



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>

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

UNIVERSITE DE LORRAINE
ECOLE DOCTORALE : RESSOURCES PROCEDES PRODUITS ET ENVIRONNEMENT
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DES REACTIONS ET GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 30 novembre 2012
pour l'obtention du titre de Docteur de l'INPL.
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Noureddine BOUCIF

Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique

devant le jury composé de :

Président

Dr. Jean-Claude CHARPENTIER, Directeur de Recherches émérite CNRS au LRGP Nancy

Rapporteurs

Dr. Patrick FIEVET, Professeur à l'Université de Franche-Comté
Dr. Fabien PORCHERON, Ingénieur de recherche, HDR à IFP Solaize

Examineur

Dr. Jerry MELDON, Professeur à Tufts University, Massachusetts, USA

Directeur de thèse

Dr. Eric FAVRE, Professeur l'Université de Lorraine, Nancy

Codirecteur de thèse

Dr. Denis ROIZARD, Directeur de Recherches CNRS au LRGP Nancy

Invité

Dr. Jean-Pierre CORRIOU, Professeur à l'Université de Lorraine, Nancy

Anagramme d'**Albert Einstein**
Rien n'est établi

The most exciting phrase to hear in science is not "Eureka", but "That's funny"
Isaac Asimov

Yesterday is history
Tomorrow is a mystery
Today is a gift
That's why we call it a "present"

Je dédie ce travail à mon père qui
nous a quitté en 1994 et qui m'a
toujours encouragé et incité à aller
plus loin.

REMERCIEMENTS

Je souhaiterais exprimer ma sincère gratitude à mes directeurs de thèse, Prof. Eric Favre et Dr. Denis Roizard, pour leur parfait support, conseils pertinents, attention continue et surtout leur infaillible disponibilité. De plus, j'ai constaté lors de mes séjours à l'école leur grande efficacité toujours teintée de jovialité. L'attention et l'intérêt constant qu'ils ont accordés à mon travail ont constitué un précieux soutien tant scientifique que moral. En outre, en plus d'avoir élargi mes perspectives, mes divers séjours à Nancy ont profondément affecté ma personnalité.

Eric Favre mérite toute ma gratitude pour avoir été à l'origine de mon inscription à l'école doctorale et de m'avoir tout le temps assisté lors de mes successives réinscriptions.

Je remercie Pr. Michel Sardin, ex. Directeur du LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique) présentement LRGP (Laboratoire des Réactions et du Génie des Procédés) pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Je remercie beaucoup Dr. Fabien Porcheron Ingénieur de recherches HDR à l'IFP Solaize et Dr. Patrick Fievet Professeur à l'Institut UTINAM de l'université de Franche-Comté pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteurs. Mes vifs remerciements vont aussi au Dr. Jean-Claude Charpentier, Directeur de Recherches émérite au CNRS d'avoir accepté de présider ce jury ainsi qu'au Dr. Jerry MELDON, Professeur à Tufts University de Medford d'être venu de si loin et Dr. Jean Pierre Corriou, Professeur à l'INPL Nancy pour la diligence et l'attention avec lesquelles ils ont lu mon manuscrit. Les éclairages importants sur le thème et leurs encouragements ont été très touchants. Mes remerciements les plus sincères vont à tous les membres du jury qui ont accepté de lire ce document et d'écouter ma présentation.

J'adresse également mes vifs remerciements à tous les membres de l'équipe EMSP " Equipe Membrane, Séparations et Procédés" mais également à ceux de l'équipe "Optimisation Dynamique et Commande Avancée" ODCA spécialement Pr. Jean Pierre Corriou, pour leurs encouragements, leur sympathie ainsi que pour leur aide et leur bonne humeur, par lesquels ils ont su rendre mes séjours à Nancy très agréables.

Je tiens aussi à remercier ma mère, mes frères et sœurs, ma compagne Fatima pour l'amour qu'ils m'ont prodigué et surtout mes enfants Sarah, Abdelkader Mehdi, Soumia et Meriem El Batoul qui se demandaient tout le temps ce à quoi je m'occupais à la maison très tard le soir. Je les remercie pour leur patience et leur amour sans lesquelles ce travail n'aurait certainement pas pu être achevé.

SOMMAIRE

	pages
Remerciements	006
Sommaire	008
Nomenclature	010
Liste des figures	014
Liste des tableaux	016
I. Introduction générale et objectifs	020
I.1 Introduction générale et objectifs	020
II. L'absorption par contacteurs à membranes	023
II.1 Généralités sur les contacteurs membranaires	023
II.2 Géométrie des modules	026
II.2.1 Les modules plans	026
II.2.2 Les modules bobinés en spirale	027
II.2.3 Les modules tubulaires	027
II.2.4 Les module à fibres creuses	028
II.3 Architecture des membranes	029
II.3.1 Membranes symétriques ou isotropes	030
II.3.1.a Les membranes denses	030
II.3.1.b Les membranes poreuses	031
II.3.2 Les membranes asymétriques ou anisotropes	033
II.4 Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes	034
II.4.1 La pression transmembranaire de percée	035
II.4.2 Le mouillage des membranes poreuses	037
II.5 La nature chimique du matériau	038
II.5.1 Le polyamide	039
II.5.2 Le polysulfone	039
II.5.3 Le poly(vinylidène fluoride)	040
II.5.4 Le polytétrafluoroéthylène	041
II.5.5 Le polypropylène	041
II.5.6 Le polycarbonate	042
II.5.7 Le polydiméthylsiloxane	042
II.5.8 Le poly[1-(triméthylsilyl)-1-propyne]	043
II.6 Les avantages et inconvénients	044
II.6.1 Les avantages	044
II.6.2 Les inconvénients	046
III. Les systèmes gaz-liquide dans les contacteurs membranaires	050
III.1 Introduction	050
III.2 Les mécanismes de transport de gaz à travers des membranes	050
III.2.1 Le modèle de Solution – Diffusion	053
III.2.2 La diffusion de Knudsen	056
III.2.3 Le tamis moléculaire	057
III.3 Le transfert de matière dans des contacteurs membranaires à fibres creuses	058
III.3.1 Le modèle des résistances en série	058
III.3.2 Le coefficient de transfert global	060

III.3.3	Le coefficient de transfert de matière dans la fibre	061
III.3.4	Le coefficient de transfert de matière dans la membrane	061
III.3.5	Le coefficient de transfert de matière dans la calandre	062
IV.	Le transfert de matière avec ou sans réaction chimique	064
IV.1	Introduction	064
IV.2	Absorption tenant compte de l'hydrodynamique dans le compartiment fibre uniquement	065
IV.2.a	Absorption sans réaction chimique	065
IV.2.b	Absorption avec réaction chimique	068
IV.2.b.1	Cas d'une réaction irréversible du premier ordre	071
IV.2.b.2	Cas d'une réaction irréversible du deuxième ordre	072
IV.3	Absorption tenant compte de l'hydrodynamique dans les compartiments fibre et calandre	075
IV.3.a	Absorption avec écoulement piston côté calandre	076
IV.3.b	Absorption avec écoulement dit « surface libre »	076
IV.3.c	Absorption avec écoulement modèle Navier-Stokes	077
V.	Conclusion et travaux futurs	080
V.1	Conclusion	080
V.2	Travaux futurs	081
VI.	Recueil de publications	084
Publication # 1 :	Hollow Fiber Membrane Contactor for Hydrogen Sulfide Odor Control.	085
Publication # 2 :	CO ₂ Capture in HFFM Contactor with Typical Amine Solutions: A Numerical Analysis.	097
Publication # 3 :	Carbon Dioxide Absorption by Monoethanolamine in Hollow Fiber Membrane Contactors: A Parametric Investigation	110
	Bibliographie	125
	Production scientifique	131
	Vita	132
	Abstract	133

