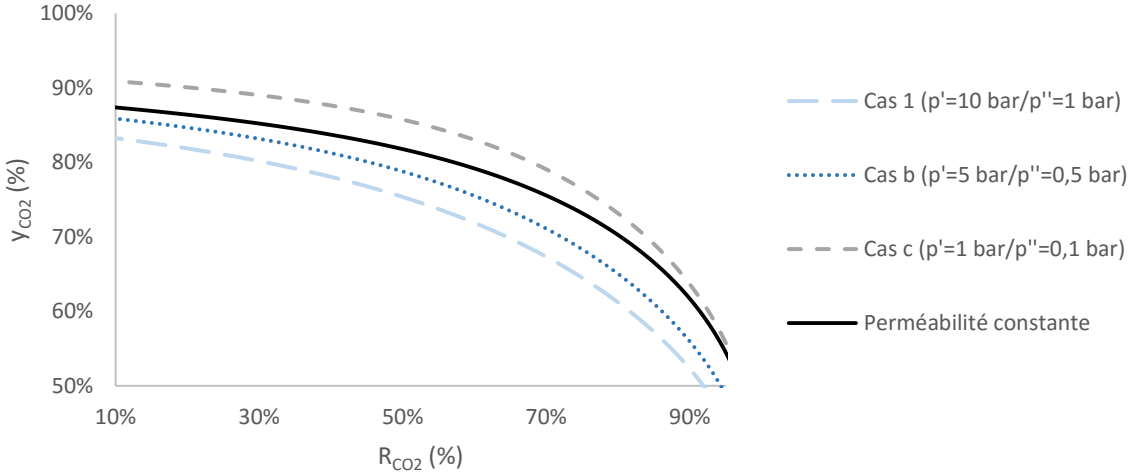


Figure 52. Comparaison des courbes de performance de la membrane 6FDA-TAPDO (épaisseur 2 µm) entre le modèle à perméabilité constante et variable pour différentes pressions amont et aval. La composition du binaire CO_2/ CH4 est 20%/80%.

Dans le cas du traitement du gaz naturel, l'objectif est une fraction au rétentat en CO_2 inférieure à 2%. On se place dans le cas d'une compression de l'alimentation de 10 bar et une pression au perméat de 1 bar. L'évaluation de la surface spécifique entre le modèle Dual Mode et le modèle à perméabilité constante génère deux résultats de surface membranaire pour des conditions opératoires identiques à la simulation précédente. A l'aide de la Figure 53, il est constaté que l'estimation de la surface spécifique entre les deux modèles varie de 3900m² (Modèle à perméabilité constante : 7220 m² / Modèle à perméabilité variable : 11120 m²). Cette comparaison montre que le modèle à perméabilité constante surestime le transfert de matière qui ensuite se répercute sur une sous-évaluation de la surface membranaire de plus de 35% par rapport à l'estimation faite avec le modèle Dual Mode. Dans ce cas, la rigueur d'un modèle à perméabilité variable de type Dual Mode apparaît comme une solution nécessaire à l'estimation de la surface spécifique de la membrane.

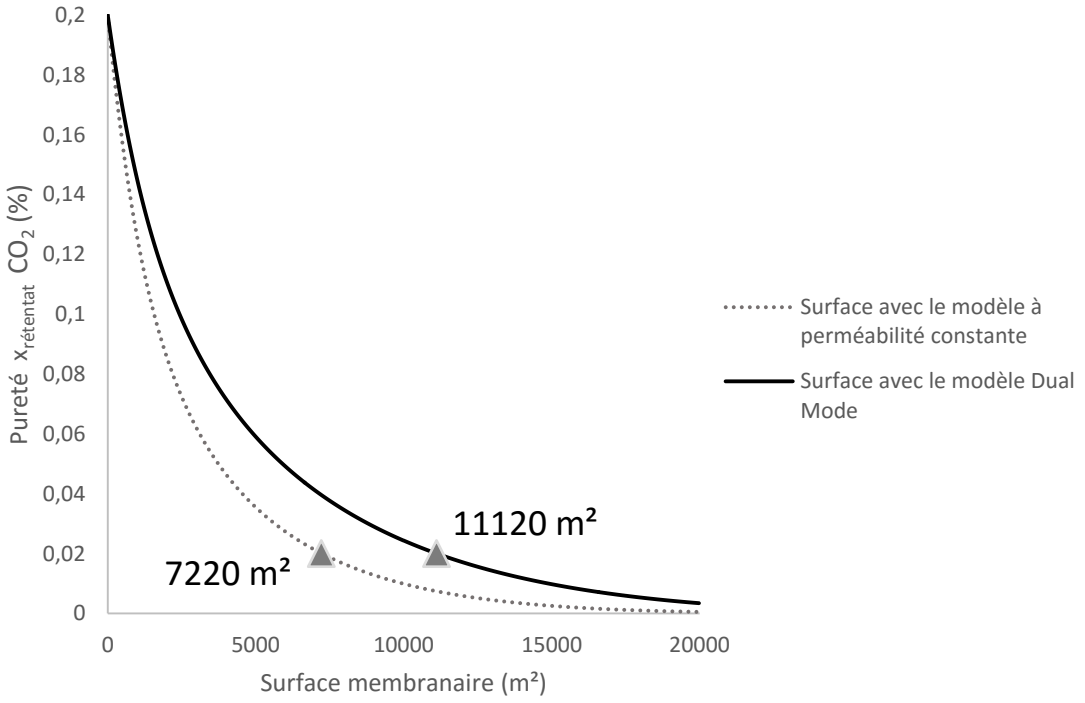


Figure 53. Evaluation de la surface spécifique de la membrane 6FDA-TAPDO (épaisseur 2 µm) en fonction de la fraction de CO_2 au rétentat. La composition du mélange binaire CO_2/CH_4 est 30%/70% pour un régime d'écoulement piston croisé.

III.8. Variation de température : expérience Time lag ou temps de retard

Tout comme la pression, la température est une variable opératoire capable de fortement influencer le mécanisme SD. Dans le chapitre II, il a été admis que la variation de la température opératoire impacte l'étape de diffusion et de sorption. Des expériences ont été menées pour étudier le comportement du transfert de matière en fonction de la température opératoire à travers une membrane physique pour différents gaz permanents. Ces études expérimentales confirment alors le modèle à perméabilité variable définie à partir de la température (voir chapitre II).

III.8.1. Description d'une expérience à temps de retard ou Time lag

La détermination expérimentale de la perméabilité d'un composé à travers une membrane est facilement obtenue avec une manipulation de type time lag ou temps de retard. Il s'agit d'une méthode simple et classique pour étudier le passage d'un gaz permanent à travers une membrane dense.

Le montage, détaillé dans la Figure 54, est un système comprenant deux chambres, une chambre amont et une chambre aval, séparées l'une de l'autre par un support circulaire poreux d'une surface définie. La membrane plane étudiée d'une épaisseur préalablement déterminée, est alors déposée sur le support poreux. Une fois le système isolé de l'environnement extérieur et avant chaque mesure, le vide est appliqué afin de le purger de l'air. Au niveau de l'analyse, deux capteurs de pression placés dans chaque chambre sont nécessaires. Le premier est un capteur MKS Baratron 870B (0-7bar) placé dans la chambre amont, il mesure la pression appliquée en continu dans la partie en surpression. Le second, un capteur MKS 826B (0-20 torr) spécialisé dans la détection des basses pressions, est situé dans la chambre aval. Il mesure l'augmentation de la pression dans la chambre aval due au passage du gaz à travers la membrane. L'acquisition des données est réalisée par un module UE9 développé au laboratoire. Les deux chambres ont une double enveloppe permettant le contrôle de la température opératoire.

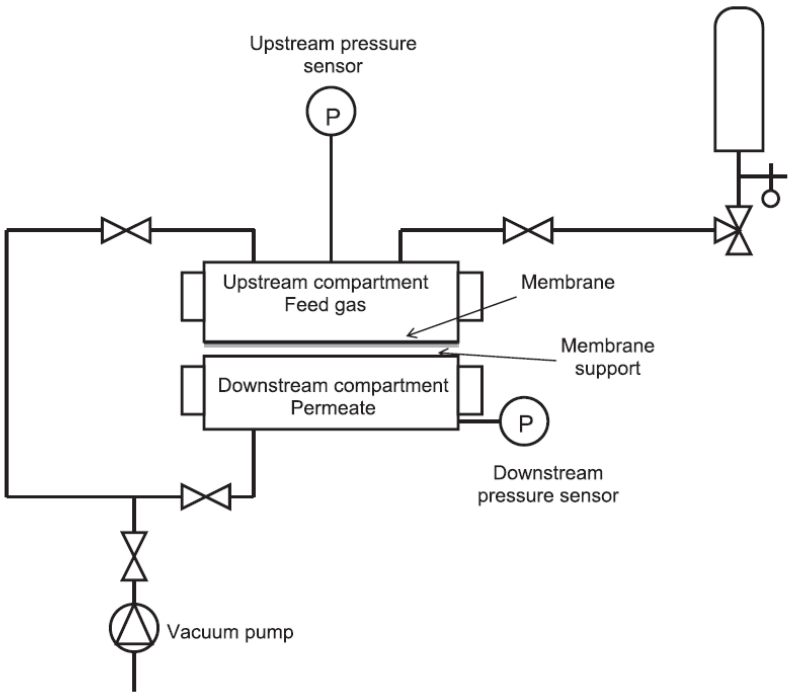


Figure 54. Description du montage expérimental Time lag

III.8.2. Détermination de la perméabilité d'un gaz à travers une membrane

Le volume de la chambre aval du montage a été déterminé au préalable ($V_{aval} = 5{,}64.10^{-4}\ m^3$). La première étape est l'application du vide dans le module entier. Afin de garantir les résultats, le taux de fuite du vide qui représente la part d'air extérieure qui s'insère dans le module, est déterminé à l'aide du capteur basse pression. Un résultat n'est validé que si ce taux est inférieur

ou égal à un taux de fuite de 10^{-5} mbars/s. Le taux de fuite peut induire une erreur importante dans les cas des membranes peu perméables.

Une fois le vide établi et le taux de fuite calculé, le gaz est comprimé dans la chambre amont à 2 bar. Les différents gaz permanents utilisés dans le cadre de l'expérience sont le CO_2, N_2 et CH_4. La différence de pression entre les deux chambres séparées par la membrane dense génère un gradient de concentration. Le gaz traverse la membrane pour occuper le volume de la chambre aval. L'augmentation de la pression de la chambre aval est alors uniquement liée au transfert de matière à travers la membrane dans un volume fixe à température constante. Le système est considéré isotherme et l'hypothèse des gaz parfaits est appliquée. La surface de la membrane est équivalente à la surface du support poreux ($A = 3{,}8.10^{-4}\ m^2$). Lorsque le régime pseudo-permanent est obtenu, il devient possible de déterminer le nombre de mole de gaz dans la chambre aval en fonction du temps (équations 91).

$$n_A = D_i \frac{C}{z}\left(t - \frac{z^2}{6D_i}\right) \quad (91)$$

Avec n_A : Nombre de mole dans la partie aval (mol)

D_i : Coefficient de diffusion du gaz à travers la membrane ($m^2.s^{-1}$)

C : Concentration du gaz dans la partie amont ($mol.m^{-3}$)

z : Epaisseur (m)

t : Temps (s)

L'acquisition des données de pression dans la chambre aval prend la forme classique de la Figure 55. Ce cas est représentatif de l'évolution de la pression en CH_4 à travers une membrane PDMS de 100 µm à une température de -5°C dans la chambre aval au cours du temps.

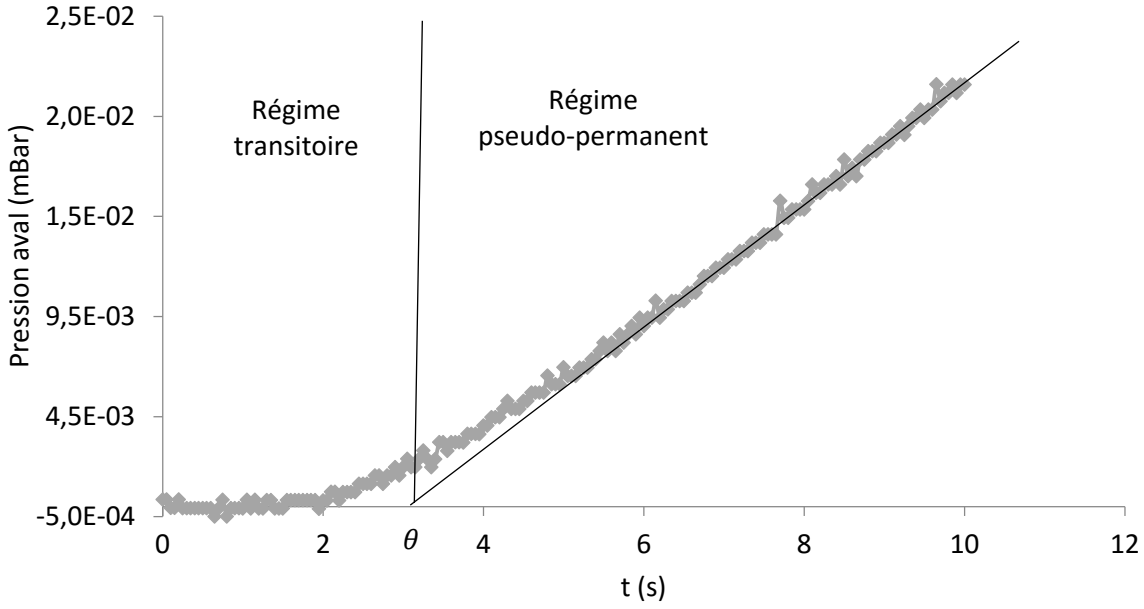


Figure 55. Evolution de la pression dans la chambre aval du système expérimental. Détermination de la perméabilité de CH_4 à travers une membrane PDMS de 100 µm à une température de -5°C.

On remarque deux parties distinctes, le régime transitoire et le régime pseudo-permanent. La première partie est généralement très rapide et le flux au perméat ne fait qu'augmenter au cours du temps. Pour observer le régime transitoire avec des membranes très perméables, il est conseillé de soit réduire la surface de passage, soit d'augmenter l'épaisseur des membranes étudiées.

Dans la seconde section, la variation du flux dans la chambre aval est constante, correspondant ainsi au régime permanent. L'intersection entre l'abscisse et la droite caractéristique du régime permanent détermine le temps de retard θ qui est lié au coefficient de diffusion de l'espèce dans la membrane (équation 92). Il caractérise le temps nécessaire au gaz pour traverser la membrane d'épaisseur de couche active z pour arriver au perméat. Il est généralement admis que le régime permanent est établi lorsque le temps d'opération est 5 fois supérieur à celui du temps de retard.

$$\theta = \frac{z^2}{6D_i} \quad (92)$$

Avec θ : Temps de retard (s)

Le flux de matière à travers la membrane est définit par la loi de Fick. En négligeant la pression aval par rapport à la pression amont, l'équation de la perméabilité du composé est décrite par l'équation 94. Le facteur $2{,}953 * 10^{15}$ est utilisé pour obtenir une unité de perméabilité en Barrer, unité plus conventionnelle pour la perméation gazeuse dans chaque étude expérimentale effectuée.

$$J_i = \frac{P_i}{z}\Delta p_i = \frac{n_{gaz}}{A*t} \quad (93)$$

$$P_i = \frac{n_{gaz}*z}{A*t*p'} * 2{,}953 * 10^{15} \quad (94)$$

Avec A : Surface d'échange (m^2)

Une fois le temps en régime permanent suffisamment long, l'expérience est arrêtée, le gaz est extrait des deux chambres en appliquant de nouveau le vide dans tout le système. Chaque valeur de perméabilité à une température opératoire est validée par trois expériences consécutivement. L'épaisseur des membranes est vérifiée à l'aide d'un outil de mesure Elcométeur.

Grâce au time lag, il est possible de déterminer expérimentalement la perméabilité effective et le coefficient de diffusion d'un gaz à travers une membrane. Cependant, la détermination du coefficient de diffusion est moins précise que celle de la perméabilité car celle-ci se base sur le régime transitoire. En revanche, la perméabilité est calculée à partir des données expérimentales en régime permanent, ce qui rend les valeurs expérimentales de perméabilités assez précises.

III.8.3. Exploitations des résultats

La membrane utilisée dans l'étude expérimentale sur la variation de la température opératoire est un élastomère de silicone industriel de la compagnie GoodFellow. L'épaisseur de la membrane a été mesurée à 95 µm (+/- 1 µm). Mais dans un premier temps une série d'expériences pour différentes membranes et différents gaz ont permis de valider les résultats expérimentaux. Les résultats de cette étape de validation sont présentés en Annexe F.

Une fois le module expérimental et son système d'analyse validé, l'étude sur la perméabilité en fonction de la température opératoire a été réalisée. Les températures opératoires testées sont -10°C, -5°C, 0°C, 10°C, 25°C, 35°C, 40°C et 50°C pour trois gaz (CO_2, CH_4 et N_2). Les résultats sur la fenêtre de température sont présentés dans la Figure 56. Pour rappel, la perméabilité évolue selon une loi de type Arrhenius en fonction de la température opératoire. A l'aide de la Figure 56 et de l'équation 95, il est possible de déterminer l'énergie d'activation pour chaque constituant. Les résultats sont reportés dans le Tableau 21. Le tableau récapitulatif sur les résultats expérimentaux est en Annexe F.

$$P_i = P_0 exp(\frac{-E_p}{RT}) \ (95)$$

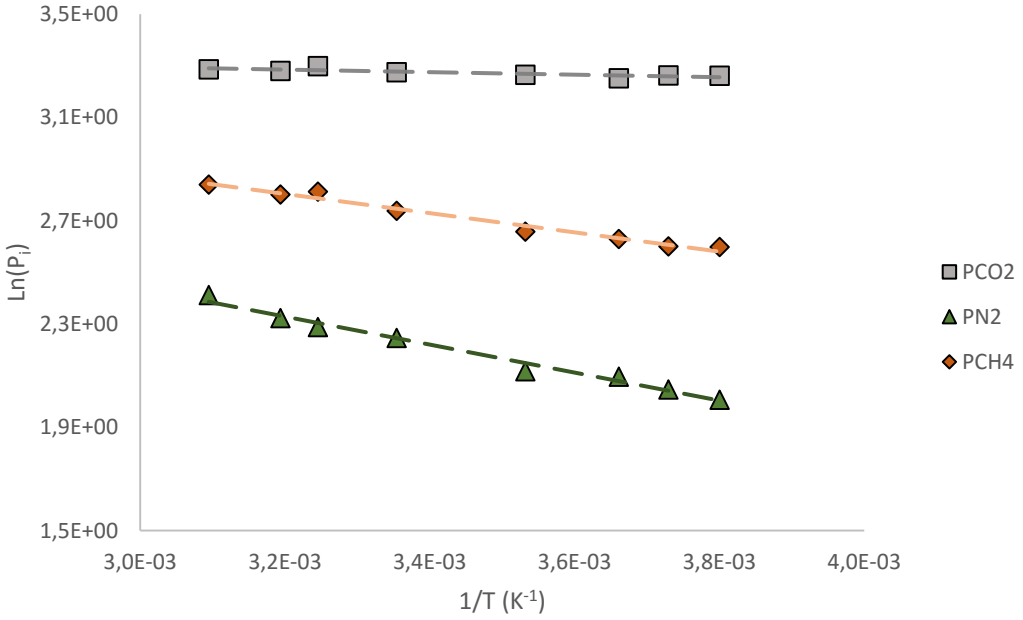


Figure 56. Evolution de la perméabilité du CO_2, CH_4 et N_2 à travers une membrane élastomère de silicone d'une épaisseur de 95 µm.

	Membrane	E_p CO_2 (KJ/mol)	E_p N_2 (KJ/mol)	E_p CH_4 (KJ/mol)	Plage de température
Données expérimentales	Elastomère de silicone	0,938	10,37	7,219	-15°C à 50°C
	PDMS	1,789	13,298	NR	20°C à 60°C
Littérature	PDMS [201]	1,51	12,535	NR	15°C à 75°C
	PDMS [202]	2,2	10,9	NR	20°C à 160°C
	PDMS [203]	NR	NR	9,95	30°C et 45°C

Tableau 21. Energie d'activation de la membrane GoodFellow (NR : Non renseigné)

A partir des données expérimentales, une loi de type Arrhenius et son coefficient enthalpique d'énergie d'activation sont déterminés pour chaque gaz. Les valeurs expérimentales sont comparées d'une part avec une membrane PDMS synthétisé et testé sur le même module expérimental et d'autre part avec la littérature scientifique [201]–[203]. Le PDMS est la membrane élastomère de silicone classique.

Le coefficient enthalpique étant positif pour chaque gaz, l'augmentation de la température opératoire a pour conséquence une élévation de chaque perméabilité. Ce comportement est représentatif des membranes en silicone tel que le PDMS avec la plus faible énergie d'activation pour le CO_2. L'étude avec le PDMS synthétisé au sein du laboratoire concorde avec les résultats issus de la littérature. L'expérience valide que le comportement des gaz peut être modélisé à partir d'une loi de type Arrhenius obtenue dans le cadre du mécanisme Solution Diffusion.

Cependant, les résultats expérimentaux à partir de la membrane GoodFellow laissent supposer que la membrane élastomère de silicone n'est pas un PDMS classique, la synthèse de la membrane commerciale restant inconnue. Or la nature du matériau et sa voie de synthèse sont déterminants pour les perméabilités et les sélectivités de la membrane.

III.9. Conclusion

A travers ce chapitre, il a été démontré que le modèle à perméabilité constante n'est pas toujours adapté à tous les systèmes comprenant des membranes physiques. Pour l'utilisation d'une perméabilité effective dans une simulation, il est préférable que cette dernière soit déterminée expérimentalement dans des conditions opératoires très proches de celles envisagées dans la simulation (Alimentation multi-constituants, humidité relative, pressions amont et aval, température opératoire).

Généralement accepté pour les membranes élastomère, les MMMs et les membranes à liquide ionique à physisorption, le modèle à perméabilité constante ne convient pas aux membranes vitreuses. Leur caractéristique particulière liée à leur excès de volume libre les rend dépendantes à des variations des pressions amont et aval. Dans ce cas de figure, le modèle Dual Mode doit être utilisé car il est capable de modéliser le comportement de chaque composé à travers une membrane vitreuse en considérant chaque pression amont et aval de façon distincte. Cependant un nombre bien plus important de paramètres (cas d'une séparation multi-constituants) est nécessaire au modèle Dual Mode pour rendre compte des variations de chaque perméabilité effective en fonctions des conditions des pressions appliquées.

Le mécanisme de solution diffusion est aussi dépendant de la température opératoire. La variation de la température modifie la diffusion et la sorption de chaque composé de l'alimentation. Cependant les comportements des gaz peuvent être modélisés par une loi à perméabilité variable de type Arrhenius.

La température et les pressions amont et aval sont les deux variables principales capables d'influer sur les performances de séparation d'une membrane. Les modèles à perméabilité variable associés à ces variables sont plus rigoureux, ce qui nécessite plus d'expériences pour déterminer chaque paramètre lié à la sorption et la diffusion d'un composé.

Les deux modèles à perméabilité constante et variables présentés dans le chapitre II ont été intégrés dans le module de simulation MEMSIC. Un de ces points forts est donc la variété de ces lois qui permet de modéliser le comportement d'un gaz à travers de nombreuses membranes dans un système isotherme. Bien que couramment utilisé dans les modélisations de module membranaire, le manque de précision généré par un modèle à perméabilité constante peut parfois induire d'importantes erreurs. Cette différence se reporte ensuite sur la détermination des caractéristiques du procédé de perméation gazeuse que sont son énergie consommée et sa surface membranaire spécifique.

Chapitre IV : Etude paramétrique du captage du CO_2 en post combustion par des membranes à transport facilité à porteurs fixes

Contrairement aux membranes physiques, les membranes chimiques ne peuvent pas être modélisées par une simple loi à perméabilité constante car une perméabilité effective à travers une membrane réactive n'est valable que pour un jeu de paramètres opératoires donnés (Pression amont, pression aval, température, humidité relative). Or le double mécanisme du transport facilité, et notamment celui de Réaction Diffusion, est particulièrement influencé par les conditions opératoires. La prise en compte du double mécanisme SD-RD apparaît comme une solution indispensable à la modélisation rigoureuse du transfert de matière.

Une première série d'étude sert à la validation du modèle de transfert facilité. Cette analyse s'effectue par une comparaison entre les données expérimentales et les résultats obtenus par le module de simulation MEMSIC. Ensuite grâce à des analyses de sensibilité sur l'influence de certains paramètres sur le transport facilité, il est discuté des conditions opératoires optimales des membranes réactives. La complexité du transport facilité augmente le nombre de contraintes sur les conditions opératoires contrairement aux membranes physiques. Des facteurs comme la pression amont et aval, la concentration en amine, l'épaisseur de la membrane, l'humidité relative, la température ou encore la diffusion du produit à travers la membrane sont capables de faire varier les performances de séparation de ce type de membranes. De nouveau, les simulations sont exécutées à l'aide du module de simulation MEMSIC intégré au logiciel de simulation de procédé ASPEN PLUS.

IV.1. Description d'un procédé de perméation gazeuse pour une membrane réactive

Les équations d'états de Peng-Robinson sont utilisées pour les simulations (phase gaz) dans le logiciel ASPEN PLUS. La description des différentes unités du procédé est présentée dans la Figure 57. L'utilisation d'une membrane réactive impose la présence d'une alimentation saturée en vapeur d'eau. La vapeur d'eau, seule gaz condensable de l'alimention, condense partiellement après l'étape de compression. Un flash est ajouté avant le module membranaire afin de séparer les gaz d'entrée et l'eau liquide. Ainsi le courant d'alimentation et le courant d'entrée ont une composition différente. Le premier représente le flux en entrée de compresseur et le second celui en entrée de module membranaire. Le design du procédé de perméation gazeuse est modifié par rapport à celui présenté pour une membrane physique. De plus un séparateur est ajouté à chaque sortie, perméat et rétentat, pour obtenir les flux de sortie en base sèche. Un procédé de perméation gazeuse mono-étagé est simulé dans ce chapitre pour étudier les caractéristiques du transport facilité.

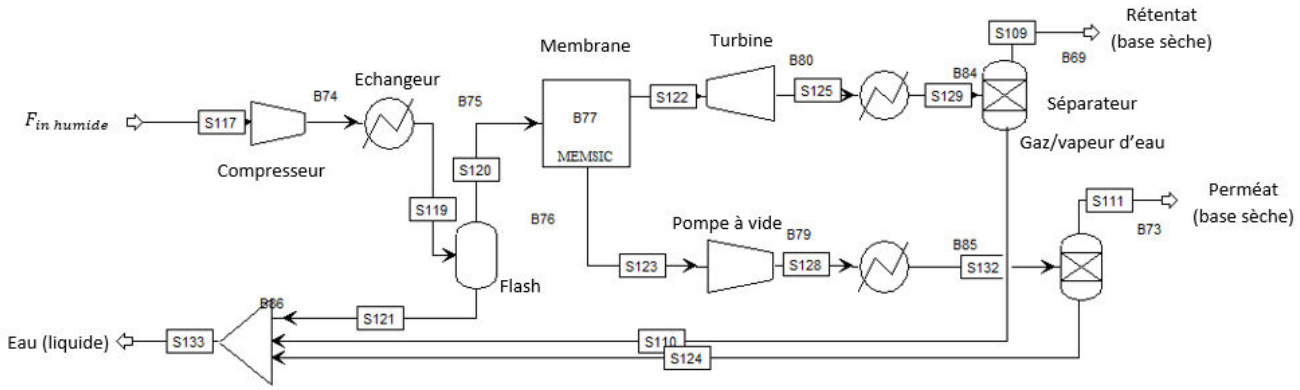


Figure 57. Simulation d'un procédé de perméation gazeuse mono-étagé pour une membrane réactive avec une alimentation saturée en humidité

IV.2. Validation du modèle de transport facilité des membranes réactives

La première étape est la validation de la solution analytique développée dans le chapitre II. Une fois le modèle validé, une étude du comportement de chaque composé dans une membrane réactive peut être réalisée. Dans le cas du captage de CO_2 avec une membrane réactive, le porteur généralement choisi est une amine ou un mélange d'amine. De tous les gaz de l'alimentation, il est considéré que seul le flux de CO_2 est concerné par le double mécanisme SR-RD, les autres composés pouvant être modélisés avec un mécanisme de type SD. Pour valider la modélisation du transport facilité, une étude comparative entre résultats expérimentaux et résultats de simulation avec le module MEMSIC est exécutée. Les résultats expérimentaux se basent sur les travaux de Mondal [100], [101] et Caï [27] qui ont synthétisé et testé différentes membranes réactives à porteurs fixes et semi-mobiles. La complexité du transport facilité pour un ternaire $CO_2/N_2/H_2O$ impose, en plus des données opératoires (p' *et* p''), la détermination de nombreux paramètres pour chaque composé à partir des données expérimentales (voir Tableau 22).

Paramètres du modèle (Chapitre II : équation 75)	CO_2	N_2	H_2O
Mécanisme SD	k_{Di}, D_i	k_{Di} *et* D_i	k_{Di} *et* D_i
Mécanisme RD	$C_T, D_{HCO_3^-}$ *et* K	(-)	(-)

Tableau 22. Paramètres du modèle à transport facilité à renseigner dans le module MEMSIC

IV.2.1. Détermination des paramètres de chaque composé

IV.2.1.1. Détermination des paramètres du mécanisme SD

Les paramètres k_{Di} *et* D_i des composés N_2 et H_2O sont déterminés à partir de leur perméabilité effective dans la membrane réactive. La réaction n'étant pas spécifique à N_2, le transfert de matière est défini par le mécanisme SD. Donc la perméabilité est le produit d'un facteur de sorption et d'un facteur de diffusion ($P = SD$). La sorption considérée de N_2 dans les membranes réactives est une isotherme de type Henry, généralement confirmée par la non variation de la perméabilité effective en fonction de la pression. A partir des données expérimentales sur la perméabilité effective [101] et sur l'isotherme de sorption dans une membrane réactive à base de PVA [204], il est possible de déterminer une valeur du coefficient de diffusion effective. Le comportement de l'eau dans une membrane réactive est complexe et

pose encore de nombreuses questions. Cependant, il est admis que le transport facilité est meilleur avec une humidité relative de 100%. Le comportement de l'eau est modélisé par une perméabilité constante effective à travers le PVA, qui est un polymère hydrophile.

Pour le CO_2, la détermination des paramètres est divisée en deux parties. Comme pour N_2 et H_2O, le mécanisme SD est composé d'un un coefficient de sorption (k_{Di}) et de diffusion (D_i). Généralement dans une membrane PVA/PVAm, on associe le mécanisme SD du CO_2 à sa perméabilité effective dans une membrane physique PVA. Ensuite, comme pour le composé N_2, à partir de données expérimentales sur la perméabilité et l'isotherme de sorption, il est possible de déterminer une valeur de diffusion effective.

IV.2.1.2. Détermination des paramètres du mécanisme RD pour le CO_2

Trois paramètres du mécanisme RD sont encore à définir pour le réactif CO_2 : la concentration en site actif dans la membrane (C_T), le coefficient de diffusion de l'ion bicarbonate ($D_{HCO_3^-}$) et la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse du CO_2 (K). Le transport du CO_2 prend place dans une membrane hydrophile avec une alimentation saturée en vapeur d'eau. Le coefficient de diffusion $D_{HCO_3^-}$ est fixé à 2.10^{-5} $cm^2.s^{-1}$, cette valeur correspond au coefficient de diffusion de l'ion dans un milieu aqueux [87]. L'ion bicarbonate peut en théorie diffuser plus rapidement que les gaz permanents grâce à sa capacité d'échange d'ion [78]. Le coefficient de diffusion sera discuté ultérieurement dans ce chapitre. Cependant, le manque de données significatives expérimentales dans la littérature scientifique nous oblige à fixer ce paramètre.

La concentration en amine (C_T) est une estimation de la concentration des sites actifs dans la membrane réactive. A partir des données des masses molaires du polymère avec groupement amine, de la composition de la membrane et de la masse molaire du monomère, on détermine le degré de polymérisation moyen en nombre des chaines polymères réactives. Le degré de polymérisation est une estimation du nombre de monomère par chaine polymère. En connaissant le nombre de porteurs par monomère et la masse de polymère réactif, on estime un nombre de chaine polymère. Finalement, avec la connaissance de l'épaisseur et de la surface de la membrane, on en déduit le volume, puis la concentration des sites actifs fixés dans la membrane réactive. A titre de comparaison, une solution de MEA à 30% massique a une concentration en amine proche de 5 $mol.L^{-1}$.

$$\overline{DP_w} = \frac{\overline{M_w}}{M_0} \quad (96)$$

$$Nb_{porteur/chaine} = \overline{DP_w} * Nb_{porteur/monomère} \quad (97)$$

$$Nb_{chaine} = \frac{w_p * N_A}{\overline{M_w}} \quad (98)$$

$$C_T = \frac{n_{porteur}}{V_{membrane}} = \frac{Nb_{porteur/chaine} * Nb_{chaine}}{N_A * V_{membrane}} \quad (99)$$

Avec M_w : Masse molaire en poids (g/mol)

M_0 : Masse molaire du monomère (g/mol)

DP_w : Degré de polymérisation en masse

$Nb_{porteur/monomère}$: Nombre de sites actifs sur un monomère

$Nb_{porteur/chaine}$: Nombre de sites actifs sur une chaine polymère

Nb_{chaine} : Nombre de chaine polymères

w_p : Masse du polymère (g)

N_A : Nombre d'Avogadro

$n_{porteur}$: Nombre de mole des porteurs fixes (mole)

$V_{membrane}$: Volume de la membrane (l)

C_T : Concentration des sites actifs fixes ($mol.l^{-1}$)

Seule la constante d'équilibre de la réaction (K) reste alors à déterminer. Cette dernière est alors ajustée directement à partir d'un point expérimental du flux de CO_2 au perméat à des conditions de pression amont et aval connues. En déterminant ainsi ce paramètre, il devient évident que la valeur de la constante d'équilibre n'est pas nécessairement représentative de la cinétique de la réaction car cette valeur prend en compte les erreurs sur les estimations des autres paramètres du mécanisme RD.

IV.2.2. Paramètres de simulation et conditions opératoires

Le régime d'écoulement choisi pour les simulations détaillées ci-après est soit un régime de type piston croisé, soit un régime de type contre-courant en fonction des cas d'études. Les hypothèses de départ sont :

- Etablissement du régime permanent,
- Conditions isothermes
- Double mécanisme SD-RD pour le CO_2
- Mécanisme SD pour N_2 et H_2O
- Equilibre de la réaction en tout point de la membrane
- Pas de pertes de charges
- Pas d'interaction entre composés (absence de couplage de flux)

Quatre membranes réactives ont été simulées et les paramètres de chaque composé sont détaillés dans la Tableau 23. La première membrane est une membrane PAAm/PVA synthétisée par Caï et al. [27], sa particularité est d'avoir une amine primaire par monomère du polymère PAAm. Les trois autres membranes réactives ont été développées par Mondal et al. [100] [101] et contiennent des mélanges d'amines. La composition de la première PVAm/PVA est 50%wt PVA, 15%wt KOH, 25%wt AHPD et 10% wt PAA. Les deux dernières membranes se nomment respectivement BAM-1 et BAM-2. Leur composition respective est 41,66%wt PVA, 8,33%wt PVP, 10%wt KOH, 25%wt PAA et 15%wt AHPD pour la première et 41,66%wt PVA, 8,33%wt PVO, 10%wt KOH, 25%wt PAA et 15%wt PEHA pour la seconde. La perméance de l'eau pour la première membrane (PAAm/PVP) est fixée à 100 GPU, on en déduit les coefficients suivants : $k_D = 0{,}602\ mol.L^{-1}.bar^{-1}$ *et* $D_i = 1{,}7.10^{-7}\ cm^2.s^{-1}$. La perméance de l'eau pour les trois membranes PVAm/PVA, BAM-1 et BAM-2 est fixé à 200 GPU, on en déduit les coefficients suivants : $k_D = 0{,}602\ mol.L^{-1}.bar^{-1}$ *et* $D_i = 5.10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$ [167], [205].

Les coefficients de sorption et de diffusion du mécanisme SD du CO_2 sont déterminés à partir de l'évolution du flux de CO_2 lorsque la pression amont est supérieure à 5 bar. A partir de cette

pression, seul le mécanisme SD augmente le flux au perméat à cause du phénomène de saturation des amines, phénomène qui sera explicité ultérieurement dans ce chapitre.

Membrane	*PAAm/PVA		*PVAm/PVA		*BAM-1		*BAM-2	
	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2
$\boldsymbol{D_i}$ ($cm^2.s^{-1}$)	5,36E-09	2E-08	1,2E-08	1,3E-08	1,1E-08	1,3E-08	1,1E-08	1,3E-08
$\boldsymbol{k_D}$($mol.L^{-1}.Bar^{-1}$)	0,0624	0,159	0,0988	0,159	0,0624	0,159	0,0624	0,159
$\boldsymbol{D_{HCO_3^-}}$ ($cm^2.s^{-1}$)	(-)	2E-05	(-)	2E-05	(-)	2E-05	(-)	2E-05
$\boldsymbol{C_T}$ ($mol.L^{-1}$)	(-)	4,18	(-)	4,54	(-)	6,7	(-)	8,35
$\boldsymbol{K}$ ($m^3.mol^{-1}$)	(-)	250	(-)	42	(-)	18,5	(-)	24,5

Tableau 23. Paramètres de simulation des différentes membranes réactives synthétisées par Caï et al. [27] et par Mondal et al. [100] [101].

**PVA : Poly (vinyl alcohol), PVP : Polyvinylpyrrolidone, PAA : Poly (allylamine), AHPD : 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol, PEHA : Pentaethylenehexamine.*

Les conditions opératoires pour chaque membrane sont détaillées dans le Tableau 24. Afin de garder une humidité relative maximale dans tout le système expérimental, les auteurs humidifient le flux d'entrée du module membranaire ainsi que le balayage au perméat. Dans les expériences avec une membrane, il est très courant d'utiliser un système de balayage au perméat pour envoyer les flux de sortie du perméat dans les appareils d'analyse. Le gaz de balayage est généralement soit N_2 ou Ar que l'on sature en vapeur d'eau. Ne pouvant encore modéliser un balayage au perméat avec le module MEMSIC, il a été estimé à l'aide des données expérimentales du flux de N_2 sans transfert facilité, la pression aval équivalente pour simuler l'effet de dilution apporté par le balayage.

	PAAm/PVA [27]	PVAm/PVA [100]	BAM-1 [101]	BAM-2 [101]
Température opératoire (°C)	25	100	100	100
H.R. de l'alimentation	100%	100%	100%	100%
$\boldsymbol{x_{in\,CO2}}$	20%	20%	20%	20%
$\boldsymbol{x_{in\,N2}}$	80%	80%	80%	80%
$\boldsymbol{z}$ (µm)	3	14	44	42
$\boldsymbol{p''}$ (bars)	0,5	0,34	0,34	0,34
*$\boldsymbol{F_{in}}$ (mol/s)	0,3363	0,1831	0,1831	0,1831
*$\boldsymbol{A}$ (m^2)	19,26	51,1	51,1	51,5
Régime	Piston croisé	Contre-courant	Contre-courant	Contre-courant

Tableau 24. Détails des conditions opératoires pour chaque cas d'étude avec une membrane réactive

** Les débits d'alimentation expérimentaux sont très faibles. Les troncatures et arrondis pourraient conduire à des erreurs importantes, il a donc été choisi de multiplier par un facteur 10^4 le débit d'alimentation ainsi que la surface membranaire.*

IV.2.3. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats des simulations avec le module MEMSIC

Les résultats de simulation sont comparés dans un premier temps pour les deux membranes à transport facilité PVAm/PVA et BAM-1 en fonction de la pression amont. La comparaison est présentée dans la Figure 58.

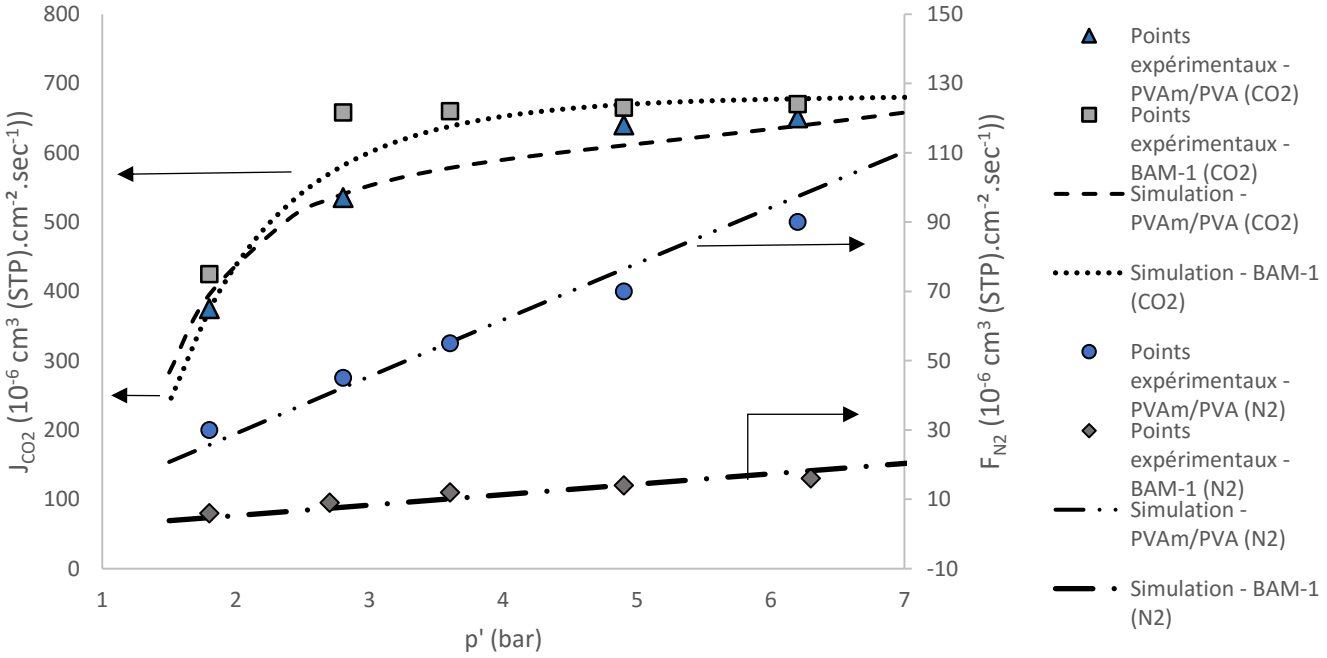


Figure 58. Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de simulation pour les membranes BAM-1 et PVAm/PVA en fonction de la pression amont. La composition de l'alimentation en base sèche est un binaire CO_2/N_2 (20%/80%).

Le comportement du flux de CO_2 et de N_2 en fonction de la pression amont est validé sur une variation de pression amont entre 1,7 bar et 7 bar. D'une manière générale, les résultats de simulation sont proches des points expérimentaux pour le CO_2 et N_2 pour les deux membranes réactives. En premier, on remarque que le double mécanisme SR-RD est représentatif du transport facilité du CO_2 à travers les deux membranes réactives. Cette observation confirme le fait qu'une perméabilité effective constante ne peut pas modéliser le comportement du transfert facilité dans une membrane réactive. La variation du flux de CO_2 en fonction de paramètres opératoires tel que la pression amont est non linéaire.

En second, on note que le comportement du composé N_2, non réactif avec les porteurs, suit un mécanisme SD caractéristique des membranes physiques. L'évolution du flux de N_2 en fonction de la différence de pression est linéaire. La sorption de N_2 dans la membrane est représenté par un isotherme de type Henry car la température opératoire est supérieure à la température de transition vitreuse pour les deux polymères ($T_{g\ PVAm/PVA} = 71°C\ et\ T_{g\ BAM-1} = 67°C$). Une perméabilité effective constante sans transport facilité modélise l'évolution du flux de N_2 dans un polymère élastomère. Ainsi il a été vérifié que le transport facilité du CO_2 dans les membranes réactives est capable d'améliorer à la fois la perméabilité effective et la sélectivité envers les autres composés.

Avec une membrane physique en PVA, la température opératoire est habituellement inférieure à sa température de transition vitreuse car l'état vitreux du polymère est généralement recherché. La structure semi cristalline du PVA est un avantage sur la sélectivité de diffusion du polymère vitreux. Or dans ces expériences, la température opératoire ($\cong 100°C$) est fixée au-delà de la température de transition vitreuse de la membrane. La membrane PVAm/PVA est à l'état élastomère et la structure semi cristalline est détruite. Ce choix de température se justifie dans le sens où l'on ne cherche plus à optimiser le mécanisme SD en fonction de l'état du polymère, mais seulement à améliorer la différence entre les deux mécanismes SD et RD. En conséquence, des températures opératoires plus élevées que celles observées habituellement dans les études expérimentales des membranes physiques sont aussi appliquées.

IV.3. Importance des paramètres du procédé sur le transfert facilité

Valider le double mécanisme SR-RD pour le transport facilité du CO_2 à travers une membrane réactive a mis en évidence la complexité du modèle de transfert de matière. Dans le chapitre précédent on présentait l'influence de certains paramètres opératoires sur le transfert de matière dans une membrane physique. Dans cette section, il est démontré que le mécanisme RD est lui aussi influencé par plusieurs paramètres, opératoires où liés au matériau ($p', p'', T, H.R. et\ C_T$). En conséquence, il existe une limite ou un optimal pour chaque paramètre, contraintes qui n'existaient pas forcément avec les membranes physiques.

IV.3.1. Influence de la pression amont sur le transfert facilité

L'analogie entre la solution analytique du transport facilité et celle du modèle Dual Mode démontre des comportements de flux similaires. La pression amont et aval sont deux variables distinctes du système. Cette analyse paramétrique étudie la variation de pression amont (entre 1,8 bar et 6,8 bar) sur la membrane BAM-2, synthétisé et testé par Mondal et al. [101]. Les résultats de la simulation et leur comparaison avec les points expérimentaux sont présentés dans la Figure 59. Les paramètres de simulation sont détaillés dans les tableaux 2 et 3.

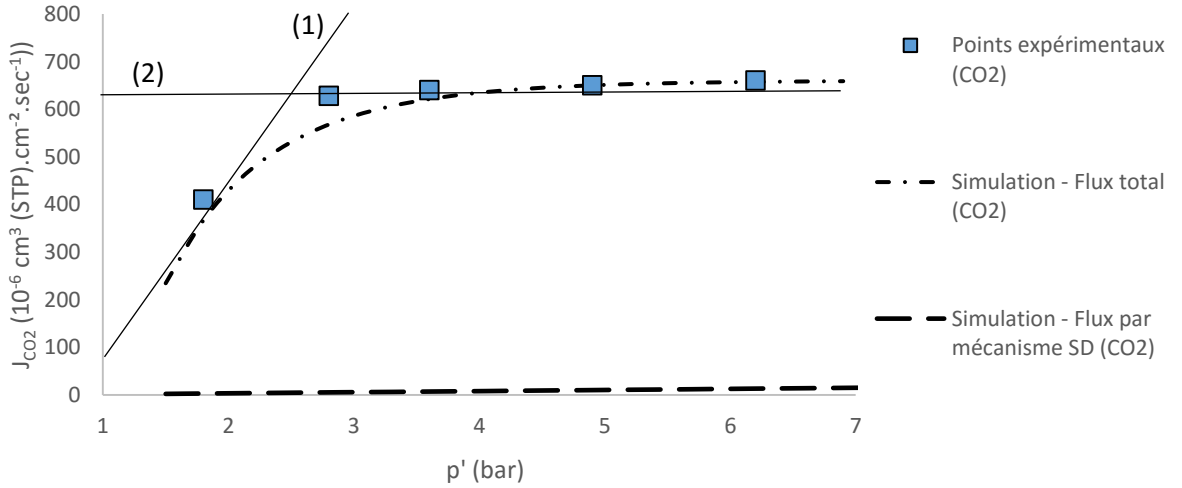


Figure 59. Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de simulation pour la membrane BAM-2 en fonction de la pression amont. La composition de l'alimentation en base sèche est un binaire CO_2/N_2 (20%/80%). (1) Droite représentative du mécanisme RD dans le cas limite à faible pression (mécanisme RD est majoritaire). (2) Droite représentative du mécanisme RD dans le cas limite à haute pression (saturation des sites actifs)

On distingue deux tendances en fonction de la pression amont. Dans un premier temps à faible pression amont (p'), l'augmentation du flux en CO_2 est élevée. Le mécanisme RD est le mécanisme principal du transfert de matière et l'apport par le mécanisme SD, qui est le mécanisme limitant, est négligeable (voir Figure 59 : droite (1)). Ensuite, l'augmentation de la pression amont (p') est responsable d'une augmentation de la pression partielle en CO_2 et donc de la concentration sorbée dans la membrane. L'augmentation du gradient de concentration améliore le flux au perméat.

Cependant dans un second temps lorsque la pression amont devient trop grande, la hausse du flux de CO_2 diminue fortement. Ce phénomène est le résultat de la saturation des sites actifs dans la membrane. En effet, la concentration des sites actifs fixes est limitée dans la couche active de la membrane alors que la concentration sorbée en CO_2 continue d'augmenter avec la pression amont. Lorsque cette concentration dépasse un seuil limite, les sites réactifs sont alors saturés et l'apport du mécanisme RD devient maximal et constant (voir Figure 59 : droite (2)). En augmentant encore la pression amont, le mécanisme RD reste saturé et seul le transfert par mécanisme SD est amélioré. L'augmentation du flux au perméat est alors beaucoup plus limitée.

La Figure 60 décrit l'évolution du rapport entre les flux au perméat de CO_2 et de N_2 en fonction de la pression amont (p') et permet d'estimer une valeur de la pression minimale ($p'_{saturation}$) à partir de laquelle les sites actifs de la membrane réactive sont saturés. La pression minimale obtenue correspond à une pression partielle en CO_2 ($p'_{CO2\ saturation}$) pour laquelle la sélectivité entre le transport facilité du CO_2 et le flux de N_2 au perméat est maximale. Dans cette étude avec la membrane BAM-2, le flux de CO_2 au perméat est 86 fois plus grand au maximum que le flux de N_2 au perméat pour une pression ($p'_{saturation}$) proche de 2,1 bar ($p'_{CO2\ saturation} = 0{,}368\ bar$).

Avant cette valeur ($p' < p'_{saturation}$), le rapport entre les deux flux augmente grâce à l'amélioration du transport facilité du CO_2 par le mécanisme RD. Au-delà de cette pression minimale ($p' > p'_{saturation}$), le mécanisme RD est saturé et seul le mécanisme SD, plus faible, est responsable de l'augmentation du transport facilité du CO_2. La conséquence est une diminution de la sélectivité des deux flux qui tend vers une valeur constante. Cette valeur que l'on pourrait obtenir à haute pression est certainement proche du rapport entre le flux du CO_2 au perméat sans le mécanisme RD et le flux de N_2.

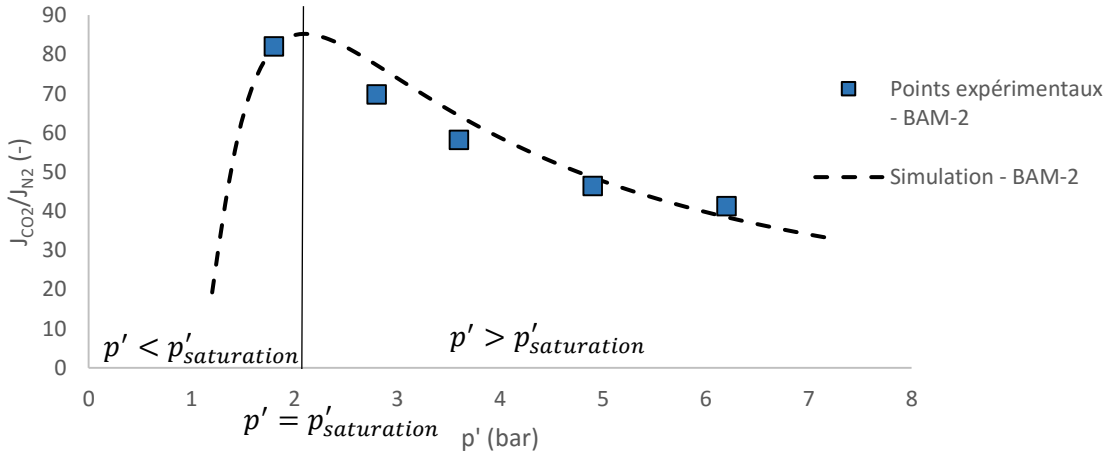


Figure 60. Evolution du rapport des flux de CO_2 et N_2 au perméat en fonction de la pression amont

Le phénomène de saturation des sites actifs est connu et récurrent avec les membranes à transport facilité. Matsuyama [97] a constaté ce phénomène avec une membrane à transport facilité PEI/PVA (polyethylenimine) et Zou [44] avec une membrane réactive PVA/mélange d'amine. La pression de saturation est différente pour chaque membrane réactive car elle dépend essentiellement de la concentration en amine dans la couche active et de la cinétique de la réaction. Cependant pour limiter ce phénomène, il est nécessaire d'imposer une limite à l'étape de compression de l'alimentation. Pour cette raison, il est déconseillé de dépasser 5 bar de compression avec une membrane FTM dans le cas du captage de CO_2 en post combustion. Pour une pression amont supérieure à cette limite, le phénomène de saturation des sites actifs diminue fortement les performances de séparation de la membrane à transport facilité.

IV.3.2. Influence de la concentration des sites actifs sur le transport facilité

Une solution pour élever la limite de la pression de saturation d'une membrane réactive est d'augmenter la concentration en amine dans la membrane. Avec une limite de la pression amont plus élevée, il est possible d'augmenter la compression de l'alimentation et donc la force motrice, avant d'être limité par le phénomène de saturation. Augmenter la concentration en amine dans la membrane apparaît alors comme une solution simple pour améliorer le transport facilité.

Cette analyse paramétrique est basée sur les expériences effectuées par Caï et al. [27] sur une membrane à transport facilité à porteurs fixes PAAm/PVA. Dans ses expériences, Caï étudie la variation de la fraction massique du polymère PAAm, polymère contenant les amines fixes. Une fraction massique de 20%wt de PAAm représente une concentration de 4,2 $mol.l^{-1}$. Les paramètres de simulation utilisés ont été détaillés dans le Tableau 23 et 24 et les résultats expérimentaux sont présentés dans la Figure 61. Les résultats de la simulation sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Caï.

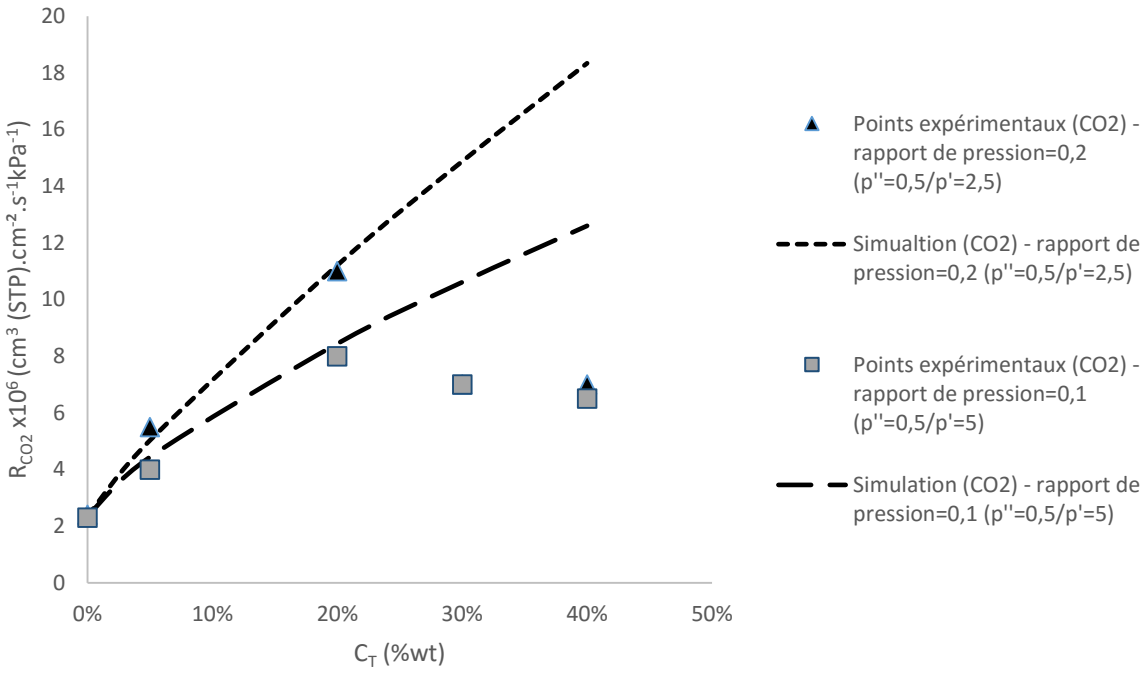


Figure 61. Influence de la variation en concentration d'amine sur le transport facilité

Dans cette étude, on remarque que la solution analytique du transport facilité intégrée dans le module MEMSIC est validée pour toute fraction massique inférieure ou égale à 20%wt. Les résultats ont été simulés pour deux pressions amonts ($p'_1 = 2{,}5\ bar\ et\ p'_2 = 5\ bar$). Les résultats de la simulation du transport facilité du CO_2 obtenus à l'aide du programme MEMSIC décrivent avec justesse l'évolution linéaire de la perméance effective du CO_2 lorsque la concentration en amine dans la membrane réactive est comprise entre 0% et 20% massique. Pour un même rapport de pression et une fraction en amine inférieure à 20% en masse, augmenter la concentration en amine permet d'améliorer le mécanisme RD du transport facilité et donc la perméance effective du CO_2.

