

Contacteurs membranaires pour le captage de CO₂

E. Lasseguette^{a,*}, Y. Medina-Gonzalez^b, J.C. Rouch^a, J.C. Remigy^a, V. Teplyakov^c, V. Khotimskiy^c, C. Bouallou^d, E. Chabanon^d, O. Lorain^e, P.T. Nguyen^f, D. Roizard^f, et E. Favre^f

^aLaboratoire de Génie Chimique

Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse, France

^b University of Western Ontario, Chemical and Biochemical Engineering Department,
1151 Richmond Street, London, ON, Canada, N6A 3K7

^c A.V.TopchievInstitute of PetrochemicalSynthesis, RussianAcademyof Sciences
Moscou, Russie

^dCentre Energétique et Procédés
MINES ParisTech, 60 boulevard Saint Michel 75006 Paris, France

^e POLYMEM SA

Impasse de Palayré, 31100 Toulouse, France.

^fLaboratoire de Réactions et Génie des Procédés (UPR 6811-Nancy Université)
ENSIC-BP 451, 1 rue Grandville, 54001 Nancy, France

Résumé

Le captage du CO₂ par pré ou post-combustion est une méthode efficace pour contrôler les émissions des gaz à effet de serre. Une des techniques les plus appropriées pour la séparation de gaz est basée sur l'utilisation des membranes. Notamment, les contacteurs à fibres creuses sont très prometteurs dans l'absorption gaz-liquide en raison de la grande surface interfaciale qui permet un transfert plus élevé, l'indépendance des débits gaz/liquide et leur compacité. Toutefois, dans les contacteurs à fibre creuse, le maintien de condition de non-mouillage de la structure poreuse, régi par l'équation de Laplace, est impératif pour assurer le bon fonctionnement de l'installation. De ce fait, la pression transmembranaire des matériaux utilisés actuellement est limitée (< à 1 bar) pour éviter tout mouillage. Cette étude explore une nouvelle stratégie afin d'éviter ces problèmes de mouillage. Nous proposons l'utilisation de fibres creuses composites, composées d'une fine couche dense hydrophobe ayant une forte perméabilité aux gaz, et d'un support microporeux apportant les propriétés mécaniques. Nous avons étudié différents supports microporeux (polypropylène, polyéthersulfone, et polysulfone) et deux couches denses (TéflonAF® et PTMSP). Les fibres vierges et composites ont été caractérisées par MEB, par des essais mécaniques, par des mesures de perméabilité à l'eau pure et au CO₂, et ainsi par leur stabilité dans les solvants d'absorption.

Mots-clés : Fibre creuse, contacteur membranaire, CO₂.

1. Expérimental

1.1 Matériaux

Les fibres creuses Oxyphan® et MicroPES® proviennent de la société Membrane, Polypore. Les fibres en Polysulfone (PSU) proviennent de la société Polymen. TéflonAF® nous a été fourni par Dupont. Le polytriméthylsilylpropyne (PTMSP) provient de la société ABCR GmbH & Co; il a été purifié avant utilisation par recristallisation dans le méthanol. Tous les solvants ont été utilisés sans purification.

* lasseguette@chimie.ups-tlse.fr

1.2 Caractérisations

La perméabilité au gaz des fibres composites a été mesurée en utilisant du CO₂ pur avec des modules en inox. Le gaz est introduit du côté peau externe et on mesure le débit de gaz en sortie côté peau interne.

La perméabilité à l'eau a été mesurée en utilisant des modules en PVC. L'eau est injectée côté peau externe et on mesure le débit en sortie côté peau interne.

Les contraintes et les déformations à la rupture des membranes sont mesurées avec un appareil de traction (INSTRON 3342). Pour cela, une éprouvette de 70 mm est étirée à une vitesse de 50 mm/min grâce à des mors spéciaux.

La structure des membranes a été analysée grâce à un microscope électronique HITACHI TM1000. Les membranes sont cryofracturées dans l'azote liquide puis métallisées avec une fine couche d'or.

Les angles de contact ont été mesurés avec un goniomètre. L'énergie de surface des fibres creuses a été déterminée en mesurant les angles de contacts de plusieurs liquides (diodométhane, formamide et eau) et en suivant la méthode classique proposée par Owens et Wendt (Owens, 1970).

1.3 Purification de PTMSP (Aouak et Petit, 1996)

6 g de PTMSP ont été dissous dans 150 ml de chloroforme. Cette solution est ajoutée goutte à goutte dans une solution de méthanol (1 l). Les fibres jaunes obtenues sont séchées sous vide jusqu'à poids constant.