NOMENCLATURE

Symboles latins

- A_T : Surface totale de contact gaz-liquide [m^2]
 $A_{i,j}$: Coefficients de la matrice des premières dérivées de moment
 $B_{i,j}$: Coefficients de la matrice des deuxièmes dérivées de moment
 Am : Concentration de l'alkanolamine [mol/m^3]
 C_{Ag} : Concentration molaire du composé A dans la phase gazeuse [mol/m^3]
 C_{Af} : Concentration molaire du composé A dans la fibre [mol/m^3]
 C_{Am} : Concentration molaire du composé A dans la membrane [mol/m^3]
 C_{As} : Concentration molaire du composé A dans la calandre [mol/m^3]
 C_{Amg} : Concentration du soluté A à l'interface gaz-membrane côté gaz [mol/m^3]
 C_{Amg}^{int} : Concentration du soluté A à l'interface gaz-membrane côté membrane [mol/m^3]
 C_{Aml}^{int} : Concentration du soluté A à l'interface membrane-liquide côté membrane [mol/m^3]
 C_{Aml} : Concentration du soluté A à l'interface membrane-liquide côté liquide [mol/m^3]
 C_{Al} : Concentration molaire du composé A dans la phase liquide [mol/m^3]
 C_{Ag}^{int} : Concentration molaire du composé A dans la phase gazeuse à l'interface [mol/m^3]
 C_{Ag}^m : Concentration molaire du composé A à travers la membrane [mol/m^3]
 C_{Al}^{int} : Concentration molaire du composé A dans la phase liquide à l'interface [mol/m^3]
 C_{Agi} : Concentration molaire du composé A dans la phase gazeuse à l'entrée du module [mol/m^3]
 C_{Ago} : Concentration molaire du composé A dans la phase gazeuse à la sortie du module [mol/m^3]
 $\mathcal{D}_{Al}$: Coefficient de diffusion du composé A dans l'eau [m^2/s]
 $\mathcal{D}_{Ag}$: Coefficient de diffusion du composé A dans l'air [m^2/s]
 $\mathcal{D}_{AK}$: Coefficient de continuité de diffusion "Knudsen" du composé A [m^2/s]
 d_i : Diamètre intérieur de la fibre [m]
 d_{lm} : Moyenne logarithmique du diamètre [m]
 d_p : Diamètre moyen des pores [m]
 d_o : Diamètre extérieur de la fibre [m]
 E : Facteur d'accélération
 E_A : Energie d'activation [J]
 Gr : Nombre adimensionnel de Graetz [-]
 h : Constante de Planck

H	: Coefficient d'Henry [Pa m ³ /mol]
$\mathcal{H}$	: Constante adimensionnelle de la loi d'Henry [-]
Ha	: Nombre de Hatta
H_S	: Chaleur de solution [J]
J_A	: Flux molaire de transfert de matière du composé A [mol/s]
k	: Constante de Boltzmann
k_Z	: Constante de réaction avant du carbamate [m ³ /mol.s]
k_{-Z}	: Constante de réaction arrière du carbamate [m ³ /mol.s]
k_{Am}	: Constante de réaction avant de l'alkanolamine [m ³ /mol.s]
k_{Bi}	: Constante de réaction avant de deuxième ordre [m ³ /mol.s]
k_{Ag}	: Coefficient de transfert de masse dans le film de gaz du composé A [m/s]
k_{Al}	: Coefficient de transfert de masse dans le film de liquide du composé A [m/s]
k_{Am}	: Coefficient de transfert de masse à travers la membrane du composé A [m/s]
K_{ext}	: Coefficient externe de transfert de masse [m/s]
K_{ov}	: Coefficient global de transfert de masse [m/s]
l	: Longueur active de la fibre membranaire [m]
l_j	: Polynôme orthogonal d'interpolation
m	: Coefficient de partition
M_A	: Poids moléculaire du soluté [kg/mol]
n	: Nombre de fibre dans le faisceau [-]
r	: Coordonnée radiale
r_i	: Rayon intérieur de la fibre [m]
r_o	: Rayon extérieur de la fibre [m]
r_p	: Rayon moyen des pores [m]
r_s	: Rayon de la calandre [m]
$r_{p,max}$	: Rayon maximal de pore [m]
$\mathcal{R}$	: Constante des gaz parfaits [J/mol K]
$\mathfrak{R}$	: Taux de réaction dans le processus d'absorption
S	: Coefficient de solubilité [mol/m ³ Pa]
S_{ad}	: Entropie d'activation pour la diffusion [J]
Sh	: Nombre adimensionnel de Sherwood [-]
T	: Température en [K]
T_v	: Température de transition vitreuse [K]
V	: Débit volumétrique de gaz [m ³ /s]

$v_z(r)$: Vitesse dans la direction z dépendante du rayon [m/s]

$\bar{v}_A$: Vitesse moléculaire moyenne [m/s]

v_{moy} : Vitesse moyenne [m/s]

$\bar{v}_z$: Vitesse moyenne dans la direction z dépendante du rayon [m/s]

z : Coordonnée longitudinale du contacteur [m]

Symboles grecs

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

δ : Épaisseur de membrane

ε : Fraction d'emballage du faisceau de fibre à la calandre

ζ : Coordonnée adimensionnelle dans le sens longitudinal

η : Etendue (efficacité) de l'élimination de gaz

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

λ : Libre parcours moyen [-]

μ : Viscosité dynamique [kg/(m.s)]

ξ : Coordonnée adimensionnelle dans le sens radial

ξ_i : Point de collocation

ρ : Mass volumique [kg/m³]

τ : Tortuosité des pores dans la membrane

Φ_{Ag} : Concentration adimensionnelle du composé A dans la phase gazeuse

Φ_{Agi} : Concentration initiale adimensionnelle du composé A dans la phase gazeuse

Φ_{Ago} : Concentration finale adimensionnelle du composé A dans la phase gazeuse

Φ_{Ag} : Concentration adimensionnelle du composé A dans la phase gazeuse

Φ_{Agi} : Concentration initiale adimensionnelle du composé A dans la phase gazeuse