Mais à partir d'une fraction supérieure à 20% wt, une différence est observée entre les valeurs expérimentales et les résultats des simulations. Pour les deux conditions de pression amont à l'étude, un écart important est observée entre la simulation et le résultat expérimental lorsque la fraction massique en amine est de 40%. Les expériences montrent une diminution de la perméance effective non prédite par le module MEMSIC. Une diminution de la perméance effective serait donc liée à l'augmentation de la concentration en amine. Cette constatation met en avant l'existence d'une concentration en sites actifs qui optimise le transport facilité du CO_2. Au-delà de cette limite le mécanisme RD est atténué et les performances de séparation de la membrane chutent. Dans cette étude, la concentration en amine serait d'environ 4,2 $mol.L^{-1}$, soit une fraction massique en PAAm de 20%wt. La valeur de la concentration optimale est propre à chaque membrane réactive.

Le phénomène responsable de la diminution des performances de la membrane a été identifié comme étant un effet de relargage d'ions [90] [98]. Cet effet a été observé par Francisco [8] dans des membranes composées d'une solution d'alcanolamine (MEA, DEA, MDEA ou AMP) incorporée dans une matrice polymère de PVA. Mais on retrouve aussi ce phénomène dans tout type de membrane à transport facilité puisque Matsuyama [206] l'a observé expérimentalement dans une membrane réactive liquide avec une solution aqueuse de DEA. Le relargage d'ions est un phénomène qui a un effet négatif sur les performances de séparation de la membrane réactive. Les réactions chimiques entre CO_2 et amine forment dans la membrane un grand nombre d'espèces ioniques comme les ions bicarbonates, les carbamates, les zwitterions ou encore OH^-. Cette abondance d'ions, qui augmente quand la concentration en amine augmente dans la membrane, peut alors nuire au transport facilité. Les espèces ioniques ont tendance à entourer les porteurs aminés ($R - NH_3^+$) et à rendre son accès plus difficile, voir à le bloquer. La conséquence de ce phénomène est une réduction de la concentration en site actif dans la membrane réactive car les sites amines sont moins accessibles. Au final, Une trop grande augmentation de la concentration en amine dans la membrane diminue le transport facilité car la concentration des sites actifs est réduite.

En résumé dans l'exemple de la Figure 61, pour une fraction massique inférieure à 20%, la concentration en amine est équivalente à la concentration en sites actifs. Mais pour une fraction massique supérieure à 20%, la concentration en sites actifs devient inférieure à la concentration en amine à cause du phénomène de relargage d'ions. Ce phénomène s'accentue avec l'augmentation de la concentration en amine dans la membrane réactive, la conséquence est une diminution du transport facilité du CO_2.

Le modèle MEMSIC ne prend pas en compte le phénomène de relargage d'ions dans les membranes réactives car seule la concentration en amine dans la membrane est définie dans le programme. Cependant il est admis que l'effet de relargage des ions est peu effectif tant que

la concentration en amine est inférieure à 10 mol.l^{-1}. Ce constat provient d'études expérimentales [9] sur les membranes réactives ainsi que des discussions avec l'équipe de NTNU qui a une longue expérience avec les membranes à transport facilité à porteurs fixes du type PVAm/PVA.

IV.3.3. Influence de l'humidité relative sur le transport facilité

Le comportement de l'eau dans une membrane réactive est un mécanisme peu étudié et pourtant important. Une des seules certitudes à propos de l'eau dans une membrane à transport facilité est que sa présence est indispensable pour assurer un bon transfert de matière car sans eau, il n'y a pas de bicarbonate. Quelques études expérimentales [86], [87], [103], [105], [182], [207], [208] [104] ont en effet relevé que la diminution de l'humidité relative est responsable d'une diminution du transport facilité. La conclusion de ces études est que le transport facilité est finalement optimisé lorsque le flux d'entrée est saturé en vapeur d'eau (Humidité relative supérieure à 80% [105]). Dans le cas de la post combustion, l'avantage est que l'alimentation est déjà saturée en vapeur d'eau à une température proche de 50°C. De plus, les études sur l'humidité relative mettent en évidence la relation entre ce paramètre, la température et la pression au perméat sur le transport facilité.

IV.3.3.1. Séchage du perméat par le vide

Ansaloni dans ses expériences [87] démontre que l'humidité relative est aussi importante en amont qu'en aval de la membrane. Une réduction de l'humidité relative en aval de la membrane réactive tout en gardant l'alimentation saturée en eau est responsable d'une diminution importante des performances de séparation de la membrane. Or un vide important au perméat diminue la pression partielle d'eau, conséquence similaire à un séchage du flux. Sandru [105] a étudié l'influence du vide avec une membrane réactive PVAm/PPO et une alimentation humide CO_2/N_2 (10%/90%). Elle observe qu'une augmentation du vide au perméat pour une pression amont constante de 2 bar diminue la perméance effective du CO_2. Sa perméance à 0,3 bar et 0,1 bar est respectivement de 2,1 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} et de 1,2 m^3 (STP)/m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}, correspondant à une chute de 43%. Pour un vide encore plus poussé de 0,005 bar, la perméance du CO_2 est encore plus faible et atteint une valeur de 0,5 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}. Ces résultats confirment l'importance de l'humidité relative à chaque face de la membrane et l'existence du phénomène de séchage par le vide. Le graphique est présenté en Annexe G.

Dans la majorité des expériences, l'humidité au perméat est contrôlée à l'aide d'un balayage. Cependant un balayage au niveau industriel n'est pas envisageable car le flux vecteur a pour action de diluer le flux concentré au perméat, le flux de CO_2 dans notre cas. Afin d'éviter le séchage du perméat par le vide, on impose une limite minimale sur la pression aval appliquée au perméat. Pour garder une humidité relative élevée (>80%) et assurer qu'il n'y ait pas de diminution du transport facilité lié au séchage de la membrane, la pression au perméat ne doit pas être inférieure à 0,25 bar dans la cadre des simulations. La pression aval n'est pas le seul paramètre capable d'influencer l'humidité relative.

IV.3.3.2. Variation de la température opératoire

L'étude de la température opératoire sur le transport facilité est complexe dans le sens où sa variation est responsable de deux phénomènes aux conséquences opposées sur le mécanisme RD [87] [100] [101]. En premier, la température a la capacité d'accélérer les cinétiques de la réaction chimique et donc de faire varier la constante d'équilibre de la réaction de l'hydrolyse du CO_2 sur un site amine. Li [94] observe dans son étude expérimentale, l'influence de la

température sur les constantes de vitesse de réaction cinétique de différentes solutions aqueuses aminées. Elle démontre la dépendance de ces paramètres avec la température et notamment le gain apporté par l'augmentation de la température opératoire. Les deux mécanismes (SD et RD) du transport facilité peuvent être améliorés avec une augmentation de la température.

Cependant la température opératoire agit également sur la pression de saturation de l'eau (p_{sat}) en amont et en aval de la membrane. Si l'élévation de la température est trop grande, l'humidité relative chute et diminue les performances de séparation de la membrane. Dans son étude, Ansaloni [87] étudie une gamme de température entre 103°C et 121°C avec une alimentation saturée à 103°C. A 107°C, l'humidité relative au perméat est de 72,5% et montre les meilleures performances de séparation. Mais à 121°C, l'humidité relative au perméat n'est plus que de seulement 45,6%. Cette différence de 14°C est alors responsable d'une chute de presque 50% de la perméabilité effective du CO_2 à cause de l'asséchement de la membrane réactive. La baisse de l'humidité relative influe sur le mécanisme de Réaction Diffusion et a la capacité de réduire considérablement la perméabilité effective du CO_2 (voir Annexe G).

A travers l'étude sur l'humidité relative, on retrouve l'influence de deux paramètres opératoires que sont la pression aval et la température opératoire. Afin d'optimiser le transfert facilité, il est nécessaire de garder un flux saturée de chaque côté de la membrane. Le module MEMSIC ne prend pas en compte la variation de l'humidité relative mais pour assurer une importante humidité relative, la pression aval minimale est de 0,25 bar lorsque la température opératoire est proche de 50°C.

IV.4. Comparaison entre une membrane physique et une membrane chimique

Les membranes à transport facilité, sous certaines conditions opératoires, peuvent montrer des performances de séparation bien supérieures à celles des membranes physiques. Le transport facilité spécifique au CO_2 améliore considérablement les sélectivités et sa perméabilité. Plusieurs membranes à transport facilité dépassent la limite supérieure de Robeson (Voir Figure 62).

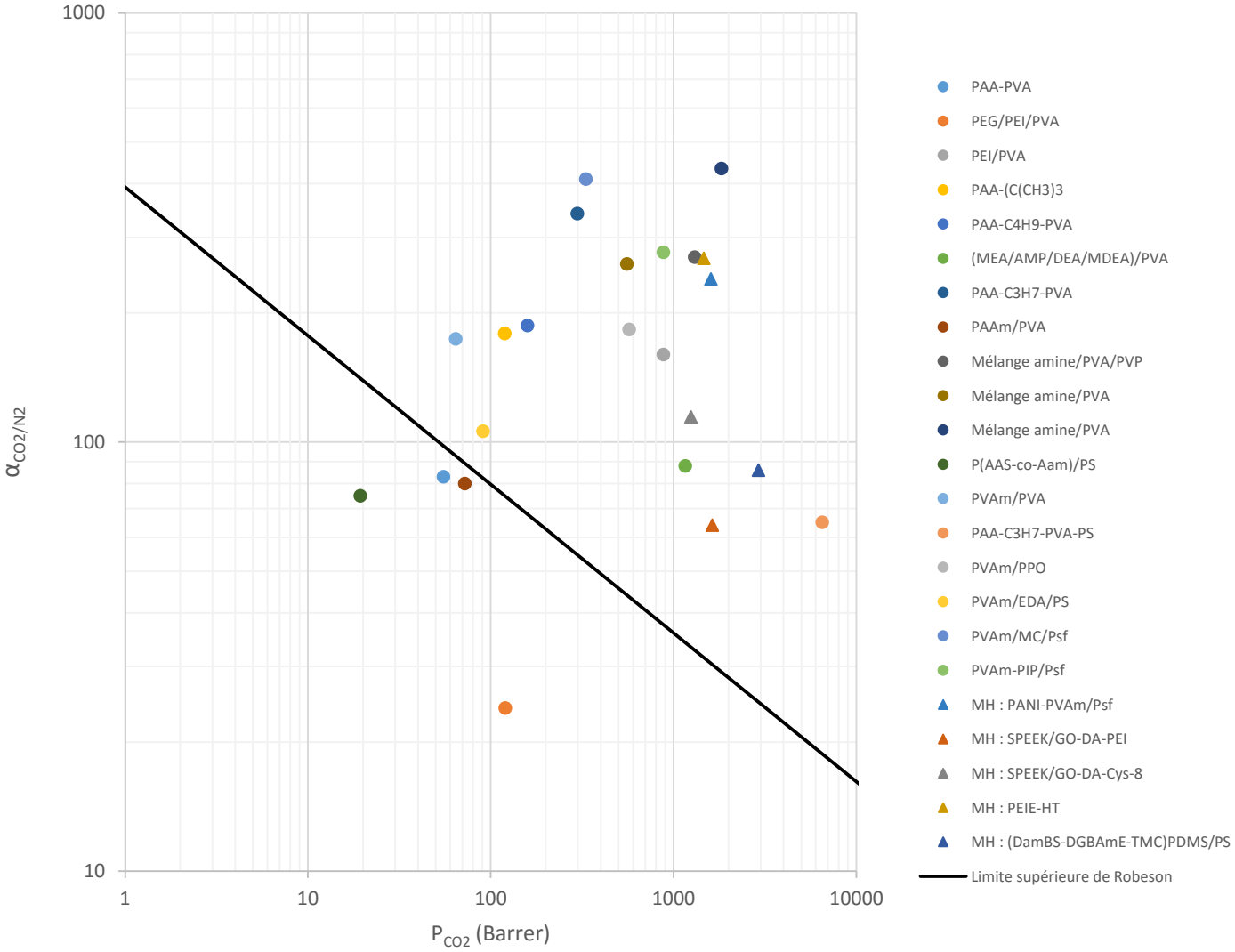


Figure 62. Performance des membranes réactives (MH : Membrane Hybride) – Tableau 5 et 6 du Chapitre I

Ce gain de performance apporté par le mécanisme RD représente le grand intérêt des membranes réactives. Pour observer l'atout que peut représenter une membrane à transport facilité, une étude comparative a été réalisée avec une membrane physique. La membrane polymère choisie est une des meilleures membranes commerciales en capture de CO_2 actuelle nommée POLARIS. Les performances de cette membrane développée par la société MTR [18] sont une perméance du CO_2 de 2200 GPU et une sélectivité CO_2/N_2 de 50. La membrane réactive choisie est la membrane BAM-2 développée par Mondal [101]. Les conditions opératoires sont identiques pour les deux membranes. L'alimentation en base sèche est un binaire CO_2/N_2 (20%/80%) comprimé à une pression de 2,7 bar, valeur proche de la pression

de saturation de la membrane. Le vide au perméat appliqué est de 0,34 bar. La courbe de pureté de chaque membrane est présentée dans la Figure 63.

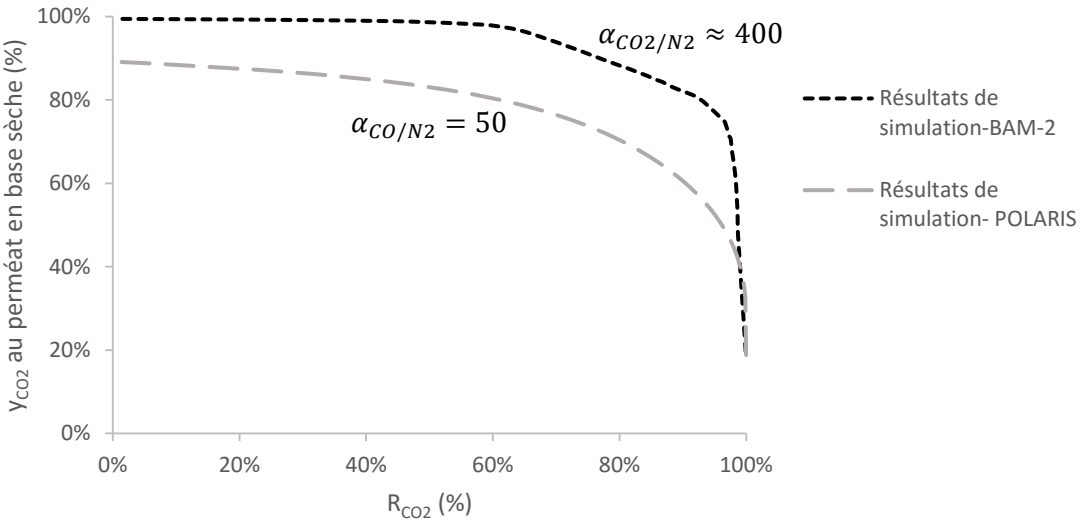


Figure 63. Courbe de pureté de la membrane réactive BAM-2 et la membrane POLARIS 2 ($p' = 2{,}7\ bar$ et $p'' = 0{,}34\ bar$).

On observe que la courbe de pureté de la membrane réactive BAM-2 est nettement supérieure à celle de la membrane POLARIS. Cette efficacité est le résultat de la haute sélectivité (autour de 400) obtenue par le transport facilité. On remarque qu'à un taux de capture de 95% de CO_2, la membrane réactive permet encore d'obtenir une pureté en CO_2 de 68% alors que celle de la membrane POLARIS n'est plus que de 50%.

Cette efficacité de la membrane BAM-2 se retrouve sur l'énergie consommée dans un procédé membranaire (voir Figure 64). Dans cette étude on compare l'énergie consommée par un procédé de perméation gazeuse pour une membrane POLARIS et pour une membrane BAM-2. La pureté en CO_2 au perméat est fixée à 70%. D'un point de vue pénalité énergétique, la membrane réactive apparait comme une alternative intéressante comme étape de pré-concentration en réduisant assez nettement l'énergie consommée. Pour un même taux de capture et de pureté, la membrane BAM-2 nécessite une force motrice plus faible que la membrane POLARIS grâce à son importante sélectivité. Par exemple, pour un taux de capture au perméat de 90%, l'énergie consommée pour la membrane BAM-2 diminue de 42% par rapport à la membrane POLARIS.

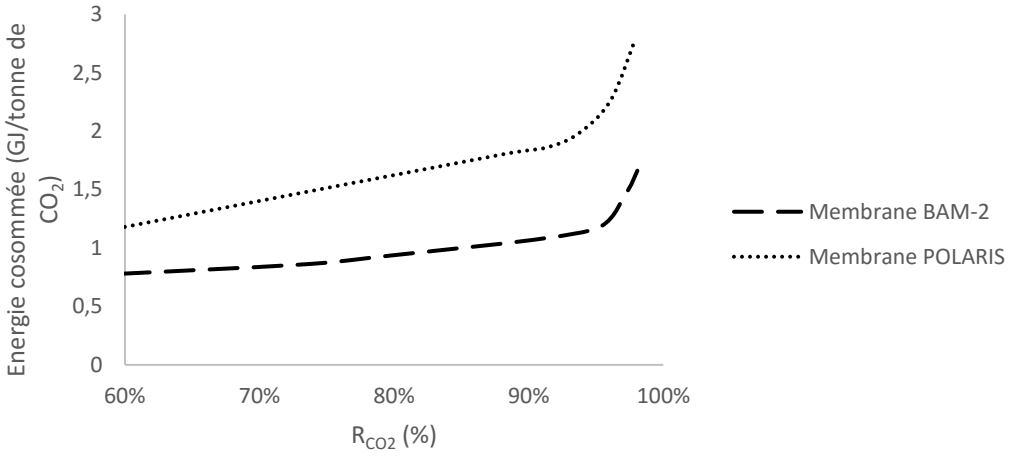


Figure 64. Comparaison sur l'énergie consommée entre la membrane BAM-2 et la membrane POLARIS avec une alimentation CO_2/N_2 (15%/85% en base sèche et y_{CO2}=70%)

Mais dans le cas de la postcombustion, les objectifs de captage sont un taux de capture en CO_2 important (>85%) et une haute pureté en CO_2 (>95%). Sur ce point, on rejoint de nouveau les conclusions des précédentes simulations avec les membranes physiques qui sont qu'un procédé mono-étagé n'est pas suffisant pour atteindre les performances recherchées ($R_{CO2} > 90\%$ *et* $y_{CO2} > 90\%$) pour le captage du CO_2 en post combustion. La faible fraction en CO_2 dans l'alimentation requiert un procédé de perméation gazeuse multi-étagés pour atteindre les objectifs de sortie.

Lorsque l'attention est portée sur la surface spécifique (voir Figure 65), la comparaison entre les deux membranes démontre au contraire l'intérêt des membranes très perméables. En effet, la surface spécifique du module avec une membrane POLARIS est très inférieure à celle avec la membrane réactive BAM-2 dans des conditions opératoires identiques. Cet écart est principalement dû à l'épaisseur de la couche active. Bien que la perméabilité effective de la membrane réactive à ces conditions de pression soit de 1685 Barrer [101], son épaisseur de 42 µm réduit considérablement la perméance effective (40 GPU) et donc le flux au perméat par unité de surface. A l'inverse la perméabilité de la membrane POLARIS est plus faible (220 Barrer), mais MTR est capable de synthétiser une fine épaisseur de couche active de 0,1 µm. Cette optimisation de l'épaisseur de la couche active augmente considérablement le flux par unité de surface, réduisant ainsi la surface spécifique.

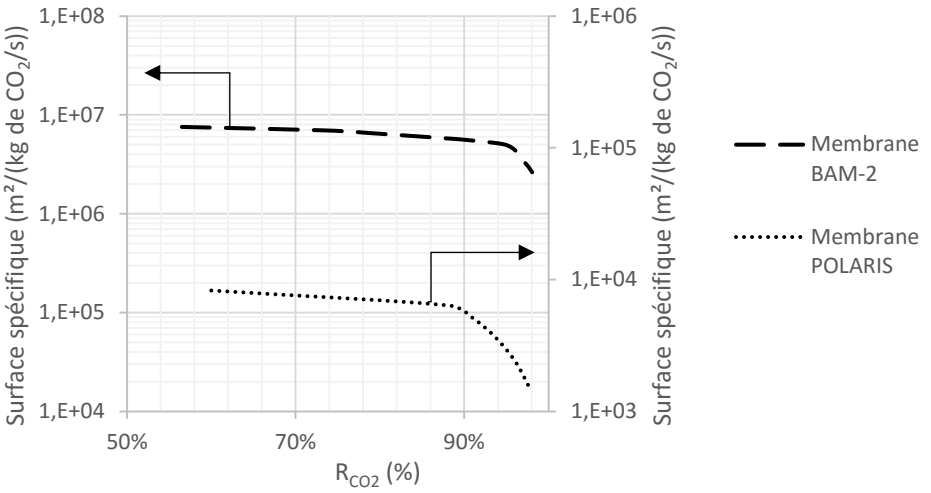


Figure 65. Comparaison de la surface spécifique de la membrane BAM-2 et de la membrane POLARIS avec une alimentation CO_2/N_2 (15%/85% en base sèche et y_{CO2}=70%)

IV.5. Influence de l'épaisseur de la couche active sur le transport facilité

L'importante surface spécifique obtenue avec la membrane réactive démontre à quel point il est nécessaire de réduire l'épaisseur de la couche active réactive. Pour une membrane polymère avec un mécanisme de transport physique, la perméabilité est supposée indépendante de l'épaisseur. En réduisant l'épaisseur de la couche active, la perméance de chaque composé augmente.

$$R = \frac{P}{z}(100)$$

Les épaisseurs des membranes réactives étudiées sont généralement supérieures à 10 µm car ce sont des membranes synthétisées en laboratoire. La priorité était d'observer les performances de séparation de ces membranes et non de diminuer l'épaisseur de la couche active. La question est alors de savoir si le comportement du transport facilité est indépendant de la variation de l'épaisseur de la couche active comme supposé pour une membrane physique.

IV.5.1. Limites de la réaction dite instantanée

La réponse n'est pas aussi simple que dans le cas des membranes physiques. La diminution de l'épaisseur remet en cause l'hypothèse que la diffusion soit l'étape limitante. Dans une membrane réactive, on considère la réaction directe et inverse comme instantanées. La réaction est alors considérée à l'équilibre en tout point de la membrane. Mais la réduction de l'épaisseur diminue le temps caractéristique de diffusion qui devient du même ordre que celui de la cinétique de la réaction, l'hypothèse de départ n'est plus valide (équation 101).

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{AB}}{C_A C_B}(101)$$

Pour mieux comprendre ce phénomène, il faut revenir aux équations du transfert de matière obtenues à partir de la réaction : $A + B \leftrightarrow AB$ [115] [209] [210].

$$D_A \frac{d^2C_A}{dz^2} - k_1 C_A C_B + k_{-1} C_{AB} = 0 \ (102)$$

$$D_B \frac{d^2C_B}{dz^2} - k_1 C_A C_B + k_{-1} C_{AB} = 0 \ (103)$$

$$D_{AB} \frac{d^2C_{AB}}{dz^2} + k_1 C_A C_B - k_{-1} C_{AB} = 0 \ (104)$$

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dz} - D_{AB} \frac{dC_{AB}}{d_z} \ (105)$$

On modifie les équations 102, 103 et 104 avec des paramètres adimensionnels [211] de façon à obtenir les équation 106, 107 et 108.

$$\frac{d^2C_A^*}{dZ^2} = \frac{\alpha_A}{\epsilon}(K' C_A^* C_B^* - C_{AB}^*) \ (106)$$

$$\frac{d^2C_B^*}{dZ^2} = \frac{\alpha_A}{\epsilon}(K' C_A^* C_B^* - C_{AB}^*) \ (107)$$

$$\frac{d^2C_{AB}^*}{dZ^2} = -\frac{1}{\epsilon}(K' C_A^* C_B^* - C_{AB}^*) \ (108)$$

Avec $\alpha_A = \frac{D_{AB} C_T}{D_A C_{A0}}$; $\epsilon = \frac{D_{AB}}{k_{-1} z^2}$; $K' = K * C_{A0}$; $Z = \frac{l}{z}$; $C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}}$

En supposant que le coefficient de diffusion du composé B et AB sont identiques, on définit C_B^* et C_{AB}^* par les équations 109 et 110 [212].

$$^*C_B^* = \frac{C_B}{C_T} = \frac{1}{1+K} \ (109)$$

$$C_{AB}^* = \frac{C_{AB}}{C_T} \ (110)$$

$$C_B^* + C_{AB}^* = 1 (111)$$

**Des solutions mathématiques plus complexes et sans l'hypothèse du même coefficient de diffusion ont aussi été développées* [137] [213].

Les conditions aux limites de la membrane sont identiques à celles définies dans le chapitre II, les composés B et AB sont non volatils et restent dans la membrane. De plus la concentration au perméat du composé A est considérée négligeable ($C_A(z) = 0$) par rapport à sa concentration à l'entrée.

$$pour\ Z = 0,\ C_A^* = 1\ et\ \frac{dC_B^*}{dZ} = \frac{dC_{AB}^*}{dZ} = 0 \ (112)$$

$$pour\ Z = 1,\ C_A^* = 0\ et\ \frac{dC_B^*}{dZ} = \frac{dC_{AB}^*}{dZ} = 0 \ (113)$$

On définit alors le facteur de facilité F, rapport entre le transfert de matière total du composé A et son transfert de matière sans transport facilité (mécanisme SD). La résolution de la dérivée à partir des conditions aux limites permet d'obtenir une solution analytique pour le facteur F (équation 115) [214] [87].

$$F = \frac{-\frac{dC_A^*}{dZ_{Z=1\ et\ \alpha_A>0}}}{-\frac{dC_A^*}{dZ_{Z=1\ et\ \alpha_A=0}}} \quad (114)$$

$$F = \frac{N_A}{N_{A0}} = \frac{(1+\frac{\alpha_A K\prime}{1+K\prime})}{1+\frac{\alpha_A K\prime}{1+K\prime}\frac{tanh\lambda}{\lambda}} \quad (115)$$

Avec $\lambda = \frac{1}{2}\left(\frac{1+(\alpha_A+1)K\prime}{\epsilon(1+K\prime)}\right)^{\frac{1}{2}}$; $\alpha_A = \frac{D_{AB}C_T}{D_A C_{A0}}$; $\epsilon = \frac{D_{AB}}{k_{-1}z^2}$; $K' = K * C_{A0}$

A travers cette solution analytique, on détermine trois cas limites pour le transport facilité. Le premier cas correspond à un facteur de facilité F de 1 et représente la non réaction entre composés. La cinétique de réaction est lente, le transfert de matière est alors assuré uniquement par le mécanisme SD. Ce cas est représentatif du transfert de matière des gaz permanents autres que le CO_2.

Dans le second cas, on suppose l'hypothèse de l'étape de diffusion limitante valide. La réaction est considérée instantanée [215] et on retrouve la solution analytique du double mécanisme SD-RD obtenue dans le chapitre II. Il est possible de simplifier le facteur de facilité F par l'équation 116 car le paramètre λ tend vers l'infini et $\frac{tanh\lambda}{\lambda}$ tend vers 0.

$$F = \frac{N_A}{N_{A0}} = 1 + \frac{\alpha K\prime}{1+K\prime} \quad (116)$$

La troisième et dernière situation est le cas intermédiaire représenté par l'équation 115. La réaction ne peut pas être considérée comme instantanée car le temps caractéristique de la cinétique est du même ordre que celui de la diffusion. La variation de l'épaisseur de la couche active influence alors les performances de séparation de la membrane.

IV.5.2. Variation de l'épaisseur dans une membrane réactive

Pour une membrane physique, une épaisseur de la couche active la plus fine possible est recherchée mais cette analogie ne peut pas être appliquée aux membranes réactives. Pour les membranes réactives, des études expérimentales ont démontrées au contraire que l'augmentation de la couche active permet d'augmenter la perméabilité effective du CO_2 et les sélectivités associées [101], [206], [216], [87]. Le transport facilité est donc dans certains cas plus efficace avec une membrane épaisse. Pour comprendre le phénomène lié à l'épaisseur de la couche active, on schématise une membrane réactive dans la Figure 66 par trois films aux propriétés identiques. Les profils des concentrations sont continus à travers la membrane car on suppose l'existence d'un équilibre à chaque interface.

Pour chaque film, il y a un phénomène lié au transport facilité et pour chaque phénomène, on spécifie un temps caractéristique (δ_i). Le temps caractéristique du premier (δ_1) et du troisième phénomène (δ_3) sont représentatifs respectivement du temps caractéristique de la réaction directe et inverse et dépendent des constantes cinétiques (équations 117 et 119). Dans le second film, on trouve le temps caractéristique de l'étape de diffusion qui dépend de l'épaisseur et du coefficient de diffusion (équation118).

$$\delta_1 = \frac{1}{C*k_1} \quad (117)$$

$$\delta_2 = \frac{z^2}{D} \quad (118)$$

$$\delta_3 = \frac{1}{k_{-1}} \quad (119)$$

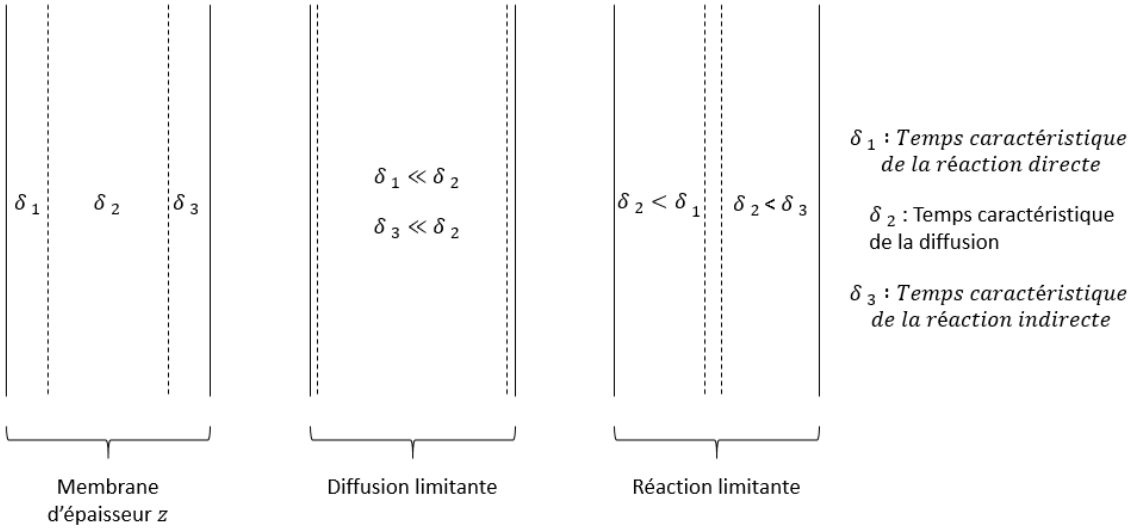


Figure 66. Schématisation des temps caractéristiques de chaque étape du mécanisme RD dans une membrane réactive

On affecte à chaque film une épaisseur adimensionnelle liée au temps caractéristique ($\frac{\delta_i}{\sum_{i=1}^{3}\delta_i} = x_i/z$), la somme des trois épaisseurs étant égale à 1. La caractéristique du film intermédiaire est qu'il représente la zone de diffusion du complexe *AB* mais aussi la zone d'équilibre de la réaction. Une des hypothèses du transport facilité est que l'étape de diffusion est limitante et que les réactions directe et inverse sont instantanées. La variation de l'épaisseur de la membrane est liée aux temps caractéristiques. Pour une épaisseur importante, le temps caractéristique des phénomènes du film 1 et 3 est négligeable devant celui du film intermédiaire, qui est assimilable à l'épaisseur totale de la membrane ($\frac{x_2}{z} \to 1$). Lorsque cette hypothèse est valide, augmenter l'épaisseur revient à rendre l'étape de diffusion encore plus limitante. Dans ce cas, le mécanisme RD est indépendant de la variation de l'épaisseur de la couche active, le facteur de facilité *F* est constant (équation 116) et l'augmentation de l'épaisseur est uniquement liée à une augmentation de la résistance au transfert de matière. Comme pour une membrane physique, une épaisseur importante n'est pas recherchée.

La diminution de l'épaisseur (z) d'une membrane à transport facilité est assimilable à la réduction du temps caractéristique de l'étape de diffusion car celui des deux autres phénomènes (δ_1 *et* δ_3) dépend uniquement des paramètres cinétiques. Lorsque le temps caractéristique de l'étape de diffusion est inférieur à celui des films 1 et 3, la réaction devient l'étape limitante. Le mécanisme RD devient limité et l'équilibre de la réaction n'est plus valide. Cependant, le flux obtenu sans transport facilité (mécanisme SD) reste constant car chaque film a les mêmes propriétés. La conséquence est une diminution du facteur de facilité F.

$$F = \frac{J_{CO2}}{J_{CO20}} = \frac{P_{CO2}}{P_{CO20}} \quad (120)$$

Avec J_{CO20} : Flux du CO_2 sans transport facilité ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

P_{CO20} : Perméabilité du CO_2 sans transport facilité (Barrer)

En se basant sur les données de la littérature et de l'équation 115 du facteur de facilité, l'influence de l'épaisseur de la couche active sur le mécanisme SD-RD est modélisé pour trois membranes réactives. Les paramètres sont détaillés dans le tableau 25. La perméabilité du CO_2 dans une membrane Nafion 117 en présence d'une haute humidité relative est proche de 100 Barrer [182] tandis que dans une membrane à base de PVAm, la perméabilité du CO_2 est plus proche de 60 Barrer [101].

Membrane	BAM-1 [101]	Nafion/EDAH$^+$ [182]	*PG/PVAm [217]
$\boldsymbol{P_{CO2\,SD}}$ (Barrer)	60	100	60
$\boldsymbol{\alpha}$ (-)	42	20	50
$\boldsymbol{K'}$ (-)	4000	2000	2500
$\boldsymbol{D_{HCO_3^-}}$ ($cm^2.s^{-1}$)	2.10^{-5}	2.10^{-5}	2.10^{-5}
$\boldsymbol{k_{-1}}$ (s^{-1})	450	35	65000

Tableau 25. Paramètres utilisés dans la modélisation du facteur de facilité

**PG : Piperazine glycinate*

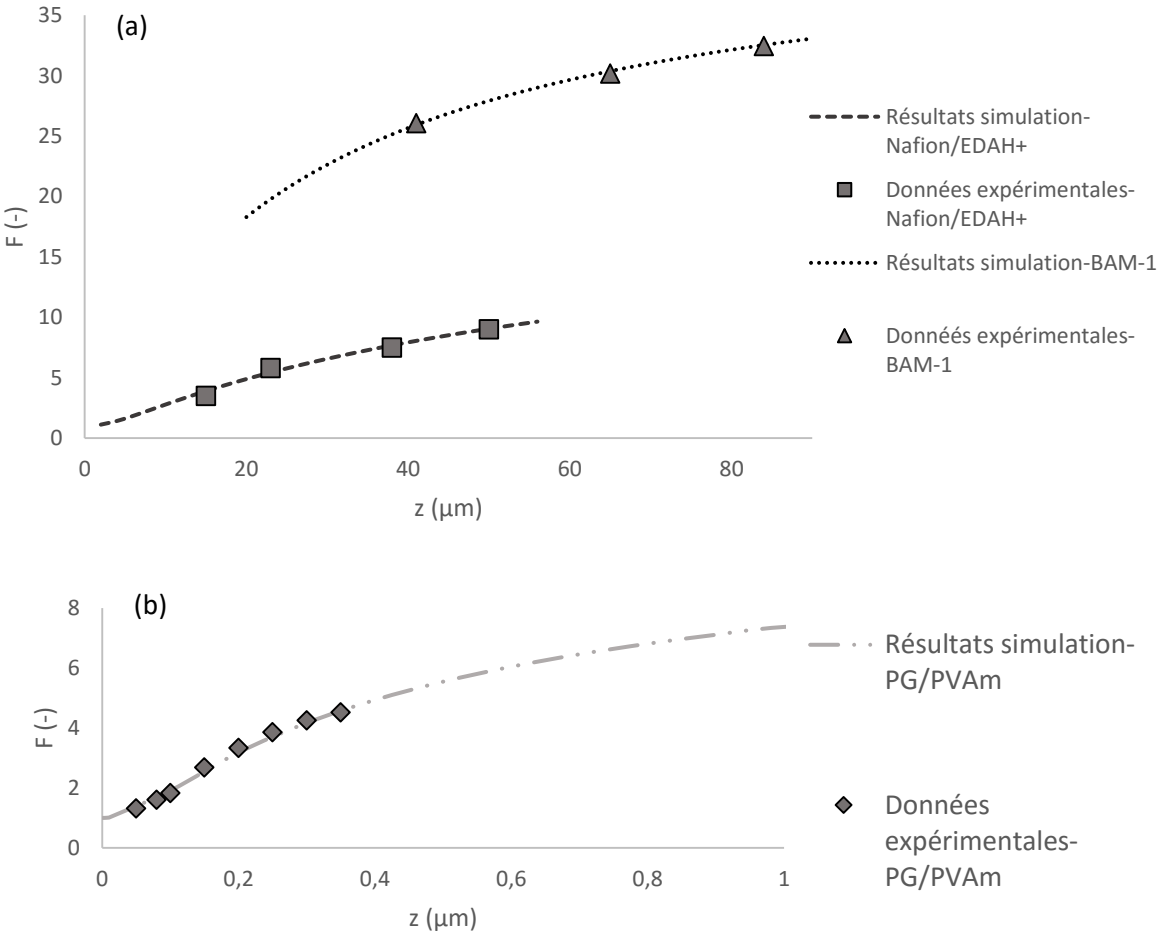


Figure 67a et 67b. Evolution du facteur de facilité dans une membrane réactive en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Chaque membrane réactive est caractérisée par une cinétique qui lui est propre. La cinétique de la membrane PG/PVAm semble être plus rapide que celles des deux autres membranes réactives. Cette cinétique plus rapide est propice à une épaisseur plus petite. A travers la Figure 67a et 67b, on remarque que la variation de l'épaisseur influe sur le transport facilité. En accord avec la Figure 66, la réduction de l'épaisseur diminue le temps caractéristique de diffusion pour chaque membrane modélisée. Pour une épaisseur très fine, le facteur de facilité diminue jusqu'à une valeur de 1, synonyme d'un mécanisme RD inexistant. Le transfert de matière est assuré par le mécanisme SD, ce qui correspond à des performances de séparation plus faibles.

Au final, une épaisseur trop grande représente une importante résistance au transfert de matière et une épaisseur trop fine diminue l'apport du mécanisme RD sur le transport facilité et réduit les performances de séparation de la membrane réactive. Cette analyse met en évidence l'existence d'une épaisseur que l'on qualifie d'optimale, capable de minimiser la résistance au transfert de matière d'une part et de maximiser le transfert facilité d'autre part. Pour déterminer cette épaisseur, on étudie le nombre de Damköhler [15], rapport entre la vitesse de la réaction et la diffusion du produit AB.

$$Da = \frac{k_{-1}z^2}{D_{AB}} = \frac{1}{\epsilon} \quad (121)$$

Avec Da: Nombre de Damköhler

k_{-1} : Constante de cinétique de la réaction inverse

A partir de l'étude de ce nombre (voir Figure 68a et 68b), il est possible de diviser le transfert de matière en trois régions distinctes. Le premier cas limite est pour un nombre de Damköhler inférieur à 1 (Région I), lorsque la diffusion est supérieure à la vitesse de réaction [216] [218]. Le mécanisme SD est supérieur au mécanisme RD car la réaction est l'étape limitante et le facteur de facilité (F) est proche de 1. Le second cas limite est pour un nombre de Damköhler supérieur à 100 (Région II). La réaction est considérée à l'équilibre dans la membrane et la diffusion est l'étape limitante. Le mécanisme RD est nettement supérieur au mécanisme SD et la force motrice est dictée par le gradient de concentration du complexe AB. Le facteur de facilité (F) tend vers sa valeur constante maximale (F_{MAX}). Dans ces deux régions, on observe sur l'étude de la membrane PG/PVAm (voir Figure 68b) que le facteur de facilité tend vers une valeur constante. Pour un nombre de Damköhler compris entre 1 et 100, il existe une région intermédiaire pour laquelle l'équilibre de la réaction n'est pas établi. Le facteur de facilité augmente alors avec le nombre de Damköhler.

Le nombre de Damköhler est proportionnel au carré de l'épaisseur de la membrane. Pour différentes épaisseurs d'une même membrane réactive, il est possible de se retrouver dans chaque région. Mais pour les membranes réactives, le transport facilité doit être gouverné par le mécanisme RD pour être efficace. Une épaisseur optimale correspond alors à un nombre de Damköhler élevé (>100). En reprenant la solution analytique du facteur de facilité F de l'équation 115, un nombre Damköhler élevé signifie que la variable $\frac{\tanh(\lambda)}{\lambda}$ tend vers 0.

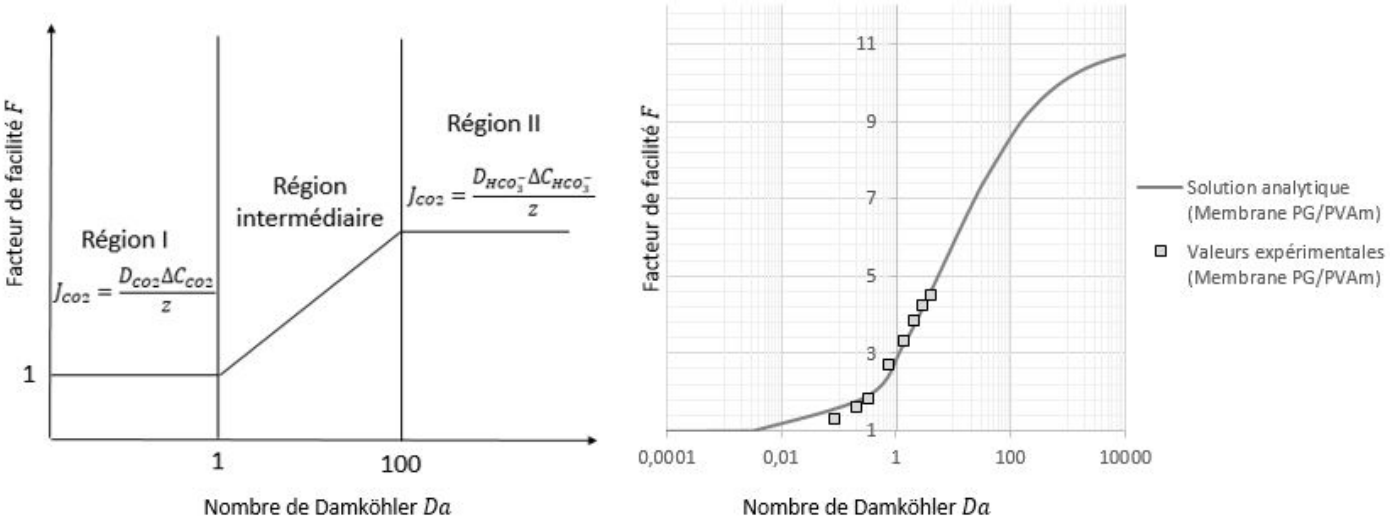


Figure 68a et 68b. Schéma de l'évolution du nombre de Damköhler dans une membrane réactive [15]. Evolution du nombre de Damköhler en fonction de l'épaisseur dans la membrane réactive PG/PVAm

Une étude de cette variable avec la membrane BAM-1 est présentée dans la Figure 69. Lorsque la variable $\frac{\tanh(\lambda)}{\lambda}$ tend vers 0, l'hypothèse de l'équilibre de la réaction est valide, la diffusion est l'étape limitante et le mécanisme RD est optimisé. A l'inverse, lorsque la variable $\frac{\tanh(\lambda)}{\lambda}$ se rapproche de 1, on retrouve le régime sans transport facilité régit uniquement par mécanisme SD [211], [219]. Dans ce cas d'étude avec la membrane BAM-1, l'épaisseur minimum serait de l'ordre de 20 µm mais la détermination de la variable $\frac{\tanh(\lambda)}{\lambda}$ reste actuellement peu précise car il y a un manque de données expérimentales sur la cinétique de la réaction ou encore sur le coefficient de diffusion de l'ion bicarbonate. Les coefficients α et k_{-1} utilisés dans la solution analytique (équation 115) sont, dans cette simulation, déterminés à partir des résultats expérimentaux.

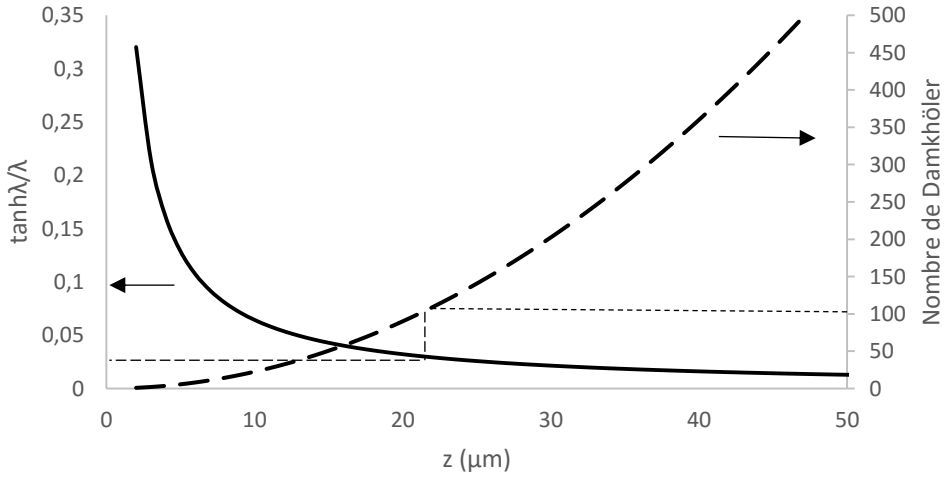


Figure 69. Evolution du nombre de Damköhler et du paramètre $\frac{tanh(\lambda)}{\lambda}$ pour la membrane BAM-1

La littérature sur les réactions entre des amines et le CO_2 est très complète [80] [81] [92] [93]. Cependant la cinétique des amines primaires et secondaires se réfèrent à un mécanisme réactionnel différent de celui rencontré dans une membrane réactive (Chapitre II). De ce fait,

il n'est pas possible de se baser sur les cinétiques des réactions dans une solution aqueuse aminée.

IV.5.3. Apport du mécanisme RD dans une membrane BAM-1

Le transport facilité n'existe que pour une couche active suffisamment épaisse. A faible épaisseur le mécanisme RD est négligeable ce qui réduit les performances de séparation de la membrane réactive. Dans la Figure 70, la perméance effective du CO_2 est estimée pour la membrane BAM-1, une membrane PVA et une membrane POLARIS. Dans une membrane POLARIS, le perméance a été déterminée à 2200 GPU pour une épaisseur de 0,1 µm [18].

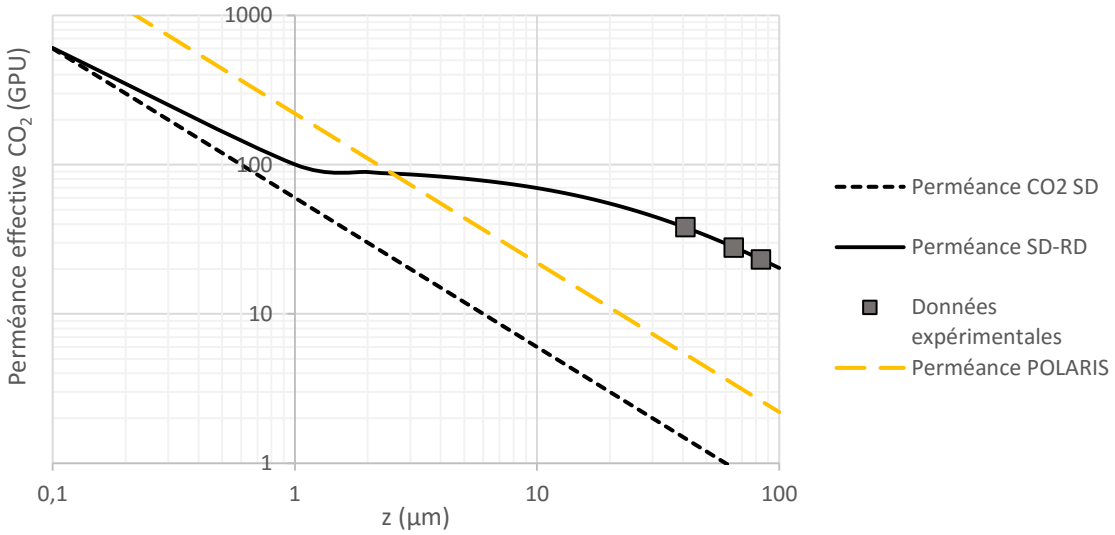


Figure 70. Evolution de la perméance effective entre une membrane PVA, une membrane POLARIS et la membrane BAM-1

Pour une épaisseur supérieure à 20 µm, la perméance effective de la membrane réactive BAM-1 est la plus importante grâce au transport facilité et surpasse largement la perméance des deux membranes physiques. Mais pour une épaisseur fine, inférieure à 1 µm, la perméance de la membrane réactive est similaire à la membrane polymère PVA car le transfert facilité est négligeable. La conséquence est une chute des performances de séparation de la membrane BAM-1. A l'inverse la membrane POLARIS démontre tout son potentiel pour une épaisseur fine. La perméance effective estimée pour la membrane POLARIS est supérieure à celle de la membrane BAM-1 pour une épaisseur inférieure à 2,4 µm.

IV.6. Réflexions sur le mécanisme de saut du transport facilité

Deux paramètres sont particulièrement importants dans le transport facilité, le coefficient de diffusion de HCO_3^- et la constante d'équilibre de la réaction K. Le premier est fixé à partir de sa valeur dans une solution aqueuse et le second est ajusté à partir des données expérimentales. Sans valeur expérimentales précises sur les cinétiques mises en jeu, la valeur de la constante d'équilibre n'a pas de sens physique mais représente un paramètre ajustable du système. Par contre, dans le cas d'une cinétique connue, la constante d'équilibre est capable de renseigner la réaction chimique. Une constante d'équilibre trop élevée correspondrait à une réaction rapide et uniquement dans le sens direct. A l'inverse une constante d'équilibre trop faible représenterait une réaction lente.

Dans les simulations, l'estimation de la constante d'équilibre est dépendante de la détermination de trois paramètres en particulier que sont la constante de sorption ($k_{D\,CO2}$), la concentration en amine dans la membrane (C_T) et le coefficient de diffusion de l'ion bicarbonate ($D_{HCO_3^-}$). La détermination d'un coefficient de diffusion de l'ion bicarbonate est essentielle dans le but d'obtenir une valeur de constante d'équilibre représentative de la cinétique de la réaction. Pour chaque simulation, le coefficient de diffusion de l'ion bicarbonate est fixé à une valeur de 2.10^{-5} $cm^2.s^{-1}$, valeur basée sur la diffusion de l'ion dans une solution aqueuse [103]. Cette valeur de diffusion importante serait liée à la capacité d'échange de protons de l'ion HCO_3^-. Cette valeur est justifiée dans le cas d'une membrane à transport facilité à porteurs mobiles, c'est-à-dire dans une membrane réactive liquide. Cependant la justification de cette valeur est moins évidente pour une membrane à transport facilité à porteurs fixes.

La principale différence dans les deux types de membranes à transport facilité est le mécanisme de diffusion de l'ion à travers la membrane. Dans le cas des porteurs mobiles, le CO_2 réagit à la surface de la membrane, diffuse à travers la membrane sous forme de complexe CO_2-amine et est libéré au perméat. Dans le cas des porteurs fixes, le CO_2 réagit à la surface, puis saute de site en site [220] par le mécanisme de saut sous la forme HCO_3^- et est libéré au perméat (voir Figure 71). Le coefficient de diffusion est caractérisé à partir du mécanisme de saut.

Il est possible de schématiser ce mécanisme comme un échange de site en site permis par un saut diffusionnel d'une distance finie l_D. La distance l_D, distance entre deux sites actifs, est alors dépendante du nombre de porteurs et donc de la concentration des sites actifs dans la membrane. De plus pour chaque membrane à transport facilité à porteurs fixes, il existe une distance de saut diffusionnel maximale l_{Dmax} [220], qui dépend principalement de la mobilité des porteurs dans la matrice polymère et de la nature du site actif. La diffusion de l'ion bicarbonate est ainsi liée à la concentration des sites actifs dans la membrane à transport facilité.

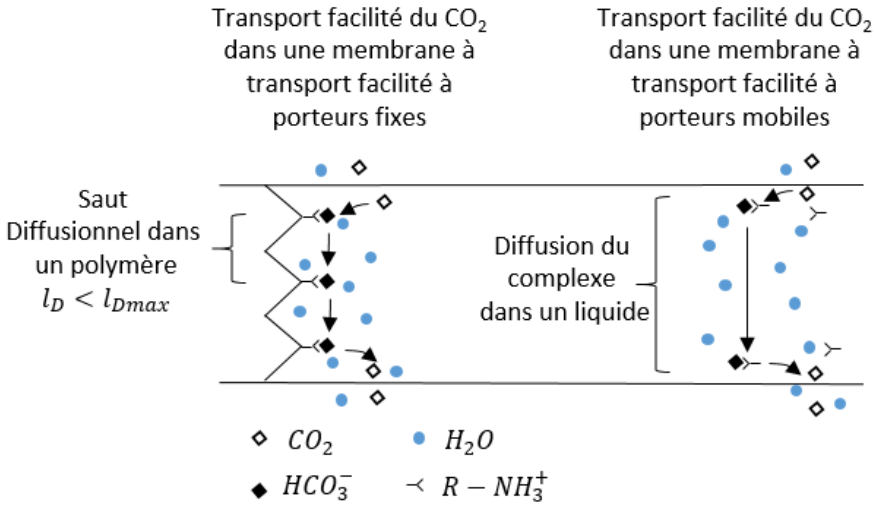


Figure 71. Schéma de la diffusion de l'ion HCO_3^- dans les membranes à transport facilité à porteurs fixes et à porteurs mobiles

Lorsque la concentration des sites actifs est importante, la distance entre deux sites fixes (l_D) est inférieure à l_{Dmax} et la diffusion facilitée est optimale. Il existe une concentration minimale

pour laquelle il est considéré que la distance moyenne du saut diffusionnel est égale à la distance l_{Dmax}. Cussler [220] analyse qu'une concentration en sites actifs fixes trop faible empêche alors le transport facilité ($l_D > l_{Dmax}$). Cependant des études expérimentales sur le transport facilité de l'oxygène effectuées par Noble [221] avec une faible concentration de sites actifs ont démontré que le flux au perméat était encore dépendant du transport facilité. On peut supposer finalement que pour un saut diffusionnel l_D supérieur à l_{Dmax}, il existe tout de même un coefficient de diffusion effectif de l'ion HCO_3^-. Finalement il est toujours possible de définir un coefficient de diffusion de l'ion HCO_3^- pour toutes les études avec une membrane à transport facilité. Cependant en fonction du type de membrane à transport facilité et de la concentration en sites actifs, ce coefficient pourrait être différent de 2.10^{-5} $cm^2.s^{-1}$.

Dans le cas des membranes à porteurs semi-mobiles, on se réfère au cas des porteurs fixes. La différence est que le saut diffusionnel maximal est considéré plus grand car les porteurs sont plus mobiles. Le coefficient de diffusion de l'ion bicarbonate est finalement un coefficient de diffusion effectif à travers la membrane.

IV.7. Conclusion

Les performances des membranes à transport facilité semblent prometteuses. Le mécanisme de RD à la capacité d'améliorer les performances de séparation des membranes chimiques pour les rendre plus perméables et plus sélectives. Ainsi des sélectivités CO_2/N_2 nettement supérieures à 100 sont souvent obtenues, cas peu fréquent avec des membranes physiques. Cependant le double mécanisme SR-RD qui décrit le transfert de matière est influencé de manière complexe par les conditions opératoires. Il existe des restrictions importantes sur plusieurs paramètres pour éviter des phénomènes responsables de la diminution du transport facilité :

- La pression amont est limitée pour éviter le phénomène de saturation des sites actifs. Il est généralement déconseillé de comprimer le flux d'entrée au-delà de 5 bar, soit une pression partielle de CO_2 de 0,7 bar. Une solution serait alors d'augmenter la concentration en amine dans la membrane.
- Mais la concentration en amine est limitée au maximum à 10 $mol.l^{-1}$ pour éviter le phénomène de relargage d'ions dans la membrane. Au-delà de cette limite, les ions dans la membrane ont tendance à entourer les sites réactifs, les rendant inaccessibles aux molécules de CO_2, entrainant ainsi une diminution du transport facilité.
- La pression aval est limitée afin d'éviter le séchage du perméat. Le transport facilité du CO_2 n'est assuré qu'en présence d'eau dans la membrane. Pour garder une humidité supérieure à 80% au perméat à 50°C, un vide maximal de 0,25 bar est recommandé. Une solution serait l'utilisation d'un balayage au perméat, cependant cette idée est déconseillée pour un usage industriel.
- Une humidité saturée doit être maintenue en amont et en aval de la membrane réactive. La température opératoire est validée tant que la pression de saturation de l'eau est proche de sa pression partielle à chaque interface. Une même pression partielle en eau à chaque interface de la membrane montre la nécessité d'avoir une forte concentration en eau partout dans la membrane.
- L'épaisseur d'une membrane réactive ne doit pas être trop fine pour ne pas rendre la réaction limitante car dans ce cas le mécanisme RD devient négligeable et les performances de séparation de la membrane réactive diminuent. Une épaisseur trop grande génère par contre une forte résistance au transfert de matière.

Chapitre V : Simulation du captage de CO_2 par un procédé de perméation gazeuse à deux étages

Le programme MEMSIC a été validé pour différents types de membranes physiques (Polymère vitreux, Polymère élastomère, Membrane à Matrice Mixte et Membrane à liquide ionique) et à transport facilité. L'objectif final des simulations du «Workpackage membrane» du projet européen HiPerCap est l'intégration du programme MEMSIC dans une simulation complète d'un procédé de perméation gazeuse. L'intérêt principal est l'évaluation du procédé en termes d'énergie consommée et de surface membranaire en fonction des contraintes de sortie (taux de récupération et pureté en CO_2). Dans ce dernier chapitre, un ensemble de simulations d'un procédé de perméation gazeuse pour le captage de CO_2 en post combustion d'une centrale électrique est présenté.