2. Résultats

2.1 Fibres vierges

Le tableau 1 récapitule les différentes caractéristiques des fibres vierges.

Tableau 1. Caractéristiques des fibres vierges.

	OD/ID [μm]	Lp(CO ₂) [NL/hm ² bar]	Lp(H ₂ O) [L/hm ² bar] à 20°C	ϵ_r [%]	σ_r [MPa]	ϵ_E [%]	σ_E [MPa]
Oxyphan®	380/280	23000	110	887	39.9	4.3	11.6
MicroPES®	500/300	55700	1600	66.5	6.5	2.2	2.5
PSU	760/365	50800	1100	49	6.8	4.2	3.9

ϵ_B, ϵ_E : allongement à la rupture et à la limite élastique

σ_B, σ_E : contrainte à la rupture et à la limite élastique

Les fibres Oxyphan®, qui sont en polypropylène ont une perméabilité au gaz d'environ 23000 NL/(h.m².bar). Les fibres MicroPES® et PSU présentent, quant à elles, des perméabilités similaires et 2 fois plus élevées que celle en polypropylène. Le Lp(CO₂) des fibres en PES est de 55700 NL/(h.m².bar) et pour les fibres en PSU, le Lp(CO₂) est de 50800 NL/(h.m².bar).

2.2 Dépôt (Béquet, 2003)

L'objectif est de former une couche de polymère dense aussi mince que possible sur un support microporeux. Cette couche dense fournit la séparation physique entre le gaz et le liquide et le caractère hydrophobe, tandis que le support microporeux apporte les propriétés mécaniques.

Les polymères TéflonAF® et PTMSP ont été choisis pour leur grande perméabilité au gaz (Powell et Qiao, 2006), leur facilité de mise en œuvre et leur stabilité aux solvants d'absorption chimique et physique.

Pour les supports poreux, les critères de sélection ont été la résistance chimique, les propriétés mécanique et la facilité d'assemblage en module.

Le dépôt a été fait grâce à un pilote développé dans notre laboratoire (figure 1) permettant un recouvrement en continu. La fibre passe dans une solution de polymère de PTMSP ou Téflon AF® puis est séchée par infrarouge.

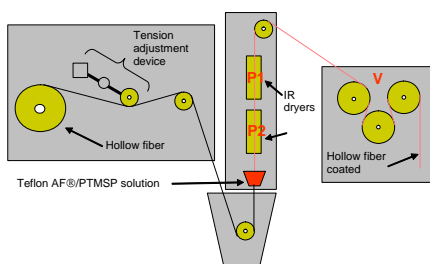


Figure 1. Procédure de recouvrement de fibre creuse.

Les meilleures conditions de recouvrement sont résumées dans le tableau 2, à savoir les conditions pour lesquelles l'épaisseur de la couche dense est la plus fine, uniforme et sans défauts sur la surface.

Tableau 2. Conditions de recouvrement des fibres.

	Polymère	%Solution	Solvant	Vitesse de recouvrement [m/min]
Oxyphan_TF	TéflonAF®	1	Fluorinert72	14.5
Oxyphan_PTMS	PTMSP	1	Chloroforme	6.8
MicroPES_TF	TéflonAF®	1.2	Fluorinert72	14.5
MicroPES_PTMS	PTMSP	3.8	Cyclohexane	10
PSU_TF	TéflonAF®	1.2	Fluorinert72	14.5
PSU_PTMS	PTMSP	2.7	Cyclohexane	10

2.2.1 Uniformité du recouvrement

Les images MEB (figure 2) permettent de confirmer l'uniformité du dépôt. Nous avons pu obtenir un recouvrement uniforme avec une épaisseur comprise entre 1 et 6 microns selon les conditions (vitesse, puissance de séchage, concentration).