φ : Fraction de vide du faisceau de fibre par rapport à la calandre

En indice et exposant

int : Interface

l : Liquide

g : Gaz

m : Membrane

f : Fibre

s : Calandre

A : Soluté

B : Solvant

Liste des sigles

- AMP : 2-amino-2-methyl-1-propanol
- DEA : Diéthanolamine
- DIPA : Diisopropanolamine
- MDEA : N-methyl-diéthanolamine
- MEA : Monoéthanolamine
- HFMM : Hollow fiber membrane module
- PP : Polypropylène
- PTFE : Polytétrafluoroéthylène
- PDMS : Polydiméthylsiloxane
- PVDF : Polyfluorure de vinylidène
- PZ : Piperazine

Liste des figures

- Figure II.01 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire.
- Figure II.02 : Les modules plans.
- Figure II.03 : Les modules bobinés en spirale.
- Figure II.04 : Les modules tubulaires.
- Figure II.05 : Contacteur gaz-liquide à fibres creuses Liqui-Cel®.
- Figure II.06 : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane.
- Figure II.07 : Types de membranes symétriques et asymétriques.
- Figure II.08 : Membranes poreuses. Les pores sont formés (a) par radiation, (b) par inversion de phases ou (c) par étirement suivie de traitement thermique.
- Figure II.09 : Photo SEM d'une section de membrane asymétrique montrant une peau mince sur une matrice poreuse.
- Figure II.10 : Interface entre une phase gazeuse et liquide dans une membrane hydrophobe.
- Figure II.11 : Représentation d'un angle de contact.
- Figure II.12 : Interface entre la phase gaz et la phase liquide dans une membrane partiellement mouillée.
- Figure II.13 : Membrane composite avec une mince couche dense couvrant la surface on the microporeuse.
- Figure II.14 : Structure chimique de la molécule du polyamide (Nylon).
- Figure II.15 : Structure chimique de la molécule du polysulfone.
- Figure II.16 : Structure chimique de la molécule du poly(vinylidène fluoride) (PVDF).
- Figure II.17 : Structure chimique de la molécule du polytétrafluoroéthylène (PTFE).
- Figure II.18 : Structure chimique de la molécule du polypropylène (PP).
- Figure II.19 : Structure chimique de la molécule du polycarbonate.
- Figure II.20 : Structure chimique de la molécule du polydiméthylsiloxane.
- Figure II.21 : Structure chimique de la molécule du poly[1-(triméthylsilyl)-1-propyne].
- Figure II.22 : Principaux avantages des contacteurs membranaires.
- Figure II.23 : Principaux inconvénients des contacteurs membranaires.
-
- Figure III.01 : Illustration des divers types de diffusion à travers des membranes poreuses.
- Figure III.02 : Les isothermes typiques de sorption de gaz dans les polymères.
- Figure III.03 : Solubilité et diffusivité de divers gaz dans du caoutchouc naturel.
- Figure III.04 : Gradient de concentration du soluté dans les différents compartiments d'un contacteur membranaire à fibre creuse.
- Figure III.05 : Illustration des profils de concentration dans une membrane poreuse (gauche) et dans une membrane dense (droite).
-
- Figure IV.01 : Schémas d'un contacteur membranaire à fibres creuses.
- Figure IV.02 : Effet simulé du nombre adimensionnel de Gr sur l'efficacité du contacteur en fonction du nombre de Sh
- Figure IV.03 : Gradient de concentration du soluté et du solvant dans les différents compartiments d'un contacteur membranaire à fibre creuse.
- Figure IV.04 : Corrélation de E avec Ha pour une absorption gaz-liquide accompagnée d'une réaction chimique irréversible de premier ordre dans un contacteur à fibre creuse.
- Figure IV.05 : Corrélation de E avec Ha pour une absorption gaz-liquide accompagnée d'une réaction chimique de second ordre dans un contacteur à fibre creuse.
- Figure IV.06 : Profil en 3D de la concentration adimensionnelle de CO₂ dans la phase liquide ([CO₂]_{in}= 5 mol/m³, [MEA]_{in}=1000 mol/m³, v_z = 0.1 m/s et T°=298.14 °K).

- Figure IV.07 : Profil en 3D de la concentration adimensionnelle de MEA dans la phase liquide ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 5 \text{ mol/m}^3$, $[\text{MEA}]_{\text{in}} = 1000 \text{ mol/m}^3$, $v_z = 0.1 \text{ m/s}$ et $T^\circ = 298.14 \text{ }^\circ\text{K}$).
- Figure IV.08 : Répartition régulière du faisceau de fibres dans la calandre.
- Figure IV.09 : Comparaison de l'efficacité simulée d'un contacteur à fibre creuses avec celle générée expérimentalement.

Liste des tableaux

- Tableau II.01 : Comparaison des caractéristiques liées à la géométrie des modules membranaires.
- Tableau II.02 : Classification des membranes selon la taille de leurs pores.
- Tableau II.03 : Angles de contact pour divers matériaux dans l'eau à température ambiante.
- Tableau II.04 : Perméabilités du PDMS pour le dioxyde de carbone.
- Tableau II.05 : Perméabilités du PTMSP pour le dioxyde de carbone.
- Tableau II.06 : Comparaison des résistances au transfert dans le gaz, la membrane et le liquide dans divers systèmes gaz-liquide dans des contacteurs membranaires à base de PP.
-
- Tableau III.01 : Perméabilités (P) et sélectivités (α) de divers paires de gaz dans du caoutchouc de silicone (PDMS) et du polycarbonate (PC).
- Tableau III.02 : Relations entre concentrations aux interfaces gaz-membrane et membrane-liquide.

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

UNIVERSITE DE LORRAINE

ECOLE DOCTORALE : RESSOURCES PROCEDES PRODUITS ET ENVIRONNEMENT
 ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
 LABORATOIRE DES REACTIONS ET GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 30 novembre 2012
 pour l'obtention du titre de Docteur de l'INPL.
 Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Noureddine BOUCIF

Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique

devant le jury composé de :

Président

Dr. Jean-Claude CHARPENTIER, Directeur de Recherches émérite CNRS au LRGP Nancy

Rapporteurs

Dr. Patrick FIEVET, Professeur à l'Université de Franche-Comté

Dr. Fabien PORCHERON, Ingénieur de recherche, HDR à IFP Solaize

Examineur

Dr. Jerry MELDON, Professeur à Tufts University, Massachusetts, USA

Directeur de thèse

Dr. Eric FAVRE, Professeur l'Université de Lorraine, Nancy

Codirecteur de thèse

Dr. Denis ROIZARD, Directeur de Recherches CNRS au LRGP Nancy

Invité

Dr. Jean-Pierre CORRIOU, Professeur à l'Université de Lorraine, Nancy

I. INTRODUCTION GENERALE ET OBJECTIFS

Les procédés membranaires d'absorption gaz-liquide ont prouvé, au cours des trois dernières décennies, leur potentiel comme meilleure alternative aux procédés de séparation traditionnels. Les procédés classiques, tels l'absorption sur tamis moléculaire, la distillation cryogénique et l'adsorption à pression alternée connue sous le nom de "pressure swing adsorption" (PSA) requièrent beaucoup d'énergie, et sont à l'origine d'une pollution avérée de l'environnement. Les processus de séparation membranaires sont non seulement rentables et écologiques, mais aussi, avec la disponibilité de nouveaux matériaux tant organiques qu'inorganiques, offrent beaucoup plus de polyvalence et de simplicité dans la conception de systèmes appropriés bien qu'ils soient peu utilisés dans l'industrie pétrolière et pétrochimique.