V.1. Objectifs du projet HiPerCap

Le travail final du CNRS dans le cadre du projet européen est la simulation d'un procédé complet de perméation gazeuse avec pour objectif un taux de capture en CO_2 de 85% et une pureté en CO_2 de 95%. Les membranes synthétisées dans le cadre du projet HiPerCap sont potentiellement novatrices par leur nature et leurs performances de séparation. Les différents types de membranes synthétisées par les équipes de NTNU, TIPS et TNO sont une Membrane à Matrice Mixte (MMM), une membrane à transport facilité à porteurs fixes et des membranes à liquide ionique. Pour les deux premiers types de membranes, les performances de séparation souhaitées sont une perméance du CO_2 de 2,5 $m^3(STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ et une sélectivité CO_2/N_2 de 100. L'objectif pour les membranes à liquide ionique avec chimisorption est une perméance de 4 $m^3(STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ pour une sélectivité de 100 et pour les membranes à liquide ionique avec physisorption, une perméance entre 12 $m^3(STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ et 15 $m^3(STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ pour une sélectivité entre 20 et 30.

Les estimations de l'énergie consommée et de la surface membranaire sont ensuite utilisées par EDF pour une analyse technico-économique ainsi que dans la comparaison avec les autres technologies simulées (absorption et adsorption) dans le projet HiPerCap. Les objectifs sur les performances de séparation des membranes synthétisées n'ont en aucun cas été atteints. Pour cette raison, plusieurs cas d'étude hypothétiques ont été choisis pour les simulations. Trois jeux de perméances représentatifs de quatre cas ont été choisis. Le premier cas d'étude est une perméance du CO_2 de 2,5 $m^3(STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ pour une sélectivité CO_2/N_2 de 100. Avec cette étude, on démontre l'utilité des membranes que l'on souhaitait synthétiser initialement. Le deuxième jeu de perméance est représentatif des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du précédent projet européen CESAR (Innovative CO_2 CAPture). La meilleure performance expérimentale pour une membrane à transfert facilité est une perméance de 1,5 $m^3(STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ pour une sélectivité CO_2/N_2 de 100. Le dernier cas utilise les meilleures données expérimentales obtenues dans le cadre de ce projet européen avec la membrane à

transfert facilité hybride avec une perméance du CO_2 de 1,3 $m^3(STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ pour une sélectivité CO_2/N_2 de 60.

V.2. Description du procédé de perméation gazeuse dans le cas du captage de CO_2 en post combustion

Pour le captage du CO_2 en post combustion, le procédé est placé en fin de chaine de la centrale électrique. Le travail de simulation du procédé a pour objectif la modélisation d'un procédé de perméation gazeuse au niveau de l'échelle 0,1, 2, 3 et 4 (Voir Figure 72). L'échelle 0 correspond au programme MEMSIC (Etage 1 et Etage 2). Les échelles 1 et 2 représentent le procédé de perméation gazeuse à deux étages. Au niveau de l'échelle 3, on ajoute le séchage des fumées. Finalement dans l'échelle numéro 4, l'étape de compression du flux chargé en CO_2 pour l'envoi dans le pipeline est ajouté (voir Figure 73). En sortie, les fumées riches en CO_2 coïncident avec le perméat du module membranaire (Captured CO_2) et les fumées appauvries en CO_2 avec le rétentat du module (Treated flue gas). Les étapes de séchage du gaz et de compression vers le pipeline seront détaillées ultérieurement dans ce chapitre.

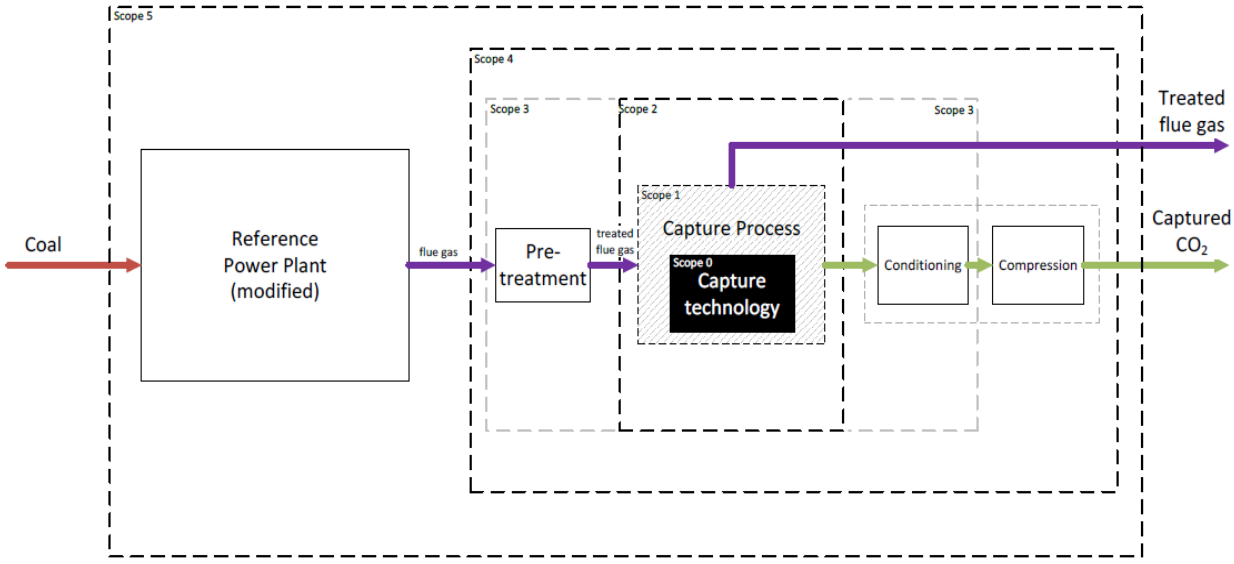


Figure 72. Schéma général d'une centrale électrique avec un module de captage de CO_2

La composition du flux en entrée du procédé de perméation gazeuse et les conditions opératoires sont données dans la Tableau 26. Ces paramètres proviennent de la simulation de la centrale électrique simulée par le «Workpackage 4» et sont identiques pour chaque technologie de captage simulée dans le cadre du projet (Absorption, Adsorption et technologie membranaire). De plus, les objectifs en sortie de procédé sont détaillés dans le Tableau 26. Un flux sec est obligatoire afin d'éviter la corrosion du pipeline pour le transfert du gaz. Or la vapeur d'eau est nécessaire avec les membranes réactives, une étape de séchage des flux est alors à prévoir dans la simulation du procédé de perméation gazeuse (échelle 3).

Paramètre du gaz à traiter	Unité	Valeur
Débit massique	kg/s	801.09
Température d'entrée	°C	47
Pression d'entrée	Bar	1,05
Composition du flux :		
CO_2	mol%	13,597%
N_2+Ar	mol%	72,551%
H_2O	mol%	10,16%
O_2	mol%	3,687%
Objectifs en sortie de procédé de séparation		
Taux de capture CO_2	85%	
Pureté en CO_2	95%	
Fraction de vapeur d'eau en sortie du flux concentré en CO_2	<50 ppm	
Fraction O_2 en sortie du flux concentré en CO_2	<100 ppm	
Fraction N_2 en sortie du flux concentré en CO_2	2%	

Tableau 26. Détails des conditions et de la composition du gaz à traiter et objectifs de la simulation du procédé de captage de CO_2

V.2.1. Description des unités d'un procédé de perméation gazeuse pour le captage du CO_2 en post combustion

Pour atteindre les objectifs de captage en sortie, un procédé à deux étages doit être simulé. En effet grâce aux précédentes études, il a déjà été démontré qu'un seul module membranaire n'est pas assez efficace et que deux membranes sont au minimum nécessaires. Il est rare d'utiliser plus de trois modules membranaires dans un même procédé de perméation gazeuse car un système de compression doit être ajouté à chaque membrane, augmentant alors rapidement le coût du procédé.

La simulation est exécutée dans l'environnement de simulation du logiciel ASPEN PLUS. Un système à deux membranes identiques en cascade est modélisé pour mieux concentrer le flux du perméat en CO_2. Chaque membrane a un rôle au sein du procédé de séparation. La première membrane (Membrane 1) contrôle le taux de capture global du procédé, tandis que le second module membranaire (Membrane 2) contrôle la pureté en CO_2 en sortie de procédé. Le taux de capture global est obtenu à partir de l'équation 122. Le taux de capture de la première membrane doit être nécessairement supérieur au taux de capture global.

$$R_{CO2} = R_{CO2\,M1} * R_{CO2\,M2} \quad (122)$$

Avec $R_{CO2\,M1}$: Taux de capture en CO_2 du premier étage de séparation (-)

$R_{CO2\,M2}$: Taux de capture en CO_2 du second étage de séparation (-)

L'énergie consommée de chaque unité de compressions est analysée à l'aide du logiciel de simulation. La surface est estimée pour chaque membrane et échangeur de chaleur. Les échangeurs sont utilisés pour contrôler les températures des flux dans le procédé comme par exemple pour le refroidissement du flux en sortie d'un compresseur. L'utilité des deux échangeurs de chaleur Gaz-Gaz (voir Figure 73) sont d'une part de chauffer les fumées du rétentat et ainsi augmenter l'énergie récupérée dans la turbine, et d'autre part refroidir les fumées du perméat qui seront de nouveau comprimées dans le second étage. Les paramètres de chaque unité sont détaillés dans le Tableau 27. Bien que négligées dans cette étude, les

pertes de charge au niveau de chaque échangeur de chaleur doivent être prises en compte dans le cas d'une optimisation énergétique du procédé de perméation gazeuse. Ces paramètres sont valables pour chaque simulation d'un procédé de captage de CO_2 (absorption, adsorption, perméation gazeuse), facilitant ainsi les comparaisons.

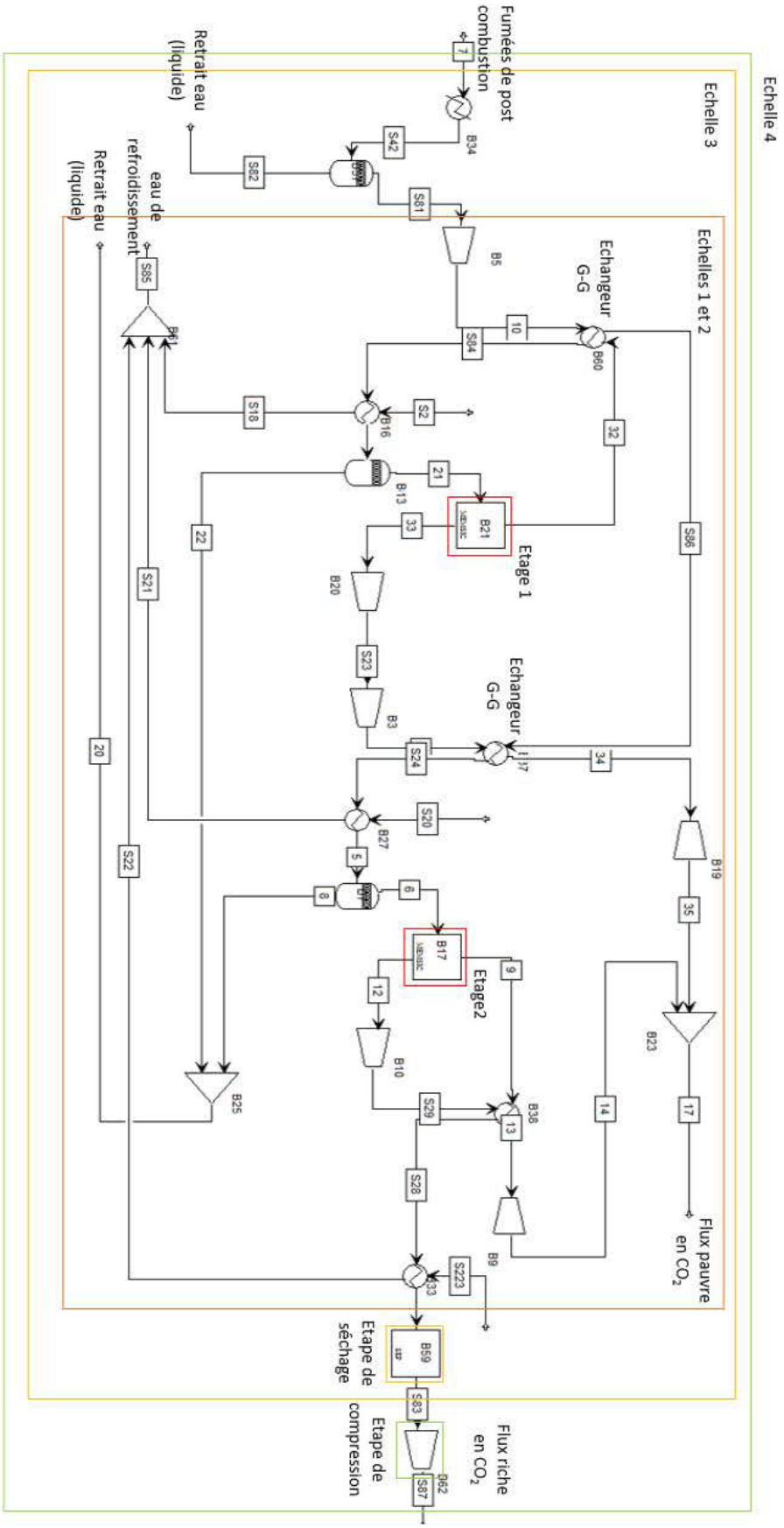


Figure 73. Schéma du procédé de perméation gazeuse à deux étages pour le captage du CO_2 en post combustion

Efficacité mécanique d'un compresseur	95%
Efficacité d'une pompe hydraulique	75%
Efficacité polytropique d'un compresseur	80%
Efficacité mécanique d'une pompe à vide	75%
Efficacité polytropique d'une turbine	85%
Température de l'eau de refroidissement en entrée d'un échangeur	20,78°C
Température de l'eau de refroidissement en sortie d'un échangeur	30,53°C
Pression de l'eau de refroidissement en entrée d'un échangeur	3,67 bar
Coefficient de transfert de chaleur moyen Gaz-Gaz(U)	400 ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
Coefficient de transfert de chaleur moyen Gaz-Liquide (U)	2000 ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

Tableau 27. Paramètres des différentes unités du procédé de perméation gazeuse

V.2.2. Description de l'étape de séchage

Pour éviter la corrosion et la formation d'hydrates, une étape de séchage est ajoutée en post traitement au procédé de perméation gazeuse. Cette étape de séchage est ajoutée en fin de procédé dans le cas de l'utilisation de membranes à transport facilité. Une limite de 50 ppm est typique pour le transport du flux dans un pipeline [222]. Les deux technologies classiques du séchage d'un gaz humide ont été simulées dans l'environnement de simulation ASPEN PLUS. La première technologie est l'absorption chimique de l'eau par solvant TEG (Tri Ethylène Glycol) et le second procédé est l'adsorption par tamis moléculaire.

Une dernière étape de compression est ensuite simulée afin d'obtenir la pression et la température adéquate à l'envoi du flux concentré en CO_2 dans un pipeline. Le gaz est comprimé à une pression d'environ 110 bar pour une température de 30°C (voir Figure 74).

V.2.2.1. Description du procédé de séchage par absorption chimique

L'absorption chimique avec le solvant TEG est un procédé couramment utilisé dans le séchage des gaz humides que l'on retrouve par exemple dans le cas du séchage du gaz naturel [223]. Le TEG est un solvant courant pour sécher un gaz humide car il est bon marché et se régénère facilement. C'est un solvant idéal comme agent de déshydratation car il s'associe facilement avec les molécules d'eau par liaisons hydrogènes, a une température d'ébullition élevée ($T_{eb} = 285°C$) et une forte résistance à la décomposition thermique. La Figure 74 est le schéma d'un procédé de séchage par absorption chimique. Les équations d'état de Peng Robinson sont utilisées dans ce procédé de séchage. La simulation du procédé sur Aspen PLUS est basée en partie sur une simulation de démonstration de séchage d'un flux humide de CO_2 disponible sur Aspen HYSIS [222] [224].

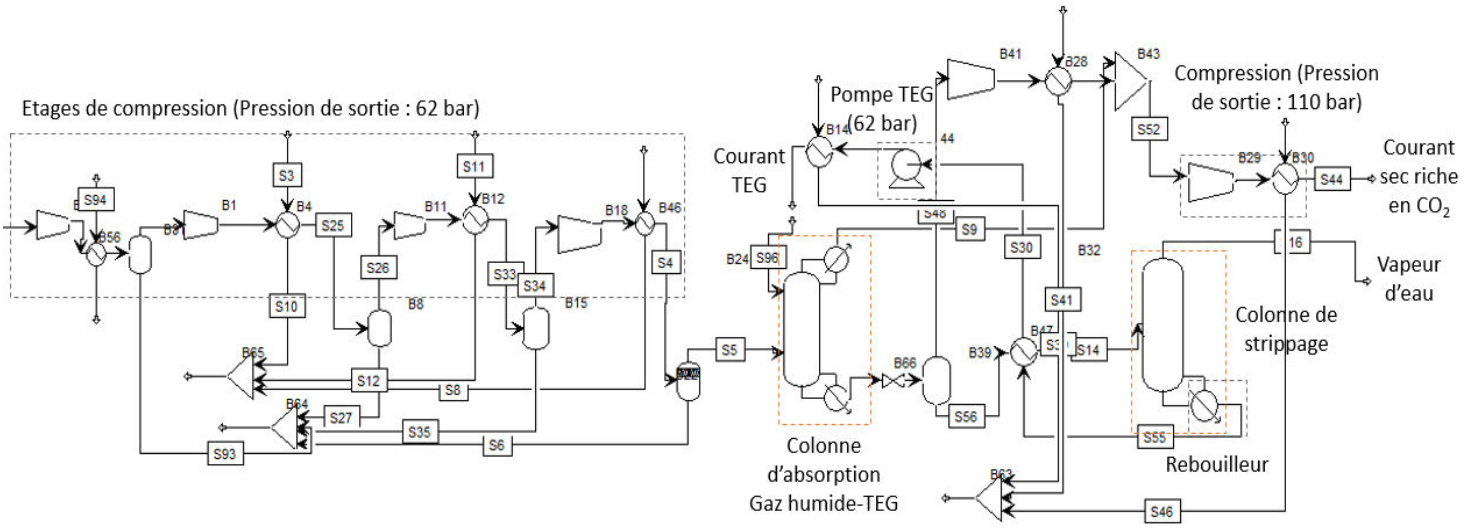


Figure 74. Description du procédé de séchage par absorption chimique avec un solvant TEG

Le procédé de séchage est composé d'une étape de compression et de deux colonnes. La première colonne est un contacteur gaz-liquide à plateaux, le flux humide riche en CO_2 est injecté dans le bas de la colonne tandis que le TEG pauvre en humidité est injecté en tête de colonne et rentre en contact avec le flux ascendant humide. Dans la sortie en tête de colonne, on retrouve un flux sec riche en CO_2. En bas de colonne, le solvant TEG riche en humidité est envoyé dans une colonne de strippage pour être régénéré. La température minimale du solvant en entrée de colonne doit être supérieure à 10°C car à une température inférieure, la viscosité du solvant, trop grande, bloque la colonne d'absorption. Les conditions opératoires dans la colonne sont une température basse, souvent proche de 30°C et une haute pression, entre 10 bar et 100 bar [223]. Une faible température et une haute pression améliorent la solubilité de l'eau dans le solvant. Pour atteindre une fraction d'eau en sortie inférieure à 50 ppm dans le flux sec, une pression de 62 bar pour une température de 25°C a été déterminé pour le flux humide en entrée de colonne dans les simulations.

Le second contacteur gaz-liquide est la colonne de strippage et a pour but la régénération du solvant TEG. Pour désorber l'eau du solvant, une température élevée et une faible pression sont nécessaires. A l'aide d'une détente et d'un échangeur, le flux d'entrée est amené à une pression de 1,8 bar pour une température de 98°C. Le rebouilleur est fixé à une température de 203°C. La température maximale du rebouilleur est de 208°C car au-dessus de cette limite, il existe un risque de décomposition du solvant. La sortie en tête de la colonne de strippage est un flux de vapeur, tandis que le courant de TEG sec en bas de colonne est dans un premier temps refroidi à 40°C. Puis il est pompé à une pression de 62 bar et est recyclé vers la colonne d'absorption.

Le flux de TEG est généralement entre 17 et 50 fois plus élevé que le flux d'eau des fumées humides en entrée de contacteur [223]. Pour les simulations, un flux de 27 $L_{\text{itre de TEG}}.kg^{-1\ \text{d'eau}}$ a été obtenu. Il est à noter qu'après la détente en sortie de contacteur, une petite quantité de CO_2 absorbée par le solvant est relâchée à cause de la chute de pression. Ce flux gazeux très riche en CO_2 ($x_{CO2} \cong 99{,}5\%$) peut être récupéré. Une fois le courant sec riche en CO_2 récupéré à une pression de 62 bar en tête de colonne d'absorption, il est comprimé dans une dernière étape afin d'atteindre la pression de 110 bar recherchée.

V.2.2.2. Description du module de séchage par tamis moléculaire

Le second procédé de séchage est basé sur une adsorption par tamis moléculaire. Un descriptif de la modélisation du procédé est présenté dans la Figure 75. Il a été choisi de modéliser le tamis moléculaire par un séparateur avec un facteur de séparation de l'eau de 0,9975 sous Aspen Plus. Une étape de compression multi-étagés permet d'obtenir une pression proche de 30 bar [225]. Dans la simulation, il est nécessaire d'avoir un rapport de pression pour chaque compresseur compris entre 2,2 et 3,2 afin de limiter la température en sortie.

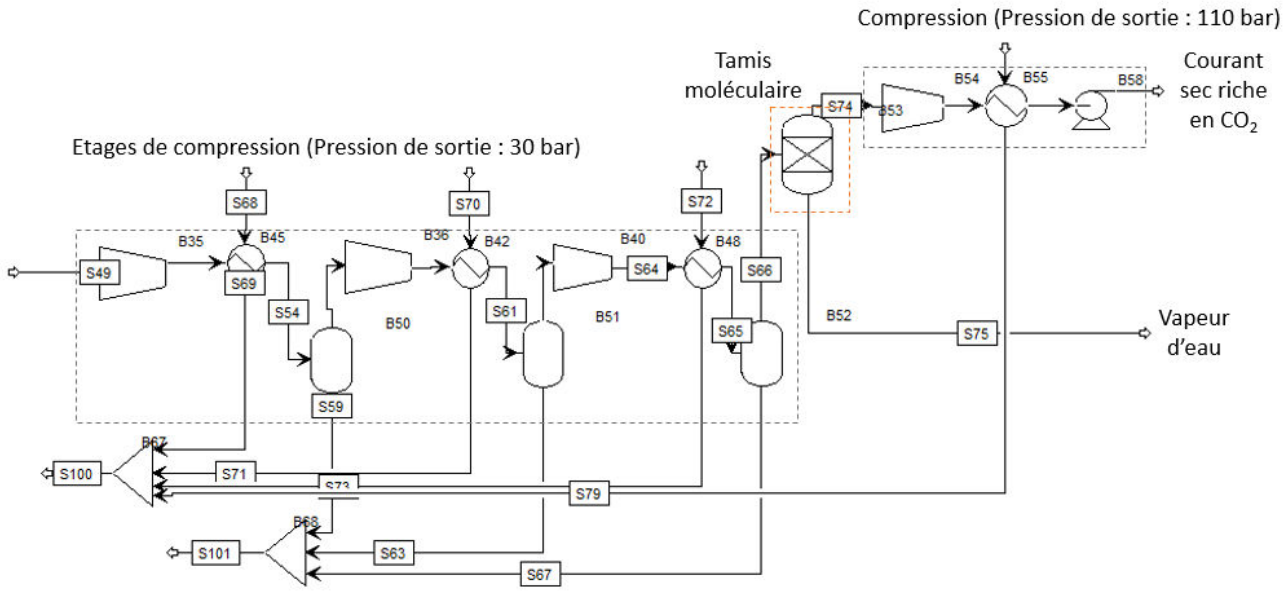


Figure 75. Description du procédé de séchage par adsorption avec un tamis moléculaire

Afin de comprimer le flux sec riche en CO_2 à 110 bar, on associe un compresseur et une pompe. Avec un rapport de pression de 2,7 au niveau du compresseur, une pression en sortie de 81 bar à 35°C est obtenue. Le CO_2 à l'état supercritique est alors envoyé dans une pompe afin d'obtenir la pression de 110 bar recherchée.

V.2.3. Présentation des paramètres des simulations des modules membranaires

Le procédé de perméation gazeuse comprend deux membranes en série aux performances de séparation identiques. A chaque étage, la différence de pression est générée par un système de compression (un compresseur et une pompe à vide) pour assurer le transfert de matière à travers chaque membrane. Trois jeux de perméances ont été choisis et sont détaillés dans le Tableau 28. L'épaisseur de chaque membrane est estimée à 1 µm pour chaque cas.

		Cas 1*	Cas 2**	Cas 3***
Perméabilité (Barre)	CO_2	926	556	481
	N_2	9,26	5,56	8,02
	H_2O	1500	900	779,2
	O_2	30,87	18,53	16
Sélectivité	$\alpha_{CO2/N2}$	100	100	60
	$\alpha_{CO2/O2}$	30	30	30
Epaisseur	z (µm)	1	1	1

Tableau 28. Perméabilité des composés pour chaque cas d'étude par simulation

Pour chaque simulation, les hypothèses au niveau du module membranaire sont les suivantes :

- Etablissement du régime permanent
- Ecoulement de type piston croisé
- Conditions isothermes
- Perméabilité constante (module MEMSIC)
- Pas de perte de charges

V.3. Simulation du premier cas d'étude (cas 1)

Le jeu de perméabilité du cas 1 (Tableau 28) est utilisé pour deux simulations différentes, une première simulation avec deux membranes réactives et une seconde simulation avec deux membranes physiques MMMs. Or, il a été vu dans le chapitre III qu'un flux humide est déconseillé pour les MMMs car la présence de vapeur d'eau peut être négative pour les performances de séparation. Et il a été vu dans le chapitre IV qu'une humidité saturée est requise avec une membrane réactive. L'étape de séchage des fumées humides est alors placée en prétraitement pour les MMMs et en post traitement avec les membranes à transport facilité.

Dans chaque simulation, les deux membranes sont en série dans le procédé, ce qui signifie que la pureté au perméat ($y_{1\,CO2}$) de la première membrane est liée à la fraction de CO_2 en entrée ($x_{2\,CO2}$) de la seconde membrane (voir Figure 76). Le perméat du premier module membranaire correspond au flux d'entrée du second module. Pour mieux comprendre comment obtenir un taux de capture global en CO_2 (R_{CO2}) de 85% ainsi qu'une pureté en CO_2 (y_{CO2}) de 95%, une analyse sur chaque étage est nécessaire. On observe dans un premier temps la séparation sur la seconde membrane, ensuite sur la première membrane et enfin les deux ensembles.

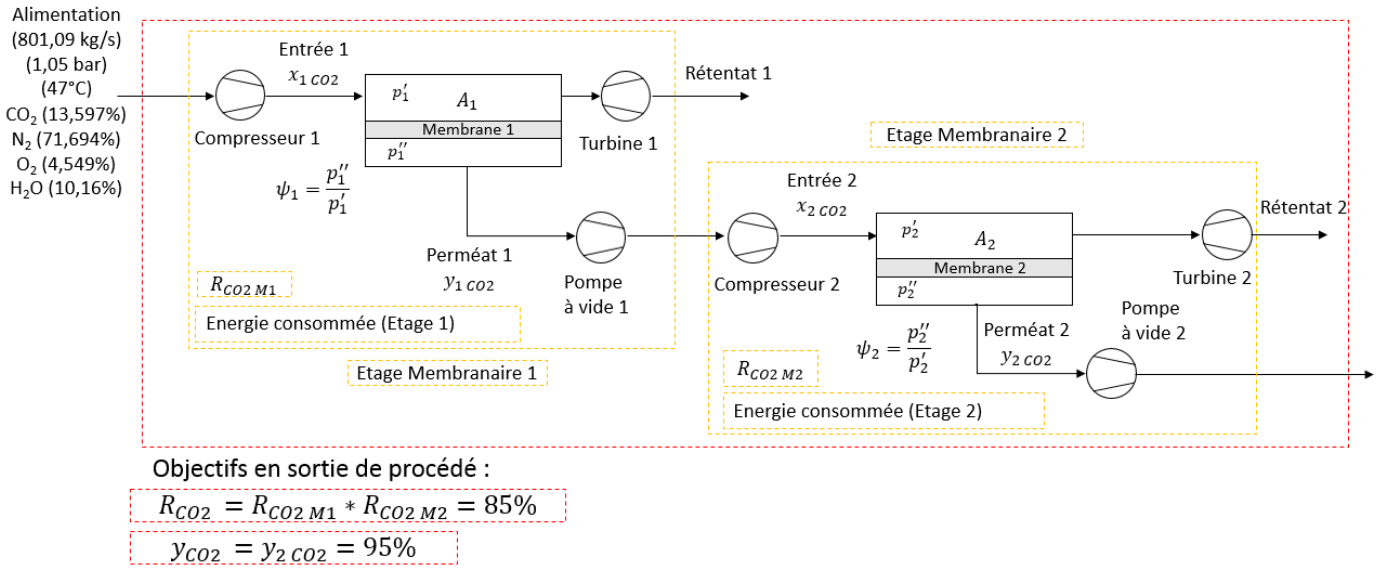


Figure 76. Schéma simplifié d'un procédé de perméation gazeuse à deux étages en série

V.3.1. Simulation avec deux membranes à transport facilité

V.3.1.1. Etude paramétrique sur la seconde membrane à transport facilité (Etage membranaire 2)

La seconde membrane du procédé contrôle la pureté en CO_2 en sortie de procédé (y_{CO2}). Afin d'atteindre l'objectif de 95% de pureté en CO_2, on se focalise en premier lieu sur la seconde membrane. Les quatre variables du système sont la pression amont (p_2'), la pression aval (p_2''), la surface membranaire (A_2) et la fraction en CO_2 dans le flux en entrée de la seconde membrane ($x_{2\ CO2}$). L'intérêt de l'étude paramétrique est d'estimer une fraction minimale en CO_2 en entrée de la seconde membrane ($x_{2\ CO2}$) qui permet d'atteindre la pureté souhaitée (voir Figure 77). Cette donnée permet de remonter ensuite à une fraction minimale en CO_2 nécessaire au perméat de la première membrane ($y_{1\ CO2}$).

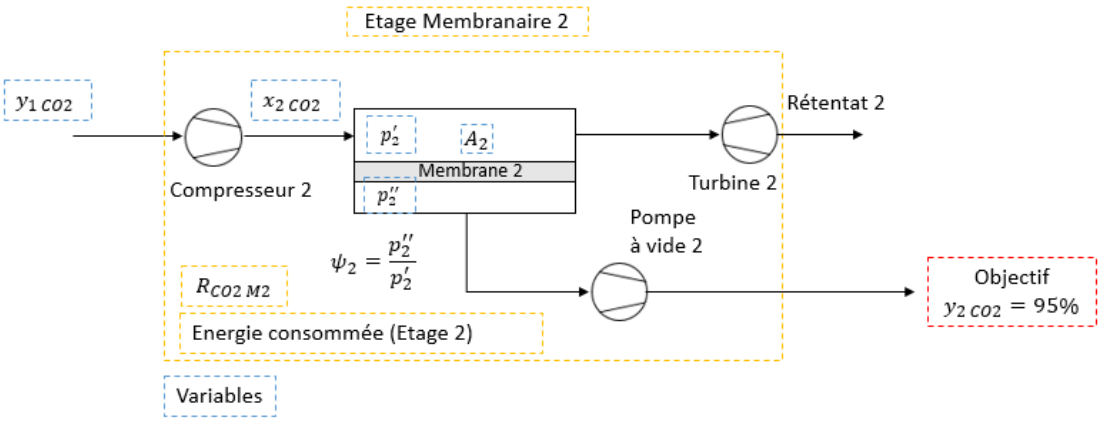


Figure 77. Schéma simplifié du second étage de perméation gazeuse à deux étages en série

Bien qu'un modèle à perméabilité constante soit utilisé pour simuler le transfert de matière à travers chaque membrane à transfert facilité, une limite sur la pression amont et aval est appliquée. D'un côté la pression amont est limitée à 5 bar car au-delà de cette limite, la saturation des sites actifs réduit le transport facilité [44] [101]. De l'autre côté, la pression aval est limitée à 0,25 bar car en dessous de cette valeur, la diminution de l'humidité relative à une température de 47°C tend à diminuer fortement les performances de séparation de la membrane à transport facilité. Dans la Figure 78 est évaluée pour différents rapports de pression ($\psi_2 = \frac{p_2''}{p_2'}$), la variation de la fraction de CO_2 en entrée de module membranaire ($x_{2\ CO2}$) pour obtenir un taux de capture en CO_2 ($R_{CO2\ M2}$) d'au moins 85% et une pureté en CO_2 ($y_{2\ CO2}$) de 95% (voir Figure 78). Le taux de capture global en CO_2 (R_{CO2}) recherché étant de 85%, le taux de capture au niveau de la seconde membrane ($R_{CO2\ M2}$) doit être alors strictement supérieur à 85%. L'alimentation est un mélange CO_2, N_2, O_2 saturé en humidité. La fraction de CO_2 au perméat ($y_{2\ CO2}$) est présentée en base sèche.

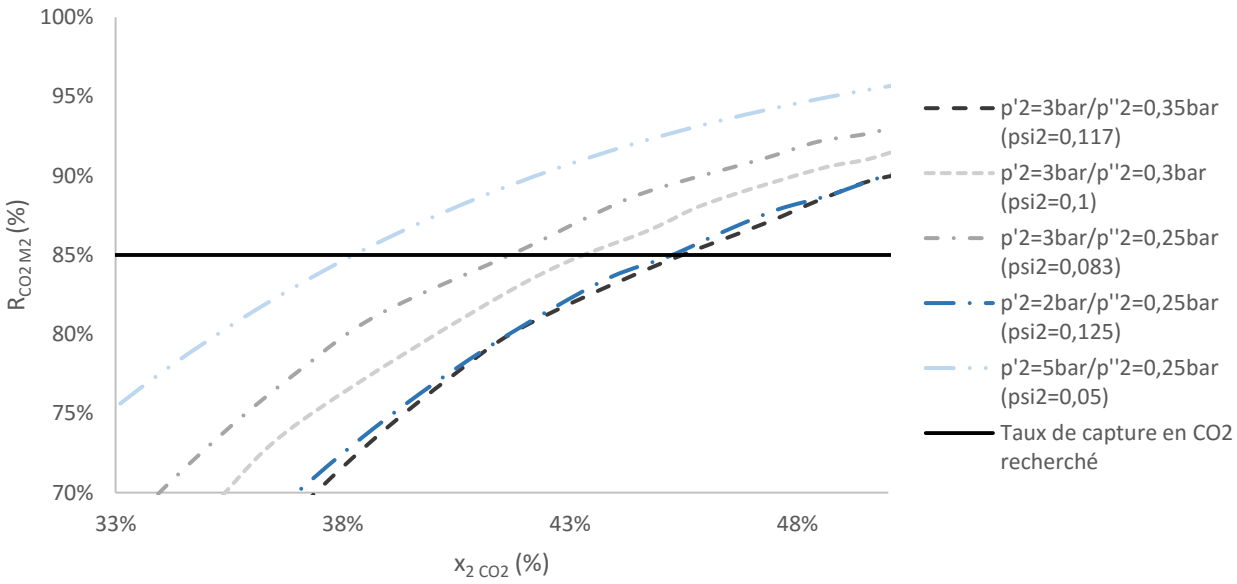


Figure 78. Estimation de la fraction minimale en CO_2 ($x_{2\ CO2}$) nécessaire pour atteindre les objectifs de sortie du procédé de perméation gazeuse dans le second module membranaire. La pureté en CO_2 ($y_{2\ CO2}$) au perméat est fixée à 95%.

A travers la Figure 78, on remarque que pour chaque rapport de pression (ψ_2), il existe une fraction en CO_2 minimal ($x_{2\ CO2}$) permettant d'atteindre un taux de capture ($R_{CO2\ M2}$) supérieur à 85%. Par exemple pour le rapport minimal autorisé ($\psi_2 = 0{,}05$) avec une membrane à transport facilité, la fraction en CO_2 en entrée du second module ($x_{2\ CO2}$) doit être strictement supérieure à 38% en condition humide. Sinon les objectifs de sorties ne peuvent pas être atteints. Une augmentation du rapport de pression ($\psi_2 > 0{,}05$) représente une diminution de la force motrice, une fraction en CO_2 supérieure à 38% est alors nécessaire. La pression amont (p_2') est étudiée entre 2 bar et 5 bar alors que la pression aval (p_2'') est simulée entre 0,25 bar et 0,35 bar.

La Figure 79 présente l'énergie consommée par le second module membranaire pour obtenir un taux de capture au second étage ($R_{CO2\ M2}$) supérieur à 85%, pour une pureté en CO_2 de 95% ($y_{2\ CO2}$) au perméat en base sèche. Pour chaque rapport de pression (ψ_2), l'énergie consommée est déterminée à partir de la fraction en CO_2 minimal ($x_{2\ CO2}$) requise. L'augmentation de la force motrice qui se traduit par une diminution du rapport de pression (ψ_2) demande une plus grande consommation d'énergie. Cette augmentation est d'autant plus forte que la compression du flux d'entrée (p_2') est élevée. En effet, il a été vu dans le chapitre III que la compression de l'alimentation consomme plus d'énergie électrique que le vide du perméat. Cette observation conforte l'idée d'appliquer à la fois une compression et un vide à chaque étage au lieu de la compression seule ou le vide seul. De plus les limites sur la pression amont et la pression aval imposées avec les membranes à transfert facilité montrent que la combinaison des deux systèmes est le seul moyen pour obtenir des rapports de pression (ψ_2) suffisants. Cependant, on note que le rapport de pression minimal ($\psi_2 = 0{,}05$) a une demande énergétique bien supérieure aux autres combinaisons compression – pompe à vide.

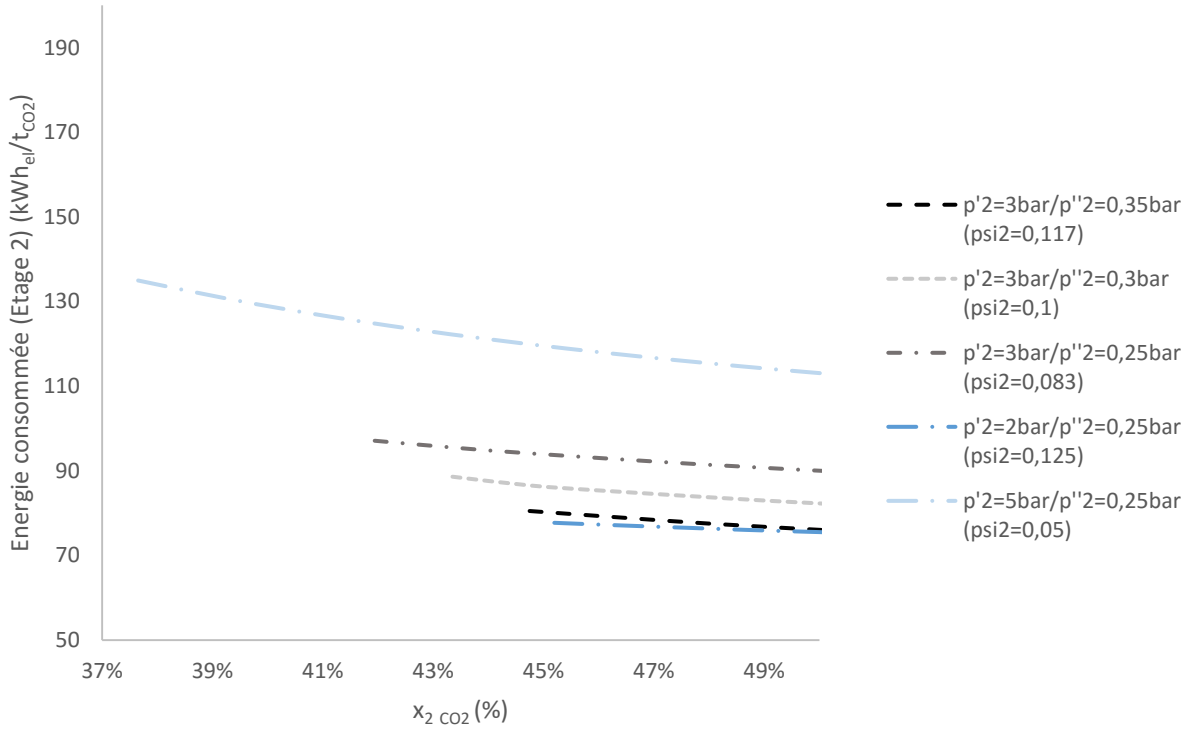


Figure 79. Energie consommée par le second module membranaire en fonction de la fraction en CO_2 en entrée ($x_{2\,CO2}$). La pureté en CO_2 au perméat ($y_{2\,CO2}$) est fixée à 95% (en base sèche) en tout point.

V.3.1.2. Etude paramétrique sur la première membrane à transport facilité (Etage membranaire 1)

Contrairement au second étage qui contrôle la pureté finale du procédé ($y_{2\,CO2} = y_{CO2}$), l'utilité de la première membrane est principalement le contrôle du taux de capture global (R_{CO2}). De plus, les membranes étant en séries, leurs performances de séparation sont liées. Une meilleure séparation dans la première membrane diminue l'efficacité de séparation de la seconde membrane ($y_{1\,CO2} \cong x_{2\,CO2}$) (voir Figure 80).

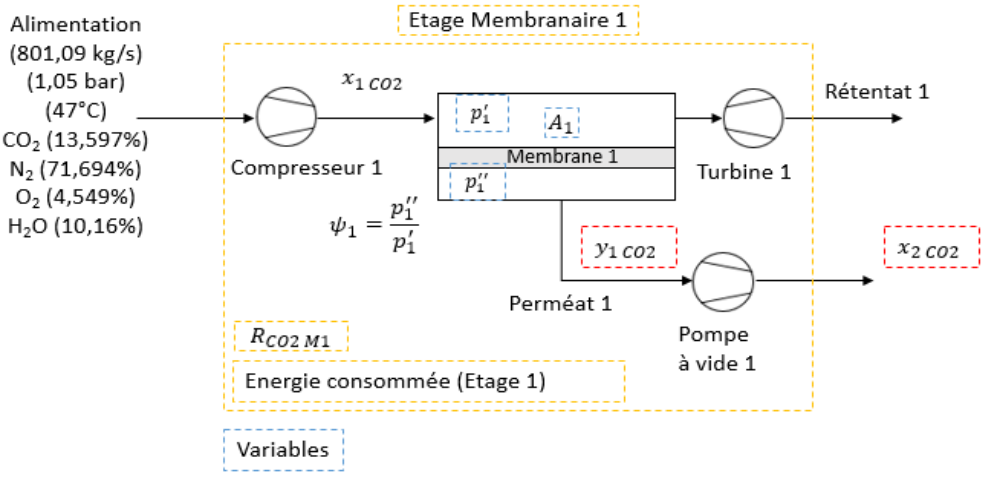


Figure 80. Schéma simplifié du premier étage de perméation gazeuse à deux étages en série

Dans cette simulation, la fraction en CO_2 de l'alimentation est constante et égale à 13,597%. En étudiant les courbes de pureté de la membrane à transport facilité dans la Figure 81, on observe qu'une diminution du rapport de pression (ψ_1) améliore naturellement la pureté du CO_2 au perméat. A partir des résultats observés dans la simulation précédente et de l'objectif sur le taux de capture global en CO_2 (R_{CO2}) de 85%, on délimite la zone en rouge pointillée. Cette zone correspond aux spécificités recherchées pour la composition du perméat au premier étage afin d'atteindre les objectifs en sortie de procédé. A première vue, un rapport de pression (ψ_1) comprit entre 0,05 et 0,125 semble suffisant bien que le rapport de 0,125 est proche des limites minimales.

Les limites sur la pression amont et la pression aval pour une membrane à transfert facilité nous obligent à considérer une combinaison de la compression du flux d'entrée et du vide du perméat. De nouveau, la pression minimale au perméat de la membrane à transfert facilité est limitée à 0,25 bar à cause de la réduction de l'humidité relative.

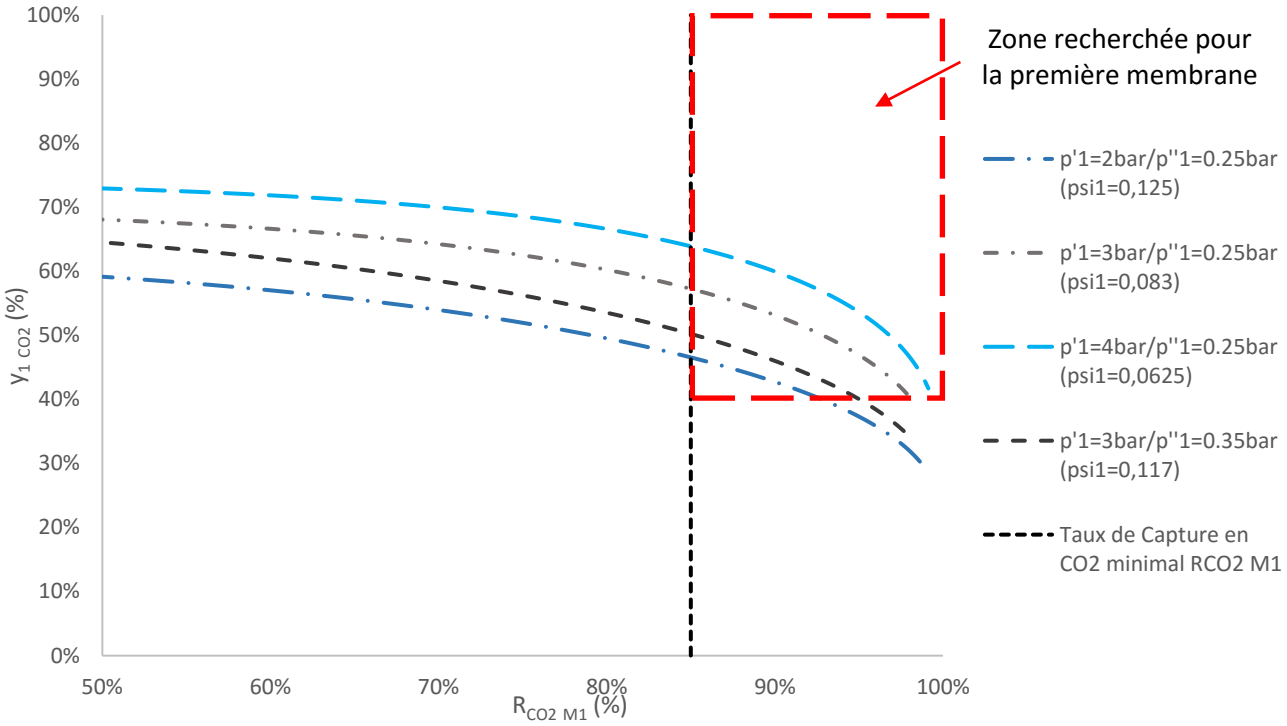


Figure 81. Courbes de pureté de la membrane réactive du cas 1 pour différents rapports de pression (ψ_1).

A l'aide de la Figure 82, on observe l'influence de la pression amont (p_1') au niveau de l'énergie consommée par le premier module pour trois choix de pression aval (p_1''). La pression amont (p_1') varie entre 1 bar et 5 bar pour une pression aval (p_1'') et un taux de capture en CO_2 fixes ($R_{CO2\ M1} = 90\%$). A partir d'une pureté au perméat ($y_{1\ CO2}$) de 45%, l'utilisation de la pression aval minimale (p_1'') de 0,25 bar est préférable du point de vue de l'énergie consommée pour un taux de capture élevé.

De plus on remarque que la consommation énergétique du premier étage est supérieure à celle du second étage membranaire (voir Figure 79), diminuer sa pénalité énergétique est plus avantageux sur la consommation énergétique totale. Pour cette raison, il est important de ne pas chercher à trop concentrer le perméat en CO_2. ($y_{1\ CO2}$) Une pureté de CO_2 au perméat ($y_{1\ CO2}$) inférieure à 60% permet de limiter la pénalité énergétique du premier étage membranaire.

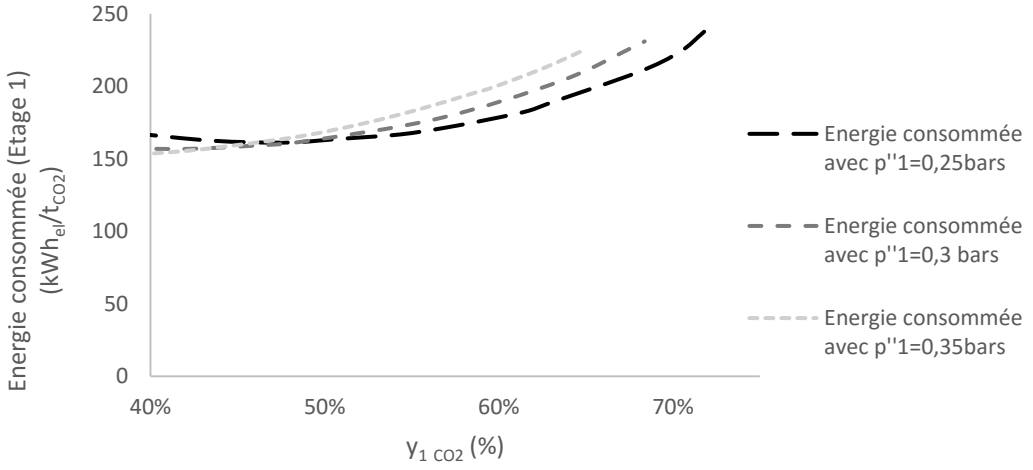


Figure 82. Evaluation de l'énergie consommée et détermination de la pression aval du premier module membranaire (p_1'') pour un taux de capture en CO_2 ($R_{CO2\ M1}$) fixé à 90%.

Dans un procédé de perméation gazeuse, il existe un grand nombre de variables que sont les différentes pression (p_i' *et* p_i''), les taux de récupération ($R_{CO2\ M1}$ *et* $R_{CO2\ M2}$), la fraction en CO_2 intermédiaire ($y_{1\ CO2} \cong x_{2\ CO2}$) ou encore les performances de séparation des membranes (cas 1, 2 ou 3). Afin d'avoir une meilleure estimation de chaque variable en fonction des performances de séparation des membranes, plusieurs analyses de sensibilité paramétrique ont été exécutées. L'étude sur chaque module avec les performances de séparation de la membrane à transport facilité du cas 1 a mis en avant l'utilité de chaque étage sur le taux de capture global (R_{CO2}) et sur la pureté (y_{CO2}) en sortie du procédé de séparation. La faible marge de manœuvre sur la pression amont et aval pour une membrane à transport facilité et les études sur l'énergie consommée à chaque étage nous montrent que l'utilisation de la pression aval minimale ($p_i'' = 0{,}25\ bar$) pour chaque étage semble nécessaire.

Les deux étages étant liés par un même flux, le perméat de la première membrane est le flux d'entrée de la seconde membrane ($y_{1\ CO2} \cong x_{2\ CO2}$). Avoir une importante fraction en CO_2 au perméat de la première membrane ($y_{1\ CO2} > 60\%$) réduit la séparation de la seconde membrane mais pour une forte demande énergétique. A l'inverse, une fraction plus faible au perméat de la première membrane ($y_{1\ CO2} < 45\%$) augmente le travail de séparation de la seconde membrane. La solution à ce compromis ne peut se faire que par une étude paramétrique sur le procédé global de perméation gazeuse à deux étages.

V.3.2. Analyse de sensibilité du procédé de perméation gazeuse à deux étages (Etages membranaires 1 et 2)

Les simulations précédentes ont permis une meilleure estimation de certains paramètres pour chaque module membranaire pour atteindre les objectifs de sortie. Le but dans cette optimisation est de déterminer des plages de conditions opératoires pour un taux de capture en CO_2 global (R_{CO2}) de 85% et une pureté (y_{CO2}) de 95% (voir Figure 76). Pour rappel, la première membrane est utilisée pour le contrôle du taux de capture (R_{CO2}) tandis que la seconde membrane permet d'atteindre la pureté souhaitée (y_{CO2}). Grâce aux précédentes simulations, le vide au perméat (p_i'') est fixé à 0,25 bar à chaque étage. Les perméabilités constantes du cas 1 présentées dans le Tableau 28 sont utilisées. La perméance du CO_2 est de 2,5 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} pour une sélectivité CO_2/N_2 de 100.

Le système comprend quatre variables que sont la pression amont de la première et seconde membrane (p_1' *et* p_2') et la surface membranaire de chaque module (A_1 *et* A_2). L'énergie consommée par l'étape de séchage n'est pas prise en compte dans ces simulations, mais sera à ajouter dans le Tableau 30.

A travers la Figure 83, on étudie la variation du taux de capture en CO_2 ($R_{CO2\ M1}$) du premier module en fonction de la pureté en CO_2 en sortie de procédé ($y_{2\ CO2}$) pour différents rapports de pression au premier (ψ_1) et second étage (ψ_2). Le taux de capture en CO_2 global (R_{CO2}) est fixé à 85%. Dans un premier temps on observe que par rapport aux performances de séparation des membranes simulées dans le cas 1, un rapport de pression de 0,1 à chaque étage (ψ_1, ψ_2) est légèrement insuffisant en termes de force motrice pour atteindre une pureté en CO_2 (y_{CO2}) de 95% en sortie. Pour atteindre les objectifs en sortie, il est nécessaire d'augmenter la force motrice du premier module membranaire et/ou du second module membranaire. En augmentant la pression du flux d'entrée de la première (p_1') ou de la seconde membrane (p_2') de 2,5 bar à 2,75 bar, les objectifs en sortie sont atteints dans les deux cas.

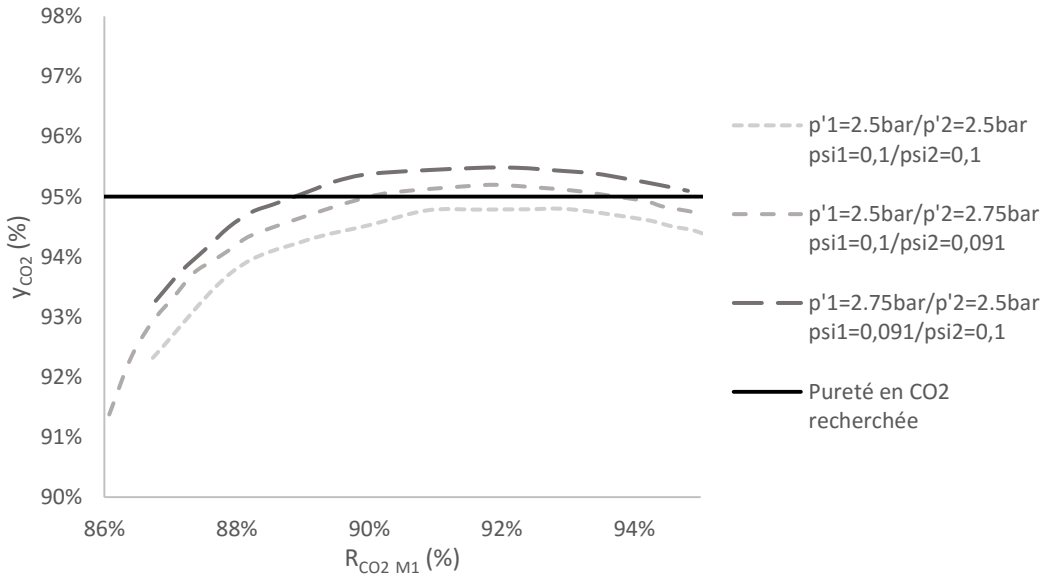


Figure 83. Détermination des pressions amont minimales à appliquer à chaque étage du procédé pour atteindre un taux de capture en CO_2 (R_{CO2}) global de 85% et une pureté (y_{CO2}) de 95% ($p_1'' = p_2'' = 0{,}25bar$). Le taux de capture en CO_2 global (R_{CO2}) est de 85%.

Cependant le fait de choisir d'augmenter la pression du flux d'entrée au premier ou au second étage n'a pas les mêmes conséquences sur les performances de séparation, sur l'énergie consommée du procédé et sur la surface totale des deux modules (voir Figure 84). Une élévation du rapport de pression (ψ_1) sur la première membrane permet d'atteindre des puretés plus élevées en sortie de procédé comparativement à une augmentation de pression identique au niveau de la seconde membrane.

Cependant, le flux d'entrée séparé à travers la première membrane est bien plus important que celui à travers la seconde membrane. En conséquence, l'énergie consommée et la surface spécifique du premier module membranaire sont largement supérieures à celles du second étage (voir Figure 84). De ce fait, une augmentation de la pression amont au premier étage (p_1') a une forte influence sur l'énergie consommée globale du procédé et sur la surface membranaire totale. L'augmentation de p_1' est donc responsable d'une élévation de l'énergie

consommée du procédé. En contrepartie, l'élévation de la force motrice au premier étage permet une importante diminution de la surface spécifique totale.