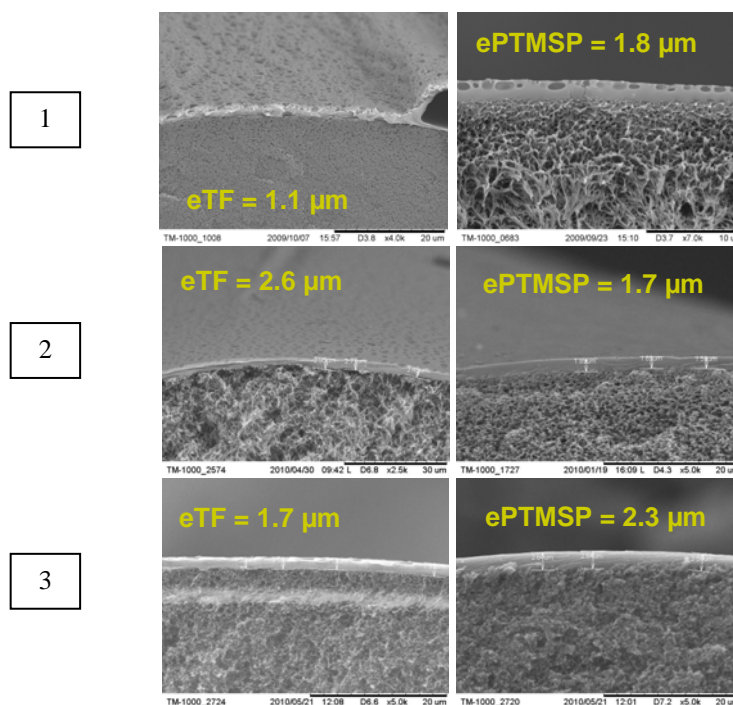


Figure 2. Photos MEB dépôts sur fibres.

A gauche : TéflonAF®, à droite : PTMSP ; 1=Oxyphan®, 2=MicroPES®, 3=PSU
Recouvrement selon les conditions du tableau 2.

L'uniformité du revêtement a également été vérifiée par la mesure de la perméabilité de l'eau. En effet, sans revêtement, les fibres sont perméables à l'eau (voir tableau 1), alors que le polymère déposé est très hydrophobe et non perméable à l'eau. Par conséquent, si le revêtement est uniforme, tous les pores doivent être enduits et la fibre composite ne devrait pas présenter perméabilité à l'eau. Si nous notons une perméabilité à l'eau, le revêtement doit présenter des défauts.

Les résultats présentés ci-dessous ne concernent que les membranes dont la perméabilité de l'eau est égale à zéro (pression jusqu'à 2 bars).

2.2.2 - Hydrophobicité

Les dépôts ont rendu les fibres plus hydrophobes. Le tableau 3 montre qu'avec le recouvrement nous avons une augmentation de l'angle de contact de l'eau. Par ailleurs, nous avons calculé l'énergie de surface du composite en utilisant le modèle d'Owens-Wendt afin d'obtenir les contributions dispersives et polaires. On constate que l'énergie de surface des fibres a diminué, et en particulier la composante polaire. Ainsi, avec ces composites avec la couche dense, aucun problème de mouillage devrait apparaître.

Tableau 3. Caractéristiques des composites.

Fibres	e [μm]	L _{pH2O} (20°C) [L/hm ² bar]	θ _{H2O} [°]	γ _s =γ _p +γ _d [mJ/m ²]	ε _r [%]	σ _r [MPa]	ε _E [%]	σ _E [MPa]	L _{pCO2} [NL/hm ² bar]
Oxyphan®		110	110	11,8=1,2+10,6	887	39.9	4.3	11.6	23000
Oxyphan_TF	2.1	0	127	5,6=0,5+5,1	766	32.7	4.4	11.4	4600
Oxyphan_PTMSp	1.9	0	121	8,2=0,3+7,9	497	26.8	5.2	13.7	3100
MicroPES®		1600	82	37,9=37,7+0,2	66.5	6.5	2.2	2.5	55700
PES_TF	2.6	0	127	5,6=0,5+5,1	33	7	2.2	3.2	6400
PES_PTMSp	1.7	0	118	11=0,2+10,7	32.4	6.7	5.9	5.1	24000
Psu		1100	94		49	6.8	4.2	3.9	50800
PSu_TF	1.7	0	125	En cours	27.5	6.5	2.8	3.2	1900
PSu_PTMSp	2.3	0	111		25.6	6.4	3.2	3.5	4900

e = épaisseur déposée

θ_{H2O} : angle de contact avec l'eau,

L_{pH2O} = perméabilité à l'eau liquide,

L_{pCO2} = perméabilité au CO₂ gazeux,

γ_s = γ_p+γ_d = énergie de surface (p = partie polaire, d = partie dispersive),

ε_r, ε_E : allongement à la rupture et à la limite élastique,

σ_r, σ_E: contrainte à la rupture et à la limite élastique.

2.2.3 - Propriétés Mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres creuses recouvertes sont présentées dans le tableau 3.