Les propriétés du transport de gaz dans les membranes polymériques sont importantes non seulement pour la production industrielle de gaz de grande pureté, mais jouent aussi un rôle important dans l'application de membranes dans le traitement des eaux usagées, des industries agro-alimentaires et biomédicales ainsi que dans le captage de dioxyde de carbone de divers effluents gazeux.

En raison des nombreux avantages pratiques, beaucoup d'efforts sont consentis pour comprendre les phénomènes impliqués pendant le transport du gaz à travers des membranes ainsi que pour la synthèse de nouveaux polymères avec de meilleures propriétés de séparation. Des développements considérables ont été réalisés pendant les trois dernières décennies seulement bien que l'intérêt pour les polymères date depuis un siècle déjà [1]. Les développements dans le domaine des polymères synthétiques sont à l'origine de ce soudain progrès. Ces polymères non seulement exhibent de meilleures propriétés mécaniques et thermiques que les polymères naturels, mais présentent aussi un large éventail de propriétés dans le transport et la séparation des gaz.

Les processus conventionnels d'absorption gaz-liquide tels les tours d'absorption à plateaux, les colonnes à garnissage, la distillation cryogénique entre autres présentent certaines carences dans leur exploitation : comme le débordement, le moussage et l'entraînement. Ces carences peuvent être surmontées par les contacteurs gaz-liquide à fibres creuses. En outre, ces contacteurs présentent d'autres avantages parmi lesquels on cite :

- ✓ une aire de contact gaz-liquide pouvant dépasser 100 fois celle du procédé classique
- ✓ léger et de petite dimension
- ✓ non encombrant et facile à dimensionner

Néanmoins, ces contacteurs à fibres présentent un inconvénient qui réside en une résistance additionnelle au transfert de matière.

Ces processus, novateurs et prometteurs à la fois, connaissent depuis quelques années un essor retentissant dans l'industrie pétrochimique, biotechnologique, pharmaceutique et environnementale. Parce qu'ils consomment peu d'énergie, ils sont compacts et non encombrants, et facilement modulables, ils tendent progressivement à se substituer aux procédés conventionnels.

L'objectif de cette thèse est d'étudier et comprendre les phénomènes de transport de matière mis en jeu dans des processus d'absorption gaz-liquide dans des contacteurs à fibres creuses. Ces travaux permettront d'étudier les performances de ces processus par l'élaboration de modèles mathématiques de plus en plus rigoureux. Les résolutions numériques de ces modèles aideront à conduire des simulations paramétriques qui permettront de prédire la performance de processus à l'échelle industrielle, ainsi qu'à développer des outils de dimensionnements d'équipements et d'appareillages pour l'industrie.

La démarche adoptée quant à l'étude de ces phénomènes de transport dans ces procédés novateurs consiste à enquêter sur des processus simples en allant vers des processus complexes donc approchant de plus en plus la réalité. Les contacteurs gaz-liquide étant constitués d'un faisceau de fibres logés dans une calandre, on peut considérer le transfert de matière sous plusieurs facettes en tenant compte ou pas de l'hydrodynamique d'écoulement du fluide coté calandre (écoulement piston, modèle de surface libre de Happel, et modèle de Navier-Stokes).

Les travaux de cette thèse consistent en ce qui suit :

1. Développer des modèles mathématiques pour décrire des processus d'absorption gaz-liquide dans des contacteurs à fibres creuses. Ces modèles seront à même de résoudre les équations de conservation de matière applicables en supposant divers modèles d'hydrodynamique d'écoulement du fluide circulant côté calandre du contacteur.
2. Collecter des résultats expérimentaux obtenus dans des pilotes d'absorption de divers solutés gazeux (sulfure d'hydrogène et dioxyde de carbone) dans diverses solutions aqueuses de différentes concentrations et comparer les coefficients de transfert de matière.
3. Utiliser les modèles mathématiques pour étudier les effets des caractéristiques géométriques (nombre, longueur et diamètre des fibres) sur la performance du contacteur.
4. Evaluer les performances des divers contacteurs à fibres creuses (polymère microporeux ou dense) et valider celles-ci avec des résultats expérimentaux publiés dans la littérature.

II. L'ABSORPTION PAR CONTACTEURS A MEMBRANES

De nos jours, le dimensionnement de nouvelles installations de production industrielle nécessitant l'inclusion de divers types de procédés membranaires convenables pour les unités de séparation et de conversion, réalisant ainsi des procédés hautement intégrés, est une opportunité intéressante pour les effets synergiques qui peuvent être atteints.

Parmi les nouvelles opérations unitaires où des membranes sont mises en œuvre, les contacteurs membranaires jouent un rôle décisif dans cette stratégie. Le concept clé est d'utiliser une matrice solide (ou liquide), à base de polymère (ou céramique) hydrophobe (ou hydrophile) afin de créer une interface de transfert de matière et/ou de réaction entre deux phases, où l'aire d'échange permet une opération facilement contrôlée indépendamment de la dynamique des fluides.

Ces systèmes membranaires, généralement sous la forme fibres creuses de faibles coûts, offrent une aire interfaciale considérablement plus élevée que celle des absorbeurs traditionnels entre deux phases pour atteindre un taux global élevé de transfert de matière. En outre, alors que la conception des procédés conventionnels est restreinte par les limites des débits d'écoulements de fluides, les contacteurs membranaires offrent une aire active qui est indépendante de la dynamique des fluides.

D'une manière générale, le terme "contacteur membranaire" est employé pour identifier des systèmes de membrane utilisés pour "maintenir deux phases en contact". Contrairement à l'idée préconçue qualifiant les membranes de moyens permettant d'effectuer des séparations par leur sélectivité, les contacteurs membranaires n'offrent aucune sélectivité pour une espèce particulière par rapport à une autre, mais agissent simplement comme une barrière entre les phases mises en jeu, permettant ainsi leur contact à travers une aire interfaciale bien définie [11, 24, 64, 65, 67, 70].

La membrane peut être définie comme une barrière semi-perméable de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur séparant ainsi deux compartiments, et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert.

II.1 Généralités sur les contacteurs membranaires

Les opérations de contact gaz-liquide sont traditionnellement réalisées dans des tours d'absorption ou autres colonnes à garnissage. En général, le principal défi dans la conception et l'exploitation de ces dispositifs est de maximiser le taux de transfert de matière en augmentant autant que possible l'aire interfaciale. Pour les colonnes à garnissage, un choix judicieux du matériau de garnissage et la distribution uniforme des fluides à l'entrée du lit est nécessaire.