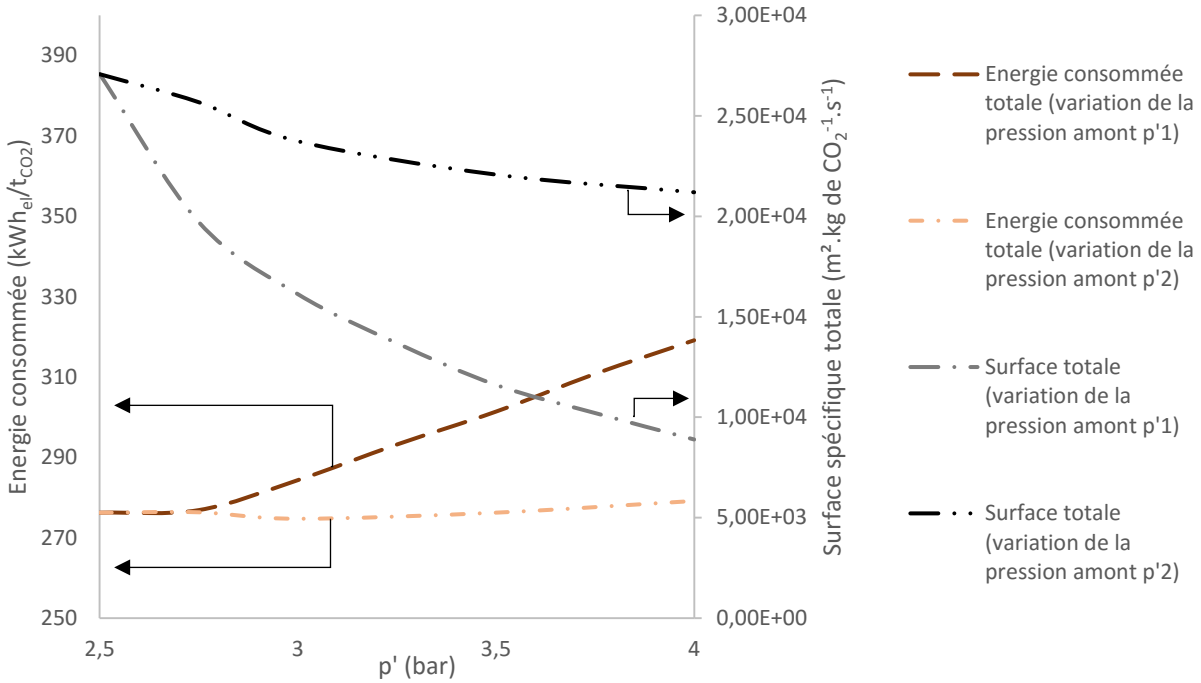


Figure 84. Influence de la variation de la pression amont du premier et du second module membranaire (p_1' et p_2') sur l'énergie consommée du procédé et la surface spécifique totale. Le taux de capture en CO_2 global (R_{CO2}) est fixé à 85%, la pureté en CO_2 (y_{CO2}) est de 95% ($p_1'' = p_2'' = 0{,}25\ bar$)

A l'inverse une augmentation de la pression amont au second module (p_2') est le résultat d'une très faible variation de l'énergie consommée du procédé mais aussi d'une faible diminution de la surface spécifique totale. Une force motrice plus importante au second module implique une meilleure séparation par la seconde membrane, ce qui permet de réduire légèrement le taux de capture du premier étage ($R_{CO2\,M1}$).

Un taux de capture en CO_2 au premier étage ($R_{CO2\,M1}$) minimal est recherché car il permet d'une part une meilleure récupération d'énergie par la turbine au rétentat du premier étage. D'autre part, les flux traités au second étage sont plus faibles ce qui diminue l'énergie consommée du compresseur et de la pompe à vide du second étage. Ainsi l'énergie consommée due à l'augmentation de la pression amont sur la seconde membrane (p_2') est compensée par la baisse de la pénalité énergétique d'autres unités. Au final, l'énergie consommée sur l'ensemble du procédé entier varie très peu pour une pression amont (p_2') qui varie entre 2,5 bar et 4 bar.

La surface membranaire de la seconde membrane est inférieure à une échelle de dix par rapport à celle du premier module. Son influence sur la surface totale est limitée. Au final, l'influence de la seconde membrane sur l'énergie consommée et la surface spécifique du procédé est moindre comparé à celle de la première membrane. Le second étage permet essentiellement d'ajuster la séparation en fonction des objectifs en sortie.

V.3.3. Simulation avec deux membranes à matrice mixte en série

Dans cette seconde série de simulations, les perméabilités sont identiques aux simulations précédentes mais dans ce cas (cas 1), les deux membranes sont des membranes à matrice mixte. La perméance du CO_2 est de 2,5 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} pour une sélectivité CO_2/N_2 de 100. L'utilisation d'une membrane physique induit plusieurs différences dans la structure du procédé global. La première est que le séchage des flux est une étape de prétraitement et non plus de post traitement. En effet la présence de vapeur d'eau dans un module membranaire n'est pas requise lorsqu'il n'y a pas de transfert facilité. La seconde différence est la disparition des limites sur la pression amont (p_i') et la pression aval (p_i'') pour chaque membrane. Le transfert de matière est définit par un mécanisme de Solution Diffusion, un vide plus poussé ($p_i'' < 0{,}25\ bar$) peut être appliqué au perméat ainsi qu'une compression supérieure ($p_i' > 5\ bar$). Dans cette étude, le procédé de perméation gazeuse est dimensionné en fonction de quatre variables que sont les deux rapports de pression ($\psi_1\ et\ \psi_2$) et la surface de chaque module membranaire ($A_1\ et\ A_2$) (voir Figure 76).

N'ayant plus de limite sur les pressions, l'étude est reprise en se focalisant de nouveau sur la première membrane. La Figure 85 présente l'énergie consommée et la surface spécifique de la première membrane pour un taux de capture en CO_2 ($R_{CO2\ M1}$) fixé à 92,2%. La première étude avec les deux membranes à transport facilité et aux performances de séparation identiques, a démontré qu'une pureté en CO_2 ($y_{1\ CO2}$) comprise entre 40% et 60% était attendue au perméat de la première membrane.

L'augmentation du rapport de pression (ψ_1) se fait uniquement soit par une compression du flux d'entrée, soit par le vide au perméat, permettant ainsi d'établir les limites supérieures et inférieures de l'énergie consommée. Dans le chapitre III, on a constaté que pour un même rapport de pression (ψ), la compression seule représente l'énergie consommée maximale tandis que le vide seul minimise la pénalité énergétique. On constate dans la Figure 85 que pour une pureté en CO_2 ($y_{1\ CO2}$) de 50%, l'énergie consommée par le vide seul au perméat est 40% plus faible que dans le cas d'une compression seule. Une combinaison de la compression et du vide simultanément pour un même rapport de pression (ψ_1) se situe entre les deux courbes. Pour atteindre une pureté en CO_2 ($y_{1\ CO2}$) de 50% au perméat du premier étage, un rapport de pression (ψ_1) de 0,1 est nécessaire.

Au niveau de la surface spécifique, les résultats sont inversés à cause du compromis entre la compression et le vide, déjà observé dans le chapitre III. La courbe définie par la compression seule représente la surface spécifique minimale du module alors que l'application du vide seul est la courbe maximale de la surface spécifique. De nouveau l'utilisation de la compression et du vide apparaît comme une solution pour à la fois minimiser l'énergie consommée et la surface spécifique. Cependant seule une analyse technico-économique permettrait de déterminer l'optimum équivalent à un minimum économique.

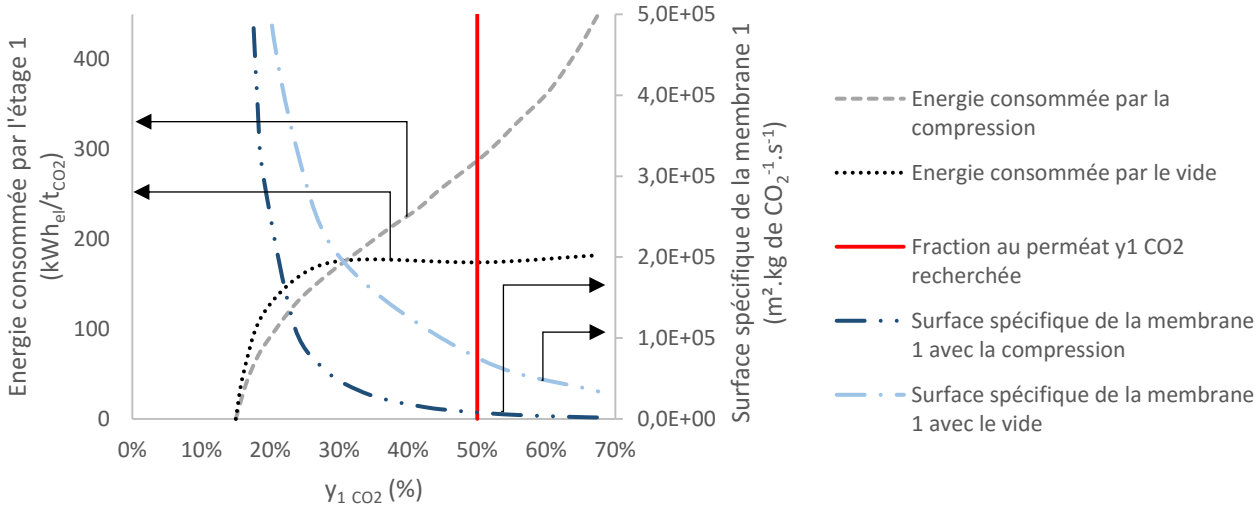


Figure 85. Estimation de l'énergie consommée et de la surface spécifique du premier module membranaire du procédé de perméation gazeuse. Le taux de capture en CO_2 ($R_{CO2\ M1}$) est fixé à 92,2%.

Grâce aux estimations de la force motrice sur le premier module, il est possible d'étudier les performances de séparation du procédé global. Dans la Figure 86, on observe les rapports de pression minimum à appliquer au premier et second module pour atteindre les objectifs en sortie de procédé. Le taux de capture en CO_2 global (R_{CO2}) est fixé à 85%.

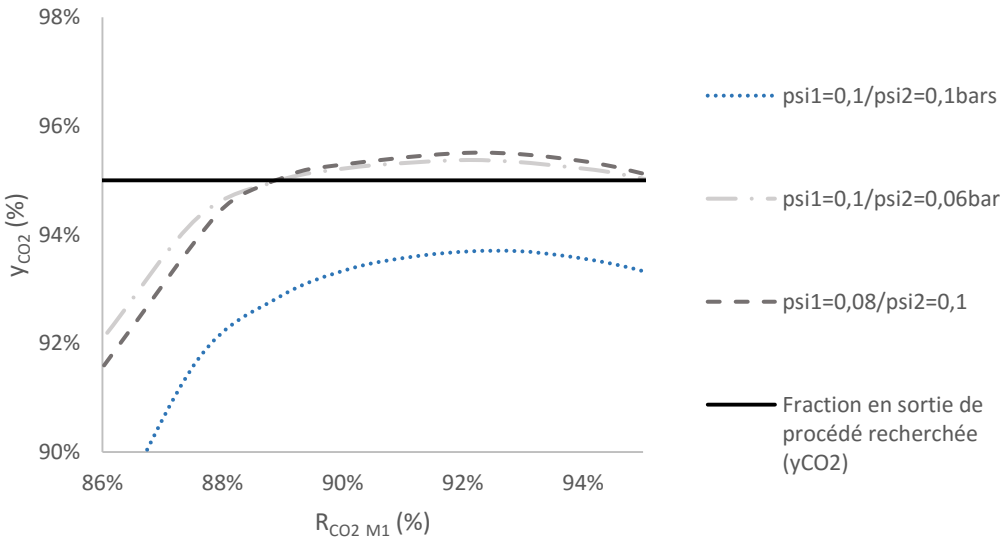


Figure 86. Détermination des rapports de pression du premier et second étage (ψ_1 et ψ_2) du procédé de perméation gazeuse avec deux membranes physiques. Le taux de capture global (R_{CO2}) est fixé à 85%.

Les performances de séparation des deux membranes sont identiques à la simulation précédente. De nouveau un rapport de pression de 0,1 à chaque étage (ψ_1 *et* ψ_2) est proche des objectifs de sortie. Il est alors possible d'augmenter la force motrice dans le premier module et/ou dans le second module. Les deux jeux de rapports de pression déterminés dans la Figure 86 sont examinés et les résultats de simulation sont présentés dans le Tableau 29. Pour chaque étude du Tableau 29, la pureté en CO_2 (y_{CO2}) et le taux de captage en CO_2 (R_{CO2}) du procédé sont respectivement de 95% et 85%. Pour chaque jeu de rapports de pression (ψ_1 *et* ψ_2), deux

cas sont présentés car pour un même rapport de pression (ψ_i), il existe une infinité de possibilités de pression amont et aval. Pour les cas 1 et 2, le rapport de pression au premier étage (ψ_1) est maintenu à 0,08, mais pour deux combinaisons de pressions amont (p_1') et aval (p_1'') différentes. Les cas 3 et 4 présentent la même analyse mais pour un rapport de pression du second étage (ψ_2) fixé à 0,06. On retrouve le compromis entre l'énergie consommée et la surface spécifique. La compression, contrairement au vide, permet de diminuer la surface spécifique mais augmente l'énergie consommée du procédé. De plus, l'influence du rapport de pression (ψ_2) appliqué à la seconde membrane sur l'énergie consommée et la surface spécifique est minime.

On remarque dans le Tableau 29 que dans le cas 1, l'énergie consommée est la plus faible, et que le cas 2 présente la surface spécifique la plus faible. Au contraire un rapport de pression plus grand au premier étage ($\psi_1 = 0{,}1$) n'est pas bénéfique en termes de surface spécifique et d'énergie consommée (cas 3 et 4). En diminuant la force motrice au premier étage, le rapport de pression au second étage (ψ_2) doit être plus petit, générant une surface spécifique et une énergie consommée plus importante. La diminution du rapport de pression sur la première membrane (ψ_1) apparaît comme plus bénéfique en termes de surface spécifique totale et d'énergie consommée globale.

	p_1' (bar)	p_1'' (bar)	p_2' (bar)	p_2'' (bar)	ψ_1	ψ_2	Energie consommée globale (GJ/t_{CO2})	Surface spécifique totale (m².kg de CO_2^{-1}.s^{-1})
Cas 1	2,5	0,2	2,5	0,25	0,08	0,1	2,371	2,10E+04
Cas 2	3,125	0,25	2,5	0,25	0,08	0,1	2,537	1,73E+04
Cas 3	2,5	0,25	2,5	0,15	0,1	0,06	2,546	2,71E+04
Cas 4	2,5	0,25	4,16	0,25	0,1	0,06	2,550	2,65E+04

Tableau 29. Résultats de simulation pour la comparaison de deux jeux de rapport de pression

Un rapport de pression (ψ_1) de 0,08 représente une multitude de possibilités de pression amont (p_1') et aval (p_1''). La Figure 87 présente l'énergie consommée et la surface spécifique pour un rapport de pression (ψ_1) constant de 0,08 au premier étage. On garde un rapport de pression (ψ_2) de 0,1 pour le second étage. La compression de l'alimentation du premier étage (p_1') est évaluée entre 1 bar et 3 bar. Le vide appliqué au perméat du premier module (p_1'') est calculé pour garder un rapport de pression (ψ_1) de 0,08 au premier étage. Les objectifs en sortie de procédé de 95% de pureté en CO_2 (y_{CO2}) et 85% de taux de capture en CO_2 (R_{CO2}) sont atteints en tout point.

On observe un minimum au niveau de l'énergie consommée pour une compression proche de 1,6 bar. Ensuite l'élévation de la pression amont (p_1') augmente l'énergie consommée d'une part et diminue la surface spécifique d'autre part. Au final une compression proche de 2 bar au premier étage (p_1') pour un rapport de pression de 0,08 semble intéressante. A cette pression en amont de la première membrane, l'énergie consommée est supérieure à l'énergie minimale de seulement 2,5%, et la surface spécifique est réduite de 25%. Cependant seule une analyse technico-économique complète avec une estimation du CAPEX et de l'OPEX permet de déterminer le minimum économique du procédé de perméation gazeuse.

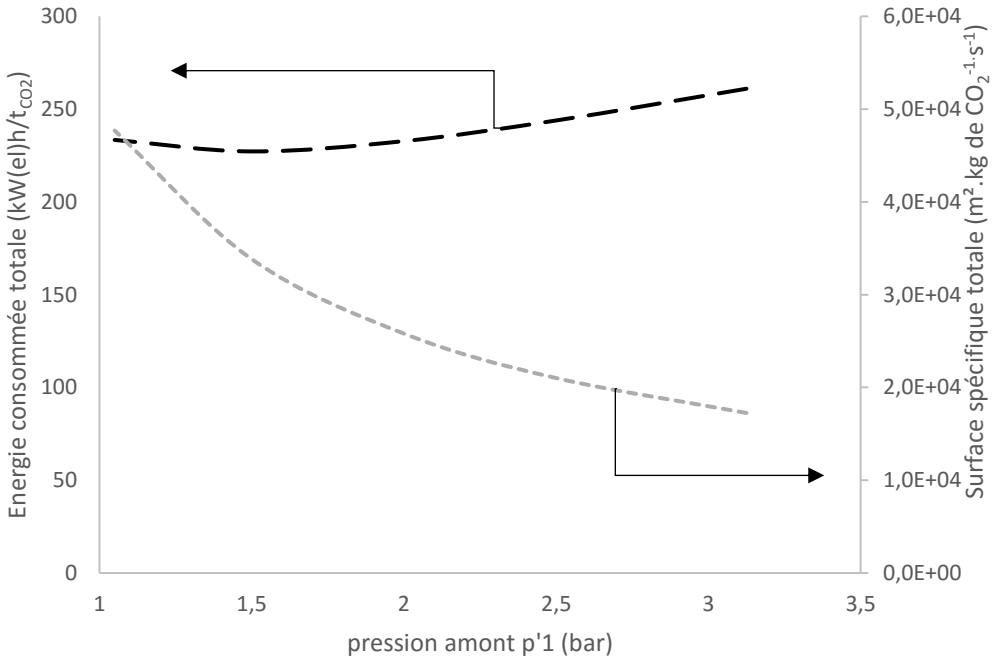


Figure 87. Etude du compromis entre la compression et le vide sur la première membrane du procédé. Le taux de capture en CO_2 (R_{CO2}) du procédé est de 85% pour une pureté en CO_2 (y_{CO2}) de 95%. Le rapport de pression de la première membrane (ψ_1) est de 0,08 et le rapport de pression de la seconde membrane (ψ_2) est de 0,1.

V.3.4. Simulation avec les membranes chimiques du projet européen HiPerCap (cas 2)

Le cas 1 (Tableau 28) représente les performances de séparation recherchées expérimentalement dans le cadre du projet européen HiPerCap. Dans ce second cas d'étude (cas 2, Tableau 28), on se base sur les meilleures performances de séparation obtenues expérimentalement lors du précédent projet européen sur le captage de CO_2 nommé CESAR. La membrane présentée dans ce projet et synthétisé par NTNU est une membrane à transfert facilité à porteurs fixes de type PVA/PVAm. Les performances de cette membrane sont une perméance du CO_2 de 1,5 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} pour une sélectivité CO_2/N_2 de 100. La sélectivité est alors identique au cas précédent mais avec des perméances plus faibles. Le design pour la simulation est identique à celui du cas 1 (voir Figure 76).

Le procédé utilise de nouveau deux membranes à transport facilité, limitant la pression amont à 5 bar et la pression aval à 0,25 bar. Le fait que la sélectivité soit identique mais que les perméances soient plus faibles implique qu'il y a deux possibilités pour atteindre les objectifs en sortie. Les deux solutions sont présentées dans la Figure 88 qui présente la variation de la pression amont dans la première membrane (p_1') du procédé sur la surface spécifique.

Tout d'abord une même sélectivité ($\alpha_{CO2/N2} = 100$) que le cas 1 implique qu'en appliquant les mêmes rapports de pression à chacun des deux étages ($\psi_1 = 0{,}91\ et\ \psi_2 = 0{,}1\ ou\ \psi_1 = 0{,}1\ et\ \psi_2 = 0{,}91$), les objectifs en sortie sont atteints. Il est possible d'obtenir la même énergie consommée, mais le flux au perméat est plus faible à cause de la diminution des perméances et impose une plus grande surface spécifique. En se plaçant dans les mêmes conditions de pression ($p_1' = 3\ bar$; $p_1'' = 0{,}25$ bar ; $p_2' = 2{,}5$ bar ; $p_2'' = 0{,}25$ bar) pour le cas 1 et le cas 2 et en comparant la surface spécifique totale, on obtient une augmentation de 61%. Cette augmentation de la surface totale est le résultat de la baisse des perméances.

Pour compenser cette baisse, il est toujours possible d'augmenter la force motrice et ainsi augmenter le flux au perméat ce qui diminue la surface spécifique totale. Pour retrouver alors la même surface spécifique que dans le cas 1, une augmentation de 0,8 bar sur la pression amont de la première membrane (p_1') est nécessaire. En fonction des contraintes, il peut être choisi d'optimiser soit la surface soit l'énergie consommée. Malgré la diminution des perméances, les objectifs en sortie de procédé restent atteignables.

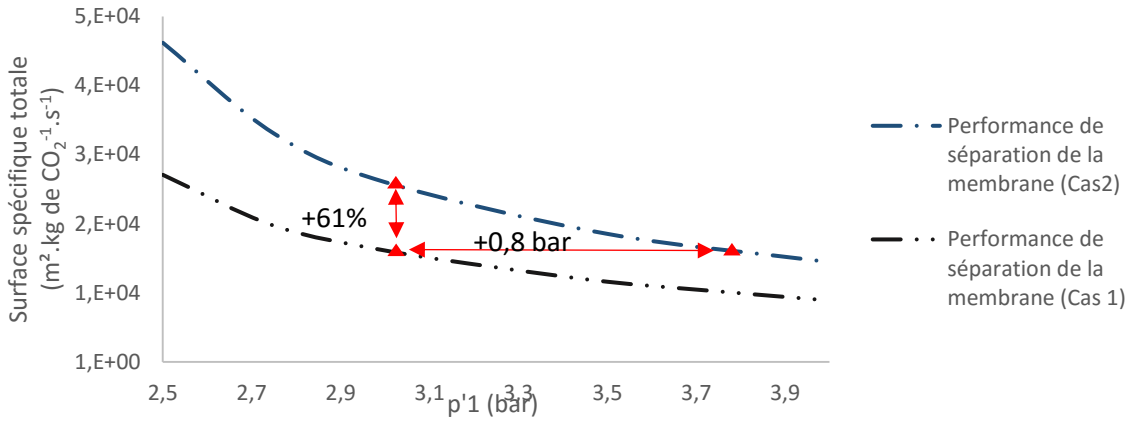


Figure 88. Résultats de la simulation sur la comparaison entre le cas 1 et le cas 2 en fonction de la variation de la pression amont du premier étage (p_1'). Le taux de capture global (R_{CO2}) est de 85% pour une pureté en CO_2 (y_{CO2}) de 95% en sortie de procédé. ($p_1'' = 0{,}25\ bar$; $\psi_2 = 0{,}1$; $p_2' = 2{,}5\ bar$ et $p_2'' = 0{,}25\ bar$)

V.3.5. Simulation avec les membranes chimiques du procédé HiPerCap (cas 3)

Les performances de séparation des membranes hybrides réactives synthétisées et testées dans le cadre du projet HiPerCap représentent le dernier cas simulé (cas 3, Tableau 28). Dans les conditions opératoires optimisées (humidité saturée), la meilleure perméance du CO_2 est de 1,3 m^3 (STP).m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1} pour une sélectivité CO_2/N_2 de 60. La perméabilité et la sélectivité sont les plus faibles des trois cas d'études. Ce cas simule de nouveau des membranes réactives, les limites sur les pressions amont et aval sont de nouveau appliquées. Une pression de 0,25 bar est appliquée à chaque étage et la pression amont est limitée à 5 bar maximum. Pour atteindre les objectifs de captage et de pureté, des rapports de pression (ψ_1 *et* ψ_2) plus faibles et des surfaces (A_1 *et* A_2) plus élevées à chaque étage sont logiquement attendus (voir Figure 76). Cette baisse des perméances et de la sélectivité est responsable de l'augmentation de l'énergie consommée ainsi que de la surface spécifique pour chaque module membranaire.
A la Figure 89, on constate qu'une pression amont de 3,5 bar à chaque étage est nécessaire pour atteindre les objectifs de sortie. Les résultats sur l'énergie consommée et la surface membranaire sont directement présentées dans le Tableau 30. On remarque aussi que la force motrice est proche des limites pour la pression amont et la pression aval. L'utilisation de membranes à transport facilité aux performances de séparation inférieures à celles du cas 3 ne permettrait sans doute pas d'atteindre les objectifs en sortie de procédé que sont un taux de capture en CO_2 de 85% (R_{CO2}) et une pureté en CO_2 (y_{CO2}) de 95%.

La synthèse de membranes plus performantes en termes de performance de séparation apparaît comme essentielle pour l'amélioration du procédé de captage de CO_2 en post combustion par perméation gazeuse. La sélectivité d'une membrane influence la pureté au perméat et la perméance impacte sur le flux au perméat.

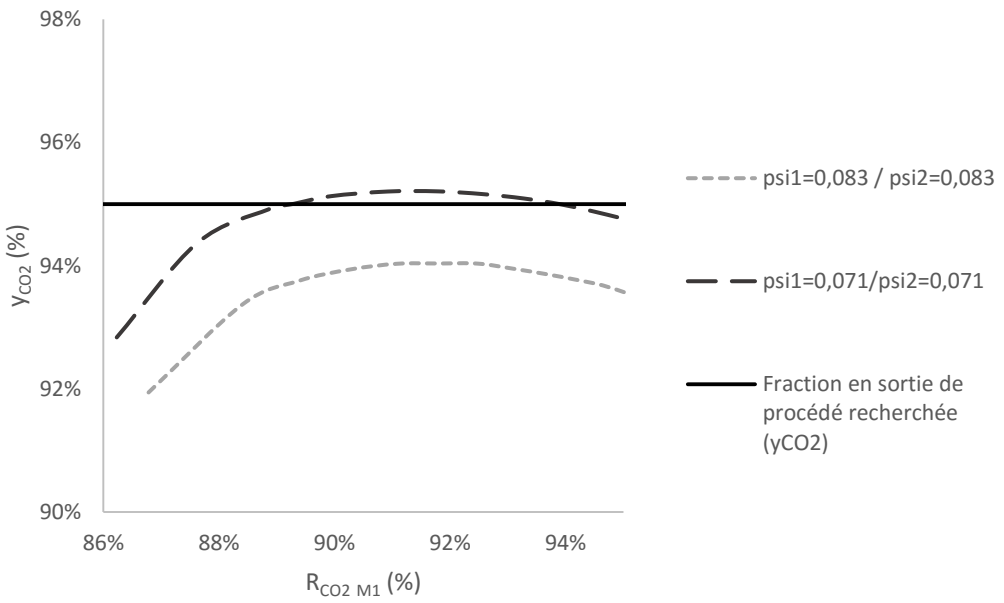


Figure 89. Détermination des rapports de pression du premier et second étage (ψ_1 et ψ_2) du procédé de perméation gazeuse avec deux membranes chimiques. Le taux de capture global (R_{CO2}) est fixé à 85%.

V.4. Présentation des résultats de simulation du procédé de perméation gazeuse avec étape de séchage pour les différents cas

Une étude paramétrique sur l'énergie consommée et la surface membranaire d'un procédé de perméation gazeuse à deux étages a été réalisée pour quatre membranes différentes. Le manque de résultats expérimentaux exploitables nous oblige à utiliser des perméabilités effectives constantes qui correspondent à des cas spécifiques. Trois cas simulent des membranes à transport facilité aux performances de séparation différentes et un cas simule des membranes physiques (MMM). Les performances de séparation des différents cas utilisés dans les simulations ont été choisies en discussion avec les autres membranes du groupe de travail du projet européen. Les membranes réactives possèdent des performances de séparation intéressantes grâce au transport facilité mais ont aussi plus de contraintes au niveau des conditions opératoires, notamment sur les pressions amont et aval ainsi que sur la présence de vapeur d'eau dans l'alimentation.

Une étude paramétrique sur un procédé complet a permis d'évaluer l'énergie consommée de chaque unité et la surface de chaque module membranaire pour chaque cas simulé. Les objectifs en sortie sont un taux de capture en CO_2 (R_{CO2}) de 85% et une pureté en CO_2 (y_{CO2}) de 95%. Les résultats de chaque cas d'étude sont présentés sous forme résumée dans le Tableau 30. Les spécificités du procédé de déshydratation par absorption par solvant TEG ou par tamis moléculaire sont aussi ajoutées dans le tableau. Cette étape de post traitement nécessaire lorsque des membranes à transfert facilité sont utilisées, permet de sécher le gaz concentré en CO_2 avant l'étape de compression pour envoyer le flux riche en CO_2 dans un pipeline. Pendant cette étape de séparation (cas de l'absorption par solvant TEG), une faible quantité de CO_2 est entrainée dans le solvant TEG riche en eau après la colonne d'absorption. En conséquence, une pureté en CO_2 (y_{CO2}) légèrement supérieure à 95% doit être obtenue au perméat de la seconde membrane ($y_{2\ CO2}$) afin d'obtenir la pureté souhaité (y_{CO2}) dans le courant riche en CO_2 envoyé dans le pipeline. Pour compenser cette faible perte, des rapports de pression plus faibles à

chaque étage sont appliqués. Cela explique la légère augmentation des pressions amont (p_i') obtenues dans le Tableau 30.

Le tableau 30 représente les derniers travaux effectués pour le projet européen, qui correspondent à la détermination de l'énergie consommée et de la surface membranaire nécessaire pour atteindre les objectifs de captage et de pureté. En lien avec ce travail, EDF effectue une analyse technico-économique afin de déterminer un optimum économique sur ce type de procédé. Les résultats obtenus dans le Tableau 30 sont du même ordre que les résultats déterminés par la simulation d'un procédé membranaire dans le précédent projet européen CESAR [169]. Cette ressemblance est logique car la centrale électrique de référence est identique dans les deux projets.

	Cas 1 : FSCM		Cas 1 : MMM		Cas 2 : FSCM		Cas 3 : FSCM	
Procédé membranaire	Etage 1	Etage 2	Etage 1	Etage 2	Etage 1	Etage 2	Etage 1	Etage 2
Pression amont ($\boldsymbol{p_i'}$) (bar)	2,85	3,5	2	2,5	2,85	3,5	3,95	4
Pression aval ($\boldsymbol{p_i''}$) (bar)	0,25	0,25	0,15	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Taux de capture CO_2 ($\boldsymbol{R_{CO2\ Mi}}$) (%)	90,62%	93,82%	89,21%	95,55%	90,88%	93,53%	91,95%	92,44%
Pureté CO_2 ($\boldsymbol{y_{i\ CO2}}$) (%)	51,30%	95,11%	61,40%	95,10%	51%	95,07%	53,70%	95,00%
Compresseurs (kW_{el})	1,14E+05	3,37E+04	6,22E+04	1,99E+04	1,14E+05	3,40E+04	1,60E+05	3,81E+04
Pompes à vide (kW_{el})	4,04E+04	2,17E+04	4,82E+04	2,01E+04	4,07E+04	2,17E+04	3,91E+04	2,16E+04
Turbine (kW_{el})	-5,9E+04	-9,4E+03	-4,3E+04	-6,7E+03	-5,9E+04	-9,7E+03	-7,3E+04	-1,04E+04
Energie consommée totale (kWh_{el}/tonne de CO_2)	281,4		200,4		281,4		348,3	
Surface Membranaire (m^2)	2,60E+06	1,57E+05	3,31E+06	2,24E+05	4,40E+06	2,60E+05	2,23E+06	2,05E+05
Surface totale (m^2)	2,76E+06		3,53E+06		4,66E+06		2,44E+06	
Surface des échangeurs de chaleur (m^2)	3869		2674		3969		3704	
Pureté H_2O ($\boldsymbol{y_{H2O}}$) (ppm)	47		48		45		45	
Procédé de séchage	Contacteur TEG							
Compresseurs (kW_{el})	6,52E+04				6,51E+04		6,52E+04	
Pompe TEG (kW_{el})	112				112		112	
Travail du rebouilleur (kW_{el})	3545				3545		3545	
	Compression après séchage par contacteur TEG (110 Bar/30°C)							
Compresseurs (kW_{el})	5099		56927		5123		5134	
Pompe (kW_{el})			549					

Procédé de séchage	Tamis moléculaire + Compression (110 bar/35°C)			
Compresseurs (kW_{el})	5,63E+04	5,56E+04	5,61E+04	5,59E+04

Tableau 30. Résultats détaillés des simulations pour chaque cas d'étude pour un procédé de perméation gazeuse à deux étages.

V.5. Etude d'un procédé de captage du CO_2 en post combustion par perméation gazeuse avec deux membranes différentes

A travers les exemples du projet HiPerCap, un procédé complet de captage du CO_2 en post combustion a été modélisé. Les deux étages ainsi que le séchage des fumées et la compression du courant riche en CO_2 ont été modélisés dans le logiciel de simulation de procédé ASPEN PLUS. Cependant, les précédentes simulations présentaient toujours deux membranes identiques, que ce soit deux membranes chimiques ou deux membranes physiques. Cette partie s'intéresse au cas où l'on utilise une membrane de chaque famille. Deux simulations sont étudiées : une combinaison avec une membrane physique au premier étage et une membrane à transport facilité au second étage et sa combinaison inverse. Les performances de simulation de la membrane physique utilisées dans cette étude de cas sont celles de la membrane POLARIS [18]. La membrane BAM-1 [101] est choisie pour sa haute sélectivité effective comme membrane à transport facilité (voir Tableau 31).

Membrane POLARIS ($\mathbf{z = 0,1\ \mu m}$)		BAM-1 ($\mathbf{z = 44\ \mu m}$)				
	Perméabilité (Barrer)	k_{Di} (mol.l^{-1}.Bar^{-1})	D_i (cm².s^{-1})	$D_{HCO_3^-}$ (cm².s^{-1})	K (m^3.mol^{-1})	C_T (l.mol^{-1})
CO_2	220	0,159	1,3.10^{-8}	2.10^{-5}	18,5	6,7
N_2	4,4	0,0624	1,1.10^{-8}	(-)	(-)	(-)
O_2	7,33	0,342	2,5.10^{-8}	(-)	(-)	(-)
H_20	330	0,602	5.10^{-6}	(-)	(-)	(-)

Tableau 31. Paramètres de simulation dans la membrane à transport facilité et dans la membrane POLARIS

L'utilité de cette étude est d'une part d'observer l'utilisation à la fois d'une membrane très perméable (POLARIS) et d'une membrane très sélective (BAM-1) et d'étudier si une combinaison est plus intéressante que l'autre. D'autre part, la nécessité d'avoir un flux saturé en humidité pour la membrane à transfert facilité peut changer la structure globale du système en fonction de la combinaison choisie. Dernier point, grâce au programme MEMSIC, le double mécanisme RD-SD modélise le transfert au sein de la membrane à transport facilité tandis qu'une loi perméabilité constante modélise le transfert dans la membrane POLARIS (voir Tableau 31). Dans chaque simulation, la surface membranaire de la membrane à transport facilité BAM-1 est indiquée à titre indicatif, mais l'épaisseur importante et la faible perméance associée révèle des surfaces très importantes.

Par ces études on démontre l'étendue des possibilités qu'apporte un outil de précision tel que MEMSIC. Bien que certaines parties du procédé soient optimisées en termes d'énergie consommée, les résultats de ces simulations ne représentent pas en soi un optimum au niveau de l'énergie consommée ou de la surface membranaire. En effet, il a été observé dans le chapitre III, l'existence d'un compromis entre l'énergie consommée et la surface. Une diminution de l'énergie consommée dans un module membranaire se fait au détriment de la surface membranaire. Ces études se focalisent essentiellement sur les objectifs en sortie que sont un taux de capture en CO_2 (R_{CO2}) de 85% et une pureté en CO_2 (y_{CO2}) de 95%. La seule étude

capable de déterminer un optimum serait une analyse technico-économique (OPEX et CAPEX).

V.5.1. Etude de la combinaison membrane physique-membrane chimique

Le procédé est de nouveau composé de trois parties : le module membranaire à deux étages, l'étape de séchage et la compression du flux riche en CO_2. Le séchage est simulé par un procédé d'adsorption par tamis moléculaire. La membrane à transport facilité est placée dans le second module membranaire. Cette place dans le système impose un flux saturé en eau au premier et second étage. La structure du procédé est donc identique à celle déjà étudiée avec deux membranes chimiques avec une étape de séchage placé en aval de la seconde membrane (voir Figure 73). Le manque d'information sur les perméabilités effectives des gaz non condensables en mélange et en condition sèche ou humide nous impose d'émettre l'hypothèse que les performances de la membrane POLARIS soient identiques en conditions sèches et humides. Les principaux résultats de la simulation sont présentés dans le Tableau 32.

Procédé membranaire	Etage 1	Etage 2
Membrane	POLARIS	BAM-1
Pression amont ($\boldsymbol{p_i'}$) (bar)	1,5	2
Pression aval ($\boldsymbol{p_i''}$) (bar)	0,15	0,25
Taux de capture CO_2 ($\boldsymbol{R_{CO2\ Mi}}$) (%)	91,8%	93,3%
Pureté CO_2 ($\boldsymbol{y_{i\ CO2}}$) (%)	40,5%	95,9%
Compresseurs, pompe à vide et Turbine (kW_{el})	8,69+04	3,5E+04
Energie consommée par le procédé membranaire (kWh_{el} /tonne de CO_2)	242,5	
Surface Membranaire (m²)	1,60E+06	30E+06
Pureté H_2O ($\boldsymbol{y_{H2O}}$) (ppm)	<50	
Procédé de séchage		
Nombre de compresseurs (Pression de sortie : 30 bar)	3	
Compresseurs (kW_{el})	4,24E+04	
Procédé de compression		
Nombre de compresseurs/pompes (Pression de sortie : 110 bar)	1/1	
Compresseurs (kW_{el})	1,01E+04	
Pompe (kW_{el})	1148	
Energie consommée totale (kW_{el}/tonne de CO_2)	349,2	

Tableau 32. Principaux résultats de la simulation (Membrane physique – Membrane chimique)

La conséquence de la grande perméance de la membrane POLARIS est une surface au premier étage inférieure aux précédentes simulations pour un taux de capture ($R_{CO2\ M1}$) d'environ 90%. Cette première membrane est assimilable à une étape de pré-concentration. Une pureté au perméat ($y_{1\ CO2}$) beaucoup plus faible est attendue au perméat du premier module ($y_{1\ CO2}$) car la seconde membrane est très sélective. Dans les simulations précédentes, il avait été déterminé qu'une pureté au perméat du premier étage ($y_{1\ CO2}$) proche de 50% était attendue pour atteindre les objectifs en sortie de procédé. Cette fois ci, une pureté ($y_{1\ CO2}$) de 40,5% est suffisante. Cette diminution permet de diminuer le rapport de pression (ψ_1) au niveau du premier module membranaire. En comparant avec les précédentes simulations du cas 1 (voir Tableau 30) avec deux membranes réactives, l'énergie consommée par le premier module est inférieure de 10,95% et sa surface membranaire de 38,5%.

La membrane sélective représente le principal module sélectif du procédé. Sa haute sélectivité effective permet d'atteindre les objectifs de séparation en sortie de procédé. Dans le chapitre IV, il a été observé par simulation que le rapport entre le flux de CO_2 et celui de N_2 est le plus grand avec une pression amont proche de 2 bar et que la pression aval est limitée à 0,25 bar. Grâce à la prise en compte du transport facilité, une estimation plus précise de la composition du flux au perméat est obtenue par simulation en fonction de la variation de la pression amont et aval de façon distincte.

Au final en comparant avec la simulation du cas 1 (Tableau), l'énergie consommée par les deux étages avec une combinaison membrane physique – membrane chimique diminue de 13,8%. Le principal défaut actuel est la faible perméance de la membrane BAM-1 qui augmente de façon très importante la surface membranaire de la membrane à transfert facilité. Le flux en sortie du second module membranaire ayant une composition et un débit similaire à celui des précédentes simulations, l'énergie consommée par l'étape de séchage et de compression est sensiblement similaire.

V.5.2. Etude de la combinaison membrane chimique-membrane physique

En positionnant la membrane à transport facilité dans le premier module membrane, un changement de structure sur le procédé est proposé (voir Figure 90). La gestion de la vapeur d'eau dans le système est prise en compte. Le séchage n'est plus nécessairement en sortie du second étage mais peut être placé entre les deux membranes. Retirer l'humidité du flux entre les deux étages garantie les performances de séparation de la membrane POLARIS. Les principaux résultats de la simulation sont présentés dans la Tableau 33.

Procédé membranaire	Etage 1	Etage 2
Membrane	BAM-1	POLARIS
Pression amont ($\boldsymbol{p_i'}$) (bar)	2,2	30
Pression aval ($\boldsymbol{p_i''}$) (bar)	0,25	3,2
Taux de capture CO_2 ($\boldsymbol{R_{CO2\ Mi}}$) (%)	87,7%	97,1%
Pureté CO_2 ($\boldsymbol{y_{i\ CO2}}$) (%) (condition sèche)	74%	95,4%
Compresseurs, pompe à vide et Turbine (kW_{el})	8,67+04	-8,45+03
Energie consommée par le procédé membranaire (kWh_{el} /tonne de CO_2)	156,8	
Surface Membranaire (m²)	240E+06	4700
Pureté H_2O ($\boldsymbol{y_{H2O}}$) (ppm)	<50	
Procédé de séchage		
Nombre de compresseurs (Pression de sortie : 30 bar)	3	
Compresseurs (kW_{el})	5,84E+04	
Procédé de compression		
Nombre de compresseurs/pompes (Pression de sortie : 110 bar)	3/1	
Compresseurs (kW_{el})	4,01E+04	
Pompe (kW_{el})	1292	
Energie consommée totale (kW_{el}/tonne de CO_2)	356,6	

Tableau 33. Principaux résultats de la simulation (Membrane chimique – Membrane physique)

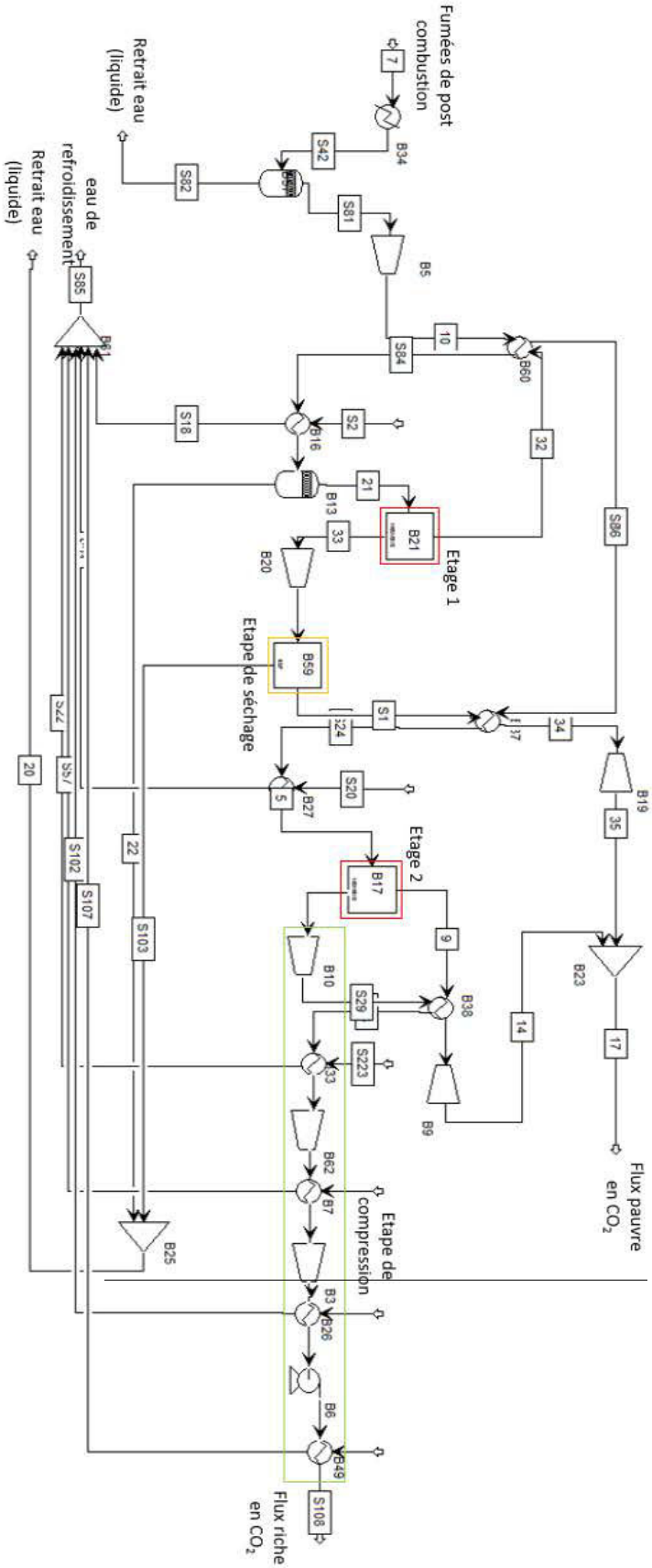


Figure 90. Schéma du procédé de perméation gazeuse à deux étages pour le captage du CO_2 en post combustion. Association d'une membrane à transport facilité avec une membrane POLARIS.

La membrane à transport facilité permet d'atteindre une importante fraction en CO_2 au perméat du premier étage ($y_{1\ CO2}$) de 59,6% en condition humide. Une fois l'étape de séchage simulée, la pureté en CO_2 en entrée de la seconde membrane ($x_{2\ CO2}$) est de74%, ce qui améliore le transfert de matière de la seconde membrane. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir un rapport de pression élevé (ψ_2) pour atteindre les objectifs de sortie. De plus la pression totale en sortie de l'étape de séchage est de 30 bar, permettant ainsi de ne pas utiliser de compresseur en entrée de second étage. Un rapport de pression (ψ_2) de 0,107 est suffisant pour atteindre les objectifs de captage et de pureté. En maintenant ce rapport de pression au second module (ψ_2), il est possible de garder une pression de 3,2 bar au perméat. Il n'est pas nécessaire d'utiliser de pompe à vide au perméat. Seul la turbine du rétentat au second étage est utilisé afin de regagner une partie de l'énergie consommée dans l'étape de séchage. La différence de pression importante sur le second étage et la forte perméance du CO_2 réduisent considérablement la surface membranaire. Par contre, il serait nécessaire de vérifier expérimentalement s'il existe un phénomène de plastification dans ce cas.

L'étape de séchage et l'étape de compression du flux riche en CO_2 ne sont plus en série. La compression du CO_2 vers le pipeline demande cette fois-ci deux étages de compression supplémentaires afin de passer d'une pression de 3,2 bar à 110 bar. L'énergie consommée par cette étape de compression est finalement supérieure de 368% comparé au cas précédent. Pour les deux systèmes simulés, l'énergie consommée totale des trois parties (procédé membranaire, étape de séchage et étape de compression) est sensiblement proche avec une énergie consommée totale de 349,2 kWh_{el} /tonne de CO_2 avec la première combinaison et une énergie totale de 356,6 kWh_{el} /tonne de CO_2 pour la seconde. La combinaison membrane POLARIS – membrane à transport facilité conduit à une demande en énergie inférieure de 2,1%. A titre de comparaison, dans le meilleur des trois cas avec des membranes chimiques réactives simulé pour le projet HiPerCap (voir cas 1 Tableau 30), l'énergie consommée totale est de 394,1 kWh_{el}/tonne de CO_2.

Dans le cas du captage de CO_2 en post combustion et du stockage, combiner une membrane très sélective avec une membrane perméable semble intéressant. La haute sélectivité de la membrane à transport facilité, responsable en grande partie de la séparation, permet d'envisager des forces motrices peu élevées pour chaque étage, diminuant ainsi l'énergie consommée. La membrane perméable sert alors soit d'étape de pré-concentration, soit d'appoint en fonction de sa place et sa grande perméance diminue sensiblement sa surface membranaire. Au niveau du bilan de matière et de l'énergie consommée, aucune des deux combinaisons ne se démarque vraiment. En revanche, la faible perméance de la membrane à transport facilité est responsable d'une estimation de surface gigantesque, notamment lorsque la membrane à transport facilité est placée au premier étage. Seule une analyse économique permettrait de choisir la meilleure configuration car le prix de l'unité de surface de la membrane est directement lié au coût du procédé.

V.6. Conclusion

Un procédé complet de captage du CO_2 en post combustion a été modélisé afin de pouvoirs estimer l'énergie consommée globale et la surface de chaque membrane en fonction du taux de capture et de la pureté en sortie. Le procédé final est composé de trois parties, le procédé de perméation gazeuse à deux étages, une étape de séchage et une étape de compression pour envoyer le flux riche en CO_2 dans un pipeline.

Les résultats du projet HiPerCap sont résumés par quatre cas d'étude utilisant à chaque fois deux membranes aux performances de séparation identiques. Trois cas d'étude simulent l'utilisation de membranes à transfert facilité alors qu'un seul cas simule un procédé à deux membranes à matrice mixte. Ces quatre cas ont permis une meilleure compréhension de la variation des différents paramètres du procédé ($p_1', p_1'', p_2', p_2'', A_1 \; et \; A_2$) sur les résultats de simulation. La perméance et la sélectivité influent respectivement sur la surface membranaire et l'énergie consommée. Dans chaque simulation, le flux important traité en entrée de procédé impose des surfaces supérieures à 10^6 m².

Les grandes différences entre une membrane chimique et une membrane physique sont d'une part la gestion de l'eau dans le procédé, et d'autre part le modèle du transfert de matière qui imposent notamment des limites sur la pression amont et la pression aval pour une membrane à transport facilité. Associer une membrane de chaque famille montre un certain intérêt au niveau de l'énergie consommée car le caractère très sélectif de la membrane BAM-1 permet d'avoir un rapport de pression limité à chaque étage. Cependant, l'étape de séchage et de compression à 110 bar représente une part importante de l'énergie consommée par le système. Au final, l'optimisation de l'énergie consommée et des surfaces membranaires sur le procédé de perméation gazeuse n'est possible que par une analyse économique qui doit prendre en compte le compromis entre l'énergie consommée et la surface membranaire à chaque étage.

Conclusion générale et perspectives

CONTRIBUTION DE CE TRAVAIL DE THESE

L'objectif de cette thèse était l'étude d'un procédé de captage du CO_2 en post combustion par perméation gazeuse. La perméation gazeuse est effectivement l'une des quatre grandes voies envisagées de procédé de captage du CO_2. Dans le cas du Captage et Stockage du CO_2 (CSC), la pénalité énergétique du procédé de captage est encore trop élevée notamment à cause des objectifs élevés de captage recherchés ($R_{CO2} > 90\%\ et\ y_{CO2} > 90\%$) ainsi que de la faible fraction en entrée ($x_{CO2} \approx 15\%$). Dans ce travail, l'étude du procédé de perméation gazeuse pour le CSC est effectuée dans le cadre du projet européen HiPerCap. Ce projet a pour objectif l'étude de procédés de captage innovants, par des expériences et des simulations afin d'évaluer la réduction de la pénalité énergétique de chaque procédé tout en identifiant des designs susceptibles de réduire les coûts globaux.

Les spécificités de la perméation gazeuse et notamment l'utilisation d'une membrane dense sont explicitées à travers l'état de l'art. Le transfert de matière d'une molécule à travers une membrane dense est décrit en trois étapes (la sorption, la diffusion et la désorption). Il est alors possible de définir la perméabilité d'un composé à travers une membrane. La perméabilité d'un composé est le produit d'un coefficient de sorption et un de diffusion. Le rapport de deux perméabilités entre deux composés représente la sélectivité de la membrane pour ce binaire. La perméabilité et la sélectivité d'une membrane pour un binaire dépendent essentiellement du matériau de la membrane.
Afin d'augmenter les performances de séparation des membranes denses et de dépasser le compromis entre la sélectivité et la perméabilité matérialisé par la limite supérieure de Robeson, des modifications sur les matériaux ont été apportées conduisant à différents types de membrane. Il est alors présenté les principales familles de membranes denses et les performances de séparation des membranes susceptibles d'avoir un intérêt pour la séparation CO_2/N_2. Les familles de membranes sont classées en deux catégories. La première catégorie regroupe les membranes physiques qui comprennent les polymères élastomères, les polymères vitreux, les MMM ou encore les membranes à liquide ionique avec physisorption. La seconde catégorie est représentée par les membranes à transport facilité que l'on qualifie de membranes réactives, incluant les membranes à liquide ionique avec chimisorption et les membranes à transport facilité à porteurs fixes. De plus, il y est présenté les différentes membranes innovantes synthétisées dans le projet européen HiPerCap.

Le travail au sein du projet HiPerCap était divisé en deux étapes principales. La première est la modélisation du transfert de matière pour chaque membrane à l'étude dans ce projet. La modélisation devait être basée sur les résultats expérimentaux obtenus par les partenaires de l'équipe membrane du projet. Ensuite, les modèles développés ont été intégrés dans un programme informatique et validés sur des données expérimentales préalablement publiées. Ces modèles ont permis la simulation d'une séparation membranaire dans l'environnement de simulation du logiciel ASPEN PLUS. A l'aide des simulations, il est alors possible d'estimer la

demande énergétique de ce procédé de captage ainsi que la surface membranaire nécessaire pour chaque membrane du projet. Ces données sont alors utilisées par des partenaires du projet (EDF) pour déterminer le CAPEX et l'OPEX du procédé et être ainsi comparées aux différentes technologies étudiées dans HiPerCap.

Modélisation du flux transmembranaire d'une membrane physique ou chimique : modèle à perméabilité constante ou variable

Dans la première partie de ce travail, une solution analytique du flux transmembranaire pour chaque type de membrane, physique ou chimique, a été déterminé. Le flux transmembranaire pour une membrane physique est d'abord décrit à travers l'étude du mécanisme Solution Diffusion (SD). La force motrice est alors la différence de pression partielle entre l'amont et l'aval de la membrane. Sur la base de ce mécanisme, deux types de modèle sont envisageables. D'une part, on retrouve les modèles à perméabilité constante qui expriment la perméabilité effective d'un composé comme une constante indépendante des variations de pression partielle à température constante. Ce modèle est couramment utilisé en simulation car il est acceptable pour de nombreux cas (polymère élastomère, membrane à liquide ionique ou encore avec les MMM). Cependant dans certains cas, un modèle plus rigoureux est nécessaire lorsque les conditions de pression appliquées au système influencent la perméabilité effective du composé. Un modèle à perméabilité variable comme le Dual Mode (DM) est nécessaire. La pression n'est pas le seul paramètre opératoire qui influence le flux transmembranaire, la température opératoire a elle aussi une influence sur la sorption et la diffusion d'un composé. Cette dépendance est confirmée par une expérience de type time lag sur une membrane commerciale pour différents gaz purs ($CO_2/N_2/CH_4$).
Les membranes physiques ne représentent qu'une part de l'étude. La seconde partie est basée sur le développement d'un modèle du transfert facilité dans une membrane dense. Le transfert facilité est un phénomène complexe capable d'améliorer les performances de séparation effectives d'une membrane. Le transport facilité est le résultat du double mécanisme RD-SD. La particularité de ce mécanisme est la prise en compte la réaction réversible. Les différentes solutions analytiques ont alors été importées dans un programme informatique (MEMSIC) capable de modéliser un module membranaire.
Le point commun entre les différentes lois du transfert de matière obtenues est que des paramètres issus de résultats expérimentaux sont nécessaires. Cependant pour un modèle à perméabilité constante, une seule valeur de perméabilité effective par composé suffit. Dans le cas d'un modèle à perméabilité variable, il faut compter jusqu'à cinq paramètres issus des expériences par composé (Dual Mode et transport facilité).

Analyse de sensibilité paramétrique sur un module membranaire avec une membrane physique ou à transport facilité

La deuxième partie de la thèse est axée sur des analyses paramétriques et leur effet sur le transfert de matière à travers une membrane physique. En utilisant le programme MEMSIC dans un environnement de simulation de procédé (ASPEN PLUS), les principaux compromis existant dans les études classiques de perméation gazeuse sont exposés et discutés. A partir d'un modèle à perméabilité constante pour un modèle à un étage, on démontre l'existence d'un compromis entre la pénalité énergétique et la surface membranaire du matériau. Ces deux résultats dépendent alors de la stratégie de compression choisie et du matériau membranaire (P, α).

A l'aide d'une étude sur un flux d'alimention sec ou humide dans un module membranaire, on observe l'influence de la vapeur d'eau sur deux unités de simulation d'une opération de séparation membranaire : le compresseur et la membrane. La condensation partielle de l'eau en sortie de compression isotherme a pour principale conséquence la modification de la composition du flux en entrée du module membranaire.
Dans une membrane, les perméabilités effectives des gaz en condition humide peuvent être différentes de celles en conditions sèche. En plus de montrer que la présence d'une vapeur dans une membrane est difficile à prédire, cet exemple avec la membrane Matrimid montre que pour utiliser des perméabilités effectives dans un modèle, il est plus prudent de se placer dans des conditions expérimentales proche des conditions réelles (multi-constituants, humidité, température…) à défaut d'utiliser des modèles plus rigoureux.
Si un modèle à perméabilité constante ne peut être utilisé dans une simulation, un modèle à perméabilité variable est alors nécessaire. Le modèle Dual Mode intégré au programme MEMSIC, spécifique aux membranes à base de polymère vitreux, est validé à travers une comparaison avec des résultats expérimentaux. Ce modèle complexe montre l'existence d'une compétition de sorption avec un flux multi-constituants ainsi que l'importance de la prise en compte de la pression partielle amont et aval sur le flux transmembranaire et non plus la différence de pression partielle. En comparant un modèle à perméabilité constante et le modèle Dual à l'aide d'une simulation, une importante différence entre les deux modèles sur la surface membranaire est mise en évidence, démontrant ainsi l'utilité d'un modèle rigoureux.

Une des originalités dans ce travail de thèse est apportée par l'étude du transport facilité dans une membrane réactive et le développement du programme de modélisation associé. Dans le cas du captage du CO_2 en post combustion, les membranes réactives étudiées sont des membranes à transport facilité à amines fixes. L'intérêt de ces membranes réside dans leur faculté à présenter des performances de séparation effectives capables de dépasser la limite supérieure de Robeson. Le double mécanisme RD-SD, spécifique au CO_2, améliore la perméabilité effective du CO_2 et la sélectivité effective avec les autres composés. Cependant, de nouvelles contraintes limitent les conditions opératoires d'utilisation. Il a été observé que la variation de nombreux paramètres (pression amont, pression aval, température, humidité relative, concentration en amine, épaisseur de la couche active) a une influence sur les performances de séparation de la membrane. On retiendra notamment que le transfert facilité n'est possible qu'en présence d'un flux saturé en vapeur d'eau en amont et aval de la membrane, limitant ainsi la pression aval appliquée au système et la température opératoire. Un point peu abordé est l'importance de l'épaisseur de la couche active. Dans le cas d'une membrane physique, la perméabilité effective est indépendante de l'épaisseur. Pour améliorer le flux transmembranaire, une épaisseur très fine de couche active est recherchée. Cette analogie ne peut pas être faite pour une membrane réactive car le mécanisme RD est limité pour une épaisseur trop faible.