On constate une diminution de la contrainte à la rupture et la déformation du composite par rapport aux fibres vierges. Cependant, il faut noter que ces variations peuvent être dues à l'hétérogénéité des fibres vierges. Les valeurs obtenues sont de toute façon raisonnables au vu du domaine d'utilisation des contacteurs (en dessous de la limite élastique).

2.2.4 - Perméabilité au gaz

Les perméabilités de CO₂ des matériaux composites ont été mesurées en fonction de l'épaisseur déposée et sont résumées dans le tableau 3.

En appliquant un modèle de résistance en série, il est possible d'évaluer la perméabilité théorique du composite selon l'épaisseur du dépôt. En utilisant 4500 Barrer et 28000 Barrer comme perméabilité au CO₂ respectivement pour le TéflonAF® et le PTMSp (déterminée au préalable avec les membranes planes), nous pouvons obtenir les valeurs théoriques en suivant l'équation 1:

$$\frac{1}{L_{p_{AB}}} = \frac{1}{L_{p_A}} + \frac{1}{L_{p_B}} \quad \frac{1}{L_{p_B}} = \frac{370 \cdot e}{L_{p_B}} = \frac{370 \cdot e}{L_{p_{(TF \text{ or } PTMSp)}}} \quad (1)$$

Avec e = épaisseur du dépôt [mm]

$L_p(\text{TF})=4500$ Barrer

$L_p(\text{PTMSP})=28000$ Barrer

$L_pA=L_p(\text{fibre vierge})$ cf tableau 1

370 est le facteur de conversion des unités en $\text{NL}/(\text{h.m}^2.\text{bar})$ en barrer.

Pour les composites à base d'Oxyphan®, on constate que pour le dépôt en TéflonAF®, les valeurs expérimentales sont équivalentes aux valeurs théoriques (figure 3), ce qui indique que le recouvrement est optimum.

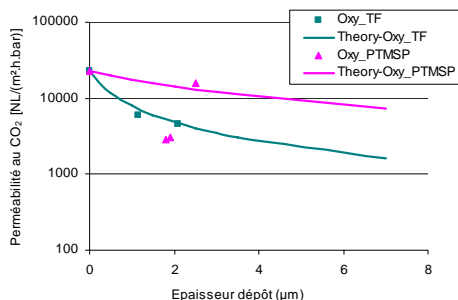


Figure 3. Perméabilité théorique et expérimentale en fonction de l'épaisseur du dépôt pour l'Oxyphan®.

La figure 3 montre que, par contre, pour les revêtements PTMSP, les valeurs de perméabilité expérimentales sont très faibles par rapport aux valeurs théoriques. Le procédé de recouvrement doit être optimisé, notamment avec le choix des solvants et la vitesse de séchage. En effet, Bi et al. (Bi et al., 2000) ont montré que selon les conditions opératoires la perméabilité au CO_2 des membranes en PTMSP peut varier du simple au triple. En effet, la perméabilité au gaz d'une couche dense est notamment liée aux volumes libres présents, qui sont contrôlés par le processus de préparation de la membrane (solvant, température et vitesse d'évaporation). Selon le solvant utilisé, la perméabilité au gaz peut passer de $7.02 \text{ cm}^3\text{STPcm}/\text{cm}^2\text{s cmHg}$ avec le cyclohexane à $2.08 \text{ cm}^3\text{STPcm}/\text{cm}^2\text{s cmHg}$ avec le THF.

Il pourrait donc être intéressant de changer de solvant, d'utiliser le cyclohexane.

2.2.5 - Essai de vieillissement dans les solvants d'absorption

Les échantillons ont été vieillis dans deux solvants classiquement utilisés pour l'absorption du CO_2 :

- un solvant chimique : une solution d'éthanoamine (MEA)
- un solvant physique : Genosorb®

Les échantillons sont mis en contact avec les solvants pendant 3 mois à 60°C . Au bout de trois mois, la perméabilité a été remesurée.

La figure 4 montre le flux mesuré pour Oxyphan® recouvert de TéflonAF® avant et après vieillissement.

La perméabilité aux gaz correspond à la pente du flux en fonction de la pression.

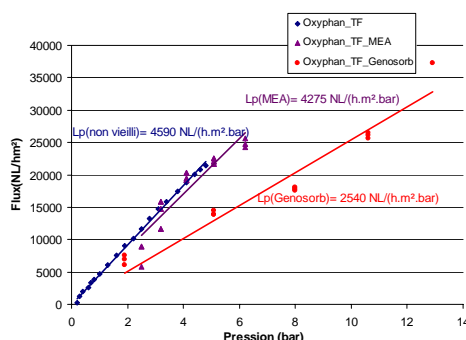


Figure 4. Evolution perméabilité avec vieillissement.