Bien que les colonnes aient été des chevaux de bataille de l'industrie chimique durant des décennies, celles-ci présentent un important inconvénient causé par l'interdépendance des deux phases fluides à mettre en contact qui conduit parfois à des difficultés d'exploitation telles que des émulsions, le moussage, le déchargement et des débordements [65]. Le contact non dispersif via une membrane macro ou microporeuse est une technologie alternative qui permet de surmonter ces inconvénients tout en offrant une aire interfaciale par unité de volume plus importante que celle retrouvée dans les colonnes. Le schéma de base d'un contacteur membranaire à fibres creuses est illustré à la [figure II.01](#).

En utilisant une configuration de membrane convenable telle une fibre creuse, les fluides à mettre en contact circulent dans les compartiments de part et d'autre de la membrane et l'interface fluide/fluide se forme à l'embouchure de chaque pore de la membrane. Par exemple, un module de fibres creuses peut être utilisé pour éliminer une substance d'un mélange gazeux, avec les deux fluides circulant côté tube et côté calandre, d'une manière analogue à un échangeur de chaleur tube-calandre. Les contacteurs à fibres creuses ont été étudiés d'une manière plus étendue que les autres configurations, parce qu'ils permettent une surface de contact par unité de volume plus importante que celles des autres configurations.

Dans un contacteur membranaire gaz-liquide, la membrane agit telle une barrière entre la phase gazeuse et la phase liquide créant ainsi une séparation physique sans aucun mélange des fluides qui peuvent être contrôlés indépendamment l'un de l'autre.

Les contacteurs membranaires ont été étudiés depuis le milieu des années 1980 pour un large éventail d'applications, notamment la séparation de leucine racémique [18], l'élimination d'éthanol d'un bouillon de fermentation [13, 28, 56, 81], l'extraction de l'acide mévinolinique d'un bouillon de fermentation pour l'industrie pharmaceutique [63], l'extraction d'ions métalliques de déchets industriels d'effluents hydrométallurgiques [34, 82, 83, 84, 85], la récupération de composés sulfurés des eaux usées de l'industrie alimentaire [61, 62]. Les contacteurs membranaires peuvent également être employés pour l'extraction liquide-liquide, la concentration en jus/distillation osmotique, et la réduction d'alcool. Les contacteurs membranaires gaz-liquide peuvent être employés dans diverses opérations industrielles où des transferts de gaz doivent être réalisés.

En outre, il est communément admis qu'Esato et Eiseman [20] soient les pionniers de cette technologie et les premiers à utiliser une membrane plane en polytétrafluoroéthylène (PTFE) comme contacteur de chromatographie pour un dispositif d'oxygénation de sang. Quelques années plus tard, Tsuji et collaborateurs [77] ont réalisé une fibre creuse microporeuse en polypropylène pour oxygéner le sang. Qi et Cussler [65] ont utilisé plus tard une membrane microporeuse en polypropylène pour absorber le dioxyde de carbone dans une solution de NaOH. Les modèles le

plus anciens de l'absorption gaz-liquide réactive pour le SO_2 dans des contacteurs à base de membranes à fibres creuses ont été fournis par Karoor et Karoor et Sirkar [35, 36]. En outre, ces auteurs ont été les premiers à étudier l'élimination de dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'alcanolamine (diéthanolamine) dans un contacteur à membrane microporeuse. Le processus de base d'un contacteur membranaire gaz-liquide à fibres creuses est détaillé à la **figure II.01**.

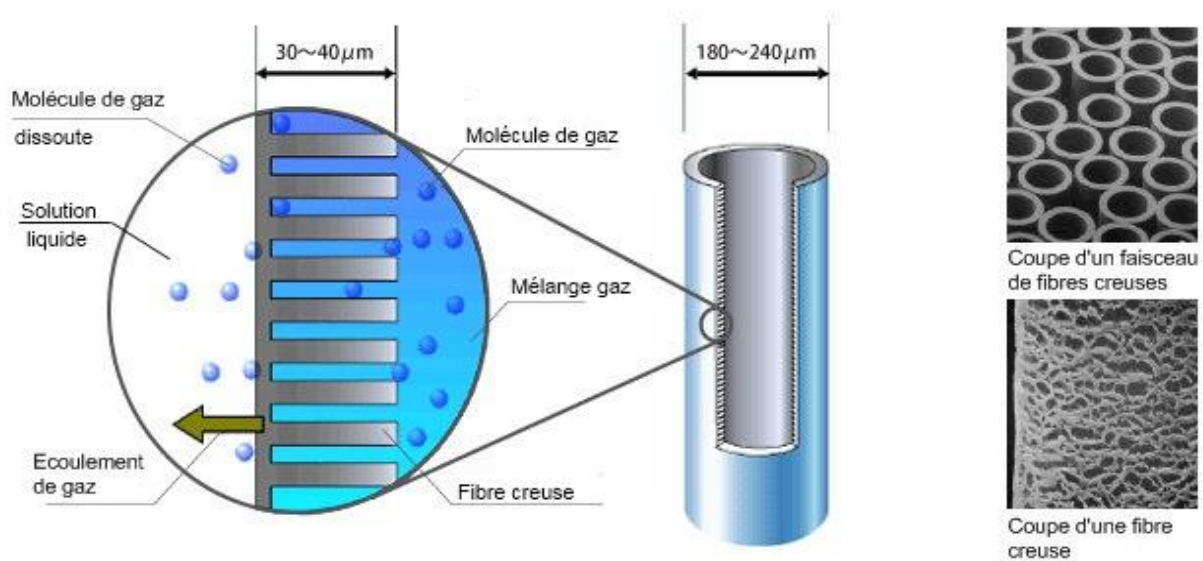


Figure II.01 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire.

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur géométrie, leur structure et leur nature. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (traitement des eaux usées, des effluents industriels, des fluides alimentaires...).

L'utilisation de contacteurs membranaires gaz-liquide permet de combiner les avantages de l'absorption chimique à ceux de la membrane. Cette dernière assure, entre autres, une facilité de mise en œuvre et une compacité de l'installation.

Bien que la phase gaz soit séparée de la phase liquide physiquement, le transfert de matière reste possible. Pour cela, l'espèce diffusante doit être mobile dans le matériau qui constitue la barrière membranaire. La migration s'opère sous l'effet d'un gradient de pression à travers la membrane.

De plus, l'aire interfaciale développée par le procédé est précisément connue car la surface d'échange est assurée par l'une des surfaces de la membrane.

II.2 Géométrie des modules

La faisabilité d'un processus à base de membrane dépend en grande partie de sa conception géométrique puisque l'aire active du module dans la séparation est directement influencée par la configuration géométrique du contacteur membranaire. La réduction des coûts des contacteurs membranaires a conduit directement à leur commercialisation dans les années 1960 et 70 [1]. Les contacteurs membranaires en film plan et tubulaires sont les premiers modules utilisés dans la conception de contacteur employé dans la technologie de la simple perméation gazeuse. Les deux systèmes sont toujours disponibles jusqu'aujourd'hui, mais en raison de leur coût relativement élevé et leur faible efficacité, ils ont été supplantés principalement par des membranes en spirale enroulée et à fibres creuses. Selon leur géométrie, les contacteurs membranaires sont mis en œuvre dans les configurations suivantes :

II.2.1 Les modules plans

Les modules plans de type filtre-pressé (figure II.02) sont les plus anciens donc les plus simples. Les membranes sont empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides.