Simulation d'un procédé de captage du CO_2 en post combustion

Associer les simulations aux études expérimentales permet d'avoir une vision multi-échelle sur le procédé de captage. Le programme MEMSIC est utilisé dans la simulation d'un procédé de captage en post combustion par séparation membranaire. Le procédé de captage est divisé en trois blocs : la séparation membranaire, l'étape de séchage et l'étape de compression pour le transport du flux riche en CO_2. Dans le cadre du CSC, la perméation gazeuse ne peut se faire qu'avec l'association de deux étages en série, même avec l'utilisation de membranes à hautes sélectivités. Les flux traités dans une centrale à charbon impliquent aussi des surfaces de

grande ampleur (> 10^6 m^2) pour le captage de 85% du CO_2 et une pureté de 95%. Le programme MEMSIC a été utilisé à travers des analyses paramétriques afin d'étudier la force motrice nécessaire pour atteindre les objectifs de capture en sortie. Afin d'abaisser la pénalité énergétique et la surface membranaire requise une membrane qui soit respectivement plus sélective et plus perméable est recherchée. Ce type d'étude démontre l'importance de continuer à améliorer les performances de séparation d'une membrane à l'aide de matériaux innovants.

Finalement dans le cadre du CSC, les études menées sur les performances de séparation proposées par le projet HiPerCap ont atteint les objectifs de capture en sortie pour chaque cas. Cependant il a été observé que l'étape de séchage et de compression représente une part importante de l'énergie consommée du procédé de perméation gazeuse et cela pour tout type de membrane. De plus, le compromis entre la pénalité énergétique et la surface ne permet pas directement de définir un optimum opératoire, seule une analyse technico-économique permet de déterminer cet optimum.

PERSPECTIVES

Pour la modélisation du flux transmembranaire, qui est une étape indispensable pour la simulation d'un procédé de séparation membranaire, des valeurs expérimentales sont indispensables. Les études expérimentales sur des membranes présentent dans la majeure partie des données de perméabilités ou perméance effectives et des sélectivités pour des conditions opératoires données. Ces données sont généralement suffisantes pour l'utilisation d'un modèle simple à perméabilité constante. Cependant, dans le cas d'un modèle à perméabilité variable, il faut déterminer un grand nombre de paramètres. L'impossibilité de modéliser le flux transmembranaire de certaines membranes résulte ainsi d'un manque de données dans la littérature scientifique. Ce manque de données est particulièrement observé dans le cas des membranes à transport facilité.

En effet, la majorité des résultats des études avec une membrane réactive sont présentés sous forme de perméabilités ou perméances effectives comme pour l'étude d'une membrane physique. Or une perméabilité effective donne finalement peu d'informations sur le transport facilité et différents paramètres comme la constante d'équilibre, les constantes cinétiques ou encore le coefficient de diffusion de l'ion bicarbonate. De plus, la perméabilité effective n'est valable que pour des conditions opératoires précises alors que le mécanisme RD est fortement influencé par les conditions opératoires et qu'il existe une grande part d'ombre sur la cinétique de réaction dans le transport facilité et sur les constantes cinétiques associées.
La détermination des coefficients de sorption et de diffusion du mécanisme SD du transport facilité du CO_2 est généralement basée les coefficients d'une membrane équivalente sans amine. Par exemple, les coefficients k_d et D du CO_2 pour une membrane PVAm sont postulés identiques à ceux d'une membrane PVA. Or estimer que la membrane chimique et la membrane physique équivalente aient les mêmes paramètres de sorption et de diffusion n'est pas forcément justifié. En effet il a été vu dans l'état de l'art que la moindre modification sur le matériau modifie les performances de séparation d'une membrane. Un moyen supplémentaire de vérifier les coefficients du mécanisme SD du CO_2 d'une membrane à transport facilité serait de tester la membrane avec un flux d'alimention en condition sèche (sans eau), puisqu'il n'y a pas de transport facilité dans ces conditions.

Pour améliorer la perméance des membranes réactives actuelles, la réduction de l'épaisseur de la couche active semble indispensable. Or il a été observé que cette réduction a pour effet une baisse du transport facilité du fait de la diminution du mécanisme RD sur le flux

transmembranaire. Pour diminuer l'épaisseur de la couche active, deux voies de recherche sont possibles :

- D'une part, développer des cinétiques de réaction très rapides.
- D'autre part, chercher un matériau ayant des faibles coefficients de diffusion pour chaque composé. Une diffusion plus lente de l'ion bicarbonate permet de valider l'hypothèse de la diffusion limitante pour une épaisseur plus fine et ainsi maintenir un transport facilité maximal.

L'utilisation de membranes à transport facilité soulève une autre question sur la réactivité des autres composés et sur l'utilisation d'une telle membrane en conditions réelles. Dans les expériences en laboratoire, des conditions idéales avec un mélange CO_2/N_2 en condition humide sont le plus souvent employées. Cependant les fumées de post combustion sont composées d'un mélange $CO_2/N_2/O_2/H_2O$ avec des traces de SO_2. Il a déjà été observé dans le cas du captage du CO_2 en post combustion avec un procédé d'absorption chimique l'existence d'une dégradation de la capacité d'absorption de l'amine en présence d'O_2 et d'une faible fraction de SO_2 [226], [227]. Une étude expérimentale dans le projet européen a été menée dans ce sens. La membrane hybride réactive HAPS/PVA a été utilisée avec un mélange $CO_2/N_2/O_2/H_2O$ et une fraction en SO_2 variant de 0 ppm à 100ppm, 200 ppm et 400 ppm [3]. Les premiers résultats montrent que l'oxygène n'influence pas les perméances effective du CO_2 et de N_2. Cependant, la présence de SO_2 a un effet négatif sur les performances de séparation de la membrane. Cet effet pourrait être lié à une compétition sur le transport facilité.

Le dernier point abordé avec les membranes à transfert facilité concerne le design du procédé. Il est admis qu'un balayage au perméat présente peu d'intérêt dans le cas du captage du CO_2 en post combustion car ce système a pour action de diluer le perméat concentré en CO_2 avec le flux vecteur du balayage. Cependant, une solution avec les membranes réactives pourrait être l'utilisation d'un balayage par vapeur d'eau. En se plaçant à 100°C, la pression de vapeur saturante de l'eau est d'environ 1 bar. Ce système permettrait alors d'humidifier le perméat, d'assurer le transport facilité mais aussi de diminuer la pression partielle de CO_2 au perméat. Cette dilution aurait comme effet d'augmenter la force motrice [168]. L'utilisation d'une pompe à vide au perméat ne serait plus nécessaire. Il faudrait toutefois vérifier le comportement à long terme de la membrane à 100°C.

Finalement dans l'étude du captage du CO_2 en CSC par séparation membranaire, un dernier point a été relevé. Au niveau de la pénalité énergétique, la capture partielle du CO_2 ($50\% < R_{CO2} < 85\%$) pour une même pureté (y_{CO2}) permettrait de diminuer de façon importante la demande énergétique par tonne de CO_2 du procédé de perméation gazeuse. Cette particularité diffère fortement des procédés à absorption chimique et pourrait présenter un avantage pour le déploiement de la technologie membranaire pour le captage du CO_2.

Références Bibliographiques

[1] P. Nejat, F. Jomehzadeh, M. M. Taheri, M. Gohari, and M. Z. Abd. Majid, “A global review of energy consumption, CO2 emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO2 emitting countries),” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 843–862, Mar. 2015.

[2] B. Metz and Intergovernmental Panel on Climate Change, Eds., *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge: Cambridge University Press, for the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.

[3] A. J. Hunt, E. H. K. Sin, R. Marriott, and J. H. Clark, “Generation, Capture, and Utilization of Industrial Carbon Dioxide,” *ChemSusChem*, vol. 3, no. 3, pp. 306–322, Mar. 2010.

[4] J. Brown, “HiPerCap project: Assessment of CO2 capture technologies.”

[5] R. Bounaceur, E. Berger, M. Pfister, A. A. Ramirez Santos, and E. Favre, “Rigorous variable permeability modelling and process simulation for the design of polymeric membrane gas separation units: MEMSIC simulation tool,” *J. Membr. Sci.*, Oct. 2016.

[6] R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens, and E. S. Rubin, “Membrane-based carbon capture from flue gas: a review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 103, pp. 286–300, Sep. 2015.

[7] M. K. Mondal, H. K. Balsora, and P. Varshney, “Progress and trends in CO2 capture/separation technologies: A review,” *Energy*, vol. 46, no. 1, pp. 431–441, Oct. 2012.

[8] P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme, “Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 10, pp. 4638–4663, May 2009.

[9] Z. Dai, L. Ansaloni, and L. Deng, “Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO2 separation: A review,” *Green Energy Environ.*, Aug. 2016.

[10] R. W. Baker, *Membrane technology and applications*, 3rd ed. Chichester, West Sussex ; Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.

[11] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, and T. Melin, “State-of-the-art of reverse osmosis desalination,” *Desalination*, vol. 216, no. 1–3, pp. 1–76, Oct. 2007.

[12] C. Servel, “Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation,” Nancy, 2014.

[13] A. Jonquieres, R. Clement, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch, and B. Chrétien, “Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries,” *J. Membr. Sci.*, vol. 206, no. 1, pp. 87–117, 2002.

[14] Z. QI and E. L. Cussler, “MICROPOROUS HOLLOW FIBERS FOR GAS ABSORPTION I. MASS TRANSFER IN THE LIQUID.” Journal of membrane science, 1985.

[15] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.

[16] Y. Ichiraku, S. A. Stern, and T. Nakagawa, “An investigation of the high gas permeability of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne),” *J. Membr. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 5–18, 1987.

[17] P. Budd *et al.*, “Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity,” *J. Membr. Sci.*, vol. 251, no. 1–2, pp. 263–269, Apr. 2005.

[18] T. C. Merkel, X. Wei, Z. He, L. S. White, J. G. Wijmans, and R. W. Baker, “Selective Exhaust Gas Recycle with Membranes for CO_2 Capture from Natural Gas Combined Cycle Power Plants,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 3, pp. 1150–1159, Jan. 2013.

[19] E. Favre, E. Drioli, and Giorno Lidietta, “Polymeric membranes for gas separation,” in *Comprehensive membrane science and engineering*, Oxford Academic Press., vol. 2, pp. 155–212.

[20] U. Senthilkumar and B. Reddy, “Polysiloxanes with pendent bulky groups having amino-hydroxy functionality: Structure–permeability correlation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 292, no. 1–2, pp. 72–79, Apr. 2007.

[21] G. J. Van Amerongen, “Influence of structure of elastomers on their permeability to gases,” *J. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 307–332, 1950.

[22] H. Lin and B. D. Freeman, “Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide),” *J. Membr. Sci.*, vol. 239, no. 1, pp. 105–117, Aug. 2004.
[23] Y. Hirayama, Y. Kase, N. Tanihara, Y. Sumiyama, Y. Kusuki, and K. Haraya, “Permeation properties to CO2 and N2 ofpoly(ethylene oxide)-containing and crosslinked polymer Ælms,” *J. Membr. Sci.*, vol. 160, pp. 87–99, 1999.
[24] A. W. Myers, V. Stannett, and M. Szwarc, “The permeability of polypropylene to gases and vapors,” *J. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 128, pp. 285–288, 1959.
[25] S. E. Kentish, C. A. Scholes, and G. W. Stevens, “Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications,” *Recent Pat. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 52–66, 2008.
[26] L. Shao, J. Samseth, and M.-B. Hägg, “Crosslinking and stabilization of nanoparticle filled PMP nanocomposite membranes for gas separations,” *J. Membr. Sci.*, vol. 326, no. 2, pp. 285–292, Jan. 2009.
[27] Y. Cai, Z. Wang, C. Yi, Y. Bai, J. Wang, and S. Wang, “Gas transport property of polyallylamine–poly(vinyl alcohol)/polysulfone composite membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 184–196, Mar. 2008.
[28] M. Aguilar-Vega and D. R. Paul, “Gas transport properties of polyphenylene ethers,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 31, no. 11, pp. 1577–1589, 1993.
[29] T. A. Barbari, W. J. Koros, and D. R. Paul, “Polymeric membranes based on bisphenol-A for gas separations,” *J. Membr. Sci.*, vol. 42, no. 1–2, pp. 69–86, 1989.
[30] B. Sebők, M. Schülke, F. Réti, and G. Kiss, “Diffusivity, permeability and solubility of H2, Ar, N2, and CO2 in poly(tetrafluoroethylene) between room temperature and 180 °C,” *Polym. Test.*, vol. 49, pp. 66–72, Feb. 2016.
[31] J. S. McHattie, W. J. Koros, and D. R. Paul, “Gas transport properties of polysulphones: 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings.” Polymer, 1990.
[32] M. Nakata and H. Kumazawa, “Gas permeability and permselectivity of plasma-treated polyethylene membranes,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 1, pp. 383–387, Jul. 2006.
[33] Z.-K. Xu, L. Xiao, J.-L. Wang, and J. Springer, “Gas separation properties of PMDA/ODA polyimide membranes filling with polymeric nanoparticles,” *J. Membr. Sci.*, vol. 202, no. 1, pp. 27–34, 2002.
[34] P. Tin, “Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 225, no. 1–2, pp. 77–90, Nov. 2003.
[35] T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, and K. C. O’brien, “Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides,” *J. Membr. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 45–62, 1988.
[36] K. Tanaka, M. Okano, H. Toshino, H. Kita, and K.-I. Okamoto, “Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 30, no. 8, pp. 907–914, 1992.
[37] J. C. Jansen, K. Friess, and 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.*, vol. 367, no. 1–2, pp. 141–151, Feb. 2011.
[38] J. H. Kim and Y. M. Lee, “Gas permeation properties of poly (amide-6-b-ethylene oxide)–silica hybrid membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 193, no. 2, pp. 209–225, 2001.
[39] T. C. Merkel, M. Zhou, and R. W. Baker, “Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant,” *J. Membr. Sci.*, vol. 389, pp. 441–450, Feb. 2012.
[40] H. Lin *et al.*, “CO2-selective membranes for hydrogen production and CO2 capture – Part I: Membrane development,” *J. Membr. Sci.*, vol. 457, pp. 149–161, May 2014.
[41] P. Li *et al.*, “Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification,” *J. Membr. Sci.*, vol. 495, pp. 130–168, Dec. 2015.
[42] L. M. Robeson, “Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 62, pp. 165–185, 1991.

[43] L. M. Robeson, “The upper bound revisited,” *J. Membr. Sci.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 390–400, Jul. 2008.
[44] J. Zou and W. S. W. Ho, “CO2-selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol),” *J. Membr. Sci.*, vol. 286, no. 1–2, pp. 310–321, Dec. 2006.
[45] Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu, and R. Wang, “Current status and development of membranes for CO2/CH4 separation: A review,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 12, pp. 84–107, Jan. 2013.
[46] S. Sridhar, B. Smitha, and T. M. Aminabhavi, “Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review,” *Sep. Purif. Rev.*, vol. 36, no. 2, pp. 113–174, May 2007.
[47] W. Yave, A. Car, J. Wind, and K.-V. Peinemann, “Nanometric thin film membranes manufactured on square meter scale: ultra-thin films for CO_2 capture,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 39, p. 395301, Oct. 2010.
[48] A. L. Ahmad, Z. A. Jawad, S. C. Low, and S. H. S. Zein, “A cellulose acetate/multi-walled carbon nanotube mixed matrix membrane for CO2/N2 separation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 451, pp. 55–66, Feb. 2014.
[49] M. Rezakazemi, K. Shahidi, and T. Mohammadi, “Sorption properties of hydrogen-selective PDMS/zeolite 4A mixed matrix membrane,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 22, pp. 17275–17284, Nov. 2012.
[50] G. Yilmaz and S. Keskin, “Molecular modeling of MOF and ZIF-filled MMMs for CO2/N2 separations,” *J. Membr. Sci.*, vol. 454, pp. 407–417, Mar. 2014.
[51] D. Q. Vu, W. J. Koros, and S. J. Miller, “Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results,” *J. Membr. Sci.*, vol. 211, no. 2, pp. 311–334, 2003.
[52] G. Yilmaz and S. Keskin, “Predicting the Performance of Zeolite Imidazolate Framework/Polymer Mixed Matrix Membranes for CO_2, CH_4, and H_2 Separations Using Molecular Simulations,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 43, pp. 14218–14228, Oct. 2012.
[53] H. Vinh-Thang and S. Kaliaguine, “Predictive Models for Mixed-Matrix Membrane Performance: A Review,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 7, pp. 4980–5028, Jul. 2013.
[54] M. M. Khan *et al.*, “Enhanced gas permeability by fabricating mixed matrix membranes of functionalized multiwalled carbon nanotubes and polymers of intrinsic microporosity (PIM),” *J. Membr. Sci.*, vol. 436, pp. 109–120, Jun. 2013.
[55] A. F. Ismail *et al.*, “Gas separation performance of polyethersulfone/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 80, no. 1, pp. 20–31, Jul. 2011.
[56] M. U. M. Junaidi, C. P. Leo, A. L. Ahmad, S. N. M. Kamal, and T. L. Chew, “Carbon dioxide separation using asymmetric polysulfone mixed matrix membranes incorporated with SAPO-34 zeolite,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 118, pp. 125–132, Feb. 2014.
[57] S. Basu, A. Cano-Odena, and I. F. J. Vankelecom, “Asymmetric Matrimid®/[Cu3(BTC)2] mixed-matrix membranes for gas separations,” *J. Membr. Sci.*, vol. 362, no. 1–2, pp. 478–487, Oct. 2010.
[58] J. Qiu, J.-M. Zheng, and K.-V. Peinemann, “Gas Transport Properties in a Novel Poly(trimethylsilylpropyne) Composite Membrane with Nanosized Organic Filler Trimethylsilylglucose,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 12, pp. 4093–4100, Jun. 2006.
[59] T. T. Moore and W. J. Koros, “Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes,” *J. Mol. Struct.*, vol. 739, no. 1–3, pp. 87–98, Apr. 2005.
[60] L. A. Blanchard, Z. Gu, and J. F. Brennecke, “High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO_2 Systems,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12, pp. 2437–2444, Mar. 2001.
[61] Z. Dai, R. D. Noble, D. L. Gin, X. Zhang, and L. Deng, “Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO2 separation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 497, pp. 1–20, Jan. 2016.
[62] M. Gonzalez-Miquel, J. Palomar, S. Omar, and F. Rodriguez, “CO_2 /N_2 Selectivity Prediction in Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) by COSMO-RS,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 9, pp. 5739–5748, May 2011.

[63] P. Scovazzo, “Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research,” *J. Membr. Sci.*, vol. 343, no. 1–2, pp. 199–211, Nov. 2009.
[64] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, and E. J. Maginn, “Why Is CO_2 So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 16, pp. 5300–5308, Apr. 2004.
[65] D. Mecerreyes, “Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 1629–1648, Dec. 2011.
[66] J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, and Y. Shen, “Low-pressure CO2 sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s,” *Polymer*, vol. 46, no. 26, pp. 12460–12467, Dec. 2005.
[67] J. Yuan and M. Antonietti, “Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles,” *Polymer*, vol. 52, no. 7, pp. 1469–1482, Mar. 2011.
[68] Z. Dai, L. Bai, K. N. Hval, X. Zhang, S. Zhang, and L. Deng, “Pebax®/TSIL blend thin film composite membranes for CO2 separation,” *Sci. China Chem.*, vol. 59, no. 5, pp. 538–546, May 2016.
[69] S. Kasahara, E. Kamio, T. Ishigami, and H. Matsuyama, “Amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes for CO2 separation,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 55, p. 6903, 2012.
[70] S. Kasahara, E. Kamio, T. Ishigami, and H. Matsuyama, “Effect of water in ionic liquids on CO2 permeability in amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 415–416, pp. 168–175, Oct. 2012.
[71] B. F. Goodrich *et al.*, “Experimental Measurements of Amine-Functionalized Anion-Tethered Ionic Liquids with Carbon Dioxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 1, pp. 111–118, Jan. 2011.
[72] B. F. Goodrich *et al.*, “Effect of Water and Temperature on Absorption of CO_2 by Amine-Functionalized Anion-Tethered Ionic Liquids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 29, pp. 9140–9150, Jul. 2011.
[73] M. S. Raja Shahrom, C. D. Wilfred, and A. K. Z. Taha, “CO2 capture by task specific ionic liquids (TSILs) and polymerized ionic liquids (PILs and AAPILs),” *J. Mol. Liq.*, vol. 219, pp. 306–312, Jul. 2016.
[74] J. Zhang, S. Zhang, K. Dong, Y. Zhang, Y. Shen, and X. Lv, “Supported Absorption of CO2 by Tetrabutylphosphonium Amino Acid Ionic Liquids,” *Chem. - Eur. J.*, vol. 12, no. 15, pp. 4021–4026, May 2006.
[75] S. Hanioka *et al.*, “CO2 separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane,” *J. Membr. Sci.*, vol. 314, no. 1–2, pp. 1–4, Apr. 2008.
[76] S. Kasahara, E. Kamio, and H. Matsuyama, “Improvements in the CO2 permeation selectivities of amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes by controlling their gas absorption properties,” *J. Membr. Sci.*, vol. 454, pp. 155–162, Mar. 2014.
[77] P. Scholander, “Oxygen transport through hemoglobin solutions,” *Science*, vol. 149, no. 3686, pp. 879–877, 1960.
[78] Y. Li, S. Wang, G. He, H. Wu, F. Pan, and Z. Jiang, “Facilitated transport of small molecules and ions for energy-efficient membranes,” *Chem Soc Rev*, vol. 44, no. 1, pp. 103–118, 2015.
[79] W. M. McDanel, M. G. Cowan, N. O. Chisholm, D. L. Gin, and R. D. Noble, “Fixed-site-carrier facilitated transport of carbon dioxide through ionic-liquid-based epoxy-amine ion gel membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 492, pp. 303–311, Oct. 2015.
[80] A. K. Saha and S. S. Bandyopadhyay, “KINETICS OF ABSORPTION OF C02 INTO AQUEOUS SOLUTIONS OF 2-AMINO-2-METHYL-1-PROPANOL,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, no. 22, pp. 3587–3598, 1995.
[81] P. D. Vaidya and E. Y. Kenig, “CO2-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 30, no. 11, pp. 1467–1474, Nov. 2007.
[82] R. J. Hook, “An investigation of some sterically hindered amines as potential carbon dioxide scrubbing compounds,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 1779–1790, 1997.

[83] Y. Zhao and W. S. Winston Ho, “Steric hindrance effect on amine demonstrated in solid polymer membranes for CO2 transport,” *J. Membr. Sci.*, vol. 415–416, pp. 132–138, Oct. 2012.
[84] R. J. Littel, G. F. Versteeg, and W. Van Swaaij, “Kinetics of CO2 with primary and secondary amines in aqueous solutions—I. Zwitterion deprotonation kinetics for DEA and DIPA in aqueous blends of alkanolamines,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 8, pp. 2027–2035, 1992.
[85] T.-J. Kim, B. Li, and M.-B. Hägg, “Novel fixed-site-carrier polyvinylamine membrane for carbon dioxide capture,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 23, pp. 4326–4336, Dec. 2004.
[86] L. Deng and M.-B. Hägg, “Swelling behavior and gas permeation performance of PVAm/PVA blend FSC membrane,” *J. Membr. Sci.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 295–301, Nov. 2010.
[87] L. Ansaloni, Y. Zhao, B. T. Jung, K. Ramasubramanian, M. G. Baschetti, and W. S. W. Ho, “Facilitated transport membranes containing amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes for high-pressure CO2 separations,” *J. Membr. Sci.*, vol. 490, pp. 18–28, Sep. 2015.
[88] T.-J. Kim, H. Vrålstad, M. Sandru, and M.-B. Hägg, “Separation performance of PVAm composite membrane for CO2 capture at various pH levels,” *J. Membr. Sci.*, vol. 428, pp. 218–224, Feb. 2013.
[89] M. Z. Pedram, M. Omidkhah, A. E. Amooghin, and R. Yegani, “Facilitated transport by amine-mediated poly(vinyl alcohol) membranes for CO_2 removal from natural gas,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 6, pp. 1268–1279, May 2014.
[90] A. Heydari Gorji and T. Kaghazchi, “CO2/H2 separation by facilitated transport membranes immobilized with aqueous single and mixed amine solutions: Experimental and modeling study,” *J. Membr. Sci.*, vol. 325, no. 1, pp. 40–49, Nov. 2008.
[91] M. Teramoto, K. Nakai, N. Ohnishi, Q. Huang, T. Watari, and H. Matsuyama, “Facilitated Transport of Carbon Dioxide through Supported Liquid Membranes of Aqueous Amine Solutions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 538–545, 1996.
[92] X. Wang *et al.*, “Kinetics of the Reversible Reaction of CO_2 (aq) with Ammonia in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 24, pp. 6405–6412, Jun. 2011.
[93] G. F. Versteeg and W. P. . Van Swaaij, “On the kinetics between CO2 and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions—I. Primary and secondary amines.” 1988.
[94] J. Li, A. Henni, and P. Tontiwachwuthikul, “Reaction Kinetics of CO_2 in Aqueous Ethylenediamine, Ethyl Ethanolamine, and Diethyl Monoethanolamine Solutions in the Temperature Range of 298−313 K, Using the Stopped-Flow Technique,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 13, pp. 4426–4434, Jun. 2007.
[95] M. Yoshikawa, K. Fujimoto, H. Kinugawa, T. Kitao, Y. Kamiya, and N. Ogata, “Specialty polymeric membranes. V. Selective permeation of carbon dioxide through synthetic polymeric membranes having 2-(N, N-dimethyl) aminoethoxycarbonyl moiety,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 58, no. 10, pp. 1771–1778, 1995.
[96] S. Ben Hamouda, Q. T. Nguyen, D. Langevin, and S. Roudesli, “Poly(vinylalcohol)/poly(ethyleneglycol)/poly(ethyleneimine) blend membranes - structure and CO2 facilitated transport,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 3, pp. 372–379, Mar. 2010.
[97] H. Matsuyama, A. Terada, T. Nakagawara, Y. Kitamura, and M. Teramoto, “Facilitated transport of CO 2 through polyethylenimine/poly (vinyl alcohol) blend membrane,” *J. Membr. Sci.*, vol. 163, no. 2, pp. 221–227, 1999.
[98] G. J. Francisco, A. Chakma, and X. Feng, “Membranes comprising of alkanolamines incorporated into poly(vinyl alcohol) matrix for CO2/N2 separation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 303, no. 1–2, pp. 54–63, Oct. 2007.
[99] A. Mondal and B. Mandal, “CO2 separation using thermally stable crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane blended with polyvinylpyrrolidone/polyethyleneimine/tetraethylenepentamine,” *J. Membr. Sci.*, vol. 460, pp. 126–138, Jun. 2014.
[100] A. Mondal and B. Mandal, “Synthesis and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(allylamine)/2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol/polysulfone composite membrane for CO2/N2 separation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 446, pp. 383–394, Nov. 2013.

[101] A. Mondal, M. Barooah, and B. Mandal, “Effect of single and blended amine carriers on CO2 separation from CO2/N2 mixtures using crosslinked thin-film poly(vinyl alcohol) composite membrane,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 39, pp. 27–38, Aug. 2015.
[102] M. Wang, Z. Wang, J. Wang, Y. Zhu, and S. Wang, “An antioxidative composite membrane with the carboxylate group as a fixed carrier for CO2 separation from flue gas,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 3955, 2011.
[103] L. Deng, T.-J. Kim, and M.-B. Hägg, “Facilitated transport of CO2 in novel PVAm/PVA blend membrane,” *J. Membr. Sci.*, vol. 340, no. 1–2, pp. 154–163, Sep. 2009.
[104] Y. Zhao and W. S. W. Ho, “CO_2-Selective Membranes Containing Sterically Hindered Amines for CO_2/H_2 Separation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 26, pp. 8774–8782, Jul. 2013.
[105] M. Sandru, S. H. Haukebø, and M.-B. Hägg, “Composite hollow fiber membranes for CO2 capture,” *J. Membr. Sci.*, vol. 346, no. 1, pp. 172–186, Jan. 2010.
[106] S. Yuan, Z. Wang, Z. Qiao, M. Wang, J. Wang, and S. Wang, “Improvement of CO2/N2 separation characteristics of polyvinylamine by modifying with ethylenediamine,” *J. Membr. Sci.*, vol. 378, no. 1–2, pp. 425–437, Aug. 2011.
[107] Z. Ma *et al.*, “CO2 separation enhancement of the membrane by modifying the polymer with a small molecule containing amine and ester groups,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 41, p. 21313, 2014.
[108] Z. Qiao *et al.*, “PVAm-PIP/PS Composite Membrane with High Performance for CO_2/N_2 Separation,” *AIChE J.*, vol. 59, no. 1, pp. 215–228, Jan. 2013.
[109] J. Zhao, Z. Wang, J. Wang, and S. Wang, “High-performance membranes comprising polyaniline nanoparticles incorporated into polyvinylamine matrix for CO2/N2 separation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 403–404, pp. 203–215, Jun. 2012.
[110] S. Zhao *et al.*, “Gas separation membrane with CO_2-facilitated transport highway constructed from amino carrier containing nanorods and macromolecules,” *J Mater Chem A*, vol. 1, no. 2, pp. 246–249, 2013.
[111] Q. Xin *et al.*, “Enhancing the CO_2 separation performance of composite membranes by the incorporation of amino acid-functionalized graphene oxide,” *J Mater Chem A*, vol. 3, no. 12, pp. 6629–6641, 2015.
[112] Q. Xin *et al.*, “SPEEK/amine-functionalized TiO2 submicrospheres mixed matrix membranes for CO2 separation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 467, pp. 23–35, Oct. 2014.
[113] J. Liao *et al.*, “Fabrication of high-performance facilitated transport membranes for CO2 separation,” *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 7, p. 2843, 2014.
[114] M. Wang, Z. Wang, S. Li, C. Zhang, J. Wang, and S. Wang, “A high performance antioxidative and acid resistant membrane prepared by interfacial polymerization for CO_2 separation from flue gas,” *Energy Env. Sci*, vol. 6, no. 2, pp. 539–551, 2013.
[115] E. L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2009.
[116] J. G. Wijmans and R. W. Baker, “The solution-diffusion model: a review,” *J. Membr. Sci.*, vol. 107, pp. 1–21, 1995.
[117] Q. Gan *et al.*, “Theoretical and experimental correlations of gas dissolution, diffusion, and thermodynamic properties in determination of gas permeability and selectivity in supported ionic liquid membranes,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 164, no. 1–2, pp. 45–55, May 2011.
[118] D. Camper, J. Bara, C. Koval, and R. Noble, “Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of Rmim-based room-temperature ionic liquids,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 18, pp. 6279–6283, 2006.
[119] P. Scovazzo, “Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research,” *J. Membr. Sci.*, vol. 343, no. 1–2, pp. 199–211, Nov. 2009.
[120] D. Camper, J. Bara, C. Koval, and R. Noble, “Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of Rmim-based room-temperature ionic liquids,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 18, pp. 6279–6283, 2006.

[121] J. J. Close, K. Farmer, S. S. Moganty, and R. E. Baltus, “CO2/N2 separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: Effect of the support on separation performance,” *J. Membr. Sci.*, vol. 390–391, pp. 201–210, Feb. 2012.
[122] C. Maxwell, “Treatise on Electricity and Magnetism,” *Oxf. Univ Press*, vol. 1, 1873.
[123] D. Venturi, S. Rafiq, P. Thijs, F. Vercauteren, and I. Veljkovic, “D3.2 Reporting results on hybrid membrane development,” 3.2, 2016.
[124] S. Matteucci, V. A. Kusuma, D. Sanders, S. Swinnea, and B. D. Freeman, “Gas transport in TiO2 nanoparticle-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne),” *J. Membr. Sci.*, vol. 307, no. 2, pp. 196–217, Jan. 2008.
[125] J. Ahn, W.-J. Chung, I. Pinnau, and M. D. Guiver, “Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 314, no. 1–2, pp. 123–133, Apr. 2008.
[126] J. A. Sheffel and M. Tsapatsis, “A semi-empirical approach for predicting the performance of mixed matrix membranes containing selective flakes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 326, no. 2, pp. 595–607, Jan. 2009.
[127] M. A. Semsarzadeh and B. Ghalei, “Preparation, characterization and gas permeation properties of polyurethane–silica/polyvinyl alcohol mixed matrix membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 432, pp. 115–125, Apr. 2013.
[128] B. Shimekit, H. Mukhtar, and T. Murugesan, “Prediction of the relative permeability of gases in mixed matrix membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 373, no. 1–2, pp. 152–159, May 2011.
[129] G. Mauviel, J. Berthiaud, C. Vallieres, D. Roizard, and E. Favre, “Dense membrane permeation: From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model,” *J. Membr. Sci.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 62–67, Dec. 2005.
[130] W. J. Koros and D. R. Paul, “CO2 sorption in poly (ethylene terephthalate) above and below the glass transition,” *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 16, no. 11, pp. 1947–1963, 1978.
[131] W. J. Koros, R. T. Chern, V. Stannett, and H. B. Hopfenberg, “A model for permeation of mixed gases and vapors in glassy polymers,” *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 19, no. 10, pp. 1513–1530, 1981.
[132] W. J. Koros, D. R. Paul, and G. S. Huvard, “Energetics of gas sorption in glassy polymers,” *Polymer*, vol. 20, 1979.
[133] P. Li, T. S. Chung, and D. R. Paul, “Temperature dependence of gas sorption and permeation in PIM-1,” *J. Membr. Sci.*, vol. 450, pp. 380–388, Jan. 2014.
[134] M. M. López-González, V. Compañ, E. Saiz, E. Riande, and J. Guzmán, “Effect of the upstream pressure on gas transport in poly(ether-imide) films,” *J. Membr. Sci.*, vol. 253, no. 1–2, pp. 175–181, May 2005.
[135] C. . Folkner and R. D. Noble, “TRANSIENT RESPONSE OF FACILITATED TRANSPORT MEMBRANES.” 1982.
[136] M. H. Al-Marzouqi, K. J. Hogendoorn, and G. F. Versteeg, “Analytical solution for facilitated transport across a membrane,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 22, pp. 4817–4829, 2002.
[137] M. Azhin, T. Kaghazchi, and M. Rahmani, “Analysis of facilitated transport membrane with modified boundary conditions,” *Desalination*, vol. 250, no. 1, pp. 229–235, Jan. 2010.
[138] D. . Gottschlich, “A theoretical comparison of facilitated transport and solution-diffusion membrane modules for gas separation,” *Chem. Eng. Lab.*, 1988.
[139] J. S. Schultz, J. D. Goddard, and S. R. Suchdeo, “Facilitated transport via carrier-mediated diffusion in membranes: Part I. Mechanistic aspects, experimental systems and characteristic regimes,” 1974.
[140] S. Weller and W. A. Steiner, “Separation of Gases by Fractional Permeation through Membranes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, pp. 279–283, 1950.
[141] S. A. Stern and W. P. Walawend, “ANALYSIS OF MEMBRANE SEPARATION PARAMETERS,” *Sep. Sci.*, vol. 4, p. 129-, 1969.
[142] C. T. Blaisdell and K. Kammermeyer, “Counter-current and co-current gas separation,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 28, no. 6, pp. 1249–1255, 1973.

[143] C. Y. Pan and H. W. Habgood, “An analysis of the single-stage gaseous permeation process,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 4, pp. 323–331, 1974.
[144] C.-Y. Pan and H. W. Habgood, “Gas separation by permeation part I. Calculation methods and parametric analysis,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 56, no. 2, pp. 197–209, 1978.
[145] R. T. Chern, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, “Permeation of Mixed Penetrants through Glassy Polymer Membranes.,” DTIC Document, 1985.
[146] R. Rautenbach and W. Dahm, “Gas Permeation - Module Design and Arrangement,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 21, pp. 141–150, 1987.
[147] M. J. Thundyil and W. J. Koros, “Mathematical modeling of gas separation permeators - for radial crossflow, countercurrent, and cocurrent hollow fiber membrane modules,” *J. Membr. Sci.*, vol. 36, pp. 114–134, 1997.
[148] M. H. Murad Chowdhury, X. Feng, P. Douglas, and E. Croiset, “A New Numerical Approach for a Detailed Multicomponent Gas Separation Membrane Model and AspenPlus Simulation,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, no. 7, pp. 773–782, Jul. 2005.
[149] D. T. Coker, T. Allen, B. D. Freeman, and G. K. Fleming, “Nonisothermal model for gas separation hollow-fiber membranes,” *AIChE J.*, vol. 45, no. 7, pp. 1451–1468, 1999.
[150] S. Tessendorf, R. Gani, and M. L. Michelsen, “Modeling, simulation and optimization of membrane-based gas separation systems,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 7, pp. 943–955, 1999.
[151] S. P. Kaldis, G. C. Kapantaidakis, T. I. Papadopoulos, and G. P. Sakellaropoulos, “Simulation of binary gas separation in hollow ®ber asymmetric membranes by orthogonal collocation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 142, pp. 43–59, 1998.
[152] J. Marriott and E. Sørensen, “A general approach to modelling membrane modules,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 22, pp. 4975–4990, Nov. 2003.
[153] R. A. Davis, “Simple Gas Permeation and Pervaporation Membrane Unit Operation Models for Process Simulators,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 25, pp. 717–722, 2002.
[154] A. Alpers, B. Keil, O. Lüdtke, and K. Ohlrogge, “Organic Vapor Separation: Process Design with Regards to High-Flux Membranes and the Dependence on Real Gas Behavior at High Pressure Applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 10, pp. 3754–3760, Oct. 1999.
[155] L. Gales, A. Mendes, and C. Costa, “Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module,” *J. Membr. Sci.*, vol. 197, no. 1, pp. 211–222, 2002.
[156] S. Giglia, B. Bikson, and J. E. Perrin, “MATHEMATICAL AND EXPERIMENTAL-ANALYSIS OF GAS SEPARATION BY HOLLOW FIBER MEMBRANES,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, pp. 1239–1248, 1991.
[157] P. K. Kundu, A. Chakma, and X. Feng, “Simulation of binary gas separation with asymmetric hollow fibre membranes and case studies of air separation,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 90, no. 5, pp. 1253–1268, Oct. 2012.
[158] R. Wang, S. L. Liu, T. T. Lin, and T. S. Chung, “Characterization of hollow fiber membranes in a permeator using binary gas mixtures,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 967–976, 2002.
[159] A. Makaruk and M. Harasek, “Numerical algorithm for modelling multicomponent multipermeator systems,” *J. Membr. Sci.*, vol. 344, no. 1–2, pp. 258–265, Nov. 2009.
[160] T. Katoh, M. Tokumura, H. Yoshikawa, and Y. Kawase, “Dynamic simulation of multicomponent gas separation by hollow-fiber membrane module: Nonideal mixing flows in permeate and residue sides using the tanks-in-series model,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 76, no. 3, pp. 362–372, Jan. 2011.
[161] A. Alshehri, R. Khalilpour, A. Abbas, and Z. Lai, “Membrane Systems Engineering for Post-combustion Carbon Capture,” *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 976–985, 2013.
[162] F. Ahmad, K. K. Lau, A. M. Shariff, and G. Murshid, “Process simulation and optimal design of membrane separation system for CO2 capture from natural gas,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 36, pp. 119–128, Jan. 2012.

[163] M. Topf, T. Ingram, T. Mehling, T. Brinkmann, and I. Smirnova, “Product recovery in surfactant-based separation processes: Pervaporation of toluene from concentrated surfactant solutions,” *J. Membr. Sci.*, vol. 444, pp. 32–40, Oct. 2013.
[164] F. Ahmad, K. K. Lau, A. M. Shariff, and Y. Fong Yeong, “Temperature and pressure dependence of membrane permeance and its effect on process economics of hollow fiber gas separation system,” *J. Membr. Sci.*, vol. 430, pp. 44–55, Mar. 2013.
[165] L. Deng and M.-B. Hägg, “Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO2 facilitated transport membrane,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 4, no. 4, pp. 638–646, Jul. 2010.
[166] S. Roussanaly, R. Anantharaman, K. Lindqvist, H. Zhai, and E. Rubin, “Membrane properties required for post-combustion CO2 capture at coal-fired power plants,” *J. Membr. Sci.*, vol. 511, pp. 250–264, Aug. 2016.
[167] B. T. Low, L. Zhao, T. C. Merkel, M. Weber, and D. Stolten, “A parametric study of the impact of membrane materials and process operating conditions on carbon capture from humidified flue gas,” *J. Membr. Sci.*, vol. 431, pp. 139–155, Mar. 2013.
[168] A. Hussain and M.-B. Hägg, “A feasibility study of CO2 capture from flue gas by a facilitated transport membrane,” *J. Membr. Sci.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 140–148, Sep. 2010.
[169] X. He and M.-B. Hägg, “Energy Efficient Process for CO2 Capture from Flue gas with Novel Fixed-site-carrier Membranes,” *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 174–185, 2014.
[170] V. Vakharia, K. Ramasubramanian, and W. S. Winston Ho, “An experimental and modeling study of CO2-selective membranes for IGCC syngas purification,” *J. Membr. Sci.*, vol. 488, pp. 56–66, Aug. 2015.
[171] X. He, C. Fu, and M.-B. Hägg, “Membrane system design and process feasibility analysis for CO2 capture from flue gas with a fixed-site-carrier membrane,” *Chem. Eng. J.*, vol. 268, pp. 1–9, May 2015.
[172] N. Matsumiya, M. Teramoto, S. Kitada, and H. Matsuyama, “Evaluation of energy consumption for separation of CO2 in flue gas by hollow fiber facilitated transport membrane module with permeation of amine solution,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 26–32, Nov. 2005.
[173] B. Belaissaoui, D. Willson, and E. Favre, “Membrane gas separations and post-combustion carbon dioxide capture: Parametric sensitivity and process integration strategies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 122–132, Nov. 2012.
[174] L. M. Robeson, “Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 62, pp. 165–185, 1991.
[175] C. J. Orme *et al.*, “Characterization of gas transport in selected rubbery amorphous polyphosphazene membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 186, no. 2, pp. 249–256, 2001.
[176] A. Y. Alentiev and Y. P. Yampolskii, “Free volume model and tradeoff relations of gas permeability and selectivity in glassy polymers,” *J. Membr. Sci.*, vol. 165, pp. 201–216, 2000.
[177] J. Potreck, K. Nijmeijer, T. Kosinski, and M. Wessling, “Mixed water vapor/gas transport through the rubbery polymer PEBAX® 1074,” *J. Membr. Sci.*, vol. 338, no. 1–2, pp. 11–16, Aug. 2009.
[178] G. Q. Chen, C. A. Scholes, G. G. Qiao, and S. E. Kentish, “Water vapor permeation in polyimide membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 379, no. 1–2, pp. 479–487, Sep. 2011.
[179] G. Q. Chen, S. Kanehashi, C. M. Doherty, A. J. Hill, and S. E. Kentish, “Water vapor permeation through cellulose acetate membranes and its impact upon membrane separation performance for natural gas purification,” *J. Membr. Sci.*, vol. 487, pp. 249–255, Aug. 2015.
[180] C. A. Scholes, S. Kanehashi, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, “Water permeability and competitive permeation with CO2 and CH4 in perfluorinated polymeric membranes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 147, pp. 203–209, Jun. 2015.
[181] J. Moore, “CO2 Capture Tech Update 2013 Advanced Compression.” U.S. Department of Energy, 2013.

[182] M. Giacinti Baschetti, M. Minelli, J. Catalano, and G. C. Sarti, “Gas permeation in perflurosulfonated membranes: Influence of temperature and relative humidity,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 27, pp. 11973–11982, Sep. 2013.
[183] C. Tsvigu, E. Pavesi, M. G. De Angelis, and M. Giacinti Baschetti, “Effect of relative humidity and temperature on the gas transport properties of 6FDA–6FpDA polyimide: Experimental study and modelling,” *J. Membr. Sci.*, vol. 485, pp. 60–68, Jul. 2015.
[184] E. Lasseuguette, M.-C. Ferrari, and S. Brandani, “Humidity Impact on the Gas Permeability of PIM-1 Membrane for Post-combustion Application,” *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 194–201, 2014.
[185] C. A. Scholes *et al.*, “The effects of minor components on the gas separation performance of membranes for carbon capture,” *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 681–687, 2011.
[186] P. Jan Roman, F. Detlev, K. Thomas, and P. Klaus-Viktor, “Gas permeation measurement under defined humidity via constant volume/variable pressure method,” *J. Membr. Sci.*, vol. 389, pp. 343–348, Feb. 2012.
[187] M. Cersosimo *et al.*, “Separation of CO2 from humidified ternary gas mixtures using thermally rearranged polymeric membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 492, pp. 257–262, Oct. 2015.
[188] M. Pfister, B. Belaissaoui, and E. Favre, “Membrane Gas Separation Processes from Wet Postcombustion Flue Gases for Carbon Capture and Use: A Critical Reassessment,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 2, pp. 591–602, Jan. 2017.
[189] M. Yuan, K. Narakornpijit, R. Haghpanah, and J. Wilcox, “Consideration of a nitrogen-selective membrane for postcombustion carbon capture through process modeling and optimization,” *J. Membr. Sci.*, vol. 465, pp. 177–184, Sep. 2014.
[190] M. T. Ho, G. W. Allinson, and D. E. Wiley, “Reducing the Cost of CO_2 Capture from Flue Gases Using Membrane Technology,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 5, pp. 1562–1568, Mar. 2008.
[191] R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, and E. Favre, “Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study,” *Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2556–2570, Nov. 2006.
[192] L. Zhao, E. Riensche, L. Blum, and D. Stolten, “Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses,” *J. Membr. Sci.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 160–172, Sep. 2010.
[193] C. A. Scholes, M. T. Ho, D. E. Wiley, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, “Cost competitive membrane—cryogenic post-combustion carbon capture,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 17, pp. 341–348, Sep. 2013.
[194] C. A. Scholes, M. T. Ho, A. A. Aguiar, D. E. Wiley, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, “Membrane gas separation processes for CO2 capture from cement kiln flue gas,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 24, pp. 78–86, May 2014.
[195] T. C. Merkel, H. Lin, X. Wei, and R. Baker, “Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 126–139, Sep. 2010.
[196] G. Q. Chen, C. A. Scholes, C. M. Doherty, A. J. Hill, G. G. Qiao, and S. E. Kentish, “The thickness dependence of Matrimid films in water vapor permeation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 301–312, Oct. 2012.
[197] L. Ansaloni, M. Minelli, M. Giacinti Baschetti, and G. C. Sarti, “Effect of relative humidity and temperature on gas transport in Matrimid®: Experimental study and modeling,” *J. Membr. Sci.*, vol. 471, pp. 392–401, Dec. 2014.
[198] D. Zhongde, “D3.3_Supported ionic liquid membranes (SILMs) development,” 3.3, 2016.
[199] M. J. Thundyil, Y. H. Jois, and W. J. Koros, “Effect of permeate pressure on the mixed gas permeation of carbon dioxide and methane in a glassy polyimide,” *J. Membr. Sci.*, vol. 152, no. 1, pp. 29–40, 1999.
[200] H. D. Kamaruddin and W. J. Koros, “Some observations about the application of Fick’s first law for membrane separation of multicomponent mixtures,” *J. Membr. Sci.*, no. 135, pp. 147–159, Apr. 1997.

[201] C. A. Scholes, G. W. Stevens, and 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.*, vol. 350, no. 1–2, pp. 189–199, Mar. 2010.
[202] T. C. Merkel, R. P. Gupta, B. S. Turk, and B. D. Freeman, “Mixed-gas permeation of syngas components in poly (dimethylsiloxane) and poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures,” *J. Membr. Sci.*, vol. 191, no. 1, pp. 85–94, 2001.
[203] A. Ghadimi, M. Sadrzadeh, K. Shahidi, and T. Mohammadi, “Ternary gas permeation through a synthesized PDMS membrane: Experimental and modeling,” *J. Membr. Sci.*, vol. 344, no. 1–2, pp. 225–236, Nov. 2009.
[204] S. Ben Hamouda and S. Roudesli, “Transport properties of PVA/PEI/PEG composite membranes: sorption and permeation characterizations,” *Open Chem.*, vol. 6, no. 4, Jan. 2008.
[205] M.-B. Hägg and A. Lindbråthen, “CO_2 Capture from Natural Gas Fired Power Plants by Using Membrane Technology,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 20, pp. 7668–7675, Sep. 2005.
[206] H. Matsuyama, K. Matsui, Y. Kitamura, T. Maki, and M. Teramoto, “Effects of membrane thickness and membrane preparation condition on facilitated transport of CO 2 through ionomer membrane,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 17, no. 3, pp. 235–241, 1999.
[207] L. Deng and M.-B. Hägg, “Carbon nanotube reinforced PVAm/PVA blend FSC nanocomposite membrane for CO2/CH4 separation,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 26, pp. 127–134, Jul. 2014.
[208] Z. Tong, V. K. Vakharia, M. Gasda, and W. S. W. Ho, “Water vapor and CO2 transport through amine-containing facilitated transport membranes,” *React. Funct. Polym.*, vol. 86, pp. 111–116, Jan. 2015.
[209] D. R. Smith and J. A. Quinn, “The prediction of facilitation factors for reaction augmented membrane transport,” *AIChE J.*, vol. 25, no. 1, pp. 197–200, 1979.
[210] R. D. Noble, J. D. Way, and L. A. Powers, “Effect of external mass-transfer resistance on facilitated transport,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 25, no. 3, pp. 450–452, Aug. 1986.
[211] L. L. Kemena and R. Noble, “Optimal regimes of facilitated transport.” 1983.
[212] J. Douglas Way, R. D. Noble, T. Flynn, and D. Sloan, “LIQUID MEMBRANE TRANSPORT: A SURVEY: REVIEW,” *J. Membr. Sci.*, vol. 12, pp. 239–259, 1982.
[213] A. H. Gorji and T. Kaghazchi, “Mathematical modelling of CO_2 facilitated transport through liquid membranes containing amines as carrier,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 86, no. 6, pp. 1039–1046, Dec. 2008.
[214] A. Dindi and R. D. Noble, “An analytical solution for competitive facilitated membrane transport.” Journal of membrane science, 1992.
[215] W. J. Ward, “Analytical and experimental studies of facilitated transport,” *AIChE J.*, vol. 16, no. 3, pp. 405–410, 1970.
[216] J. H. Kim, S. M. Park, J. Won, and Y. S. Kang, “Dependence of facilitated olefin transport on the thickness of silver polymer electrolyte membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 209–212, Jun. 2004.
[217] Y. Chen, L. Zhao, B. Wang, P. Dutta, and W. S. Winston Ho, “Amine-containing polymer/zeolite Y composite membranes for CO2/N2 separation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 497, pp. 21–28, Jan. 2016.
[218] A. Sungpet, “Reactive polymer membranes for ethylene/ethane separation.” 1997.
[219] R. D. Noble, “Relationship of system properties to performance in facilitated transport systems.” 1987.
[220] E. L. Cussler and R. Aris, “ON THE LIMITS OF FACILITATED DIFFUSION.” 1988.
[221] R. D. Noble, “Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes.” 1992.
[222] L. E. Øi and M. Fazlagic, “Glycol Dehydration of Captured Carbon dioxide using Aspen Hysys Simulation,” 2014.

[223] H. Er-Rbib, “Conception et simulation du fonctionnement d’une unité de stockage/déstockage d’électricité renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d’un co-électrolyseur à haute température réversible: Approches stationnaire et dynamique,” Paris, ENMP, 2015.
[224] L. E. Øi and E. T. Selstø, “Process simulation of glycol regeneration,” in *GPA Europe’s meeting in Bergen< www. escet. urjc. es/∼ sop/alumnos/proyectos/descargas/propuesta06. pdf>(accessed 06/07/2010)*, 2002.
[225] J. Kemper, L. Sutherland, J. Watt, and S. Santos, “Evaluation and Analysis of the Performance of Dehydration Units for CO2 Capture,” *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 7568–7584, 2014.
[226] I. J. Uyanga and R. O. Idem, “Studies of SO_2 - and O_2 -Induced Degradation of Aqueous MEA during CO_2 Capture from Power Plant Flue Gas Streams,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 2558–2566, Apr. 2007.
[227] T. Supap, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, and C. Saiwan, “Kinetics of sulfur dioxide- and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO2 absorption from power plant flue gas streams,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 3, no. 2, pp. 133–142, Mar. 2009.
[228] M. Minelli and G. C. Sarti, “Permeability and diffusivity of CO2 in glassy polymers with and without plasticization,” *J. Membr. Sci.*, vol. 435, pp. 176–185, May 2013.
[229] S. R. Reijerkerk, K. Nijmeijer, C. P. Ribeiro, B. D. Freeman, and M. Wessling, “On the effects of plasticization in CO2/light gas separation using polymeric solubility selective membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 367, no. 1–2, pp. 33–44, Feb. 2011.
[230] N. R. Horn and D. R. Paul, “Carbon dioxide plasticization and conditioning effects in thick vs. thin glassy polymer films,” *Polymer*, vol. 52, no. 7, pp. 1619–1627, Mar. 2011.
[231] T. Visser and M. Wessling, “When Do Sorption-Induced Relaxations in Glassy Polymers Set In?,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 14, pp. 4992–5000, Jul. 2007.
[232] A. Mourgues and J. Sanchez, “Theoretical analysis of concentration polarization in membrane modules for gas separation with feed inside the hollow-fibers,” *J. Membr. Sci.*, vol. 252, no. 1–2, pp. 133–144, Apr. 2005.
[233] G. He, Y. Mi, P. L. Yue, and G. Chen, “Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane processes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 153, pp. 243–258, 1999.
[234] O. Lüdtke, R. D. Behling, and K. Ohlrogge, “Concentration polarization in gas permeation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 146, pp. 145–157, 1998.
[235] C.-Y. Pan and H. W. Habgood, “Gas separation by permeation Part II: Effect of permeate pressure drop and choice of permeate pressure,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 56, no. 2, pp. 210–217, 1978.
[236] C. Makhloufi, “Etude expérimentale et modélisation d’un procédé de capatge du CO2 en post combustion par l’ammoniaque à l’aide de contacteurs membranaires : du matériau à l’évaluation de l’intensification de l’absorption,” Université de Lorraine, 2013.
[237] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, and I. Pinnau, “Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 415–434, 2000.
[238] J. M. Mohr and D. R. Paul, “Effect of casting solvent on the permeability of poly (4-methyl-1-pentene),” *Polymer*, vol. 32, no. 7, pp. 1236–1243, 1991.

Annexe A : Phénomène non idéaux dans les modules membranaires

Le transfert de matière est aussi dépendant de phénomènes extérieurs, capable de modifier les performances de séparation de la membrane. Ces principaux phénomènes sont la polarisation de concentration, le comportement réel des gaz, l'effet joules Thompson, l'effet de plastification ou les pertes de charges. Dans cette partie, une brève description ainsi qu'une explication sur le fait de les avoir négligés est décrite.

1. *Plastification du CO_2 dans la membrane*

Lorsqu'un composé est très soluble dans une membrane, il peut être responsable d'un phénomène de plastification. L'augmentation de la concentration sorbée du composé soluble qui dépend de sa pression partielle en amont de la membrane peut gonfler la membrane. En conséquence, cela accroit la mobilité des chaines polymériques, détruit les structures des chaines polymériques et augmente la diffusion de chaque composé à travers la membrane.

Dans un polymère vitreux, la perméabilité suit le modèle Dual Mode. Une augmentation de la pression diminue la perméabilité. Mais si la pression dépasse une pression limite de plastification, le coefficient de diffusion du composé devient dépendant de la concentration du composé dans la membrane et augmente la perméabilité du composé (voir Figure 91). L'augmentation de la pression partielle en amont et la réduction de l'épaisseur de la membrane sont deux facteurs capables d'accélérer l'effet de plastification car ils augmentent la concentration sorbée dans le polymère. Cependant, certains polymères ont une bonne résistance à ce phénomène. La prise en compte de ce phénomène peut se faire à l'aide d'une loi empirique de diffusion en fonction du volume libre dans la membrane [228]. Pour une membrane élastomère, une loi empirique de sorption peut aussi modéliser le comportement de la plastification [229].

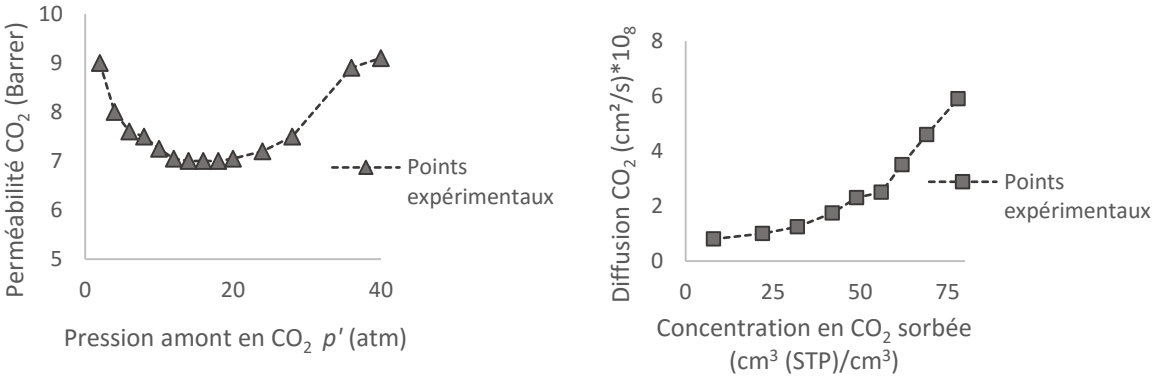


Figure 91. Evolution de la perméabilité et de la diffusion du CO_2 dans une membrane Matrimid 5218 à 35°C en fonction de la pression amont [228], [230], [231]

Dans le cas du captage de CO_2 en post combustion, ce phénomène n'est pas pris en compte principalement pour deux raisons. La plastification est possible avec des composés hautement sorbables, seul le CO_2 et la vapeur d'eau correspondent à ce type de composé dans ces études. La première raison est leur faible fraction dans l'alimentation, la fraction en CO_2 en post combustion est généralement inférieure à 30%. En conséquence, la pression partielle en amonts est faible. Il faudrait alors une forte compression pour dépasser la pression limite de plastification. La seconde raison est que la compression est généralement faible car les fumées de post combustion arrivent à une pression de 1 bar et non déjà comprimées. L'optimisation de la pénalité énergétique tend à limiter l'étape de compression du module membranaire.