^a La perméabilité au CO_2 (L_p) correspond à la pente des droites

Pour Oxyphan_TF, la perméabilité est 4590 NL/(bar. h.m²). Pour Oxyphan_TF vieillie dans la solution de MEA, la perméabilité a diminué de 6%, elle passe à 4280 NL/(bar. h.m²). Pour la membrane vieillie dans le Genosorb®, la perméabilité a diminué de 44%, nous avons obtenu une perméabilité de 2540 NL/(bar. h.m²). Ces changements sont raisonnables.

Le tableau 4 montre les évolutions des propriétés de traction des composites vieillies dans les solvants d'absorption. Les valeurs ont montré que le vieillissement n'a pas de nette d'influence sur les résistances mécaniques.

Tableau 4. Propriétés mécaniques des fibres composites vieillies.

Oxyphan_TF vieilli	ϵ_r [%]	σ_r [MPa]	ϵ_E [%]	σ_E [MPa]
MEA/H2O	163,5	27,2	8,5	17,5
Genosorb	100,8	28,9	8,3	16,5

ϵ_B, ϵ_E : allongement à la rupture et à la limite élastique

σ_B, σ_E : contrainte à la rupture et à la limite élastique

Conclusions

Des fibres creuses composites ont pu être réalisées avec une couche dense de PTMSP ou de TéflonAF® sur un support micro poreux en polyéthersulfone ou en polypropylène. Le procédé de recouvrement utilisé se fait dans des conditions facilement transposables en industrie (procédé continu, rapide). Nous avons obtenu des composites à fibres creuses, ayant une bonne perméabilité CO₂ avec une couche uniforme hydrophobe qui ne présente perméabilité à l'eau. Par ailleurs, ces fibres résistent aux solvants d'absorption physiques et chimiques. Cependant, on constate qu'il est possible de gagner encore en perméabilité en optimisant le procédé de recouvrement (vitesse de séchage, solvant).

Remerciements

Ces travaux ont bénéficié du soutien de l'ANR CICADI, ANR n°06-CO2-002. E. Chabanon, P.T. Nguyen, E. Favre et D. Roizard remercient le projet européen CESAR CESAR (FP7/2007-2011, grant # 213569) pour le support financier.

Références

- Aouak T., et A. Petit, 1996, Polymérisation des alcynes terminaux siliciés par un système amorceur constitué de carboxylate de Fe(III) et de triéthylaluminium: Synthèse et caractérisation, Eur. Polym. J. 32, 709.
- Bequet S., 2003, Procédé de photogreffage en continu de membranes fibres creuses, Thèse de Doctorat d'Université. Toulouse. Université de Toulouse.
- Bi J.J., C.L. Wang, Y. Kobayashi, K. Ogasawara et A. Yamasaki, 2003, Effect of the casting solvent on the free-volume characteristics and gas permeability of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes, J Appl Polym Sci 87, 497.
- Owens D.K., 1970, Some thermodynamic aspects of polymer adhesion, J Appl Polym Sci 14, 1725.
- Powell C.E. et Qiao G.G., 2006, Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, J Memb Sci 279, 1.

Membrane contactor for CO₂ capture

Abstract

CO₂ capture by pre-or post-combustion is an effective method to control greenhouse gas emissions. One of the most appropriate techniques for gas separation is based on the use of membranes. In particular, the hollow fiber contactors are very promising in the gas-liquid absorption due to their large interfacial area which allows a higher mass transfer, the independence of flow gas/liquid and their compactness. However, in hollow fiber contactors, the non-wetting of the porous structure, governed by Laplace's equation, is essential to ensure an efficient process. Thus, the transmembrane pressure of materials currently used is limited (<1 bar) to avoid wetting. This study explores a new strategy to avoid these problems of wetting. We propose the use of hollow fiber composite, consisting of a thin dense layer having a hydrophobic high gas permeability, and a microporous support bringing the mechanical properties. We studied various microporous materials (polypropylene, polyethersulfone, and polysulfone) and two dense layers (TeflonAF® and PTMSP). Native fibers and composites were characterized by SEM, by mechanical properties, permeability measurements with pure water and CO₂, and also by their stability in the solvent absorption.