La surface de contact effective d'un module plan est de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

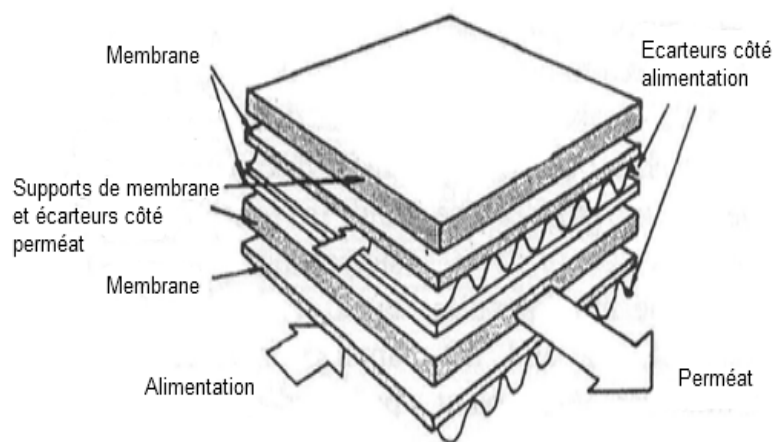


Figure II.02 : Les modules plans.

II.2.2 Les modules bobinés en spirale

Les modules bobinés en spirale (figure II.03) sont constitués d'une membrane plane est enroulée sur elle même autour d'un tube poreux qui recueille le résidu. On obtient ainsi un cylindre multi couches où le perméat s'écoule selon un chemin en spirale vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux.

La surface de contact effective d'un module bobiné en spirale est de l'ordre de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

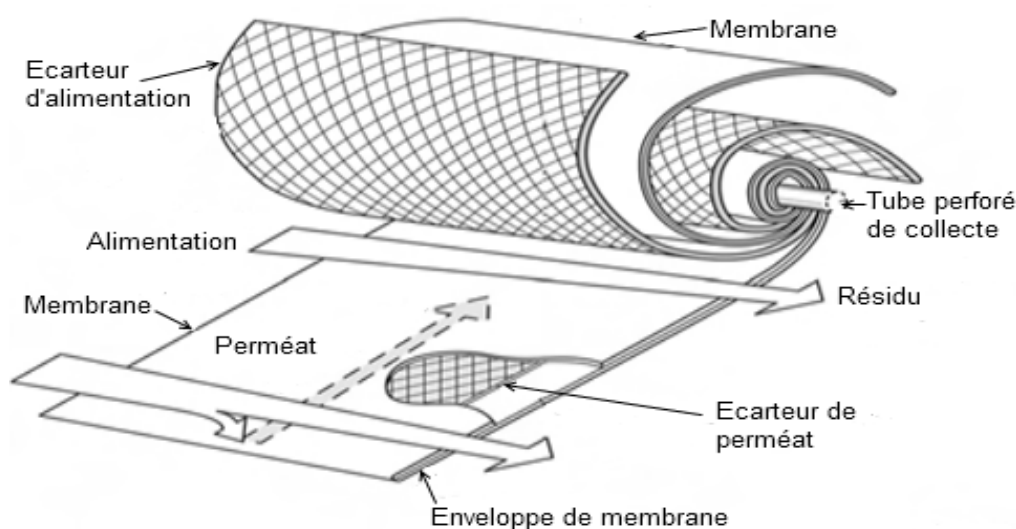


Figure II.03 : Les modules bobinés en spirale.

II.2.3 Les modules tubulaires

Les modules tubulaires (figure II.04) sont constitués par un faisceau de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur. Ils sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une faible surface d'échange par unité de volume.

La surface de contact effective d'un module tubulaire est de l'ordre de $1\,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

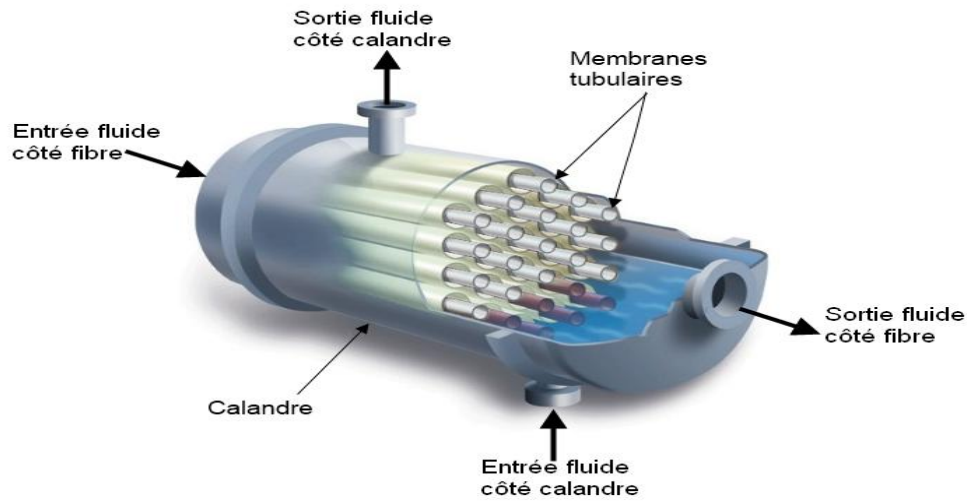


Figure II.04 : Les modules tubulaires.

II.2.4 Les modules à fibres creuses

Les modules à fibres creuses (figure II.05) rassemblent en faisceau un ensemble de fibres creuses de diamètre externe inférieur à environ 1 millimètre. Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement possible.

La surface de contact effective d'un module à fibres creuses est de l'ordre de 5 à 10 000 m²/m³.

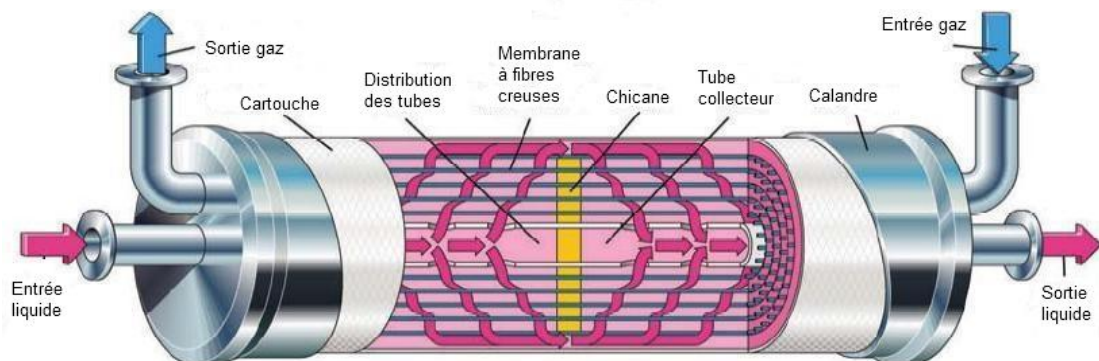


Figure II.05 : Contacteur gaz-liquide à fibres creuses Liqui-Cel®.