2. *Comportement réel des gaz*

Une fugacité exprime l'écart entre les propriétés réelles à celle à l'état gaz parfait pur. A faible pression et faible température, cas de la capture du CO_2 en post combustion, cet écart est négligeable ($\omega = 1$). A haute pression, le gaz ne se comporte plus comme un gaz parfait ($\omega \neq 1$), il devient nécessaire de prendre en compte les fugacités et non plus les pressions partielles. Les lois thermodynamiques intégrées dans le logiciel de simulation ASPEN PLUS permettent le calcul et la prise en compte des coefficients de fugacités dans la phase gaz. Pour le cas des gaz permanents à haute pression, la thermodynamique est définie par les équations d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK).

$$f_i = \omega p_i \quad (123)$$

Avec f_i : Fugacité d composé i

ω : Coefficient de fugacité

p_i : Pression partielle de l'espèce i

3. *La polarisation de concentration*

La polarisation de concentration est un phénomène qui peut apparaître au rétentat et au perméat et provient de l'existence d'une couche limite au niveau de la phase gaz (voir Figure 92). Le composé le moins perméable s'accumule à la surface de la membrane et forme une couche limite qui augmente la résistance au transfert de matière totale. La conséquence de cette couche limite est une réduction du gradient de concentration pour le composé le plus perméable et une augmentation pour ceux moins perméable. La polarisation de concentration peut réduire significativement les performances de séparation de la membrane (flux au perméat et sélectivité). Mourgues et Sanchez [232] ont démontré que les effets de la polarisation de concentration apparaît à partir d'une perméance de 1000 GPU et une sélectivité de 100. Cette limite est représentative d'un écart inférieur à 5% dans leur étude.

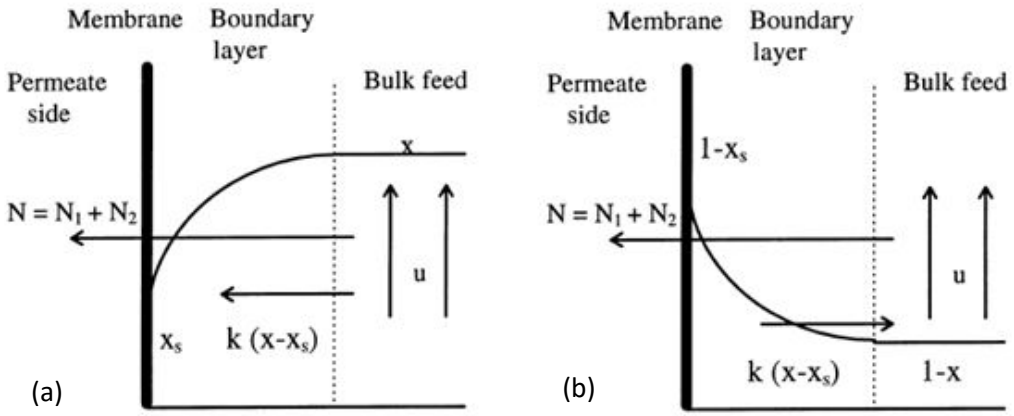


Figure 92. Profil de la concentration dans l'épaisseur de la couche limite pour le composé le plus perméable (a) et pour le composé le moins perméable (b)en régime permanent [233]

Dans le traitement des gaz par perméation gazeuse, une haute sélectivité et perméance n'est obtenue que rarement notamment avec des membranes industrielles. Dans les nombreuses membranes présentées au cours de cette thèse que ce soit dans les simulations ou synthétisées pour le projet HiPerCap, aucune performance de séparation ne dépasse la limite de 1000 GPU et une sélectivité de 100, l'effet de la polarisation est alors considéré négligeable. De plus, les

paramètres du transfert de matière de la couche limite dépendent de la géométrie de la membrane. Dans ce travail, seule une surface spécifique sans géométrie associée est obtenue.

Cependant, une solution mathématique est possible pour déterminer la concentration réelle à la surface de la membrane. Le cas le plus courant est dans une fibre creuse lorsque l'alimentation est à l'intérieure de la fibre [234]. La polarisation de concentration dépend des conditions opératoires (pression amont, débit de l'alimentation), des performances de séparation de la membrane mais aussi du stage cut (débit du perméat).

$$\frac{x_i - y_i}{x_i' - y_i} = exp(\frac{N_i * \delta}{D}) \ (124)$$

$$\frac{\delta}{D} = k * u^n \ (125)$$

$$Sh = \frac{k * d_h}{D_i} = 1{,}61(Re * Sc * \frac{d_h}{l}) \ (126)$$

$$Re = \frac{u * d}{\nu} \ (127)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \ (128)$$

Avec x_i : Fraction dans l'alimentation du composé perméable i

x_i' : Fraction à l'interface gaz-membrane du composé perméable i

y_i : Fraction au perméat du composé perméable i

N_i : Débit volumique de l'alimentation ($m^3.s^{-1}$)

δ : Epaisseur de la couche limite (m)

D : Coefficient de diffusion dans la phase gaz ($m^2.s^{-1}$)

u : Vitesse de l'alimentation ($m.s^{-1}$)

n : Paramètre (-)

k : Coefficient de transfert de matière de la couche limite ($m^2.s^{-2}$)

d_h : Diamètre hydraulique (m)

l : Longueur de la fibre (m)

Re : Nombre de Reynolds

Sc : Nombre de Schmidt

ν : Viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)

4. *Pertes de charge*

Les flux passants dans le module membranaire subissent des pertes de charges en amont et en aval de la membrane. La présence de ces pertes de charge peut réduire significativement la force motrice du système et donc augmenter l'énergie requise pour la compression de l'alimentation ou le vide du perméat. Cependant, les pertes de charges dépendent de la géométrie du module membranaire. Parfois importante dans un module fibre creuse lorsque

le diamètre est très faible, elles sont moins présentes dans un module spiralé et négligeables dans un module plat. Dans le cas du perméat dans une fibre creuse, les pertes de charges sont déterminées par l'équation de Hagen Poiseuille [235] car l'écoulement du flux est laminaire.

$$\frac{dp^2}{dl} = -\frac{256\mu RTQ}{\pi {d_i}^4} \quad (129)$$

Avec μ : Viscosité du mélange ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)

T : Température (K)

R : Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

Q : Vitesse du flux ($m^3.s^{-1}$)

d_i : Diamètre interne de la fibre (m)

Dans le côté en surpression au rétentat, ces pertes de charges sont généralement négligeables comparé à la pression totale (<5%). Dans le module MEMSIC, la surface estimée reste une surface spécifique sans géométrie, les pertes de charges ne sont donc pas estimées. En ne donnant aucune géométrie, on se garde la liberté du design du module membranaire sans se restreindre à un seul cas d'étude.

5. *Effet joule Thompson*

Le phénomène non idéal de Joule-Thomson est responsable d'une variation de la température au perméat. La force motrice implique que la pression totale au perméat est inférieure à celle au rétentat, il y a alors une détente au perméat responsable d'une diminution de la température. Cette différence de température peut remettre en cause les conditions isothermes du procédé. La diminution de la pression totale au perméat est assimilable à une décompression isenthalpique que l'on qualifie de phénomène de joule le phénomène. Le coefficient de Joule Thomson est un coefficient enthalpique qui dépende des variables d'états du perméat et du rétentat ($x_i, T\ et\ P$).

$$h_{retentat}(x_{i,}, T\ et\ P) = h_{perméat}(x_{i,}, T\ et\ P)$$

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{(\frac{\delta H}{\delta P})_P}{(\frac{\delta H}{\delta T})_T} \quad (130)$$

Avec μ : Coefficient de Joule Thomson ($K.bar^{-1}$)

ΔT : Différence de température entre le rétentat et le perméat (K)

ΔP : Différence de pression entre le rétentat et le perméat (bar)

Le coefficient de Joule Thomson est définit à partir de paramètres thermodynamique d'un composé. Positif, il signifie qu'une détente est responsable d'une baisse de la température. La température est un paramètre opératoire capable d'influencer la perméabilité d'un composé (voir chapitre II). Une différence de température non négligeable demande une différence de pression importante. Dans le cas du traitement du gaz naturel, où la différence de pression peut être supérieure à 50 bar, la température au perméat peut diminuer de plusieurs degrés. Cet effet non idéal est alors suffisamment important pour influencer le transfert de matière. Cependant, les faibles différences de pression appliquées dans le captage du CO_2 en post combustion permet de négliger ce phénomène ($\Delta T < 1°C$).

Annexe B : Expression de la pureté y dans le cas d'un modèle à perméabilité constante

Il est admis que la pureté au perméat y dans une membrane est fonction du rapport de pression ψ. Le développement suivant s'applique pour la séparation d'un mélange binaire. On obtient au final, l'équation 137 qui pour une même membrane ($\alpha^* = cst$), la pureté est une fonction du rapport de pression (ψ) [19]. Ce cas n'est valable que pour un modèle à perméabilité constante.

$$y_i = \frac{J_i}{\sum_{i=1}^{n} J_i} = \frac{J_i}{J_i + J_j} = \frac{1}{1 + \frac{J_j}{J_i}} \propto f(\psi) \quad (131)$$

$$J_i = \frac{P_i}{z}(p' x_{i\,out} - p'' y_i) \quad (132)$$

$$J_j = \frac{P_j}{z}(p'(1 - x_{i\,out}) - p''(1 - y_i)) \quad (133)$$

$$\alpha^* = \frac{P_i}{P_j} \quad (134)$$

$$\psi = \frac{p''}{p'} \quad (135)$$

$$\frac{J_j}{J_i} = \frac{P_j(p'(1-x_{i\,out}) - p''(1-y_i))}{P_i(p' x_{i\,out} - p'' y_i)} = \frac{1}{\alpha^*} \frac{((1-x_{i\,out}) - \psi(1-y_i))}{(x_{i\,out} - \psi y_i)} \quad (136)$$

$$\frac{y_i}{1-y_i} = \alpha^* \left(\frac{x_{i\,out} - \psi y_i}{1 - x_{i\,out} - \psi(1-y_i)}\right) \quad (137)$$

Avec $x_{i\,out}$: fraction du composé i au rétentat

y_i : Fraction du composé i au perméat

α^* : Sélectivité idéale

ψ : Rapport de pression

Annexe C : La perméabilité dans une Membrane à Matrice Mixte : Modèles complexes (non idéaux)

Dans le cas d'un modèle à trois phases, on considère l'existence d'une zone intermédiaire entre une particule inorganique et le polymère. Cette zone, entièrement composée de polymère, occupe une certaine fraction volumique. La particularité de cette zone est que ces performances de séparation sont différentes de celles du polymère pur à cause de l'interaction entre le polymère et la particule inorganique. Ce changement des perméabilités et des sélectivités est associé aux interactions entre la particule inorganique et le polymère. La Figure 93 illustre une MMM à trois phases, la phase supplémentaire se trouvant à l'intermédiaire entre le polymère et la particule inorganique.

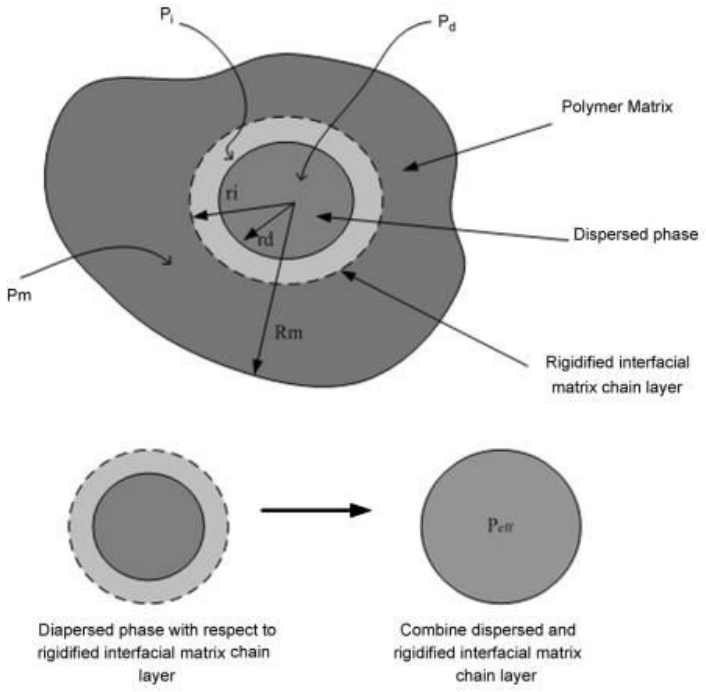


Figure 93. Représentation d'une MMM à trois phases [128]

Le transfert de matière au sein de cette zone suit encore un mécanisme SD, une perméabilité effective de la partie intermédiaire peut être définie. Ainsi des modèles plus rigoureux, modifiés à partir des modèles idéaux, utilisent une perméabilité effective par zone pour obtenir une perméabilité effective de la MMM. Une des principales lois du modèle non idéal est la loi de Maxwell modifiée (équation 138). La version modifiée de la loi de Maxwell correspond à une double utilisation du modèle de Maxwell. Une première fois entre la phase intermédiaire et les particules inorganique afin de former une nouvelle zone qui combine la phase intermédiaire et la particule, puis une seconde fois entre la phase polymère et la nouvelle zone.

$$P_{fi} = P_{mi}\frac{P_{effi}+2P_{mi}-2\phi_{eff}(P_{mi}-P_{effi})}{P_{effi}+2P_{mi}+\phi_{eff}(P_{mi}-P_{effi})} \quad 138$$

$$P_{effi} = P_{ii}\frac{P_{di}+2P_{ii}-2\phi(P_{ii}-P_{di})}{P_{di}+2P_{ii}+\phi(P_{ii}-P_{di})} \quad 139$$

Avec P_{ii}: Perméabilité effective dans la zone intermédiaire (Barrer)

P_{di}: Perméabilité effective dans les particules inorganiques (Barrer)

P_{effi} : Perméabilité effective de la zone combinée (Barrer)

P_{mi}: Perméabilité effective dans le polymère pur (Barrer)

P_{fi}: Perméabilité effective dans la MMM (Barrer)

ϕ_S: Fraction volumique de la zone combinée (-)

ϕ: Fraction volumique des particules inorganique (-)

A l'aide de la perméabilité effective de la zone combinée, les interactions particule/polymère sont alors prises en compte. Cependant, il est plus difficile expérimentalement d'extraire ces données, notamment ceux concernant la phase intermédiaire et sa fraction volumique dans la MMM.

Annexe D : Article sur le programme informatique du module membranaire MEMSIC

L'article présenté ci-après a été publié en octobre 2016 dans le *Journal of Membrane Science*. Il explique en détail le programme MEMSIC et montre par des exemples son utilité dans des cas précis en étant intégré dans une environnement de simulation du logiciel ASPEN PLUS.

Journal of Membrane Science 523 (2017) 77–91

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Membrane Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/memsci

Rigorous variable permeability modelling and process simulation for the design of polymeric membrane gas separation units: MEMSIC simulation tool

Roda Bounaceur, Etienne Berger, Marc Pfister, Alvaro Andres Ramirez Santos, Eric Favre*

LRGP-CNRS Université de Lorraine, 1 rue Grandville, 54001 Nancy, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Membrane
Separations
Permeability
Simulation
Design
Gas
Polymers

ABSTRACT

Membrane processes are, together with cryogeny, absorption and adsorption, a key technology for gas separation applications. For simulation purposes, a constant membrane permeability hypothesis is most often assumed for each gas compound, for sake of simplicity. In this study, the incidence of variable (i.e. pressure dependent) permeability of gases or vapors through dense polymeric membranes on module separation performances or design is investigated through a simulation study. A dedicated computer software (MEMSIC) including multicomponent mixtures computations and extendable to Process System Engineering (PSE) softwares through a CAPE OPEN tool is described. The modelling approach offers, for the first time, a rigorous computation of transmembrane fluxes based on different solution-diffusion models (dual mode, Flory Huggins, ENSIC) for a set of absolute upstream and downstream pressure. This strategy differs from a classical flux expression, based on the dependency of permeability either upon upstream pressure or transmembrane pressure, which has been proposed up to now but can generate computational errors. A series of simulation case studies through glassy and rubbery membranes is reported; it shows that the constant permeability hypothesis can lead in some cases to significant design errors (i.e. required membrane surface area for a given set of specifications). Furthermore, significant differences are observed compared to the classical variable permeability approach making use of the product of permeability with pressure difference. Tentative guidelines for the identification of the key characteristics of a given system which require a variable permeability behavior to be taken into account are finally proposed.

1. Introduction

Membrane processes appear as an attractive technology for the development of sustainable chemical process industries. Membrane separations indeed combine a series of key advantages: continuous operation without a regeneration step (simple process), no phase change (energy efficient process), compact units due to the large specific surface area of modules (intensified process), physical separation process without chemical reactions involved and without wasted chemicals losses (environmental friendly process). For gas separation applications, membrane separations is nowadays considered as one of the key technologies, together with cryogeny, gas-liquid absorption and adsorption. In terms of materials, almost exclusively dense thin skin polymeric membranes are applied at industrial scale. Air separation, hydrogen purification, natural gas treatment, Volatile Organic Compounds recovery from air and gas drying operations are the major current markets of membrane gas separations [1]. Promising gas or vapor applications are expected to emerge such as post-combustion carbon capture, organic vapor separation for chemicals production (hydrocarbons, organic biomolecules) or renewable energy purification operations (biogas, hydrogen from electrolysis...).

In order to evaluate the potentialities of membrane gas separation processes for a target application, efficient modelling simulation approaches are obviously of major importance. A large number of publications have addressed the various process modelling possibilities for a steady state membrane gas separation unit, covering different levels of complexity. Basically, a great number of process studies make use of the reference case proposed by Weller and Steiner in their pioneering work [2]. This baseline approach is based on the following set of assumptions:

1. Steady state operation (no time dependency of fluxes)
2. Binary feed mixture
3. Isothermal conditions

* Corresponding author.
E-mail address: Eric.Favre@univ-lorraine.fr (E. Favre).

http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.011
Received 22 July 2016; Received in revised form 8 September 2016; Accepted 10 September 2016
Available online 01 October 2016
0376-7388/ © 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nomenclature

A	Constant (dimensionless)
a_i	Activity of vapor i in gas phase (dimensionless)
a_{i1}	Activity of vapor i in gas phase in the upstream part (dimensionless)
a_{i2}	Activity of vapor i in gas phase in the downstream part (dimensionless)
B	Constant (dimensionless)
b_i	Langmuir affinity coefficient (atm^{-1})
C_{Di}	Henry law dissolved component i (cm^3 (STP)/cm^3 polymer)
C_{Hi}	Langmuir law hole filling (cm^3 (STP)/cm^3 polymer)
C'_{Hi}	Langmuir coefficient (cm^3(STP)/cm^3 polymer)
C_i	Concentration of species i (cm^3 (STP)/cm^3 polymer)
$C_{i,0}$	Concentration of species i in the upstream part of the membrane (cm^3 (STP)/cm^3 polymer)
$C_{i,z}$	Concentration of species i in the downstream part of the membrane (cm^3 (STP)/cm^3 polymer)
D_i	Diffusion coefficient of the component i (cm^2/s)
D_{Di}	Henry diffusion coefficient (cm^2/s)
D_{Hi}	Langmuir diffusion coefficient (cm^2/s)
f_i	Fugacity of species i (atm)
J_i	Permeate flow of the component i (mol/s)
k_{Di}	Henry coefficient of species i (cm^3 (STP) /(cm^3 polymer. atm))
K_{Pi}	The attraction of sorbent by the polymer chains (dimensionless)
K_{Si}	The attraction of the sorbent by the previously sorbed molecules (dimensionless)
N	Number of compounds (dimensionless)
P_i	Permeability of the component i (barrer)
p'	Total upstream pressure (bar)
p''	Total downstream pressure
p_i^{sat}	Saturated pressure of the component i (bar)
Q^{in}	Feed flow rate (cm^3 (STP)/s)
Q_p	Permeate flow rate (cm^3 (STP)/s)
Q_r	Retentate flow rate (cm^3 (STP)/s)
S	Surface area of the membrane (m^2)
V_{mi}	Molar volume of the component i (cm3/mol)
x_i	Purity of the component i in the retentate flow (%)
y_i	Purity of the component i in the permeate flow (%)
z	Thickness in the membrane (μm)

Greek symbols

Δp_i	Difference of partial pressure of the component i (bar)
ϕ_i	Volume fraction of the sorbed vapor i in the polymer (%)
ϕ_1	Volume fraction of the sorbed vapor in the polymer in the upstream part (%)
ϕ_2	Volume fraction of the sorbed vapor in the polymer in the downstream part (%)
χ_i	Parameter of the model (dimensionless)
ψ	Pressure ratio (p''/p')

4. Constant total pressure on the upstream and downstream side of the membrane module (i.e. negligible pressure drop effects)
5. Ideal gas behavior (fugacity coefficients set at 1)
6. No concentration polarization effects on the upstream and downstream side (the dense skin membrane layer is the only mass transfer resistance)
7. No flux coupling (each compound permeates through the membrane according to its own driving force)
8. Constant gas permeability

This set of hypotheses is of major interest because it offers the possibility to address the separation performances evaluation through

Table 1
Summary of the publications reported on membrane module modelling and simulation and the associated hypotheses. +: Hypothesis taken into account. -: Hypothesis not taken into account.

Multicomponent	ΔP′	ΔP″	ΔT	Concentration Polarization	Real gas behavior	Variable permeability	Reference
–	–	–	–	–	–	–	[2]
–	–	–	–	–	–	–	[15]
–	–	–	–	–	–	–	[16]
+	–	–	–	–	–	–	[17]
+	+	–	–	–	–	–	[18]
–	+	–	–	–	–	+	[19]
+	–	–	+	–	–	–	[8]
–	+	+	–	–	–	–	[20]
+	+	+	–	–	–	–	[21]
+	+	–	+	–	–	–	[6]
+	+	+	+	–	+	–	[22]
–	–	+	+	–	–	–	[23]
+	+	+	+	+	+	+	[24]
–	–	–	+	–	–	–	[25]
–	–	–	–	+	+	–	[26]
–	+	–	–	–	–	–	[27]
–	–	+	–	–	–	–	[28]
+	+	–	–	–	–	–	[29]
–	+	–	–	+	+	–	[9]
+	–	–	–	–	–	–	[30]
+	–	+	–	–	–	–	[31]
+	–	+	–	–	–	–	[32]
–	–	+	–	–	–	–	[33]
+	–	–	–	–	–	–	[34]
–	–	+	+	+	–	+	[35]
+	+	+	+	+	+	+	[36]
–	–	+	–	–	–	+	[37]

X

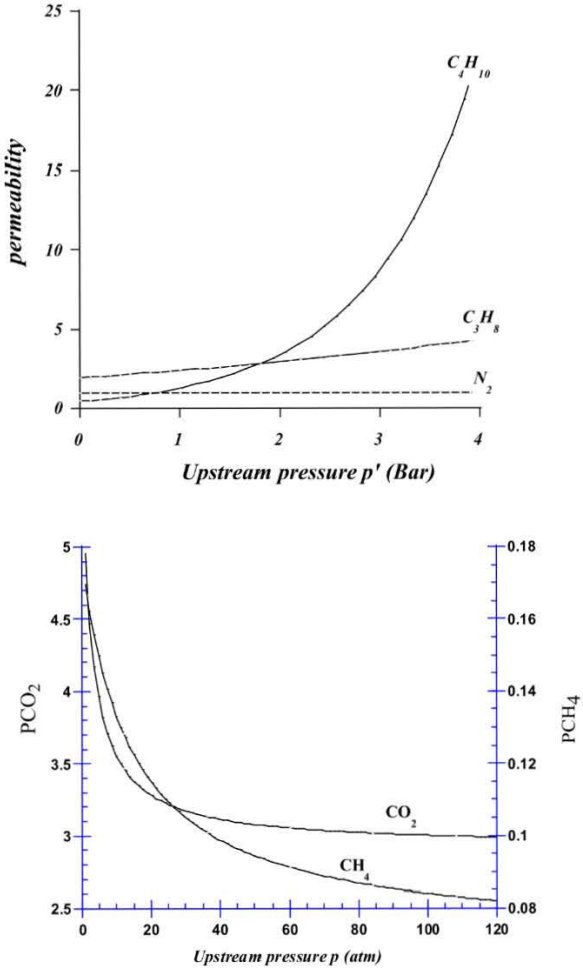


Fig. 1. Examples of the evolution of the average permeability of gaseous compounds or vapors through dense polymeric membranes as a function of the upstream pressure. Vacuum is applied on the downstream side and remains unchanged for the different examples.

dimensionless numbers such as the material ideal selectivity (α), the pressure ratio (ψ) and the module stage cut (θ). Parametric studies can thus be easily performed in order to explore the impact of material characteristics (α), driving force conditions (ψ) and module productivity (θ). Nevertheless, given the broad range of situations which exist for industrial gas separation applications, each of the above starting hypotheses can be reconsidered, from case to case. Except the steady state operation which remains systematically applied, several studies indeed explored the incidence of so-called non-ideal effects on the simulated performances of a gas separation module. For instance, the influence of multicomponent separations [3–5], non-isothermal process (i.e. coupled energy and mass balances [6]), pressure drop influence [7], gas phase non-idealities [8], boundary layer resistance [9] have been investigated.

Basically, two types of approaches can be applied for quantifying the impact of non ideal effects; a large majority of studies focus individually on a particular non ideal effect such as non isothermal conditions (Joule Thomson effect), pressure drop, concentration polarization, variable permeability or real gas behavior effects. A smaller number of studies simultaneously consider several or all the above non idealities in order to explore the interplay and in some cases compensating effects on the simulation results.

A summary of the different publications dedicated to one or several of these non ideal effects on membrane gas permeation simulations is reported in Table 1.

It can be seen that, surprisingly, the variable permeability situation has remained largely unexplored. The limited number of studies addressing the variable permeability issue is striking, given the very large number of studies dedicated to the analysis of permeability variation effect in polymers (gases or vapors). The concentration and pressure dependency of the permeability of gases, vapors and liquids through dense polymers is indeed abundantly documented [10–12]. Moreover, the few publications which addressed variable permeability situations [19,24,35,36] usually make use of a classical expression where the compound flux is computed through the product of a variable permeability term, times the partial pressure difference or the upstream pressure (i.e. **P**=f(ΔP) or **P**=f(P_{up}). This strategy is interesting in that it requires minimal changes from the modelling point of view compared to the constant permeability case; interestingly, it also requires a minimal computational effort.

Unfortunately, the variable permeability case in dense polymeric membranes raises a specific difficulty, which, to our knowledge, has never been rigorously taken into account. It can be effectively shown that, as soon as a compound permeability depends on the compound partial pressure in the gas phase, the classical formulation permeability as a function of pressure difference (i.e. **P**= f(ΔP)) no longer applies and can lead to computational errors [13]. The only rigorous solution requires in that case to express the absolute upstream and downstream pressure and split the permeability expression into a thermodynamic phase partition (i.e. sorption coefficient) and mass transfer coefficient (diffusion coefficient) [14]. This peculiarity results from the mass transfer mechanism of compound into dense polymers, namely the solution-diffusion model. An iterative resolution taking into account the local upstream and downstream solubility and the diffusivity behavior for each compound is necessary for a rigorous local flux computation.

This study intends to explore the impact of a variable permeability situation on the simulation results of a membrane gas separation unit based on the rigorous flux resolution described above. A dedicated computer program, MEMSIC, extendable to multicomponent mixtures and taking into account the different flow conditions has been developed in order to achieve that purpose. The flux computation takes into account the local upstream and downstream partial pressure (and not the partial pressure difference), through different solution diffusion models (Flory Huggins, Dual mode, ENSIC). The objective is to address, through a series of case studies, the following questions:

1. What is the impact, in terms of separation performances and/or membrane surface area requirements of a variable permeability situation compared to a constant permeability?
2. Does the variable permeability / pressure difference approximation lead to significant errors compared to the rigorous solution diffusion / absolute local pressure simulation?
3. Does an effective constant permeability approximation offer reasonable predictions compared to the rigorous simulation approach?

2. Theoretical and computational framework

A tailor made multicomponent variable permeability model for membrane module simulation purposes has been developed. In a second step, the set of equations has been solved by a computer program (MEMSIC), developed in Fortran 90, thanks to dedicated numerical resolution routines. The final program can be used on a standalone basis for module performances simulations or integrated within any type of PSE software thanks to Cape-Open standard. The program proposes several permeability models: constant permeability, Dual Mode (best suited for glassy polymers), Flory Huggins / free

volume (best suited for rubbery polymers) and ENSIC (a generic sorption / diffusion model).

For simulation purposes, the feed mixture composition, operating pressure, and compounds permeability characteristics are needed. In terms of geometric parameters, the model only requires the membrane surface area. The dense layer thickness can also be defined, or directly included in the gas permeance data (i.e. 1 GPU being equivalent to a dense layer thickness of 1 μm when the gas permeability is expressed in Barrer). This allows the model to be used for any membrane module geometry. There is no limitation to the number of compounds.

2.1. Mathematical description of the differential balances and mass transfer equations

The general resolution of the module separation performances is based on a combined differential mass balance and mass transport equations. For the constant permeability case, the local transmembrane flux of a given compound J_i is calculated according to the simple following expression:

$$J_i=\frac{P_i}{z}\Delta p_i=\frac{P_i(x_i p' - y_i p'')}{z} \quad (1)$$

Where P_i stands for compound permeability in the dense polymer, p' for upstream pressure, p'' for downstream pressure, x_i for upstream mole fraction of the component i, y_i for downstream mole fraction of the component i, and z for dense layer thickness. This flux formulation, associated to a 1D upstream and downstream side flow hypothesis (typically cross plug flow, co-current plug flow or counter-current plug flow) can be extended to multicomponent separations problems. The corresponding system of differential equations can be numerically solved and it has been shown to offer a very good predictions of experimental results in several cases. The original equations developed by Weller & Steiner [2] are effectively classically used for basic module design computations [16,38,39].

For the variable permeability case, different relationships between compound permeability and either its upstream pressure (P=f (p')), its downstream pressure (P=f (p'')) or partial pressure difference (P=f (Δp)) have been expressed [19,24,35,36]. A simple polynomial expression of the dependency of permeability as a function of upstream pressure is most often proposed [38]. Examples of permeability changes of different gases and vapors in a rubbery and glassy membrane material are shown for illustrative purposes on Fig. 1.a and b respectively.

1. Permeation through a rubbery (silicone rubber) membrane: constant permeability for a permanent gas (N_2) and increase for vapors (propane, butane) predicted by Flory-Huggins / free volume model
2. Carbon dioxide and methane permeability through glassy polysulfone material. Pure gas permeability decrease (predicted by the dual mode model).

Alternative expressions such as linear, quadratic or exponential have also been proposed in order to describe the different types of behaviors shown on Fig. 1 [10,40,41]. For instance for a linear dependency the following flux expression (Eq. (2)) is often used and the Eq. (3) for an exponential dependency:

$$J_i=\frac{(P_i^0 + Ax_i p')(x_i p' - y_i p'')}{z} \quad (2)$$

$$J_i=\frac{P_i \exp\,(Bx_i p')(x_i p' - y_i p'')}{z} \quad (3)$$

Where P_i^0, A and B are constants. The rare attempts to integrate variable permeability behavior in membrane module simulation studies make use of similar approaches [27,42]. This strategy is interesting in that it offers a simple, easy to handle equation type, while keeping the same structure of the flux equation (product of membrane transport characteristics and driving force). This can be appealing for numerical and simulation purposes, when the membrane simulation box is inserted within a Process System Engineering toolbox or computer program (such as Aspen Plus, Hysys, ProII, Prosim...).

This classical formulation permeability times pressure difference

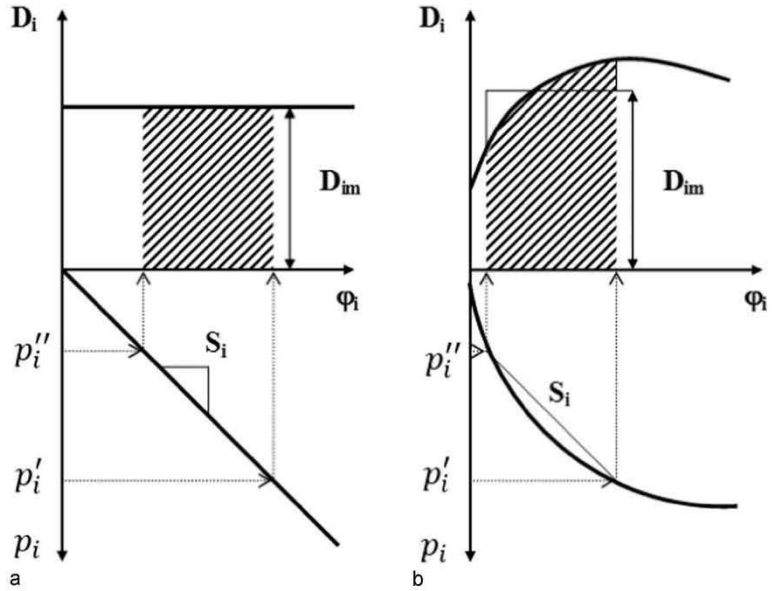


Fig. 2. Schematic representation of the sorption and diffusion contributions in the permeability coefficient, according to the solution-diffusion model. The sorption isotherm of the penetrant is obtained through the dissolved volume fraction j as a function of the fugacity f. The diffusion coefficient can be constant or dependent on volume fraction. For a membrane exposed at a penetrant fugacity f′ on the upstream side and f″ on the downstream side, the mean permeability will correspond to the product of the average sorption coefficient and diffusion coefficient (shaded area). For a constant S and D situation, permeability is independent of the pressure difference (a). The same does not hold for variable diffusion behaviours (b). Adapted from Mauviel et al. [14].

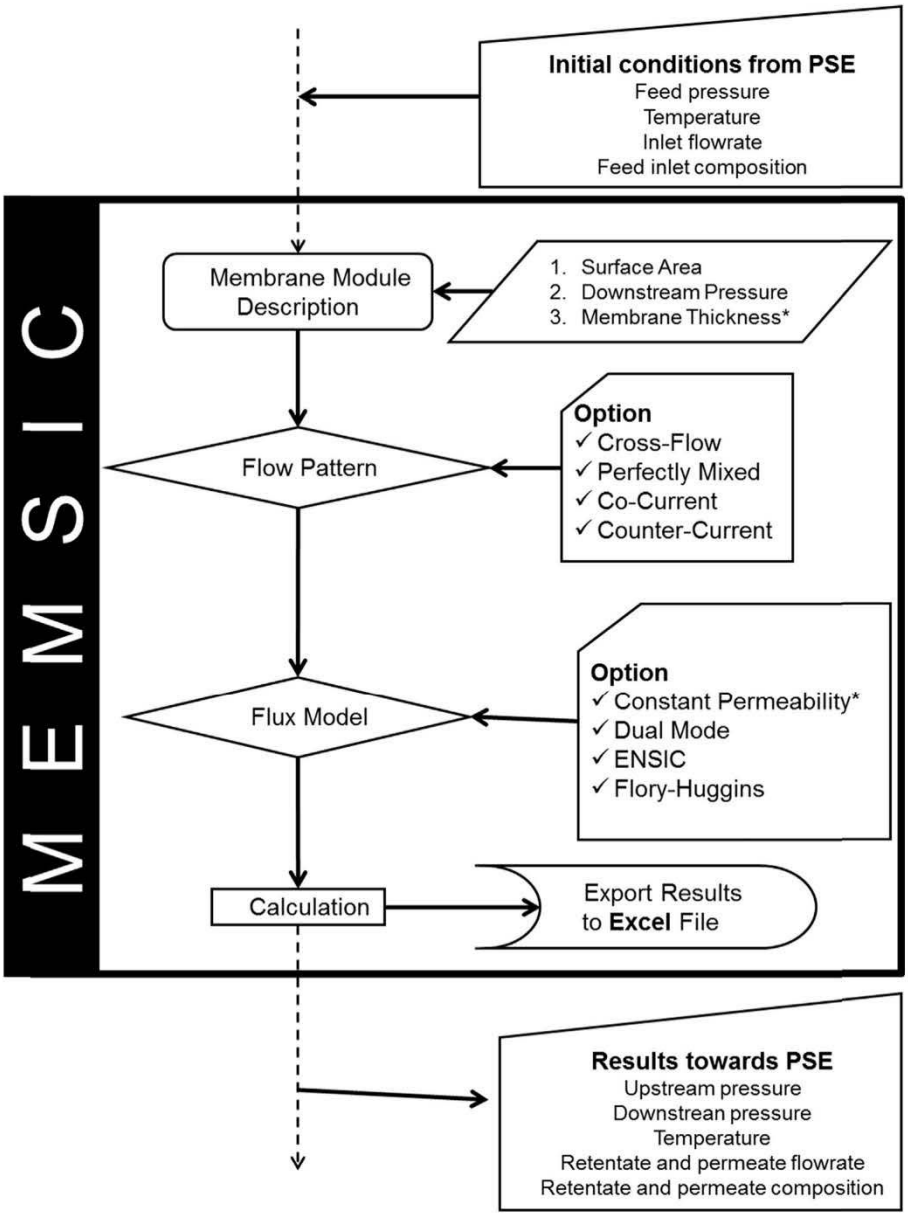


Fig. 3. Flow diagram of MEMSIC simulation module. *: For constant permeability case, the membrane permeance can be directly expressed in GPU (i.e. 1 μm membrane thickness and polymer permeability expressed in Barrer).

has been however shown to potentially lead to simulation errors [13]. It is effectively impossible to keep the pressure difference term in a transmembrane flux expression as soon as permeability is no longer constant. Fig. 2 summarizes this important point, with the associated necessity to come back to the solution diffusion model [14]. This strategy is applied for MEMSIC simulation software. The local compound solubility on the retentate and permeate side is computed through equilibrium models such as dual mode, Flory Huggins or ENSIC. The diffusion part is expressed through constant diffusion coefficient, dual mode mechanism (two distinct diffusion coefficients) or concentration dependent diffusion coefficient (such as free volume approach).

3. Numerical resolution procedure

Four different types of hydrodynamic conditions are taken into account: (1) cross plug flow, (2) perfect mixing, (3) co-current and (4) counter-current flow. Additionally, four different concepts and/or theoretical model are proposed to describe the transport mechanism of molecular species through the membrane: (1) constant permeability, (2) Dual Mode, (3) Flory-Huggins and (4) ENSIC. Two versions of MEMSIC have been developed. One is a standalone version and another is a CAPE-OPEN compliant simulation module. CAPE-OPEN is a freely available interoperability standard for CAPE (Computer-Aided Process Engineering) software tools. Most process simulation

software tools (PSE: Process Simulation Environment as ASPEN®, HYSYS®, PRO/II ®, PROSIM®, etc.) implement CAPE-OPEN interfaces that enables the end-user to plug CAPE-OPEN compliant tools and to export CAPE-OPEN compliant components. Development of CAPE-OPEN compliant software is often a task for software engineers since the implementation of CAPE-OPEN interfaces does require advanced knowledge of middleware technology. In our case, the CAPE-OPEN interface has been developed by AmsterCHEM [43]. The description of how to develop such a tool is out of scope of this paper. More information can be found in [44]. Many commercial PSEs support unit operations via CAPE-OPEN standard. CAPE-OPEN defines the interfaces that are used by two software components to interact. Then, the development of MEMSIC respect to the CAPE-OPEN standard allows us the implementation of a membrane module into a full process via any PSE.

In the next part of the paper, we describe the numerical resolution developed in order to solve the corresponding governing equations in the case of separation of multicomponent mixtures across membranes in a single permeation unit. Note that all the numerical recipes have been developed in FORTRAN 90. Fig. 3 represents the flow diagram of the simulation module MEMSIC and all the possible available options for the calculation.

3.1. Transport mechanisms in MEMSIC

Four different concepts and/or theoretical model are taken into account to describe the transport mechanism of molecular species through a membrane: (1) Constant Permeability, (2) Dual Mode, (3) Flory-Huggins and (4) ENSIC.

Transport through dense membranes occurs via the so-called solution-diffusion mechanism [1]. The gas molecules first dissolve in the dense polymer membrane and subsequently diffuse through the membrane. The product of solubility and diffusivity corresponds to the compound permeability. The simplest description of gas diffusion through a dense membrane is based on Fick's Law [45] with a constant diffusion coefficient assumption:

$$J=-D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{4}$$

With J the flux through the membrane, D is the diffusion coefficient and ∂c/∂x is the driving force for gas transport. Assuming steady state conditions we obtain Eq. (4):

$$J_i=D_i\frac{C_{i,0}-C_{i,z}}{z} \tag{5}$$

With D_i is the diffusion coefficient of the component I, $C_{i,0}$ and $C_{i,z}$ the concentrations of component i at the retentate side and the permeate side of the membrane respectively. Finally, taking into account that the permeability P_i is the product of solubility and diffusivity, this generates the Eq. (1) for the flux of species i through a membrane. Then, choosing the option, “Constant permeability”, the user simply details the permeability P_i of each compound as input data.

For glassy polymers, the correlation between the diffusivity D and the physical properties traditionally invoked in the rubbery polymer tends to break down. To account for this, the Dual Mode sorption model is proposed in such a way that the sorption isotherm is described by the combination of Henry's law “dissolved” component C_{Di} and a Langmuir ‘hole-filling” term C_{Hi} [46].

$$C_i=C_{Di}+C_{Hi}=k_{Di}f_i+\frac{C'_{Hi}b_if_i}{1+\sum_{i=1}^{N}b_if_i} \tag{6}$$

Where f_i is the fugacity of the component i, C'_{Hi} and b_i are respectively the Langmuir coefficient and the Langmuir affinity coefficient and N is the number of compounds. According to Fick's Law [45], the dual mode diffusion process can be expressed in order to achieve local flux as follows:

$$J_i=-D_{Di}\frac{dC_{Di}}{dz}-D_{Hi}\frac{dC_{Hi}}{dz} \tag{7}$$

Where D_{Di} Henry diffusion coefficient and D_{Hi} is Langmuir diffusion coefficient.

If the fugacity coefficient is equal to unity (perfect gas hypothesis), then the fugacity can be expressed as the partial pressure or the product of the total pressure with the molar fraction. In such context, the flux J_i through the membrane for each species is expressed as follows:

$$J_i=\frac{D_{Di}k_{Di}}{z}(x_ip'-y_ip'')+\frac{D_{Hi}}{z}C'_{Hi}b_i\left(\frac{x_ip'}{1+\sum_{j=1}^{N}b_jx_jp'}-\frac{y_ip''}{1+\sum_{j=1}^{N}b_jy_jp''}\right) \tag{8}$$

Choosing the option, “Dual Mode”, the user thus has to detail five parameters (D_{Di}, D_{Hi}, k_{Di}, C'_{Hi}, b_i) for each compound as input data.

Flory-Huggins theory is a model that is mainly dedicated to the sorption of organic vapors in elastomers. This model links the activity of the vapor in the gas phase to the volume fraction of sorbed vapor in the polymer thanks to a single parameter [47].

$$\ln(a_i)=\ln(\phi_i)+(1-\phi_i)+\chi_i(1-\phi_i)^2 \tag{9}$$

Where a_i is the activity of vapor i in gas phase, ϕ_i is the volume fraction of the sorbed vapor in the polymer and χ_i is the parameter of the model. ϕ_i is an implicit function of a_i so it is necessary to solve an algebraic equation in order to obtain ϕ_i knowing a_i. a_i can be easily calculated from the partial pressure of i, thanks to the saturated pressure of the component i p_i^{sat} (Eqs. (11) and (12)). The concentration of sorbed vapor can be calculated from ϕ_i thanks to the molar volume of i, V_{mi}.

$$a_{i1}=\frac{x_i.\,p'}{p_i^{sat}} \tag{10}$$

$$a_{i2}=\frac{y_i.\,p''}{p_i^{sat}} \tag{11}$$

This sorption model needs to be completed with a diffusion model in order to describe the permeation phenomenon. In the example below, a constant diffusivity is chosen. Finally we can express the flux J_i through the membrane as follow:

$$J_i=\frac{D_i(\phi_1-\phi_2)}{zV_{mi}} \tag{12}$$

Choosing the option, “Flory-Huggins”, the user thus has to detail four parameters (D_i, χ_i, V_{mi}, p_i^{sat}) for each compound as input data.

The last model shares several points in common with Flory-Huggins approach. ENSIC sorption model effectively links a_i and ϕ_i. In the example below, a constant diffusivity model is chosen. ENSIC model is able to represent the sorption of various species in various polymers [48]. The ENSIC model requires two parameters instead of one for Flory-Huggins. The first parameter K_{Pi} represents the attraction of sorbent by the polymer chains and the second parameter K_{Si} represents the attraction of the sorbent by the previously sorbed molecules. The volume fraction of sorbed species i is linked to the activity of this species in vapor phase by an explicit equation [49].

$$\phi_i=\frac{\exp((K_{Si}-K_{Pi}).a_i)-1}{\frac{K_{Si}-K_{Pi}}{K_{Pi}}} \tag{13}$$

Finally, we can express the flux J_i through the membrane as follow:

$$J_i=\frac{D_i}{z}\left(\frac{\exp((K_{si}-K_{pi})a_{i1})-1}{V_{mi}\frac{K_{si}-K_{pi}}{K_{pi}}}-\frac{\exp((K_{si}-K_{pi})a_{i2})-1}{V_{mi}\frac{K_{si}-K_{pi}}{K_{pi}}}\right) \tag{14}$$

Choosing the option, “ENSIC”, the user thus has to detail five parameters (D_i, K_{si}, K_{pi}, V_{mi}, p_i^{sat}) for each compound as input data.

3.2. Mass balance and flux equations

Four different types of hydrodynamic conditions are taken into account in MEMSIC: (1) cross plug flow, (2) perfect mixing, (3) co-current plug flow and (4) counter-current plug flow (4). The single permeation stage is divided into two parts by a membrane of surface area S and a membrane thickness z. The feed Q^{in} enters the unit is divided into two streams: Q_r leaving on the retentate side and Q_p on the permeate side. The mole fractions in these streams are x_{in}, x_i and y_i respectively.

The following assumptions are made:

1. Steady state is assumed
2. Isothermal conditions
3. The membrane is of uniform thickness
4. The total pressure on each side to the membrane is constant
5. In the direction perpendicular to the membrane, there are no concentration gradients

The overall mass balance can be written as:

$$Q^{in}=Q_p+Q_r \tag{15}$$

Similarly, the component balances can be written as:

$$Q^{in}x_{in}=Q_p y_i+Q_r x_i \tag{16}$$

More information concerning the writing of the system of governing equations can be found in reference [50]. In this part of the paper, we just detail the system of equations which is solved in order to simulate the separation with respect to the flow type (Fig. 4).

Taking into account the local and the overall mass balances the following algebraic-differential system are solved for the cross-flow model:

$$\frac{dq'}{dS}=-\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'') \tag{17}$$

$$\frac{dx_i}{dS}=\frac{x_i\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')-\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')}{q'} \tag{18}$$

$$y_i=\frac{\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')}{\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')} \tag{19}$$

At S = 0, $q'=Q^{in}$, $x_i=x_{in}$

J_i is the flux through the membrane and described above and S is the surface area. To solve such a system, we have used a specific method dedicated to algebraic-differential systems via the DASSL method [51,52].

In the case of the co-current model, the numerical resolution goes through the resolution of such a system:

$$\frac{dq'}{dS}=-\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'') \tag{20}$$

$$\frac{dx_i}{dS}=\frac{x_i\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')-\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')}{q'} \tag{21}$$

$$\frac{dq''}{dS}=\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'') \tag{22}$$

$$\frac{dy_i}{dS}=\frac{\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')-y_i\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')}{q''} \tag{23}$$

At S = 0, $q'=Q^{in}$, $q''=0$

This differential system has been solved via a Fehlberg fourth-fifth order step method based on a Runge-Kutta formula [53].

The case of the counter current model is quite similar to the previous one except for the fact that the gas streams flow is in opposite directions. Then, the following equation system has to be solved:

$$\frac{dq'}{dS}=-\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'') \tag{24}$$

$$\frac{dx_i}{dS}=\frac{x_i\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')-\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'')}{q'} \tag{25}$$

$$\frac{dq''}{dS}=-\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p',\ p'') \tag{26}$$

$$\frac{dy_i}{dS}=\frac{y_i\sum_{i=1}^{n}\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p^{upstream},\ p^{downstream})-\mathbf{J_i}(x_i,\ y_i,\ p^{upstream},\ p^{downstream})}{q''} \tag{27}$$

At S = 0, $q' = Q^{in}$,$q''=Q_p$=unknown, y_i=unknown

Here $Q_p$and y_i are unknown and can be obtained only after the results of integration are known. This system of equations can be solved by using a shooting method for the values of unknowns at the feed point.

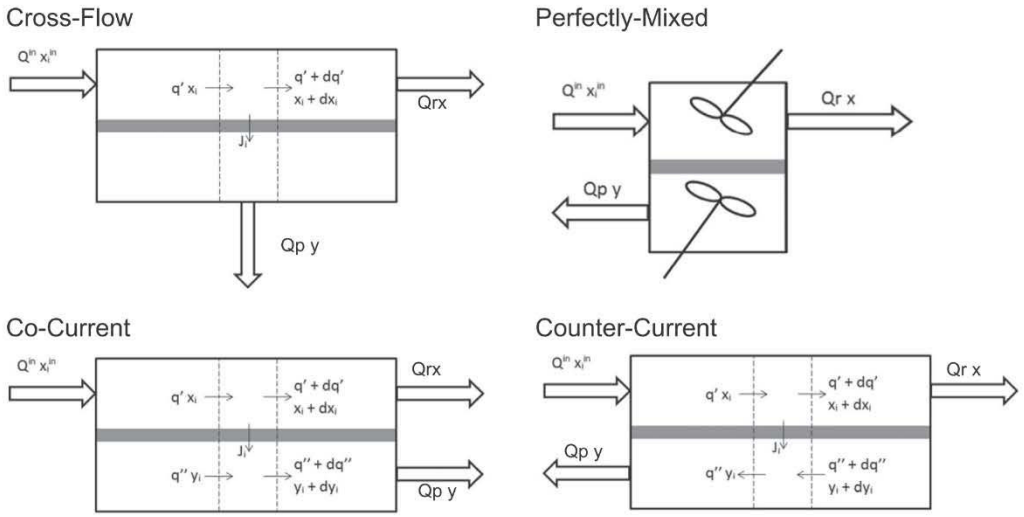


Fig. 4. Flow geometries.

This option was first tested but was later stopped because of convergence problems for systems containing an important number of species (i.e. > 30).

An alternative possibility to solve such a system is based on the paper of Makaruk and Harasek [30]. The method suggested in this work derives from the iterative finite difference Gauss–Seidel method [54]. The finite difference discretizations for this flow configuration for a component and in a domain consisting of n discrete cells are presented in Fig. 5.

The membrane module is divided into n equivalent cells ($1 \le j \le n$). The surface area (ΔS) of each cell is equal to the total surface area (S) of the membrane divided by the total number of cells n. For each compound in the mixture and for each cell, the following governing equations are obtained:

$$q'_j + q''_{j+1} = q'_{j+1} + q''_j \quad \textit{global mass balance (1 equation)} \tag{28}$$

$$q'_j x_j + q''_{j+1} y_{j+1} = q'_{j+1} x_{j+1} + q''_j y_j \quad \textit{local mass balance (1 equation per compound)} \tag{29}$$

$$q''_j y_i = \Delta S J(x, y, p', p'') + q''_{j+1} y_{j+1} \quad \textit{transport (1 equation per compound)} \tag{30}$$

$$1 = \sum_{k=1}^{\text{number of compounds}} y_k \quad \text{for the cell j sum of mole fraction is equal to 1 (1 equation)}$$

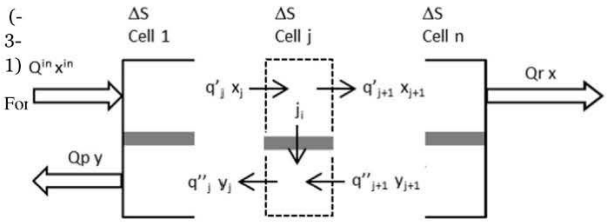


Fig. 5. Finite difference discretizations for counter-current flow geometry.

Then, in the case of the Counter-Current flow geometry, a system of "number of cells *(2+2* number of compounds)" nonlinear algebraic equations has to be solved. To do this, an open source mathematical library (DNQSOL) developed by California Institute of Technology from Pasadena dedicated to such a problem is used.

In the last case, both sides of the membrane are perfectly mixed. There are several ways to solve this simple case, taking into account different mass balances, the system of governing equation is:

$$Q^{in} x_{in} = S\, J_i(x_i, y_i, p', p'') + Q_r x_i \tag{32}$$

$$y_i = \frac{\mathbf{J_i}(x_i, y_i, p', p'')}{\sum_{i=1}^{n} \mathbf{J_i}(x_i, y_i, p', p'')} \tag{33}$$

As previously, the system is solved with the DNQSOL library.

4. Results and discussions

4.1. MEMSIC simulation tool: multicomponent constant permeability validation

Several validations of the resolution described in the previous section have been performed. An example, based on Makaruk and Harasek [30] results for a ternary mixture (methane, oxygen, carbon dioxide) through a polyimide hollow fiber membrane with a total surface area of around 400 cm^2 is shown on Fig. 6. The inlet composition is methane/oxygen/carbon dioxide (0.65/0.34/0.01), the inlet flow rate is from 1 to 15 l_{STP}/min. The pure gas permeances, supposed to be constant for this system, are set to: 1.59×10^{-6}, 5.91×10^{-5}, 1.36×10^{-5} $m^3_{STP}/(m^2.h.bar)$ for respectively methane, carbon dioxide and oxygen. The pressure in the retentate side is 9 bar and 1 bar for the permeate side. The simulated results are in excellent agreement to experimental data for Co-Current and Counter-Current flow geometries. It should be stressed that, because the experimental results ate obtained for a constant membrane surface area, stage cut (x axis) reflects the change in the feed flow rate. These results confirm the efficiency of MEMSIC simulation results for multicomponent constant permeability systems.

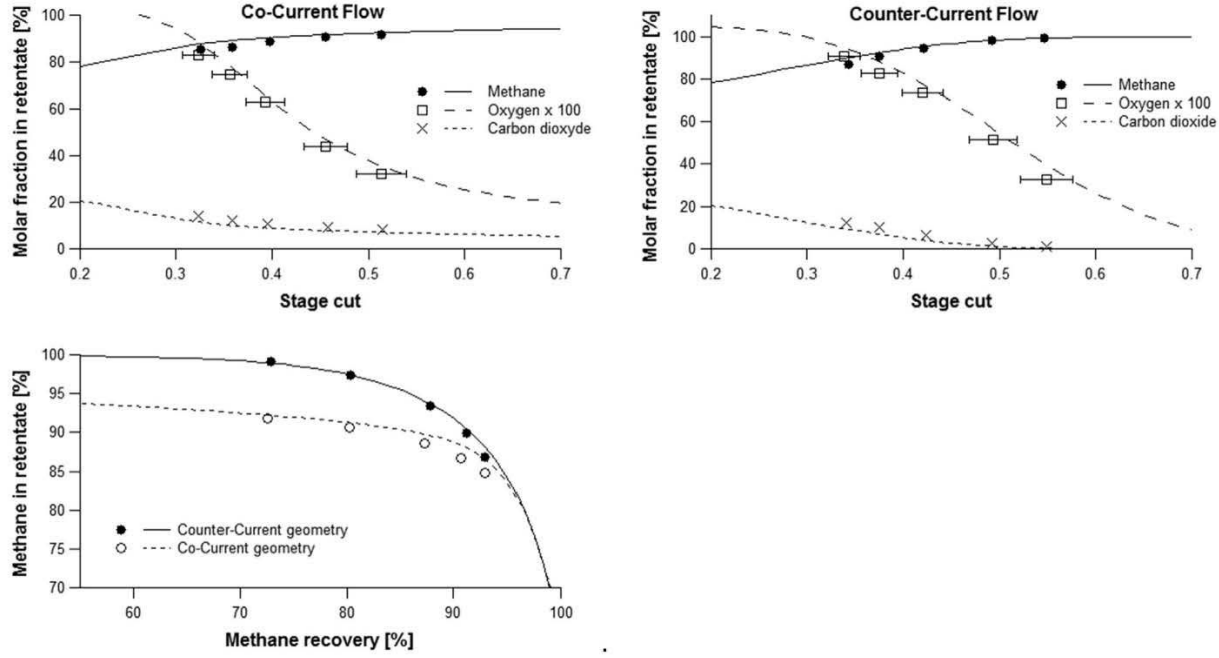


Fig. 6. Comparison simulated results against experimental data. Point are for experiments [30] and curves for simulation.

In supplementary material, another set of experimental data and simulation, a full notice of MEMSIC and how to implement the model into PSE softwares (Aspen® and PRO/II®) are available.

4.2. MEMSIC simulation tool: variable permeability validation

In a second step, a series of simulations has been performed with MEMSIC tool in order to validate the computational strategy and prediction capability for the specific case of variable permeability systems. Previously reported experimental data, obtained for CO_2/CH_4 separation through a glassy, polyimide membrane, have been used for that purpose [46]. The dual mode model is classically proposed in that case, in order to predict the permeability changes. An iterative resolution coupling the differential mass balance and the local fluxes computation is thus required and is performed in the MEMSIC code (Fig. 3).

The dual mode parameters (solubility and diffusion coefficients), detailed in Table 2 and reported for the experimental system, have be used for the process simulation study. The simulation results are shown on Figs. 7 and 8. The prediction of the experimental results from the thermodynamic and diffusion coefficients is remarkable and validates both the mass transfer model formulation effectiveness and computing performance of the computer code. It has to be stressed that no adjustable parameter is used to generate the simulation shown on Fig. 7.

Another set of simulations, dedicated to the impact of the upstream and downstream pressure on the separation performances of the membrane module (expressed through the CO_2/CH_4 process selectivity) is shown on Fig. 8. The classical formulation of a permeability variation which solely depends on ΔP will provide only one permeability expression per component (Fig. 8(a)). The strong influence of the downstream pressure on the separation performances is highlighted in Fig. 8(b). It is clear that significant selectivity differences are obtained for similar transmembrane pressure differences (Δp). In a large number of cases, a parametric sensitivity study on the upstream and downstream pressure influence is indeed required, in order to explore the most economical membrane surface area / energy requirement trade-off. A vacuum operation combined to a moderate feed compression is for instance recommended for carbon capture application. For natural gas treatment or hydrogen purification, the incidence of a downstream pressure differing for atmospheric conditions is of interest in order to save recompression energy requirement. For these different situations, a permeability dependency upon pressure expressed through an empirical expression making use of upstream pressure or pressure difference will lead to erroneous computations, except when the up and downstream pressure are exactly the same for simulations and experiments. In any other case, a flux computation based on solution-diffusion parameters, such as reported in this study, is needed.

Table 2
Dual mode solubility and diffusion parameters for the system CO_2/CH_4/Polyimide [46].

	D_D (cm^2/s)	D_H (cm^2/s)	k_D (cm^3 (STP)/cm^3.atm)	C'_H (cm^3 (STP)/cm^3)	b (atm^{-1})
CH_4	2.29d-9	1.1d-10	0.171	29.6	0.1247
CO_2	2.29d-8	1.91d-9	1.9478	33.4	1.0616

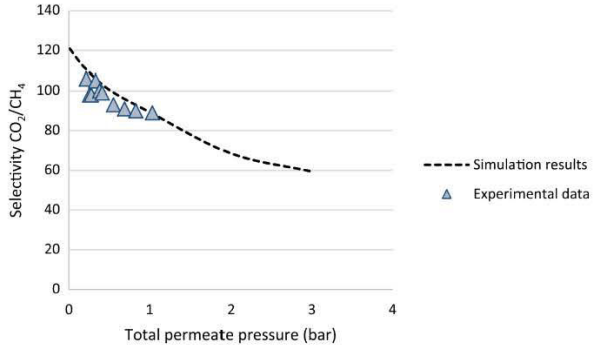


Fig. 7. Comparison between experimental data (dots, [46]) and MEMSIC simulation results for CO_2/CH_4 (10.1%/89.9%) separation through a 20 μm thick polyimide membrane under 414 psia upstream pressure, cross plug flow conditions. Dual mode model parameters used for the simulation are detailed in Table 2.

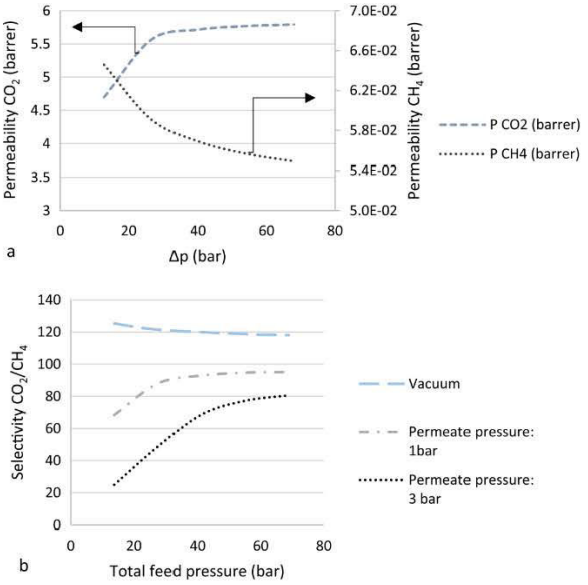


Fig. 8. Simulation of the influence of different upstream / downstream pressure conditions on effective CO_2/CH_4 selectivity. Same conditions as Fig. 7, expect pressure.

It can be concluded at this stage that MEMSIC simulation tool provides a very good prediction of membrane gas separation processes under variable permeability conditions and that the absolute up and down pressure levels are absolutely necessary in order to achieve a rigorous simulation of the separation performances. The impact of a variable permeability behavior on module design is further detailed for two case studies (with a glassy and rubbery polymer membrane respectively).

4.3. Case study I: CO_2/CH_4 separation through a glassy polymer (natural gas treatment)

Natural gas purification is one of the major market of membrane gas separations. The operation offers the possibility to remove carbon dioxide in the permeate and recover the purified methane under high pressure (retentate). Typically, two families of glassy polymers are used for that purpose: cellulose acetate and polyimides. The dual mode parameters for CO_2 and CH_4 in a 6FDA TAPDO (polyimide) membrane have been previously reported by Koros [55] and are detailed in Table 3. This set of data has been used for the simulation of a 80% CH_4 20% CO_2 feed mixture, under cross plug flow conditions. The key separation performances which are considered are the CO_2 purity in the permeate (y) and the CO_2 recovery ratio (R) of the unit. Different operating conditions, corresponding to the same pressure ratio (ψ=0.1) have been taken and are summarized in Table 3. A constant CH_4 and CO_2 permeability has been also considered, for sake of comparison. Results are shown on Fig. 9.

It can be seen that the variable permeability cases (dotted lines) all

Table 3
Dual mode solubility and diffusion parameters for the system CO_2/CH_4 /6FDA TAPDO [55].

	D_D (cm^2/s)	D_H (cm^2/s)	k_D (cm^3 (STP)/ cm^3.atm)	C'_{Hi} (cm^3 (STP)/ cm^3)	b (atm^{-1})	P (barrer)
CH4	1.12d-8	2.912d-10	0.327	22.838	0.16	0.52
CO2	1.196d-7	1.005d-8	1.156	34.084	1.023	27.4

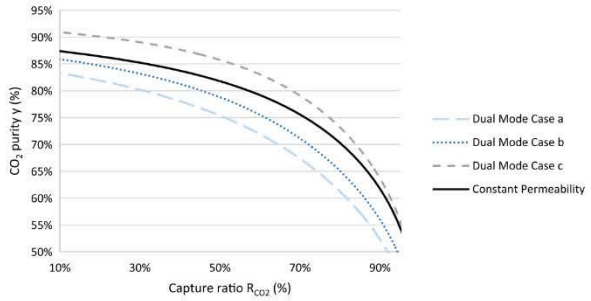


Fig. 9. Permeate purity (y) and recovery ratio (R) of a membrane module based on a 6FDA TAPDO membrane (thickness 2 μm) with a 80/20 CH_4/CO_2 feed mixture under cross plug flow conditions. Different upstream and downstream pressure data, corresponding to the same pressure ratio have been tested. The dotted line corresponds to the constant permeability case.

differ from the constant permeability results (continuous line) at same pressure ratio. The differences can be considered as rather limited. It will be shown however hereafter that they translate into significant differences in terms of required membrane surface area for a given set of performances. Moreover, different pressure conditions generate different results even for similar pressure ratio values. The constant permeability curve indeed remain the same as soon as the pressure ratio is fixed. The curve splits as soon as a variable permeability behavior is taken into account (Table 4).

In a second step, the incidence of a variable permeability behavior on module design has been investigated. An example is shown on Fig. 10, where the required membrane area is compared for constant permeability and variable permeability. For a 2% residual CO_2 content on the retentate side (typical of natural gas purification guidelines) an important difference is obtained for the membrane area. The significant incidence of variable permeability on module design is thus highlighted.

4.4. Case study II: Acetone/N_2 separation through a rubbery polymer (VOC recovery)

The second case study refers to the recovery of Volatile Organic Compounds (VOC's) from a gaseous stream by a membrane module. A large number of applications is indeed already performed at industrial case for the recovery of dilute gaseous streams containing hydrocarbons, chlorinated compounds, esters, ketones, alcohols... For this type of separation, a VOC selective material is selected and the reference composite membrane material is based on a rubbery PDMS dense skin layer. The permeability of organic compounds through PDMS has been intensively investigated and a strong permeability variation is almost systematically observed. Several authors proposed a variable permeability expression based on the upstream pressure only. The rigorous solution-diffusion computation has been performed through MEMSIC software based on Flory-Huggins sorption model and constant diffusion coefficient. These two conditions are reported to offer the best prediction of organic compounds permeability in silicone rubber. A 7% acetone mixture diluted in nitrogen has been considered for the case

Table 4
Different set of operating pressure (upstream and downstream) used for the CO_2/CH_4 separation case study (Fig. 4), all corresponding to the same pressure ratio.

	$p'(bar)$	$p''(bar)$
Case a	10	1
Case b	5	0,5
Case c	1	0,1

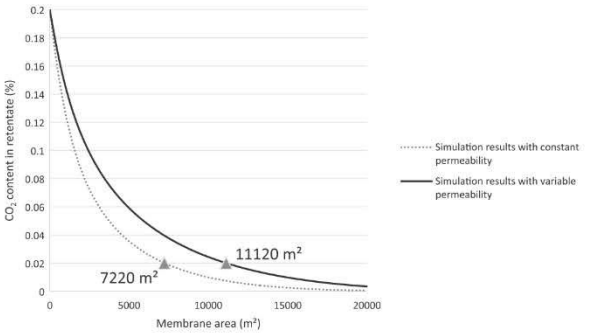


Fig. 10. Retentate composition as a function of membrane module area for a 6FDA TAPDO membrane (thickness 2 μm) with a 80/20 CH_4/CO_2 feed mixture under cross plug flow conditions.

Table 5
Flory-Huggins solubility and diffusion parameters for the system acetone / N_2 / PDMS; from [54,55].

	χ (dimensionless)	V_m (cm^3/mol)	D ($m^2\ s^{-1}$)	p^{sat} (Bar)
Acetone	1.5	74	$3\ 10^{-10}$	0.349
N_2	−0.179	48	$1\ 10^{-9}$	913.7

study. The membrane module is operated at 28 °C with a 4 bar upstream pressure and 0.1 bar downstream pressure. The sorption and diffusion characteristics are detailed in Table 5.

Results are shown on Fig. 11 for a constant permeability ($P_{acetone}$=50,000 Barrer and $P_{nitrogen}$=300 Barrer) and variable permeability for acetone based on the Flory-Huggins+constant diffusivity permeability model.

Taking a 90% VOC recovery as a target performance, a 498 m^2 required membrane area is obtained based on the variable permeability computation, whereas 388 m^2 is obtained for the constant permeability assumption. The impact of variable permeability on module design is thus significant for rubbery membrane materials.

4.5. Applicability of an effective permeability approach

In order to take into account the permeability variation it is tempting to apply an effective permeability concept, in order to prevent a too complex mechanistic development. A classical solution makes use for instance of the log mean permeability, obtained from the inlet and outlet permeability data in a given set of operating conditions in a membrane module. The applicability of this approach has been tested on a case study and the results are shown on Fig. 12.

The methane and carbon dioxide permeability changes over the range of permeate and retentate partial pressure (see for instance Fig. 8.a); this logically impacts the effective process selectivity. Depending on the permeability value which is taken (inlet, outlet, average...), different membrane area are needed for a given target CO_2 retentate concentration. The rigorous CO_2 and CH_4 variable permeability computation (bold line) leads to the largest required membrane

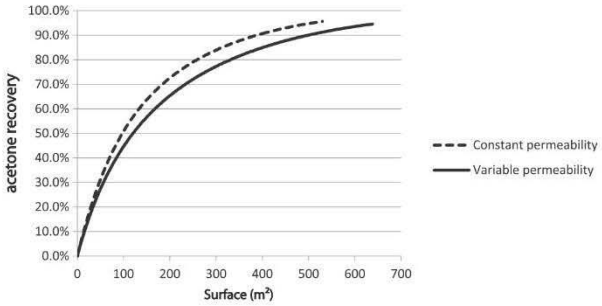


Fig. 11. Acetone recovery as a function of membrane module area for a PDMS membrane (thickness 5 μm) with a 7/93 acetone/N_2 feed mixture under cross plug flow conditions.

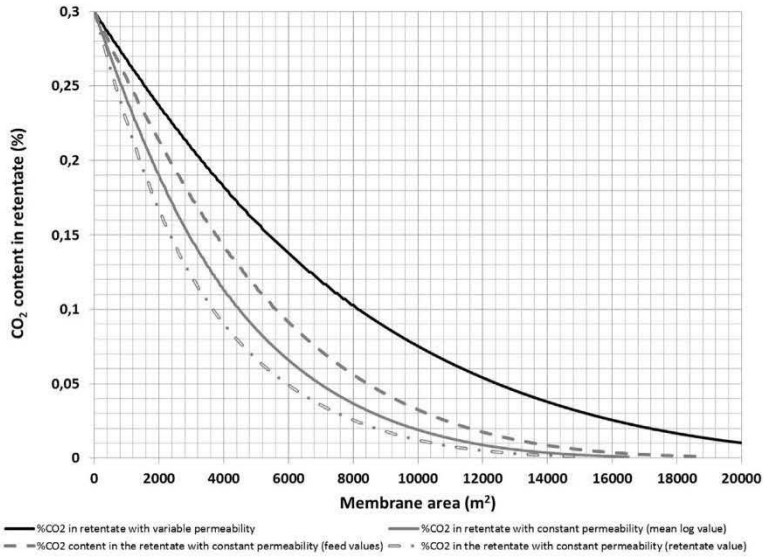


Fig. 12. Permeate concentration as a function of stage cut for one stage permeation. Model results are represented by solid lines and compared to experimental from Pan (symbols) [Pan et al. [58]].

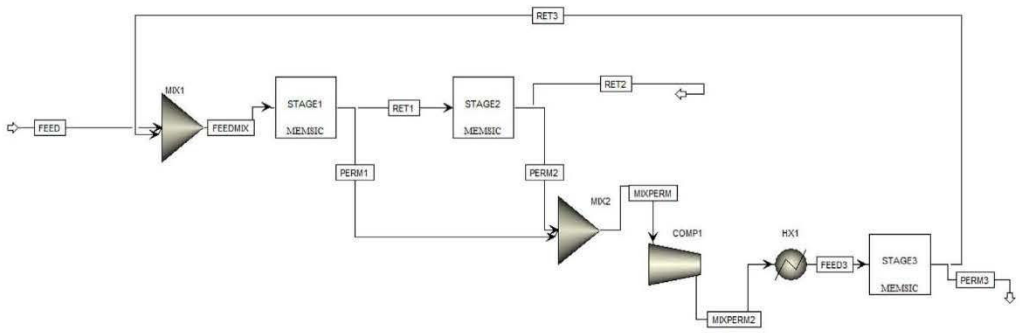


Fig. 13. Multistage membrane separation process for the recovery of CH_4 and CO_2 enriched streams.

area. The simultaneous CO_2 permeability decrease and CH_4 permeability increase with partial pressure decrease probably generates an interplay which cannot be correctly obtained by a constant permeability hypothesis. This single result can hardly be considered as generic but it illustrates the uncertainties that can be obtained when variable permeability behavior are neglected. The impossibility to approach the rigorous computation through an average permeability approach suggests to more systematically apply the solution-diffusion local flux calculation when a significant permeability change takes place over the membrane module.

5. Conclusion

This study intended to explore the impact of variable membrane gas permeability on module simulation and design. The necessity to come back to the solution diffusion model in order to rigorously compute the

local compound transmembrane fluxes has been first highlighted and taken into account in a tailor made computer code. The numerical resolution of the code has been tested on previously reported data for multicomponent membrane gas separations under the constant permeability hypothesis (Section 4.1). The impact of variable permeability behavior has been further explored. The prediction capacity of the approach for selectivity changes as a function of pressure difference in a glassy polymer (dual mode model) has been shown to be very good (Fig. 7). A series of case studies has further been performed and the major conclusions can be summarized as follows:

- Simulations based on the sole pressure difference dependency of permeability are not able to correctly predict separation performances (Fig. 9).
- Large differences of selectivity are indeed obtained for similar pressure differences but different absolute upstream and downstream pressure values (Fig. 8.b).
- These differences translate into significant membrane surface areas, be it for glassy (dual mode model, Fig. 10) or rubbery (Flory Huggins, Fig. 11) membranes
- An average permeability approach does not offer the possibility to correctly compute the required membrane area, when permeability changes are significant for the two gases present in the feed mixture (Fig. 12).

Given the open properties of the tailor made computer program, the simulation code can be inserted into any Process System Engineering software thanks to the Cape Open standard. An example of an Aspen flowsheet including three different membrane separation units (boxes), together with unit operations from the Aspen library (compressors, heat exchangers, mixers, pumps…) is represented on Fig. 13. The incidence of variable permeability on process design can thus be rigorously taken into account according to the approach detailed in this study with minimal effort, taking advantage of existing process simulation softwares (thermodynamic and unit operation calculations).

It is obvious that taking into account variable permeability behavior generates a large effort in terms of input data (e.g. 5 parameters for each compound for dual mode model, compared to 1 for the constant permeability assumption). It can be very hard to have access to these numerous data for some systems. Such an effort might be not necessary in some cases, but it has been shown in this study that it can be of major importance in some cases.

Table 6
Feed gas conditions and membrane permeabilities used in the simulation [58].

	UNITS	VALUE
Feed composition		
CO_2	%	48.5
CH_4	%	27.9
C_2H_6	%	16.26
C_3H_8	%	7.34
Feed pressure	bar	35.28
Permeate pressure	bar	0.928
Membrane permeance		
CO_2	GPU	40.03
CH_4	GPU	1.112
C_2H_6	GPU	0.3058
C_3H_8	GPU	0.0596

Appendix

An illustrative example of the use of MEMSIC in a PSE software environment is detailed hereafter. Gas permeation models published in the scientific literature are validated by comparing the predicted separation performance with experimental permeation data, such as that presented by Pan [58] for a multicomponent mixture of CO_2, CH_4,C_2H_6 and C_3H_8 in a cellulose acetate membrane [59–61]. The constant permeances used for the permeation model prediction are given by the author and the results fit well the experimentally measured separation performances. The author warns that the model is not expected to be accurate for near complete removal of the CO_2 where the residue concentration is less than 1% of that of the feed concentration due to effects of the acid gas concentration on methane membrane permeability and that a new model would be needed in that case [58].

Gas transport behavior of CO_2 and CH_4 mixtures in cellulose acetate membranes has been effectively described in the past by the application of permeation equations based on the dual-mode sorption model or the Flory-Huggins theory and an exponential correlation of

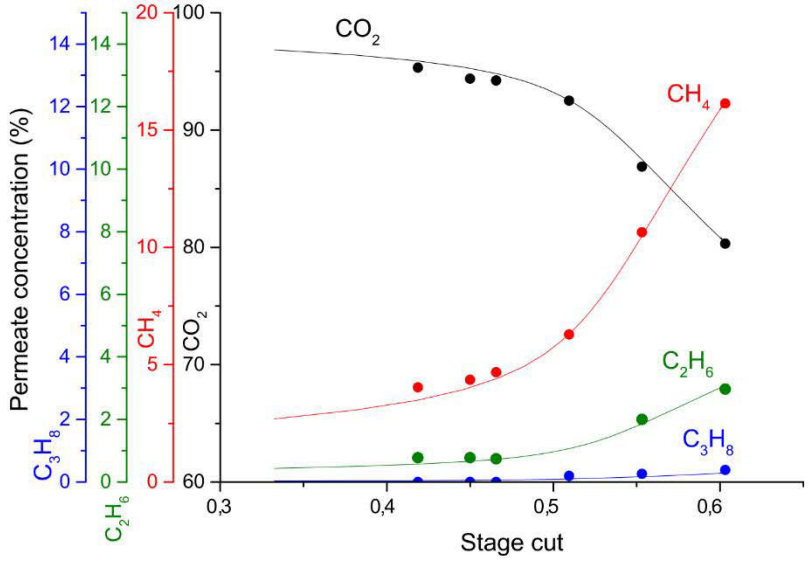


Fig. 14. Permeate concentration as a function of stage cut for one stage permeation. Model results are represented by solid lines and compared to experimental from Pan (symbols) [58].

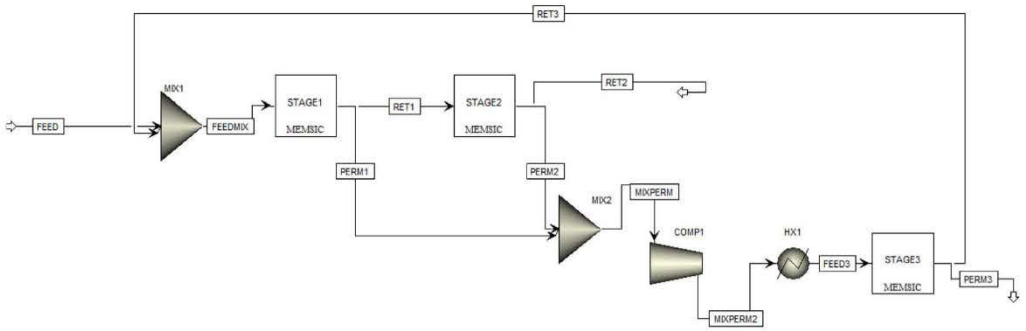


Fig. 15. Multistage membrane separation process for the recovery of CH_4 and CO_2 enriched streams.

Table 7
Cost model used in the optimization.

(1)	$I_m = A_{TOT} * C_m$	**Membrane investment**
(2)	$I_C = C_o * \left(\frac{P_C}{746}\right)^{\alpha} * UF * (MPF + MF - 1) * F_C$	Compressor Investment
(3)	$C_{op} = i_{op} * C_{el} * P_C$	Annual operation cost
(4)	$C_{CAP} = I_m * A_m + I_c * A_c$	Annual capital cost
(5)	$C_{TOT} = C_{CAP} + C_{OP}$	Total annual costs
(6)	$A_m = \frac{i}{1-(1+i)^{-n_m}}$	Membrane annual cost factor
(7)	$A_c = \frac{i}{1-(1+i)^{-n_c}}$	Compressor annual cost factor

Table 8
Economic parameters used in the cost model.

Parameter	Description	Unit	Value
C_m	Membrane module costs	EUR/m^2	100
C_o	Compressor reference cost	USD	**23000**
α	Scaling exponent	–	**0.77**
UF	Update factor	–	**5.04**
MPF	Material and pressure factor	–	**2.9**
MF	Module factor	–	**5.11**
F_C	Currency factor	EUR/USD	**0.9**
t_{op}	Annual operation	h	**8000**
C_{el}	Electricity cost	EUR/kWh	**0.08**
i	Interest rate	–	**0.09**
n_m	Lifetime of the membrane	years	**4**
n_c	Depreciation time of compressor	years	**15**

gas diffusivity on gas concentration [62]. The permeability of CO_2 was shown to be decreased by the presence of CH_4, while CH_4 permeability was shown to increase in the presence of CO_2. In the conditions studied, permeabilities vary significantly with pressure, temperature and feed composition.

It is often not mentioned on the works using the data of Pan [58] that the permeances used in the simulations was obtained by mixed-gas permeation experiments, conducted at the same pressure and temperature conditions, instead of pure gas measurements. This helps explain the good agreement between the model-predicted and the measured performances. The importance of gas mixture permeance measurements vs. pure gas measurements at realistic separation conditions has been recently highlighted as one of the lessons learned over the past decades of membrane research [63].

In the case of multicomponent mixtures, the number and the availability of data to feed the permeation models becomes an issue and it is often not possible for engineers facing the task of quickly evaluating the interest of a membrane separation application to find or measure the required input for permeation models such as dual-mode.

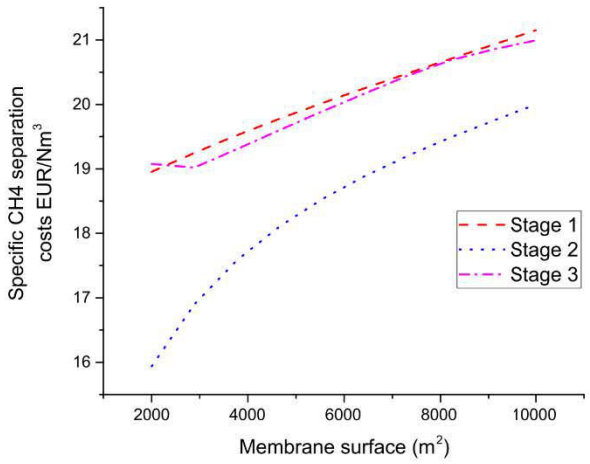


Fig. 16. Effect of membrane surface area of each membrane stage on the specific separation cost of CH_4. When the membrane surface area of one stage is varied, the other surface areas are held constant at the values of corresponding to Case C in Table DD.

Mixed -gas permeation data can be more easily found or measured by the engineers or by the membrane manufacturers than sorption and diffusion parameters, and as shown by Pan [58], they can predict well membrane separation performances under specific conditions. This explains why constant effective permeabilities are still widely used at industrial and academic level.

Here we illustrate the use of the developed permeation tool to optimize a multistage, multicomponent membrane separation inside the commercial process modelling software Aspen Plus®. The calculated system is that of Pan [58] and thus mixed gas permeances measured by the author are used. Table 6 summarizes the input data. The tool allows the change at any time from the constant permeability scenario to a dual-mode sorption theory or Flory-Huggins approach and thus both performance predictions can be compared and differences in optimal operation parameters assessed quickly depending on the availability of model parameters.

Fig. 14 shows the prediction of a single-stage separation compared to the experimental data reported by Pan [58]. Membrane area was varied within the simulation to achieve the same stage cuts of the reported data. It can be seen that the model fits the experimental data well.

CO_2-CH_4 separations are typically related to natural gas sweetening and enhanced oil recovery. The objective in the case of natural gas sweetening is often the reduction of CO_2 levels to under 2% to be injected into transportation pipelines. Additionally, methane losses

Table 9
Optimization results for imposed separation constraints.

Constraints	Stage 1 Membrane surface (m^2)	Stage 2 Membrane surface (m^2)	Stage 3 Membrane surface (m^2)	CH_4 product stream composition and recovery	CO_4 product stream composition and recovery	Total annual costs (EUR/ year)	Specific CH_4 separation cost (EUR/ Nm^3 CH_4)
Case A. Residual CO_2 in CH_4 product stream ≤ 1% And CO_2 recovery in CO_2 product stream ≥ 95%	3036.2	6402.73	8000	**CO_2 0,01** **CH_4** 0,501 **C_2H_6** 0,333 **C_3H_8** 0,156 R_{CH4} = 82.5%	**CO_2 0,906** **CH_4** 0,082 **C_2H_6** 0,011 **C_3H_8** 352PPM R_{CO2} = 99%	7.419×10^8	19.7
Case B. Residual CO_2 in CH_4 product stream ≤0.5% And CO_2 recovery in CO_2 product stream ≥ 95%	3147.69	7734.48	9363.45	**CO_2 0,005** **CH_4** 0,497 **C_2H_6** 0,338 **C_3H_8** 0,159 R_{CH4}=80%	**CO_2 0,892** **CH_4** 0,094 **C_2H_6** 0,014 **C_3H_8** 460PPM R_{CO2}=99%	7.574×10^8	20.64
Case C. Residual CO_2 in CH_4 product stream ≤0.5% And CO_2 recovery in CO_2 product stream ≥ 95% And CO_2 purity in CO_2 product stream ≥ 95	3443.29	8000	4120.54	CO20,005 CH40,518 C2H60,328 C3H80,149 RCH_4 = 91%	CO20,95 CH40,047 C2H60,03 C3H847 PPM R_{CO2} = 99%	7.645×10^8	19.4

minimization is of major importance (a >90% recovery is often mentioned as a target). The membrane separation in that case yields a retentate stream enriched in CH_4 at essentially the same pressure as the feed gas. The low pressure permeate is enriched in CO_2 and contains a certain amount of CH_4 that makes it a low heating value fuel. This stream can also be recompressed and treated in a new membrane stage to recover the CH_4 as long as this operation remains economical compared to other options such as its utilization as fuel. In enhanced oil recovery applications, both retentate and permeate are valuable, since CH_4 rich retentate is used as fuel and the CO_2 rich permeate is recompressed and re-injected to the well. To achieve separation goals for both streams with current available membranes, multistage separation processes are necessary. This would also be the case for a natural gas application in which the CO_2 is to be captured for carbon storage or utilization since purity and recovery constraints for the produced CO_2 would also be imposed.

We consider here an application for which purity and recovery constraints are imposed to both the CH_4 and the CO_2 enriched streams. The model assumes no pressure losses inside the membrane stage and countercurrent flow of the permeate related to the feed. The proposed separation scheme simulated in Aspen Plus® is presented Fig. 15. The retentate from the first membrane stage is sent to a second membrane stage to further reduce CO_2 content. The retentate of the second stage is the CH_4 rich product stream. Permeate streams from both stages are mixed and recompressed to feed pressure and undergo a third separation stage. The retentate from this stage is recycled back and mixed with the feed gas to increase CH_4 recovery, while the permeate stream is the CO_2 rich product stream.

The use of the permeation tool inside the process design software allows to benefit from the built-in capabilities such as the facilitated design of multistage processes and the use of optimization in order to find the best operation conditions for each design. In the case of the design presented in Fig. 15, we can find the optimum membrane surface area for each stage depending of imposed product constraints. A simple economic model was implemented in order to find the economic optimum for the separation. It takes into account capital costs related to the membrane, and compressing equipment, and operational costs related to energy consumption from the compression power. Economic equations used for the optimization are summarized Table 7. Parameters used for the model are presented Table 8 and are taken from recent published works in the field of biogas and natural gas membrane separation [60,64] and CO_2 capture applications [65].

We consider a feed gas flow of 10 000 Nm^3/h with the same composition given in Table 6. The objective of the optimization is the minimization of total annual costs as given by equation (5) in Table 7. To reach the objectives, the membrane surface of the three stages are allow to vary simultaneously. Upstream and downstream pressure are kept constant and equal for the three stages. The optimized membrane surface area for the varying separation constraints imposed are summarized in Table DD. Fig. 16 shows the effect of changes in the membrane surface area of each stage when the areas of the other stages are held constant on the specific cost of the separation expressed by Nm^3 of CH_4 produced on the CH_4 enriched stream (Table 9).

References

[1] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, J. Membr. Sci. 107 (1995) 1–21.
[2] S. Weller, W.A. Steiner, Separation of gases by fractional permeation through membranes, J. Appl. Phys. 21 (1950) 279–283.
[3] Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, H. Inoue, Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation, Sep. Sci. Technol. 20 (5–6) (1985) 445–459.
[4] A. Kovvali, S. Vemury, W. Admassu, Modeling of multicomponent countercurrent gas permeators, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1995) 4472–4478.
[5] S.P. Kaldis, G.C. Kapantaidakis, G.P. Sakellaropoulos, Simulation of multicomponent gas separation in a hollow fiber membrane by orthogonal collocation—hydrogen recovery from refinery gases, J. Membr. Sci. 173 (1) (2000) 61–71.
[6] D.T. Coker, T. Allen, B.D. Freeman, G.K. Fleming, Nonisothermal model for gas separation hollow-fiber membranes, AIChE J. 45 (7) (1999) 1451–1468.
[7] X. Feng, R.Y. Huang, Concentration polarization in pervaporation separation processes, J. Membr. Sci. 92 (3) (1994) 201–208.
[8] R. Rautenbach, W. Dahm, Gas permeation - module design and arrangement, Chem. Eng. Process. Process. Intensif. 21 (1987) 141–150.
[9] R. Wang, S.L. Liu, T.T. Lin, T.S. Chung, Characterization of hollow fiber membranes in a permeator using binary gas mixtures, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 967–976.
[10] Rogers, Solubility and diffusivity, in: D. Fox, M.M. Labes, A. Weissberger (Eds.), , Physics and Chemistry of the Organic Solid State 2, Interscience, New York, 1965.
[11] J. Comyn, Polymer Permeability, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985.
[12] J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, John Wiley & Sons, New york, 1988.
[13] G. Mauviel, C. Vallieres, E. Favre, Design of dense membrane separation units: computational inconsistencies for variable permeability conditions, Chem. Eng. Process. Process. Intensif. 45 (4) (2006) 323–328.
[14] G. Mauviel, J. Berthiaud, C. Vallieres, D. Roizard, E. Favre, Dense membrane permeation: from the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model, J. Membr. Sci. 266 (1–2) (2005) 62–67.
[15] S.A. Stern, W.P. Walawend, Analysis membrane separation parameters, Sep. Sci. 4 (1969) 129.
[16] C.T. Blaisdell, K. Kammermeyer, Counter-current and co-current gas separation, Chem. Eng. Sci. 28 (6) (1973) 1249–1255.
[17] C.Y. Pan, H.W. Habgood, An analysis of the single-stage gaseous permeation process, Ind. Eng. Chem. Fundam. 4 (1974) 323–331.
[18] C.-Y. Pan, H.W. Habgood, Gas separation by permeation part I. Calculation methods and parametric analysis, Can. J. Chem. Eng. 56 (2) (1978) 197–209.
[19] R.T.ChernH.B.Hopfenberg, V.T.Stannett, Permeation of Mixed Penetrants through

Glassy Polymer Membranes, DTIC Document, 1985.
[20] M.J. Thundyil, W.J. Koros, Mathematical modeling of gas separation permeators - for radial crossflow, countercurrent, and cocurrent hollow fiber membrane modules, J. Membr. Sci. 36 (1997) 114–134.
[21] M.H. Murad Chowdhury, X. Feng, P. Douglas, E. Croiset, A new numerical approach for a detailed multicomponent gas separation membrane model and AspenPlus simulation, Chem. Eng. Technol. 28 (7) (2005) 773–782.
[22] S. Tessendorf, R. Gani, M.L. Michelsen, Modeling, simulation and optimization of membrane-based gas separation systems, Chem. Eng. Sci. 54 (7) (1999) 943–955.
[23] S.P. Kaldis, G.C. Kapantaidakis, T.I. Papadopoulos, G.P. Sakellaropoulos, Simulation of binary gas separation in hollow *ber asymmetric membranes by orthogonal collocation, J. Membr. Sci. 142 (1998) 43–59.
[24] J. Marriott, E. Sørensen, A general approach to modelling membrane modules, Chem. Eng. Sci. 58 (22) (2003) 4975–4990.
[25] R.A. Davis, Simple gas permeation and pervaporation membrane unit operation models for process simulators, Chem. Eng. Technol. 25 (2002) 717–722.
[26] A. Alpers, B. Keil, O. Lüdtke, K. Ohlrogge, Organic vapor separation: process design with regards to high-flux membranes and the dependence on real gas behavior at high pressure applications, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (10) (1999) 3754–3760.
[27] L. Gales, A. Mendes, C. Costa, Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module, J. Membr. Sci. 197 (1) (2002) 211–222.
[28] S. Giglia, B. Bikson, J.E. Perrin, Mathematical and experimental-analysis of gas separation by hollow fiber membranes, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 1239–1248.
[29] P.K. Kundu, A. Chakma, X. Feng, Simulation of binary gas separation with asymmetric hollow fibre membranes and case studies of air separation, Can. J. Chem. Eng. 90 (5) (2012) 1253–1268.
[30] A. Makaruk, M. Harasek, Numerical algorithm for modelling multicomponent multipermeator systems, J. Membr. Sci. 344 (1–2) (2009) 258–265.
[31] T. Katoh, M. Tokumura, H. Yoshikawa, Y. Kawase, Dynamic simulation of multi-component gas separation by hollow-fiber membrane module: nonideal mixing flows in permeate and residue sides using the tanks-in-series model, Sep. Purif. Technol. 76 (3) (2011) 362–372.
[32] A. Alshehri, R. Khalilpour, A. Abbas, Z. Lai, Membrane systems engineering for post-combustion carbon capture, Energy Procedia 37 (2013) 976–985.
[33] F. Ahmad, K.K. Lau, A.M. Shariff, G. Murshid, Process simulation and optimal design of membrane separation system for CO_2 capture from natural gas, Comput. Chem. Eng. 36 (2012) 119–128.
[34] M. Topf, T. Ingram, T. Mehling, T. Brinkmann, I. Smirnova, Product recovery in surfactant-based separation processes: pervaporation of toluene from concentrated surfactant solutions, J. Membr. Sci. 444 (2013) 32–40.
[35] F. Ahmad, K.K. Lau, A.M. Shariff, Y. Fong Yeong, Temperature and pressure dependence of membrane permeance and its effect on process economics of hollow fiber gas separation system, J. Membr. Sci. 430 (2013) 44–55.
[36] M. Scholz, T. Harlacher, T. Melin, M. Wessling, Modeling gas permeation by linking nonideal effects, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (3) (2013) 1079–1088.
[37] R.T. Chern, W.J. Koros, P.S. Fedkiw, Simulation of a hollow-fiber gas separator: the effects of process and design variables, Ind. Eng. Chem. Process 24 (1985) 1015–1022.
[38] R.D.BehlingK.OhlroggeK.-V.Peinemann, E.Kyburz, The separation hydrocarbons from waste vapor streams, AIChE Symp. Ser., vol. 85, 272, 1990, pp. 68–73.
[39] W.J. Koros, G.K. Fleming, Membrane-based gas separation, J. Membr. Sci. 83 (1) (1993) 1–80.
[40] V. Nitsche, K. Ohlrogge, K. Sturken, Separation of organic vapors by means of membranes, Chem. Eng. Technol. 21 (1998) 925–935.
[41] A. Hillaire, E. Favre, Isothermal and nonisothermal permeation of an organic vapor through a dense polymer membrane, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1) (1999) 211–217.
[42] J.S. Cha, V. Malik, D. Bhaumik, R. Li, K.K. Sirkar, Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator, J. Membr. Sci. 128 (1997) 195–211.
[43] AmsterCHEM, Tailor Made Engineering Software Solutions, ⟨ttp://www.amsterchem.com/⟩.
[44] J. van Baten, M. Pons, CAPE-OPEN: interoperability in Industrial Flowsheet Simulation Software, Chem. Ing. Tech. 86 (7) (2014) 1052–1064.
[45] A. Fick, Ueber Diffusion (On Diffusion), Ann. Phys. Chem. Von. J. C. 94 (1855) 59–86.
[46] M.J. Thundyil, Y.H. Jois, W.J. Koros, Effect of permeate pressure on the mixed gas permeation of carbon dioxide and methane in a glassy polyimide, J. Membr. Sci. 152 (1) (1999) 29–40.
[47] E. Favre, Q.T. Nguyen, R. Clément, J. Néel, Sorption of organic solvents into dense silicone membranes. Part 1.—Validity and limitations of Flory–Huggins and related theories, J. Chem. Soc. 89 (24) (1993) 4339–4346.
[48] A. Jonquières, L. Perrin, A. Durand, S. Arnold, P. Lochon, Modelling of vapour sorption in polar materials: comparison of Flory–Huggins and related models with the ENSIC mechanistic approach, J. Membr. Sci. 147 (1) (1998) 59–71.
[49] E. Favre, Q.T. Nguyen, R. Clément, J. Néel, The engaged species induced lustering (ENSIC) model: a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers, J. Membr. Sci. 117 (1996) 227–236.
[50] R. Bansal, V. Jain, Gupta, Analysis of separation of multicomponent mixtures across membranes in a single permeation unit, Sep. Sci. Technol. 30 (1995) 2891–2916.
[51] R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, E. Favre, Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study, Energy 31 (14) (2006) 2556–2570.
[52] L.R. Petzold, A description of DASSL: a differential/algebraic system solver, Sci. Comput (1983) 8–65.
[53] E. Fehlberg, Low-order Classical Runge-Kutta Formulas with Stepsize Control. NASA Technical Report R-315 315 (1969), 1969.
[54] M.D.Donohue, Permeation behavior of carbon dioxide-methane mixtures in cellulose acetate membranes, in: Computational Fluid Dynamics, John F. Wendt, 1995.
[55] H.D. Kamaruddin, W.J. Koros, Some observations about the application of Fick's first law for membrane separation of multicomponent mixtures, J. Membr. Sci. no. 135 (1997) 147–159.
[58] C.Y. Pan, Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membrane, AIChE J. 32 (12) (1986) 2020–2027.
[59] R. Khalilpour, A. Abbas, Z. Lai, I. Pinnau, Analysis of hollow fibre membrane systems for multicomponent gas separation, Chem. Eng. Res. Des. 91 (2) (2013) 332–347.
[60] M. Scholz, M. Alders, T. Lohaus, M. Wessling, Structural optimization of membrane-based biogas upgrading processes, J. Membr. Sci. 474 (2015) 1–10.
[61] M. Binns, S. Lee, Y.-K. Yeo, J.H. Lee, J.-H. Moon, J. Yeo, J.-K. Kim, Strategies for the simulation of multi-component hollow fibre multi-stage membrane gas separation systems, J. Membr. Sci. 497 (2016) 458–471.
[62] M.D. Donohue, Permeation behavior of carbon dioxide-methane mixtures in cellulose acetate membranes, J. Membr. Sci. 42 (1989) 197–214.
[63] R.W. Baker, B.T. Low, Gas separation membrane materials: a perspective, Macromolecules 47 (20) (2014) 6999–7013.
[64] B. Ohs, J. Lohaus, M. Wessling, Optimization of membrane based nitrogen removal from natural gas, J. Membr. Sci. 498 (2016) 291–301.
[65] L. Zhao, E. Riensche, L. Blum, D. Stolten, Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: energetic and economic analyses, J. Membr. Sci. 359 (1–2) (2010) 160–172.

Annexe E : Article sur la prise en compte de la vapeur d'eau dans un module membranaire, avec une membrane physique ou chimique

L'article présenté ci-après a été publié en décembre 2016 dans le Journal *Indrustrial & Engineering Chemistry Research. Il reprend une partie des résultats présentés dans le Chapitre III.*

I&EC research
Industrial & Engineering Chemistry Research

Article

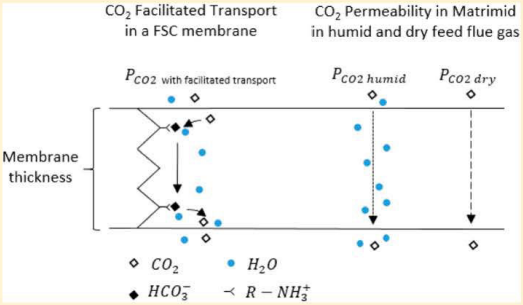
pubs.acs.org/IECR

Membrane Gas Separation Processes from Wet Postcombustion Flue Gases for Carbon Capture and Use: A Critical Reassessment

Marc Pfister, Bouchra Belaissaoui, and Eric Favre*

Laboratoire Reactions & Genie des Procedes (LRGP), (UMR 7274) ENSIC, Université de Lorraine, 1 rue Grandville-BP 20451, 54001 Nancy, France

ABSTRACT: Membrane processes have been shown to offer interesting separation performances for postcombustion carbon capture and storage (CCS) from coal power plant flue gases. A 90% CO_2 purity and recovery is typically required for that application. This set of constraints does not apply within a carbon capture and use (CCU) scenario, because the objective is to ensure carbon dioxide transformation at minimal cost. In this study, a dense polymeric glassy membrane (Matrimid) and a chemically reacting fixed site carrier membrane (FSCM) are investigated in order to achieve a partial carbon dioxide capture and concentration, which could be of interest in order to intensify the carbon dioxide transformation step. The importance of humidity in the carbon capture performance with solution−diffusion membranes is highlighted: flue gas compression significantly changes the inlet water content of the membrane module, and water decreases the membrane separation performances, increases the specific energy requirement, and decreases the membrane surface area because of an internal sweep effect. On the basis of a case study, the performance of a FSCM is shown to be close to the solution−diffusion membrane performance in terms of surface area and energy requirement. However, the FSCM offers two major advantages compared to the solution−diffusion membrane: compatibility to wet flue gases and high CO_2 purity. A FSCM single-stage module, operated with a 50% CO_2 capture ratio, is suggested to offer the best trade-off for CCU applications with a high carbon dioxide purity (95%) and a low specific surface area and energy requirement.



1. INTRODUCTION

Postcombustion carbon capture from large emitting sources (such as coal power plants), in order to achieve a significant mitigation of greenhouse gases (GHG) emissions, has received considerable attention for more than 20 years. The development of a capture process with a low energy requirement (typically less than 2 GJ, thermal basis, per ton of recovered CO_2) is considered to be a priority for carbon capture and storage (CCS) to be economically acceptable. Consequently, the search for an energy- and cost-efficient carbon capture process has been abundantly discussed, and a great number of separation concepts and process designs have been investigated through simulation studies, laboratory tests, and in some cases, pilot units. Basically, a CO_2 purity (y) and carbon dioxide recovery ratio (R) greater than 90% are classically taken as process specifications of the capture step for CCS projects.

Besides CCS, carbon capture and use (CCU) has been more recently considered and has received major attention in recent years. The overall framework of CCU is, however, very different from CCS:

(i) First, the target carbon dioxide flux to be recovered for CCU is much lower than that for CCS. While CCS typically aims a gigaton per year GHG reduction on a world basis, with a megaton captured flux per unit and per year (i.e., a 500 MW power plant), CCU targets are typically in the megaton range on a world basis (typical of the market for carbon-based molecules), and the carbon capture flux per unit usually scales down to kilotons per year.

(ii) Because of the previous point, only part of the carbon dioxide flux can be transformed from large emitting sources when CCU is the aim. Consequently, carbon recovery ratio, R, is not imposed to be greater than 90%, and smaller recovery ratios can be explored.

(iii) Carbon dioxide purity specifications for CCU are not well-documented, given the large portfolio of transformation solutions (thermochemical, catalytic, electrochemical, and biological).

(iv) Finally, while CCS mostly corresponds to a separation process challenge, CCU requires a hybrid separation−reaction solution to be designed, with minimal overall cost.

Figure 1 summarizes the CCS and CCU specifics, with an emphasis on the carbon capture unit.

CO_2 absorption in chemical solvents is often presented as the most relevant technology for achieving postcombustion carbon capture. Membrane separation processes have also more

Received: October 13, 2016
Revised: December 9, 2016
Accepted: December 19, 2016
Published: December 19, 2016

ACS Publications © 2016 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

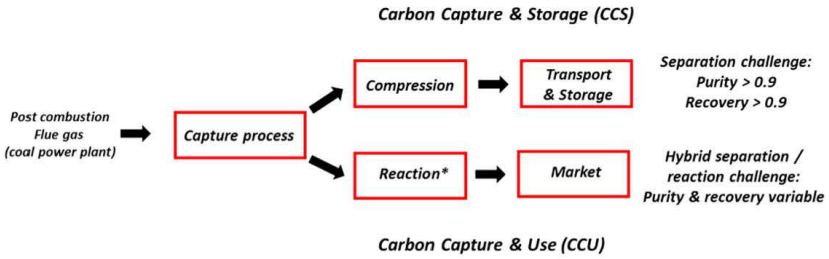


Figure 1. CCS versus CCU overall framework. [*CO_2 transformation processes include chemical (thermochemical, catalytic), biochemical (fermentation, algae), electrochemical, and mineralization.]

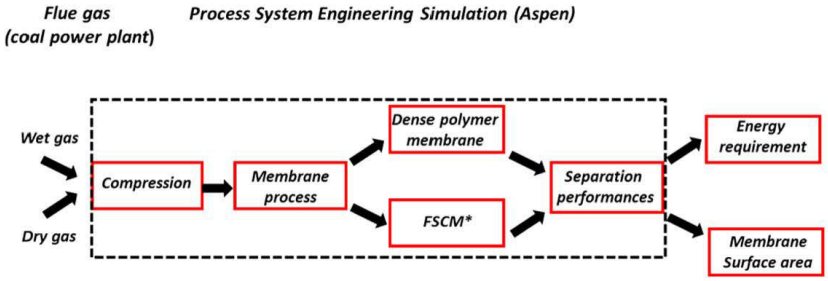


Figure 2. Overall framework of the study: A wet or dry flue gas mixture is compressed and separated in a single-stage membrane unit. For each set of operating conditions, the separation performances of the membrane unit (carbon dioxide purity, y, and recovery, R) are computed through PSE (Aspen software) and the corresponding specific energy requirement (E) and membrane surface area (A) are calculated. [*Fixed site carrier membrane (chemically reactive membrane).]

recently attracted attention and could offer interesting potential compared to the gas−liquid absorption baseline technology. It should be stressed that given the purity and recovery constraints for CCS, multistage membrane processes or hybrid processes (e.g., membrane and cryogeny) are needed in order to attain the specifications. Despite a significant number of studies, several questions remain open for a better understanding of membrane processes relevancy for carbon capture purposes:

(i) A large majority of studies focuses on dry CO_2/N_2 mixtures, with high purity (>90%) and recovery targets.[1,2] A very limited number of investigations addressed the impact of water (i.e., humidity), which is a non-negligible component of flue gases.[3−5]

(ii) In terms of membrane materials, a physical separation process through dense polymers is most often investigated (solution−diffusion mechanism), but chemically reacting membranes have also been proposed in order to improve selectivity performances.[6−8] This situation is similar to the gas−liquid absorption process, in which chemical solvents are favored when a larger selectivity is needed. However, few process comparisons between physical and chemical separation membranes have been reported.[9,10]

(iii) Chemically reactive membranes require water (humidity) in the gas mixture for the reaction in the membrane material to be effective.[11−13] Water content in flue gas is impacted by compression (partial condensation effect); therefore, it is necessary to combine compression and separation units in order to carefully evaluate the humidity content in the membrane unit inlet flow rate. The interplay between compression conditions and the associated feedwater content of a fixed site carrier membrane (FSCM) carbon capture unit is largely unexplored.

Based on the state of the art detailed above, this study intends to provide a critical analysis of the potential and limitations of a membrane separation−concentration step within a postcombustion CCU framework. First, a multicomponent flue gas mixture, including water, will be taken into account in order to compare results to the dry mixture approximation. The impact of a compression step on water content will be assessed through a rigorous process system engineering (PSE) analysis (including equation of state computations). The separation process analysis is achieved on two different membrane materials: a glassy material for physically based separations (i.e., solution diffusion process) and a FSCM for chemically based membrane processes. The range of carbon dioxide purity and recovery values which is attainable for different sets of operating conditions is determined for the two different membrane materials, and the wet versus dry feed mixture performances are compared. Special attention is focused on the key impact of the driving force choice, namely, feed compression versus vacuum pumping. Finally, the specific energy requirement and associated membrane surface area are evaluated for a series of membrane, feed mixture, and operating conditions.

More generally, it is expected that this study provides key data for the best place and role of a physical or chemically reactive membrane unit to be identified in a CCU scenario. Membrane processes have been effectively shown to offer an attractive energy efficiency potential for moderate carbon dioxide purity and/or recovery targets. Given the completely different context of CCU compared to CCS, it is likely that a moderate purity and/or a limited capture ratio fit the

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

requirement of a hybrid separation−chemical transformation unit. In that event, the specific energy requirement of the capture−concentration step is needed for operating expenses (OPEX) evaluation; similarly, compression conditions associated with membrane surface area enable capital expenses (CAPEX) to be assessed. This information set is a necessary prerequisite for technico-economic studies of CCU scenarios, including a concentration and transformation step, to be performed (Figure 2).

2. BACKGROUND: MEMBRANE MATERIALS SELECTION AND PROCESS SIMULATION METHODOLOGY

2.1. Membrane Materials Selection for Simulation Purposes. The first objective of this study is to explore the impact of water on the carbon capture performance of a membrane unit. Generally speaking, water shows a very large permeability in dense polymeric membranes and is usually considered to be the fastest component compared to gases or organic vapors. A series of water permeability data into different dense polymers is reported in Table 1.

Table 1. Water Permeability in Different Polymeric Membranes

polymer	water permeability (barrer)	ref
Matrimid	3200−3800	18
6FDA-MPDS	20 000−27 000	18
cellulose acetate CDA	22 500	19
cellulose acetate CTA	14 000	19
Teflon AF 1600	430	22
Hyflon AD60	810	22

More importantly, water is known to affect membrane permeability and selectivity of gaseous components in different ways. Water impact interpretations are not systemic and are difficult to predict because water interaction with the different species present in the membrane material (polymeric chains, dissolved water, and gases) is complex. Consequently, experimental data with wet gas mixtures are necessary for simulation purposes. For flue gas separation, several studies specifically investigated the role of humidity when a rubbery polymer membrane is used.[14,15] In that case, water molecules can swell the rubbery matrix and increase the free volume. In consequence, an increased diffusivity of the other components can be observed. The situation is very different for glassy polymers.[16−22] In that case, water permeation can cause competitive sorption in the Langmuir voids, plasticization, and cluster formation. For instance, Lasseuguette et al.[23] observed a loss of CO_2 permeability under humid conditions in a hydrophobic PIM-1 membrane. The CO_2 mass transfer was supposed to be hindered by cluster formation inside the free volumes of the membrane. With hydrophilic membranes, however, humidity tends to increase component permeability. Liu et al.[24] compared CO_2 permeability in hydrophilic PVA membrane under dry and humid conditions. The results showed that CO_2 permeability in a PVA membrane is much higher with humidity compared to dry conditions. The explanation is expected to come from cosolubility effects. CO_2 permeability is speeded up because CO_2 solubility in water is higher than in the PVA membrane material.

Figure 3 shows that CO_2 and N_2 permeability in different membranes are not identical under dry and humid conditions. As discussed before, it can be seen that humidity is responsible for a CO_2 permeability increase or decrease in dense, nonreacting, polymers (solution diffusion mechanism). Separation performances logically never exceed the Robeson upper bound limit. Facilitated transport membranes are able, however, to overtake that limit because of the additional selective flux provided by the chemical reaction.

In order to achieve a rigorous comparison of dry versus wet flue gas separation and physical versus chemical gas separation membranes, representative permeability data of the different components of postcombustion flue gases are absolutely

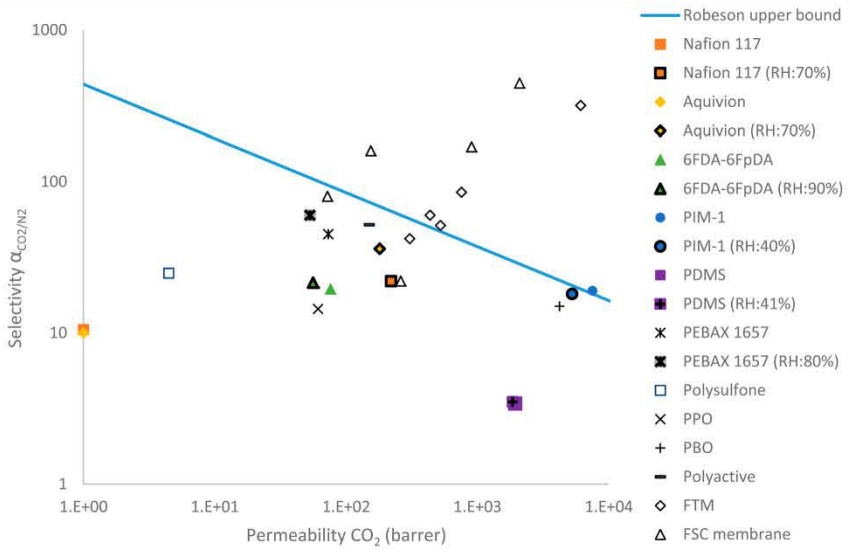


Figure 3. Comparison of different membrane CO_2/N_2 separation performances for dry and humid gas mixtures.[38,20,23,28,39,40,9,15,41−43,26,44]

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

Table 2. Component Permeability in the Two Membranes Used in Simulation (Matrimid and FSCM)

	experimental conditions (T/RH)	CO_2 permeability (barrer)	N_2 permeability (barrer)	O_2 permeability (barrer)	$\alpha CO_2/N_2$	ref
Matrimid performance (z = 12 μm)	35 °C/0%	8.3	0.2	1.9	41.5	16, 18, 25
	35 °C/>90%	5.66	0.17	1.46	33	16, 18
BAM-1 (FSCM) (z = 45 μm)	95 °C/>90%	1850	4.3	60	430	26

necessary. On the basis of a detailed permeance data review, two different membrane materials have been selected for the simulations: a glassy membrane material, classically used for gas separation applications (Matrimid, a polyimide type material)[16,18,25] and a fixed site carrier membrane, BAM-1 (PolyVinylAlcohol with a blend of amine).[26] The Bam-1 composition is the following: 41.66 wt % PVA, 8.33 wt % PVP, 10 wt % KOH, 25 wt % PAA, and 15 wt % AHPD. The experimental effective permeabilities of the two membranes as well as the experimental conditions (T, RH, and P) and membrane thicknesses are summarized in Table 2. Two sets of permeability are offered with the Matrimid. The first set corresponds to the effective permeabilities in a dry system. The second set corresponds to effective permeabilities with a saturated feed flow. Because these data result from experiments performed with real gas mixtures (dry and wet flue gases), it is expected that the process simulation will be representative of the incidence of water on membrane module separation performances.

It is important to stress that, for the FSCM simulation, a large relative humidity is required for the facilitated transport reaction into the polymer to operate. Deng and Hägg[11] observed that the best separation performances are reached when relative humidity is greater than 90%. The facilitated transport effect was reported to be efficient only under these high relative humidity conditions. It is thus of major importance to carefully evaluate the flue gas humidity content into the gas separation module. Moreover, the impact of flue gas compression on water content has to be rigorously evaluated so that the right inlet gas composition is used for module simulation purposes. This point is detailed hereafter.

2.2. Impact of Flue Gas Compression on Membrane Unit Inlet Water Concentration. A dry gas mixture is most often postulated for carbon capture studies with postcombustion flue gases. However, flue gases are saturated in water vapor under real conditions.