Le **tableau II.01** compare d'une manière non exhaustive les quatre configurations possibles de contacteurs membranaires. Les aires interfaciales les plus élevées présentées par les contacteurs membranaires à fibres creuses s'avèrent être un atout majeur pour l'intensification des procédés.

En outre, les contacteurs à fibres creuses permettent une plus grande flexibilité dans la circulation des fluides : liquide à l'intérieur ou à l'extérieur des fibres et à co-courant ou contre-courant.

Configuration	Plane	Spirale enroulée	Tubulaire	Fibre creuse
Densité de remplissage	Faible	Modérée	Elevée	Très élevée
Résiste à l'encrassement	Bon	Modéré	Faible	Faible
Usage à des pressions élevées	Difficile	Bon	Bon	Bon
Application limitée aux membranes	Non	Non	Oui	Oui
Coût de fabrication	Élevé	Élevé	Modéré	Modéré
Aire interfaciale (m^2/m^3)	~ 100	~ 500	~ 1000	5 à 10 000

Tableau II.01 : Comparaison des caractéristiques liées à la géométrie des modules membranaires.

II.3 Architecture des membranes

Une membrane est en fait une barrière, en matériau organique (notre étude) ou inorganique, séparant deux fluides et susceptible de permettre le transfert de matière d'un compartiment vers l'autre sous l'effet d'une force de transfert tel qu'illustré par la **figure II.06**.

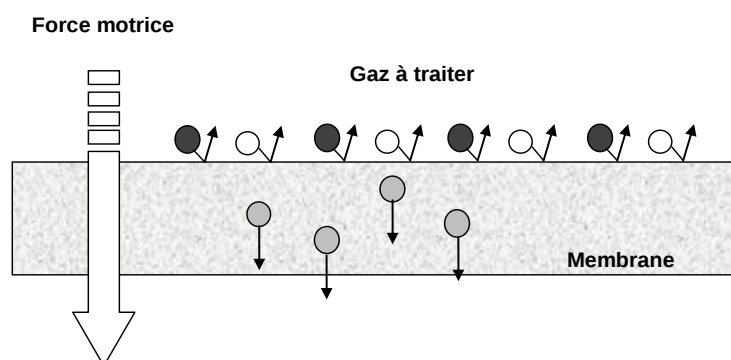


Figure II.06 : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane [74].

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent. On distingue deux grandes familles de membranes, les membranes isotropes qui peuvent être denses ou poreuse, et les membranes anisotropes où l'on distingue des membranes homogènes (composées d'un seul matériau) et des membranes composites.

II.3.1 Membranes symétriques ou isotropes

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie listée dans le tableau ci-dessus.

Type	Taille des pores (Å)	Mécanisme	Applications
Macroporeux	≥ 500	Tamis moléculaire	UF, MF
Mesoporeux	20–500	Diffusion Knudsen	UF, NF, Séparation gazeuse
Microporeux	≤ 20	Diffusion micropore	Séparation gazeuse
Dense	—	Diffusion	Séparation gazeuse, Réaction

UF: ultrafiltration, MF: microfiltration, NF: Nanofiltration

Tableau II.02 : Classification des membranes selon la taille de leurs pores [43].

II.3.1.a Les membranes denses

Lorsque les interstices du réseau de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense à couche active. Elle est soit à base de polymère de haute densité se présentant sous forme de feuilles souples, soit à base de matériaux céramiques. Le transfert de matière à travers une membrane dense est régi par un mécanisme de solubilité des solutés dans la membrane et leur diffusion.

Les membranes polymères denses sont préparées à partir d'une solution de polymère dissout dans un solvant qui est par la suite coulée en un film liquide dans un moule adapté. La membrane formée est ensuite séchée par évaporation du solvant. Le terme "dense" présente quand même une certaine ambiguïté puisque des cavités appelées volumes libres existent à l'échelle moléculaire et facilitent le transport de gaz dans ces membranes.

Par conséquent, les membranes denses non-poreuses consistent en un film dense (figure II.07) à travers lequel les perméants sont transportés par diffusion sous l'effet d'une force motrice de pression, de concentration ou autre gradient de potentiel électrique. La séparation des différents composants d'un mélange est liée directement à leur taux de transport relatif au sein de la membrane, qui est déterminée par leur diffusivité et solubilité dans le matériau de la membrane. Ainsi, les membranes denses peuvent séparer des perméants de taille similaire si leur concentration dans le matériau constitutif de la couche dense de la membrane (c'est-à-dire leur solubilité) diffère sensiblement.

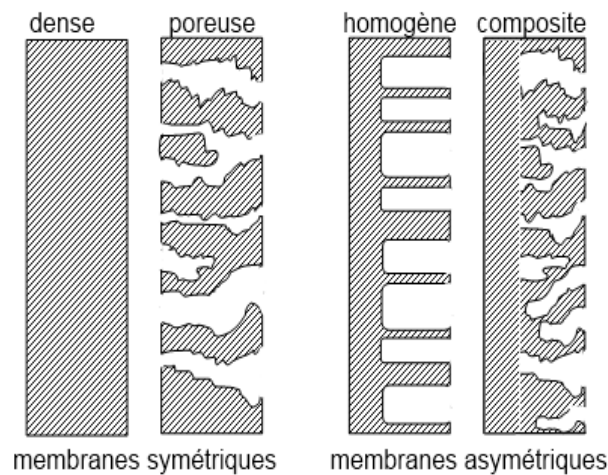


Figure II.07 : Types de membranes symétriques et asymétriques.

II.3.1.b Les membranes poreuses

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Une membrane poreuse est aussi qualifiée de structure rigide présentant de nombreuses cavités ouvertes appelées pores. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces intergranulaires. De par sa fonction et sa structure, une membrane poreuse ressemble de très près à un filtre conventionnel. Par ailleurs, un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la membrane. Même s'il existe quelques types de membranes ayant des pores droits et de géométrie bien définie, la plupart des matériaux commercialisés sont caractérisés par un réseau de pores tortueux et interconnectés dont la géométrie précise n'est pas accessible.

La synthèse de membranes poreuses est réalisée par plusieurs techniques [8] :

- Par radiation : Les membranes microporeuses avec des pores cylindriques uniformes et parfaitement ronds peuvent être obtenues par exposition à la radiation d'un film polymère homogène à une source de particules alpha. Ainsi, des films minces, généralement d'une épaisseur de 5-15 μm , sont exposés à l'irradiation de particules d'une énergie d'environ 1 MeV qui endommagent la matrice polymère. Le film est ensuite

plongé dans un bain acide ou alcalin, la taille typique des pores y résultant se situe dans une plage entre 0,02 et 10 μm . Cependant, la porosité de la surface est généralement inférieure à 10 %. Le résultat est une membrane avec des pores de diamètres très homogènes, comme illustré à la **figure II.08(a)**.