Water content in a gas mixture is usually expressed through relative humidity (RH). RH is linked to the total pressure (p_{tt}), the water molar fraction (x_{water}), and the saturated pressure (p_{sat}) which depends on the operating temperature only (eq 4).

$$\mathrm{RH} = \frac{p_{tt} \cdot x_{water}}{p_{sat}} \quad (1)$$

During gas compression, compressor work induces an increase of total pressure and a temperature rise.[27] An increase of total feed pressure with saturated flue gas at constant temperature involves a partial water condensation until water vapor partial pressure becomes equal to the saturated pressure. In practice, however, no condensation takes place at the outlet stream of the compressor because of the increase of the temperature. Nevertheless, a heat cooler exchanger before the membrane module is necessary in order to cool the temperature to the operating temperature compatible to membrane use (typically 20–60 °C). At this cooling step, water condensation is observed.

In summary, two variables control water condensation: membrane module operating temperature and compression rate. The interplay of these two key variables is usually not taken into account. A rigorous computation, through process system engineering simulation, including thermodynamic properties data (Peng–Robinson equation of state) has been performed. Results are shown in Figure 4. Compression

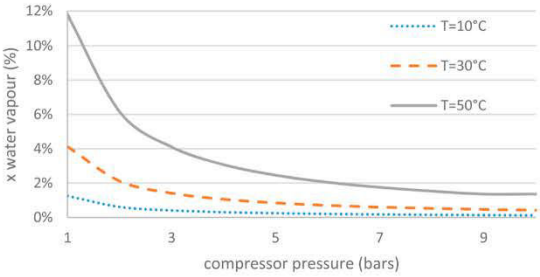


Figure 4. Water vapor volume fraction from a compressor/heat exchanger cooler outlet stream. A saturated flue gas is taken at the temperature indicated on the curves for inlet compressor conditions. The inlet saturated feed flow composition in dry basis is 13.3% CO_2, 81.1% N_2, and 5.6% O_2.

involves a decrease of water vapor fraction in the feed flow. An increase of the temperature entails an increase of the saturated pressure. It can be seen that the compression–cooler pack significantly impacts the flue gas water content. This has two major effects on the membrane module inlet conditions: a decreased total gas flow rate (water condensation) and a decreased water content (humidity change). This preliminary study shows the importance of systematically including the compressor and heat exchanger cooler units when flue gas postcombustion carbon capture is investigated. This point is of particular significance for membrane carbon capture studies because the choice of the driving force for the membrane separation results in different compression conditions. As a consequence, each set of feed compression and membrane module operating temperatures will correspond to a specific feed mixture composition. This strategy has been applied in the following.

2.3. Membrane Transport Simulation. Gas separation membranes are most often based on a dense polymeric active layer which has selective properties. The local mass transfer in such a gas permeation membrane does not involve a chemical reaction (physical separation process) and is based on a so-called solution–diffusion mechanism. Component molecules are dissolved in the high-pressure side of the membrane, cross through the membrane by diffusion, and desorb on the permeate side. The driving force of this separation process is a differential of partial pressure (Δp_i) between the sides of a membrane with a thickness z.[28] J_i, the flux per unit area of the component i, can be computed through eq 2:

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591–602

$$J_i = P_i \Delta p_i / z \quad (2)$$

Permeability (P) defines the membrane capacity to be crossed by one component and can be described as the product of a kinetic factor (diffusion coefficient, D, in m^2/s) and a thermodynamic factor [solubility coefficient, S, in cm^3 (STP)·cm^{-3}·$cmHg^{-1}$] (eq 3). The selectivity (α_{ij}) for a binary stream is the ratio between the fastest permeability over the slowest permeability (eq 4). The key material performance are gas permeability [P in cm^3 (STP) cm·cm^{-2}·s^{-1}·$cmHg^{-1}$] and selectivity for a gas pair (α_{ij}).

$$P = SD \quad (3)$$

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j \quad (4)$$

Water permeability is often high in polymeric membranes (Table 1). It generally means that sorption coefficient and diffusion coefficient are in favor of water compared to the other components. Carbon dioxide permeability is always greater than nitrogen into dense polymers. As a consequence, membrane gas separation of flue gases produces a wet CO_2-enriched stream on the permeate side. The evolution of the gas composition in a membrane module for a multicomponent gas mixture can be calculated from the permeability of the different species and membrane thickness data. Matrimid permeability values for dry and wet mixtures is detailed in Table 2.

A different mass-transfer mechanism takes place into facilitated transport membranes such as FSCM. In that case, a reversible chemical reaction occurs within the membrane material and enables enhanced CO_2 permeability only, provided that relative humidity is high enough. In the case of carbon capture, site carriers containing amine group are used and can be fixed or mobile. Mobile carrier in liquid membranes was intensively investigated during the 1990s.[29−32] Despite their impressive performances, liquid membranes have unfortunately shown instability issues. FSCMs, which overtake mobile carrier membrane limits, have been developed more recently in order to overcome this limitation. In the presence of water, CO_2 molecules are hydrolyzed on an amine carrier (AmH) and a free bicarbonate anion is formed. The chemical reaction is the following:

$$CO_2 + H_2O \overset{+AmH}{\longleftrightarrow} HCO_3^- + H^+$$

Only CO_2 molecules take the benefit of facilitated transport. Therefore, CO_2 permeability and selectivity increase. The global chemical reaction can be described in two steps:

$$CO_2 + AmH \overset{K_{app}}{\longleftrightarrow} AmH^+COO^-$$

$$AmH^+COO^- + H_2O \overset{K_{app1}}{\longleftrightarrow} AmH_2^+ + HCO_3^-$$

The amine carrier (AmH) role is similar to a catalyst. The chemical reaction has to be reversible in order to release CO_2 on the permeate side. Steric hindrance effects help the hydration reaction because the intermediate AmH^+COO^- is unstable inside the membrane. The stoichiometry of the hydration reaction is one CO_2 molecule and one amine carrier. This characteristic shows a real interest compared to the zwitterion mechanism where the stoichiometry is one CO_2 molecule and two amine carriers. The mass-transfer performance of FSCM can be expressed through an effective permeability concept. Nevertheless, it should be stressed that a given experimental effective permeability will depend on humidity and membrane thickness. Thus, the FSCM simulations detailed in the following, based on experimental data, apply only for the membrane thickness and humidity indicated in Table 2.

2.4. Membrane Process Simulations. Membrane module separation performances can be simulated as soon as a mass-transfer expression is used, in combination with a series of assumptions. A cross-flow model (i.e., plug flow on the retentate side and perfectly mixed conditions on the permeate side) is most often proposed for that purpose. A set of assumptions, classically proposed for membrane module simulations, has been used:

- Steady state
- Isothermal conditions
- Constant permeability (Table 2)
- Negligible pressure drop along the surface

The membrane module program is a tailor-made computer code.[33] Gas permeation module is simulated by this computer code, which is inserted into Aspen Plus software. Additional operations such as compressor, heat exchanger, and expander can be used from the Aspen Plus library. Additionally, thermodynamic properties can be calculated through use of these packages. In this study, the Peng−Robinson equation was used as the thermodynamic model.

A standard coal power plant postcombustion flue gas composition has been considered: 12% CO_2, 73% N_2, 10% H_2O, and 5% O_2. NO_x and SO_x are assumed to be removed from flue gas in a previous step. The corresponding composition of the dry gas (after water removal through a drying step) is 13.3% CO_2, 81.1% N_2, and 5.6% O_2. The overall flue gas feed flow rate is fixed at 5 ton/h, typical of a postcombustion coal power plant. This flow rate value logically will translate into a large membrane surface area requirement. The simulation conditions are detailed in Tables 3 and 4.

Table 3. Operating Conditions Used for the Comparison between FSCM and Dense Polymeric Membrane

	Matrimid with saturated flue gas	Matrimid with dry flue gas
pressure ratio, ψ	0.1	0.1
feed flue gas (ton/h)	5	4.69
temperature (°C)	35	35
relative humidity (RH)	100%	0%
	Inlet Steam Composition	
CO_2	12%	13.3%
N_2	73%	81.1%
O_2	5%	5.6%
H_2O	10%	0%

After feed conditions have been fixed, membrane module simulation logically requires the driving force to be defined. Three different possibilities, shown in Figure 5, can be proposed: feed compression, permeate vacuum, or a combination of compression and vacuum. The key separation performances which are obtained are the CO_2 purity on the permeate side (y) and the carbon dioxide recovery ratio (R). Additionally, membrane surface area and specific energy requirement can be obtained (Figure 2).

It is important to note that a single-stage membrane process can by no means reach the capture ratio and CO_2 purity (R_{CO_2}

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

Table 4. Simulation Conditions Used for the Comparison between FSCM and Dense Polymeric Membrane

	Matrimid with saturated flue gas	facilitated transport membrane (BAM-1) with saturated flue gas
upstream pressure (bar)	2.8	2.8
downstream pressure (bar)	0.25	0.25
feed flue gas (ton/h)	5	5
temperature (°C)	35	50
relative humidity (RH)	100%	100%
thickness (μm)	1	45
	Inlet Steam Composition	
CO_2	12%	12%
N_2	73%	73%
O_2	5%	5%
H_2O	10%	10%

> 90% and y_{CO_2} > 90%) required for CCS.[1,10,33,34] Multistaged membrane designs, including cryogenic condensation, are needed and have been investigated through parametric studies.[9,16−21] The objective of the simulations described hereafter is to evaluate the interest of solution diffusion or FSCMs to achieve a carbon dioxide partial recovery and concentration from a real (wet) flue gas within a CCU perspective. Thus, no target on purity and capture ratio for CO_2 has been fixed.

A thin active layer involves a porous support in order to withstand the transmembrane pressure difference. Generally, the membrane support is chosen to be porous or highly permeable, and its corresponding mass-transfer resistance may be negligible. However, the support nature may be more or less hydrophobic and influence the water transport, and water permeability stays high even in a dense hydrophobic support in most cases. Indeed, the water diffusion coefficient is higher than other components' diffusion coefficients.

In a first step, a comparison of dry versus wet flue gas will be performed for a solution−diffusion polymeric membrane (Matrimid). The important effect of water when different compression strategies are applied, for similar pressure ratio values, will be shown. Real behavior with mixed gas properties and the decrease of components' permeability for humid conditions (extracted from literature data) enable a detailed analysis of the influence of water on permeation properties to be achieved. The interplay between CO_2 purity, CO_2 recovery, energy, and surface requirements can be discussed.

In a second step, a comparison between the solution diffusion membrane performances and the FSCM performances under similar operating conditions (wet flue gas only) will be presented. The benefit of the facilitated transport is made explicit in terms of CO_2 purity, CO_2 capture ratio, surface area, and energy requirements.

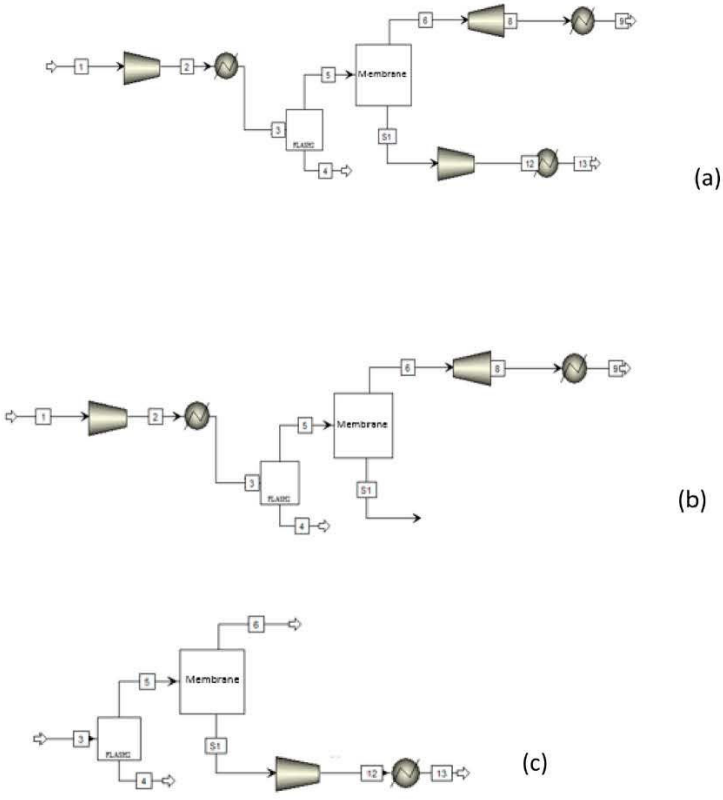


Figure 5. Driving force strategies: (a) compression and vacuum, (b) compression, and (c) vacuum.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

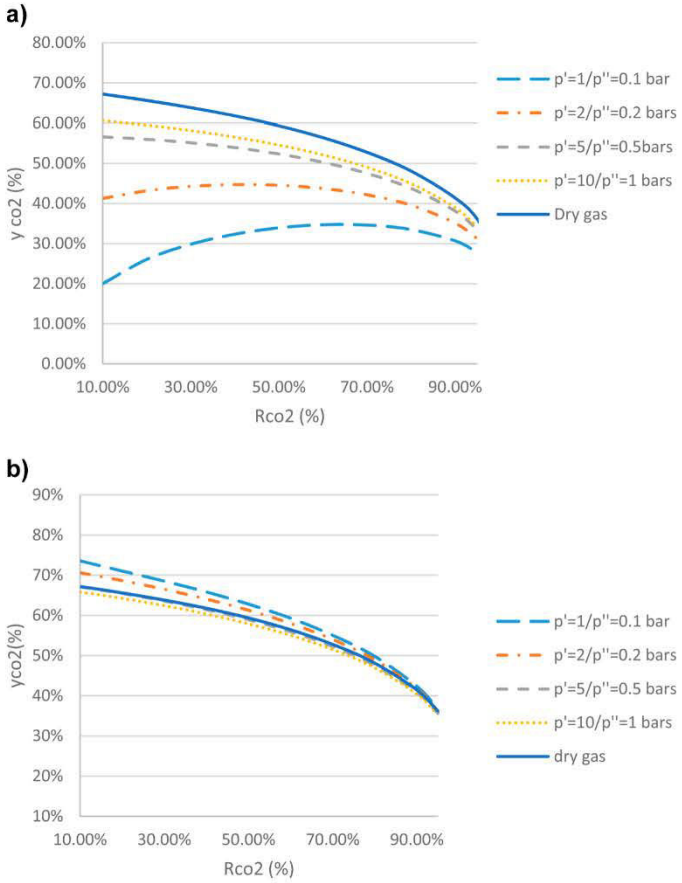


Figure 6. (a) CO_2 purity in a humid permeate flow in function of the compression system at same pressure ratio (inlet pressure (p')/permeate pressure (p'') = 0.1) with a Matrimid membrane. (b) Influence of the driving force with a saturated feed flow on the CO_2 purity in the permeate stream in dry basis. Simulation results are a function of the compression or vacuum conditions under similar pressure ratio (inlet pressure (p')/permeate pressure (p'') = 0.1) with a Matrimid membrane.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Polymeric Membrane (Matrimid): Dry versus Humid Flue Gas. A large majority of membrane carbon capture studies makes use of a dry binary CO_2/N_2 mixture assumption for the sake of simplicity. The trade-off between purity and capture ratio (y vs R) is then a key issue, and it has been extensively discussed, especially for the single-stage membrane unit.[35] More specifically, a single purity/recovery performance data set is obtained for a dry mixture when membrane selectivity and pressure ratio (i.e., downstream pressure over upstream pressure) are fixed. This peculiarity is of interest in order to achieve generic parametric sensitivity studies through adimensional numbers. Nevertheless, humidity in the flue gas feed complicates the situation and the analysis.

The comparison to results obtained with a humid flue gas feed and dry flue gas feed is shown in Figure 6a,b. The major influence of humidity is noticeable (Figure 6a). First, inlet flow composition depends on the feed pressure, as explained in the previous section.[9] For example, a 10 bar flue gas compression leads to an important water removal effect through condensation, with a 2% water vapor fraction in the inlet stream. The different feed pressure conditions involve that water vapor molar fraction in the inlet stream varies between 2% and 10%. A 10 bar feed compression with flue gas saturated in water vapor logically shows separation performance close to the performance obtained with dry flue gas (solid line) because a large part of water vapor has condensed during the compression step. Correspondingly, the vacuum strategy leads to the lowest CO_2 purity in the permeate stream because of the important water content and water dilution effect exerted on the permeate side. Indeed, the high water permeability means that water is the main component of the permeate flow when the carbon capture ratio stays small. This effect translates into an increasing CO_2 purity when low capture ratio and vacuum are combined. Figure 6a clearly shows that the dilution effect is determined by the compression strategy chosen.

Figure 6b presents the same simulation results as in Figure 6a but on dry basis. Water dilution effect in the permeate stream tends to increase the gradient of partial pressure, which is the driving force of the system. In consequence, the CO_2 purity that is reached is higher than that with the dry flue gas feed at the same CO_2 capture ratio (R), whereas the CO_2/N_2 selectivity with a dry flue gas is superior to the selectivity

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

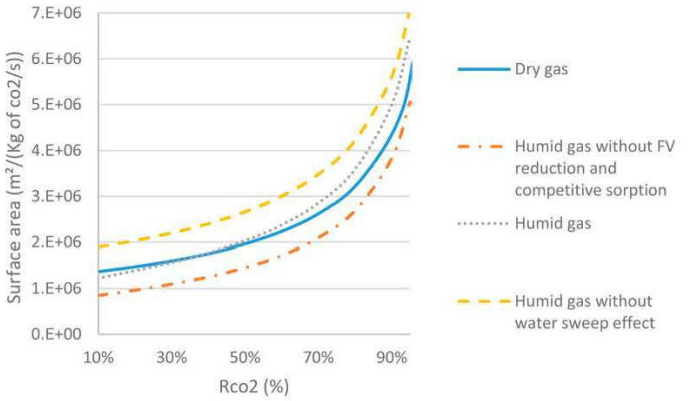


Figure 7. Membrane surface area for dry and humid flue gas and impact of the competitive sorption and the free volume (FV) reduction and the water sweep effect. Matrimid membrane, vacuum operation (inlet pressure (p') = 1 bar/permeate pressure (p'') = 0.1 bar).

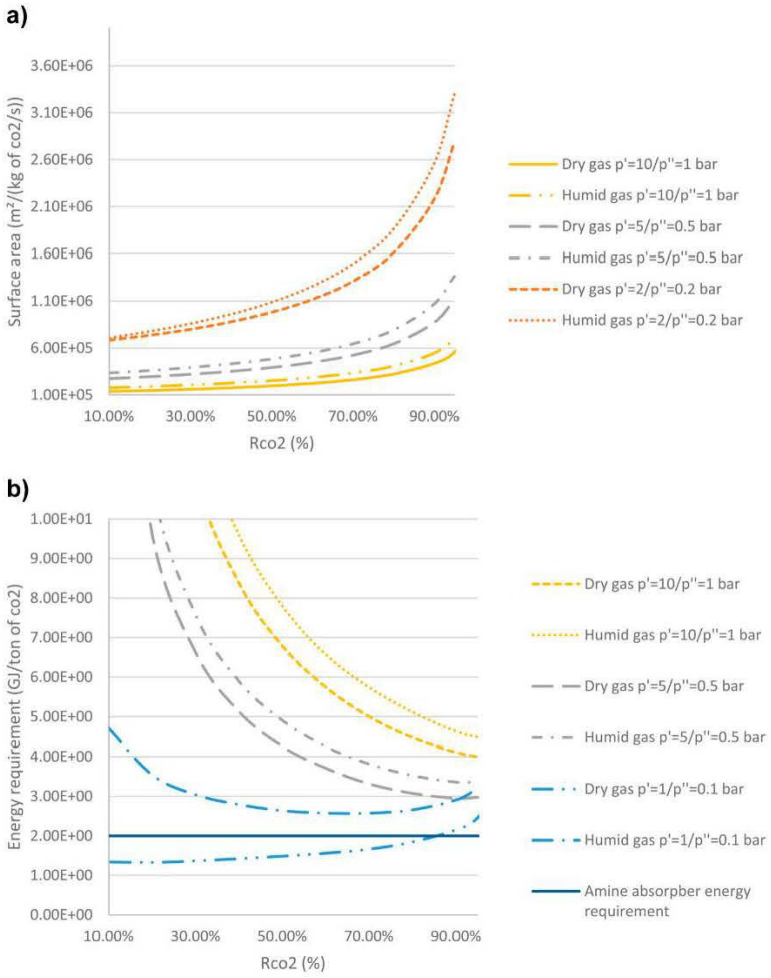


Figure 8. Impact of driving force strategies (compression and/or vacuum) for the same pressure ratio value [inlet pressure (p')/permeate pressure (p'') = 0.1] on the (a) membrane surface area and (b) energy requirement of a Matrimid membrane.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

with a humid flue gas (Table 2). However, the influence of the water dilution is observable with a low CO_2 capture ratio (R).

Thus, the necessity of systematically including compression and membrane separation units for (wet) flue gas treatment is highlighted. A permeate vacuum is interesting in that it has the maximal dilution effect. However, the decrease of the component's permeability by the water interaction are not a benefit in terms of separation performance. The compression feed limits the impact of humidity but also the associated dilution effect. These options have also an impact on energy and surface requirements. This point will be detailed in the following.

3.2. Polymeric Membrane (Matrimid): Analysis of the Mechanisms of Water Influence. The strong effect of humidity on carbon capture performances calls for a detailed analysis and interpretation of the phenomenon. On the basis of the rigorous modeling of combined water, CO_2, and N_2 previously reported for the Matrimid membrane[23], the impact of water can be analyzed in detail.

An estimation of the surface area for different situations with a Matrimid membrane is shown in Figure 7. Vacuum pumping only has been taken because the sweep effect and water interaction are the strongest (Figure 6a). Humid gas is, generally speaking, responsible for two opposite phenomena which impact surface area estimation. On one hand, water is responsible for a loss of CO_2 permeability in Matrimid membrane due to a competitive sorption and free volume reduction effect.[16] This phenomenon logically leads to an increased membrane surface area compared to the dry mixture case. On the other hand, water permeation also generates an internal sweep effect which is beneficial; the dilution effect exerted by water on the permeate side increases the CO_2 driving force. The consequence is a decrease of the surface area for the same CO_2 capture ratio.

These two opposite effects have been separately evaluated in Figure 7. Simulation results in terms of surface area estimation show that the difference between a dry and a humid gas is small because the dilution effect counterbalances the water interaction effect. For a high CO_2 capture ratio, however, CO_2 concentration gradient decreases, whereas the permeability loss with humidity is independent of the CO_2 capture ratio. The water negative effects due to competitive sorption and free volume reduction tend to exceed the impact of the water sweep effect. As result, the surface area with humid gas is above that of the dry gas case.

This water influence analysis suggests the use of membranes for which sorption competition effects do not exist. Rubbery membranes can be expected to offer this characteristic. There is no sorption site limitation in a rubbery matrix, which is subject to swelling effects when gaseous compounds dissolve in the polymer. In that case, the only beneficial internal sweep effect of water will occur. It is interesting to note that rubbery membranes have been mostly proposed for carbon capture applications, even though their interest because of non-competitive sorption, as suggested above, have not been pointed out to date.

3.3. Polymeric Membrane (Matrimid): Surface and Energy Requirement. Besides carbon dioxide purity and recovery, membrane surface area and specific energy requirement are of major importance in order to evaluate the potential of membrane processes for CCS and CCU (Figure 2).

The membrane surface area and the associated energy requirement of a Matrimid membrane module with dry and wet inlet flue gas are shown in Figure 8a,b. Because compression rate impacts the water vapor fraction in the inlet flow rate, it can be expected that the difference between the dry and wet cases are not always equal. When the inlet water fraction decreases (i.e., larger p' value), water influence logically lessens too. Figure 8a shows the simulation results for the different cases of compression corresponding to a pressure ratio of 0.1. The difference of surface area estimation between a dry gas and a humid one is low even if surface area estimation with humid flue gas tends to stay greater. The smallest surface area is clearly and logically obtained with compression.

The energy requirement corresponding to the different cases discussed in Figure 8a are shown in Figure 8b. The net energy requirement including compressor, expander, and/or vacuum pump is indicated as a function of the capture ratio. It can be seen that the trend is the opposite of that of the membrane surface area. The minimal energy requirement (i.e., corresponding to the maximal energy efficiency) is obtained for large capture ratios. The trade-off between membrane surface area (leading to CAPEX) and energy requirement (OPEX) is clear. The best combination requires a technico-economical analysis to be carried out (Figure 2). A wet inlet flow generates a molar flow rate that is larger than that of the dry gas case. The difference of flow rate is responsible for the difference of the energy requirement between a humid flue gas and dry flue gas. That difference in energy requirement is maximal for the vacuum pump only case because there is no water condensation before the membrane module. Finally, the driving force increase by the water dilution effect is too limited on the energy requirement and has no real positive effect on the energy requirement. The energy requirement with humidity is always over 2 GJ/ton CO_2 (the CCS energy requirement target taken here for comparison purpose).

This simulation study shows the limitation of a single-stage gas permeation process in terms of CO_2 purity and recovery. More generally, a high purity and high capture ratio cannot be reached with a single-stage fed by a dry mixture when CO_2 composition in the feed flow is under 20%.[28,36] The strong, mostly negative impact of water on separation performances has been shown here. To reach high purity and high capture ratio, a membrane with better permeability and selectivity is required. The possibility of achieving separation under wet conditions, without needing a drying step, would also be of interest. FSCMs combine these two advantages and are compared to the solution diffusion case in the next section.

3.4. FSC Membrane: Benefit of Facilitated Transport. With FSCMs, humid gas conditions are always taken for simulations because the chemical reaction is only effective under high relative humidity conditions. Thus, there is no need to remove water before the membrane module. The combined use of compressor and vacuum pump is often suggested for an optimal driving force with a FSCM. High feed pressure indeed induces amine site saturation, whereas high vacuum tends to dry the membrane in the permeate side. Both situations are not desired because FSCM performance will largely decrease.

Facilitated transport is chemically specific to CO_2 molecules. CO_2 permeability and CO_2/N_2 selectivity expected with a FSCM are high. FSCM has the capacity to overtake the Robeson plot limit. Mondal et al.[26] observed under specific operating condition that CO_2 permeability was 1850 barrer with a permselectivity around 430 with the BAM-1 membrane. Simulation results show that at the same operating pressure and same CO_2 capture ratio (R_{CO_2} = 80%), CO_2 purity with a

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

Matrimid membrane cannot exceed 50%, whereas a CO_2 purity close to 78% can be reached with a FSCM, as shown in Figure 9. Under these operating conditions, the FSCM enables a 95%

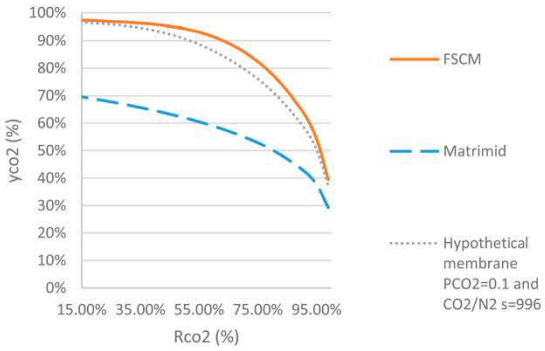


Figure 9. Comparison of CO_2 purity in the permeate flow between a Matrimid membrane, BAM-1, and a hypothetical polymeric membrane with performance on the Robeson upper bound (CO_2 permeability of 0.1 barrer and CO_2/N_2 selectivity of 996). Same operating conditions: p' = 2.8 bar and p''= 0.25 bar.

CO_2 purity together with a CO_2 capture ratio of 50%. The facilitated transport improves not only the CO_2 permeability but also the selectivity of the membrane (Figure 3). To better settle the interest of FSCM, a simulation has been performed in order to identify a virtual physical (solution diffusion) membrane which would show similar separation performances under the constraints of a Robeson trade-off.[37] Taking the CO_2/N_2 upper bound proposed for dense polymeric membranes, a fictional membrane with a selectivity around 1000 is necessary. According to the Robeson trade-off curve, this level of selectivity corresponds to a very low CO_2 permeability, around 0.1 barrer. This hypothetical membrane could obviously not be used for practical applications because of a too low permeability (a huge surface area would be needed).

On the one hand, the analysis about the surface area estimation in Figure 10a shows not only the high potential of the FSCM but also its limits. The consequence of high CO_2 permeability and selectivity are an important decrease of the surface area requirement compared to a Matrimid membrane for a CO_2 capture ratio below 90%. However, the membrane surface area of the FSCM is greater than the Matrimid membrane for a larger capture ratio. It is important to note that the large FSCM thickness (45 μm) compared to Matrimid (1 μm) does not result in large membrane surface area differences. The facilitated transport effectively improves the membrane

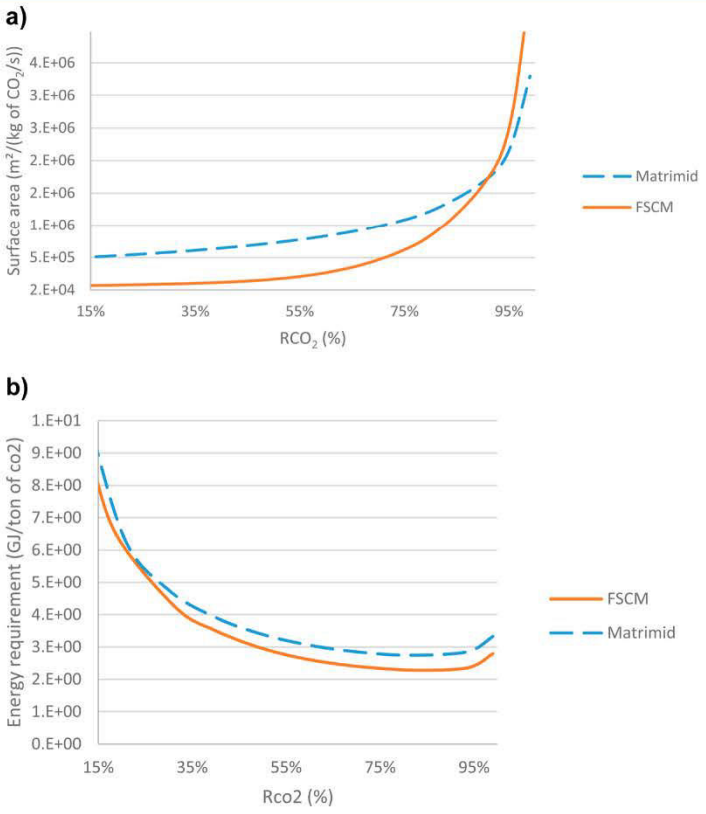


Figure 10. (a) Surface area and (b) energy requirement comparison between Matrimid and BAM-1 membrane. Same operating conditions: p' = 2.8 bar and p''= 0.25 bar.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

mass-transfer performances enough so as to compensate the rather large thickness. At the different solution−diffusion membranes, an extrapolation for a thinner FSCM is unfortunately not possible. Indeed, for a FSCM, each membrane thickness value corresponds to a given reaction time, and the separation performances cannot be simply related to the membrane thickness.[13] Moreover, for each FSCM system, there is a minimal optimal thickness.[26] If the active layer is too small, equilibrium of chemical reaction inside the membrane cannot be established. The facilitated transport is limited in that case, and separation performance decreases. A rigorous modeling and parametric study of the optimal FSCM thickness in order to minimize the carbon capture cost, which is beyond the scope of this study, would obviously be of interest.

The energy requirements of Matrimid and FSCMs are compared in Figure 10b. The difference between the two membranes is globally low. The pressure operating conditions are similar, and compressor energy requirement represents the major contribution of the system. For low CO_2 capture ratio, the energy for compression is dominant (low permeate flow generating a low vacuum energy requirement). For a larger CO_2 capture ratio, the difference in permeate and retentate flow rate for the two membranes stays close. In summary, the benefit of a FSCM over Matrimid in terms of energy requirement for similar carbon capture ratio is limited. Nevertheless, the much larger CO_2 purity obtained by a FSCM under similar operating conditions (Figure 9) remains valid and demonstrates the key interest of this type of material.

4. CONCLUSION

This study intended to provide a detailed comparative analysis of a solution−diffusion versus a chemically reactive membrane carbon capture process within a perspective of CCU from coal power plant postcombustion wet flue gases. On the basis of a series of previously reported experimental data obtained on wet gas mixtures with a glassy dense polymeric membrane (Matrimid) and a FSCM, the possibilities and limitations of these two types of membrane materials have been investigated. The main conclusions of this process simulation study can be summarized as follows:

(i) The flue gas compression step induces a significant change in water content due to partial condensation effects. It is thus recommended to systematically combine compression, heat exchanger cooler, and membrane separation unit for process system engineering studies.

(ii) The impact of humidity on solution−diffusion membrane separation performance is very important. Water systematically decreases the separation performance when compared to dry gas mixtures.

(iii) A humid flue gas requires a larger energy compared to a dry flue gas. This effect simply results from the larger flow rate to be treated.

(iv) Humidity surprisingly decreases the required surface area because of an internal sweep effect (dilution in the permeate improves the CO_2 driving force compared to a dry mixture separation). In glassy polymers, however, an additional competitive sorption effect of water toward CO_2 takes place and globally annihilates the benefits of the internal sweep effect. It is thus recommended to use rubbery polymers in order to take advantage of the internal sweep effect only.

(v) FSCMs offer a very large improvement of CO_2 purity compared to solution−diffusion membranes and do not require a drying step because humidity is necessary for the reaction to take place, both on the retentate and permeate side.

(vi) On the basis of a comparative study, the most interesting separation performance in a CCU perspective corresponds to a single-stage FSCM module with a 50% CO_2 capture ratio. In that case, a 95% CO_2 purity stream can be produced, with low membrane surface area (22 000 $m^2 \cdot kg\,CO^2 \cdot s^{-1}$) and energy requirement (2.6 GJ/ton).

The interest of this set of performances for a complete carbon capture and use process remains to be evaluated through a technico-economic analysis. Depending on the reaction used for CO_2 transformation (thermochemical, catalytic, electrochemical, or biotechnological), the potential interest of a preconcentration step for a lower overall cost can be investigated based on the surface area, compressor, vacuum pump, and the associated energy requirement reported in this study. This work is currently in progress for a chemical transformation of CO_2 to methanol.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: eric.favre@univ-lorraine.fr.

ORCID

Eric Favre: 0000-0003-4400-1921

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

(1) Ho, M. T.; Allinson, G. W.; Wiley, D. E. Reducing the Cost of CO $_2$ Capture from Flue Gases Using Membrane Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (5), 1562−1568.

(2) Zhao, L.; Riensche, E.; Blum, L.; Stolten, D. Multi-Stage Gas Separation Membrane Processes Used in Post-Combustion Capture: Energetic and Economic Analyses. *J. Membr. Sci.* **2010**, *359* (1−2), 160−172.

(3) Merkel, T. C.; Lin, H.; Wei, X.; Baker, R. Power Plant Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: An Opportunity for Membranes. *J. Membr. Sci.* **2010**, *359* (1−2), 126−139.

(4) Scholes, C. A.; Ho, M. T.; Wiley, D. E.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E. Cost Competitive Membrane—cryogenic Post-Combustion Carbon Capture. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *17*, 341−348.

(5) Scholes, C. A.; Ho, M. T.; Aguiar, A. A.; Wiley, D. E.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E. Membrane Gas Separation Processes for CO_2 Capture from Cement Kiln Flue Gas. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2014**, *24*, 78−86.

(6) He, X.; Hägg, M.-B. Energy Efficient Process for CO_2 Capture from Flue Gas with Novel Fixed-Site-Carrier Membranes. *Energy Procedia* **2014**, *63*, 174−185.

(7) He, X.; Fu, C.; Hägg, M.-B. Membrane System Design and Process Feasibility Analysis for CO_2 Capture from Flue Gas with a Fixed-Site-Carrier Membrane. *Chem. Eng. J.* **2015**, *268*, 1−9.

(8) Vakharia, V.; Ramasubramanian, K.; Winston Ho, W. S. An Experimental and Modeling Study of CO_2-Selective Membranes for IGCC Syngas Purification. *J. Membr. Sci.* **2015**, *488*, 56−66.

(9) Low, B. T.; Zhao, L.; Merkel, T. C.; Weber, M.; Stolten, D. A Parametric Study of the Impact of Membrane Materials and Process Operating Conditions on Carbon Capture from Humidified Flue Gas. *J. Membr. Sci.* **2013**, *431*, 139−155.

(10) Gottschlich, D. E.; Roberts, D. L.; Way, J. D. A Theoretical Comparison of Facilitated Transport and Solution-Diffusion Membrane Modules for Gas Separation. *Gas Sep. Purif.* **1988**, *2*, 65.

(11) Deng, L.; Hägg, M.-B. Swelling Behavior and Gas Permeation Performance of PVAm/PVA Blend FSC Membrane. *J. Membr. Sci.* **2010**, *363* (1−2), 295−301.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

(12) Sandru, M.; Haukebø, S. H.; Hägg, M.-B. Composite Hollow Fiber Membranes for CO_2 Capture. *J. Membr. Sci.* **2010**, *346* (1), 172−186.
(13) Ansaloni, L.; Zhao, Y.; Jung, B. T.; Ramasubramanian, K.; Baschetti, M. G.; Ho, W. S. W. Facilitated Transport Membranes Containing Amino-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for High-Pressure CO_2 Separations. *J. Membr. Sci.* **2015**, *490*, 18−28.
(14) Potreck, J.; Nijmeijer, K.; Kosinski, T.; Wessling, M. Mixed Water Vapor/gas Transport through the Rubbery Polymer PEBAX® 1074. *J. Membr. Sci.* **2009**, *338* (1−2), 11−16.
(15) Jan Roman, P.; Detlev, F.; Thomas, K.; Klaus-Viktor, P. Gas Permeation Measurement under Defined Humidity via Constant Volume/variable Pressure Method. *J. Membr. Sci.* **2012**, *389*, 343−348.
(16) Chen, G. Q.; Scholes, C. A.; Doherty, C. M.; Hill, A. J.; Qiao, G. G.; Kentish, S. E. The Thickness Dependence of Matrimid Films in Water Vapor Permeation. *Chem. Eng. J.* **2012**, *209*, 301−312.
(17) Chen, G. Q.; Scholes, C. A.; Doherty, C. M.; Hill, A. J.; Qiao, G. G.; Kentish, S. E. Modeling of the Sorption and Transport Properties of Water Vapor in Polyimide Membranes. *J. Membr. Sci.* **2012**, *409−410*, 96−104.
(18) Chen, G. Q.; Scholes, C. A.; Qiao, G. G.; Kentish, S. E. Water Vapor Permeation in Polyimide Membranes. *J. Membr. Sci.* **2011**, *379* (1−2), 479−487.
(19) Chen, G. Q.; Kanehashi, S.; Doherty, C. M.; Hill, A. J.; Kentish, S. E. Water Vapor Permeation through Cellulose Acetate Membranes and Its Impact upon Membrane Separation Performance for Natural Gas Purification. *J. Membr. Sci.* **2015**, *487*, 249−255.
(20) Tsvigu, C.; Pavesi, E.; De Angelis, M. G.; Giacinti Baschetti, M. Effect of Relative Humidity and Temperature on the Gas Transport Properties of 6FDA−6FpDA Polyimide: Experimental Study and Modelling. *J. Membr. Sci.* **2015**, *485*, 60−68.
(21) Scholes, C. A.; Freeman, B. D.; Kentish, S. E. Water Vapor Permeability and Competitive Sorption in Thermally Rearranged (TR) Membranes. *J. Membr. Sci.* **2014**, *470*, 132−137.
(22) Scholes, C. A.; Kanehashi, S.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E. Water Permeability and Competitive Permeation with CO_2 and CH4 in Perfluorinated Polymeric Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *147*, 203−209.
(23) Lasseuguette, E.; Ferrari, M.-C.; Brandani, S. Humidity Impact on the Gas Permeability of PIM-1 Membrane for Post-Combustion Application. *Energy Procedia* **2014**, *63*, 194−201.
(24) Liu, L.; Chakma, A.; Feng, X. Gas Permeation through Water-Swollen Hydrogel Membranes. *J. Membr. Sci.* **2008**, *310* (1−2), 66−75.
(25) Moghadam, F.; Omidkhah, M. R.; Vasheghani-Farahani, E.; Pedram, M. Z.; Dorosti, F. The Effect of TiO_2 Nanoparticles on Gas Transport Properties of Matrimid5218-Based Mixed Matrix Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *77* (1), 128−136.
(26) Mondal, A.; Barooah, M.; Mandal, B. Effect of Single and Blended Amine Carriers on CO_2 Separation from CO_2/N_2Mixtures Using Crosslinked Thin-Film Poly(vinyl Alcohol) Composite Membrane. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2015**, *39*, 27−38.
(27) Moore, J. *CO_2 Capture Tech Update 2013 Advanced Compression*; U.S. Department of Energy, 2013.
(28) Kentish, S. E.; Scholes, C. A.; Stevens, G. W. Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Pat. Chem. Eng.* **2008**, *1* (1), 52−66.
(29) Matsuyama, H.; Teramoto, M.; Iwai, K. Development of a New Functional Cation-Exchange Membrane and Its Application to Facilitated Transport of CO_2. *J. Membr. Sci.* **1994**, *93*, 237−244.
(30) Teramoto, M.; Nakai, K.; Ohnishi, N.; Huang, Q.; Watari, T.; Matsuyama, H. Facilitated Transport of Carbon Dioxide through Supported Liquid Membranes of Aqueous Amine Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 538−545.
(31) Saha, A. K.; Bandyopadhyay, S. S.; Biswas, A. K. Kinetics of Absorption of CO_2 into Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, *50* (22), 3587−3598.
(32) Littel, R. J.; Versteeg, G. F.; Van Swaaij, W. Kinetics of CO_2 with Primary and Secondary Amines in Aqueous solutions—I. Zwitterion Deprotonation Kinetics for DEA and DIPA in Aqueous Blends of Alkanolamines. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47* (8), 2027−2035.
(33) Bounaceur, R.; Lape, N.; Roizard, D.; Vallieres, C.; Favre, E. Membrane Processes for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: A Parametric Study. *Energy* **2006**, *31* (14), 2556−2570.
(34) Yuan, M.; Narakornpijit, K.; Haghpanah, R.; Wilcox, J. Consideration of a Nitrogen-Selective Membrane for Postcombustion Carbon Capture through Process Modeling and Optimization. *J. Membr. Sci.* **2014**, *465*, 177−184.
(35) Belaissaoui, B.; Willson, D.; Favre, E. Membrane Gas Separations and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: Parametric Sensitivity and Process Integration Strategies. *Chem. Eng. J.* **2012**, *211−212*, 122−132.
(36) Mondal, M. K.; Balsora, H. K.; Varshney, P. Progress and Trends in CO_2 Capture/separation Technologies: A Review. *Energy* **2012**, *46* (1), 431−441.
(37) Robeson, L. M. The Upper Bound Revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320* (1−2), 390−400.
(38) Giacinti Baschetti, M.; Minelli, M.; Catalano, J.; Sarti, G. C. Gas Permeation in Perflurosulfonated Membranes: Influence of Temperature and Relative Humidity. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (27), 11973−11982.
(39) Scholes, C. A.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E. The Effect of Hydrogen Sulfide, Carbon Monoxide and Water on the Performance of a PDMS Membrane in Carbon Dioxide/nitrogen Separation. *J. Membr. Sci.* **2010**, *350* (1−2), 189−199.
(40) Scholes, C. A.; Chen, G. Q.; Tao, W. X.; Bacus, J.; Anderson, C.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E. The Effects of Minor Components on the Gas Separation Performance of Membranes for Carbon Capture. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 681−687.
(41) Cersosimo, M.; Brunetti, A.; Drioli, E.; Fiorino, F.; Dong, G.; Woo, K. T.; Lee, J.; Lee, Y. M.; Barbieri, G. Separation of CO_2 from Humidified Ternary Gas Mixtures Using Thermally Rearranged Polymeric Membranes. *J. Membr. Sci.* **2015**, *492*, 257−262.
(42) Zhao, Y.; Winston Ho, W. S. Steric Hindrance Effect on Amine Demonstrated in Solid Polymer Membranes for CO_2 Transport. *J. Membr. Sci.* **2012**, *415−416*, 132−138.
(43) Francisco, G. J.; Chakma, A.; Feng, X. Membranes Comprising of Alkanolamines Incorporated into Poly(vinyl Alcohol) Matrix for CO_2/N_2 Separation. *J. Membr. Sci.* **2007**, *303* (1−2), 54−63.
(44) Matsuyama, H.; Terada, A.; Nakagawara, T.; Kitamura, Y.; Teramoto, M. Facilitated Transport of CO 2 through Polyethylenimine/poly (Vinyl Alcohol) Blend Membrane. *J. Membr. Sci.* **1999**, *163* (2), 221−227.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03969
Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 591−602

Annexe F : Principaux résultats expérimentaux obtenus à l'aide du module du temps de retard ou Time lag

La première étape lorsque l'on utilise un module expérimental est de vérifier la qualité des résultats obtenus. Pour cela, plusieurs membranes (PDMS, TPX et Teflon AF 1600) ont été testées dans un premier temps. Deux gaz purs (CO_2 et N_2) ont été utilisés à température constante de 20°C. Les perméabilités effectives expérimentales sont présentées et comparés aux valeurs expérimentales obtenus dans de précédentes recherches [236] ainsi qu'avec des valeurs issues de la littérature dans le Tableau 34.

Membrane	Epaisseur z (µm)	Composé	Perméabilité (Barrer) Expérience	Perméabilité (Barrer) - [236]	Perméabilité (Barrer) - Littérature
PDMS	90	CO_2	3329,77 ∓ 0,4%	2652,4 ∓ 0,7%	3800 ∓ 70 [237] (35°C)
PDMS	90	N_2	335,74 ∓ 0,5%	238,1 ∓ 0,2%	400 ∓ 10 [237] (35°C)
TPX	53	CO_2	96,74 ∓ 0,56%	99,1 ∓ 1,5%	93,8 [238]
TPX	53	N_2	7,79 ∓ 1,7%	7,4 ∓ 8,1%	7,4 [238]
Teflon AF 1600	55	CO_2	494,53 ∓ 0,7%	531,5 ∓ 0,6%	534 [37]
Teflon AF 1600	55	N_2	74,75% ∓ 0,2	79,4 ∓ 1%	75,6 [37]

Tableau 34. Validation du module expérimental Time Lag

Une fois la qualité des résultats vérifiés et le module expérimentale validé pour plusieurs membranes avec différents gaz purs, on s'est focalisé sur l'étude de la variation de la température avec la membrane élastomère de silicone. La membrane PDMS de l'entreprise GoodFellow a été testée pour trois gaz (CO_2, N_2 et CH_4) et à différentes températures. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le Tableau 36 et sont ceux utilisés dans la Figure 56 du chapitre III.

Membrane élastomère de silicone ($z = 95\ \mu m$)		Sélectivité		
Température (°C)	Perméabilité CO_2 (Barrer)	CO_2/N_2	CO_2/CH_4	CH_4/N_2
-10	1826,2∓0,7%	17,94	4,67	3,84
-5	1831,7∓0,9%	16,41	4,58	3,58
0	1786,5∓0,16%	14,30	4,19	3,41
10	1844,1∓1,07%	14,08	4,05	3,47
25	1885,5∓0,36%	10,69	3,44	3,11
35	1993,3∓2%	10,27	3,06	3,35
40	1906,3∓0,37%	9,05	3,01	3,01
50	1935,2∓0,34%	7,47	2,79	2,67

Tableau 35. Résultats expérimentaux obtenus avec la membrane GoodFellow pour une température entre -10°C et 50°C

Annexe G : Séchage du perméat

Il est admis que pour un transport facilité maximal, l'humidité relative doit être maximale (100%) en amont et en aval de la membrane. Une pression aval trop basse assèche la membrane et diminue le transport facilité. Une augmentation de la température opératoire assèche aussi le perméat et réduit aussi le transport facilité. L'importance de l'humidité relative en aval de la membrane est notamment confirmée par deux études expérimentales.

La première étude expérimentale a été réalisée par Sandru et al. [105] sur une membrane PVAm/PPO (voir Figure 94). Cette étude est la seule à ma connaissance qui utilise le vide au perméat sur une membrane à transport facilité à porteurs fixes et non un balayage au perméat avec un contrôle sur l'humidité. On observe que pour une même pression amont (2 bar), un vide plus poussé diminue les perméances effectives du CO_2. Cette observation concorde avec l'effet de séchage que l'on associe à la baisse de la pression au perméat.

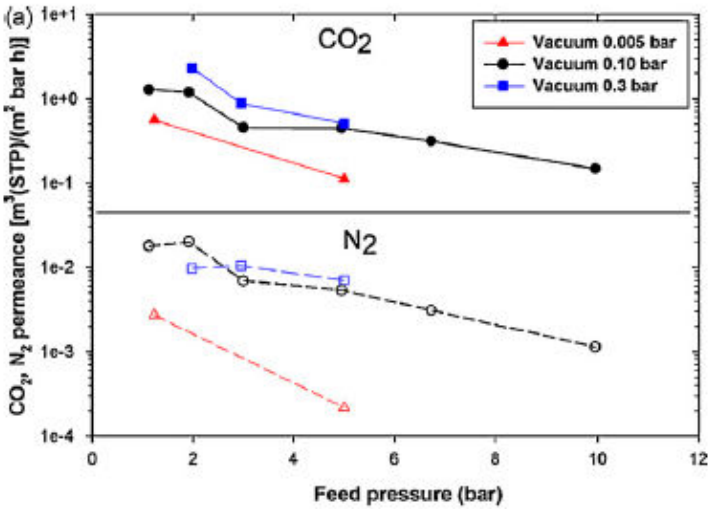


Figure 94. Evolution de la perméance du CO2 en fonction de la pression amont pour différents vides [105]

La seconde étude expérimentale a été réalisée par Ansaloni et al. [87]. Il étudie notamment la variation de l'humidité relative au perméat avec une humidité relative de 100% en amont de la membrane et l'influence de la température opératoire entre 103°C et 121°C.

Dans un premier temps il reporte sur la Figure 95a l'évolution de la perméabilité du CO_2 à travers une membrane à transport facilité de type hybride en fonction de l'humidité relative au perméat. La membrane est un polymère PVA contenant des particules MWNTs fonctionnalisées. Des groupements amine ont été liés par liaison covalente sur les particules. L'humidité relative au perméat est contrôlée par un balayage à l'argon.

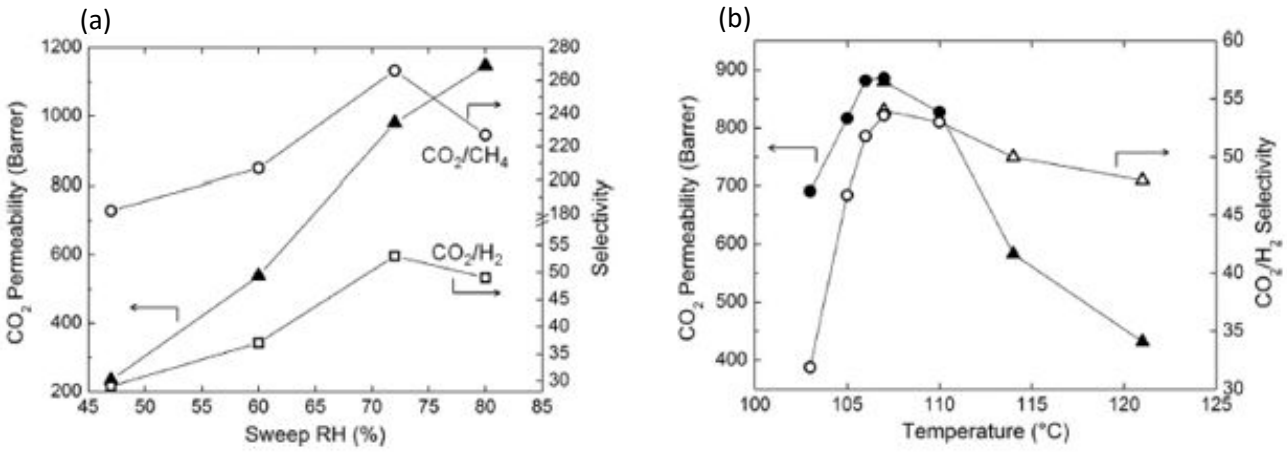


Figure 95a et 95b. Evolution de la perméabilité du CO_2 en fonction de l'humidité relative en aval de la membrane (a). Evolution de la perméabilité du CO_2 en fonction de la température opératoire (b) [87]

On observe qu'une baisse de l'humidité relative au perméat diminue de façon importante la perméabilité effective du CO_2. Cette diminution de la perméabilité effective pour une variation de l'humidité relative entre 45% et 80% a une forme linéaire ($P_{CO2} = 2922{,}4 * (H.R.) - 1172{,}1$).

Dans la Figure 95b, il observe l'évolution de la perméabilité effective du CO_2 lorsque la température opératoire augmente. A 103°C, l'humidité relative est maximale en amont et de 86,3% en aval de la membrane. Ensuite seule la température opératoire augmente, l'humidité relative est relevée expérimentalement. On observe alors une augmentation de la perméabilité effective, un maximum à environ 107°C puis une diminue. L'augmentation de la perméabilité serait due dans un premier temps à l'effet de la température sur la cinétique de la réaction du transport facilité et peut être représentée à l'aide d'une fonction de type Arrhenius. La diminution de la perméabilité effective par contre serait liée à la baisse de l'humidité relative. En utilisant les valeurs expérimentales de l'humidité relative et la formule empirique linéaire, on retrouve une allure similaire à la baisse de la perméabilité enregistrée entre 107°V et 121°C (voir Figure 96). En effet, augmenter la température augmente la pression de saturation de l'eau et diminue l'humidité relative.

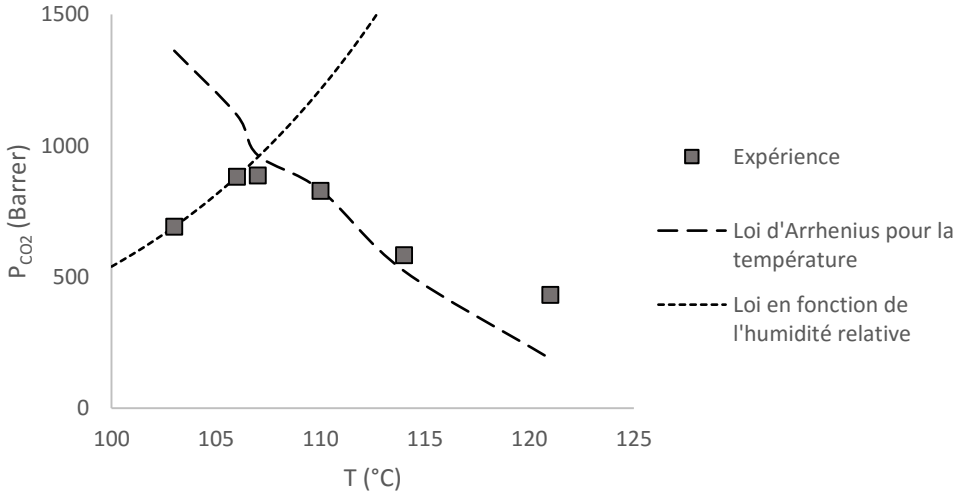


Figure 96. Utilisation de la formule empirique entre la perméabilité effective du CO_2 et de l'humidité relative an aval de la membrane.

Captage du CO_2 en post combustion par procédé de perméation gazeuse

Résumé

La technologie de Captage et Stockage du CO_2 (CSC) est considérée comme une des principales solutions pour limiter les rejets de gaz à effet de serre (CO_2) et lutter contre le réchauffement climatique. L'étape de captage fait appel à un procédé de séparation des fumées de post combustion qui a pour fonction l'extraction sélective du CO_2 des autres composés. Les principales performances visées sont un taux de capture et une pureté du CO_2 supérieurs à 90%, ainsi qu'une consommation énergétique minimale afin de ne pas générer un niveau trop élevé d'émissions secondaires de CO_2.

La perméation gazeuse par membrane dense est une technologie de séparation potentiellement applicable au captage du CO_2 en post combustion. Sur la base de différents types de matériaux et mécanisme de transport associés (processus physique ou chimique) une large plage de valeurs de perméabilité et de sélectivité peut être atteinte. Une des dernières familles de membrane ayant démontrée des performances de séparation pouvant être intéressantes pour le captage du CO_2 sont les membranes à transport facilité dites ''réactives ''.

Une analyse systématique des performances de séparation de modules membranaires basés sur des membranes physiques (polymères denses) et sur des membranes réactives (transport facilité) pour le traitement de fumées de post combustion a été réalisée. La simulation d'un procédé de captage complet, incluant un ou deux étages de séparation membranaire, une étape de séchage et une étape de compression a ensuite été effectuée. L'ensemble des résultats, en particulier la pénalité énergétique globale du système et l'estimation des surfaces membranaires nécessaires, permet de positionner la technologie de perméation gazeuse comparativement aux autres procédés de captage.

Mot clés : Captage du CO_2, perméation gazeuse, transport facilité, pénalité énergétique, simulation

Gas permeation process for post combustion CO_2 capture

Abstract

CO_2 Capture and Storage (CCS) is a promising solution to separate CO_2 from flue gas, to reduce the CO_2 emissions in the atmosphere, and hence to reduce global warming. In CCS, one important constraint is the high additional energy requirement of the different capture processes. That statement is partly explained by the low CO_2 fraction in the inlet flue gas and the high output targets in terms of CO_2 capture and purity (>90%).

Gas permeation across dense membrane can be used in post combustion CO_2 capture. Gas permeation in a dense membrane is ruled by a mass transfer mechanism and separation performance in a dense membrane are characterized by component's effective permeability and selectivity. One of the newest and encouraging type of membrane in terms of separation performance is the facilitated transport membrane. Each particular type of membrane is defined by a specific mass transfer law. The most important difference to the mass transfer behavior in a dense membrane is related to the facilitated transport mechanism and the solution diffusion mechanism and its restrictions and limitations.

Permeation flux modelling across a dense membrane is required to perform a post combustion CO_2 capture process simulation. A CO_2 gas permeation separation process is composed of a two-steps membrane process, one drying step and a compression unit. Simulation on the energy requirement and surface area of the different membrane modules in the global system are useful to determine the benefits of using dense membranes in a post combustion CO_2 capture technology.

Keywords: CO_2 capture, Gas permeation, facilitated transport, energy requirement, simulation