- Par auto-assemblage : Les membranes microporeuses à concentration plus élevée de pores régulièrement plus dispersés peuvent également être fabriquées par auto-assemblage de certains copolymères en bloc, comme illustré à la **figure II.08 (b)**.
- Par étirement : Les membranes microporeuses peuvent aussi être préparées par étirement d'un film polymère homogène fait d'un matériau partiellement cristallin en concevant une structure fortement poreuse et une bonne distribution des diamètres de pores. Les films sont obtenus par extrusion d'une poudre polymère à température proche du point de fusion (le polypropylène peut être étiré à 143°C) couplé avec un tirage rapide par le bas. Après que la membrane soit étirée, elle est alors exposée à un second traitement thermique afin de permettre aux chaînes de polymère de se détendre. Le résultat est une membrane similaire à celle illustrée à la **figure II.08 (c)**. Ce procédé de fabrication donne une structure relativement poreuse avec une distribution de taille des pores dans la plage de 0,2 à 20 μm et une porosité d'environ 90 %.

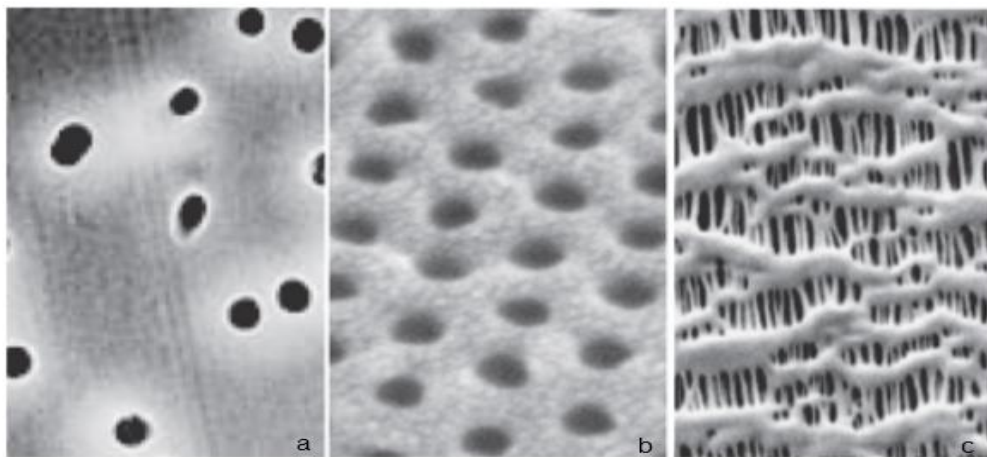


Figure II.08 : Membranes poreuses. Les pores sont formés (a) par irradiation, (b) par inversion de phases ou (c) par étirement suivie de traitement thermique.

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane. Une membrane poreuse doit

posséder une très bonne résistance mécanique tout en permettant un débit de perméation élevé. La séparation dépend des effets stériques (c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir), mais aussi des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire.

II.3.2 Les membranes asymétriques ou anisotropes

En substance, une membrane n'est rien d'autre qu'une interface mince qui module la perméation d'espèces chimiques en contact avec elle. Cette interface peut être homogène à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire, complètement uniforme dans sa composition et sa structure, comme elle peut être chimiquement ou physiquement hétérogène, par exemple, contenant des trous ou des pores de dimensions finies ou constituée de couches de forme structurée.

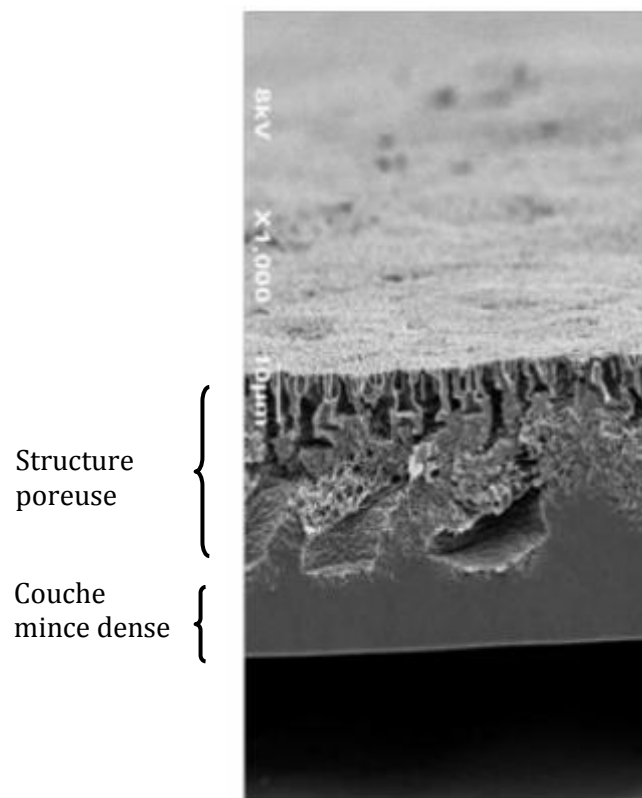


Figure II.09 : Coupe transversale MEB d'une membrane asymétrique montrant une matrice poreuse sur une peau mince [Equipe EMSP du LRGP].

Une combinaison de structures denses et membranes poreuses est réalisable et est appelée membrane asymétrique ou anisotrope. Les premières membranes furent conçues et manufacturées par Loeb et Sourirajan en 1960 [51] pour des applications en osmose inverse.

Parmi ces membranes anisotropes, on retrouve des membranes homogènes constituées d'un seul et même polymère mais qui présente deux structures différentes, une partie poreuse et une partie dense ([figure II.09](#)). Par contre, les membranes composites sont des membranes constituées d'un même matériau dont la porosité varie de façon graduelle suivant leur épaisseur ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux.

II.4 Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes

Généralement microporeuses et symétriques, les membranes peuvent être hydrophobes ou hydrophiles. Les deux phases étant séparées par la paroi membranaire, aucun mélange ni phénomène de dispersion ne se produisent entre elles, et les espèces sont transférées d'une phase à l'autre seulement par diffusion.

Dans le cas des matériaux hydrophobes, les pores de la membrane peuvent être remplis de gaz, car la phase aqueuse ne peut pas pénétrer dans les pores ([figure II.10](#)). Il est possible, ainsi, de définir l'aire de contact par rapport à l'embouchure des pores. Afin d'éviter le mélange des deux phases, un contrôle rigoureux des pressions dans les deux compartiments s'avère impératif. Tout d'abord, la pression de la phase aqueuse doit être égale ou supérieure à la pression de la phase de mouillage. Cela permet d'écarter toute éventualité de dispersion d'une phase vers l'autre. En outre, l'aire interfaciale ne peut être établie à l'embouchure des pores que si la pénétration de la phase aqueuse dans les pores de la membrane est évitée.

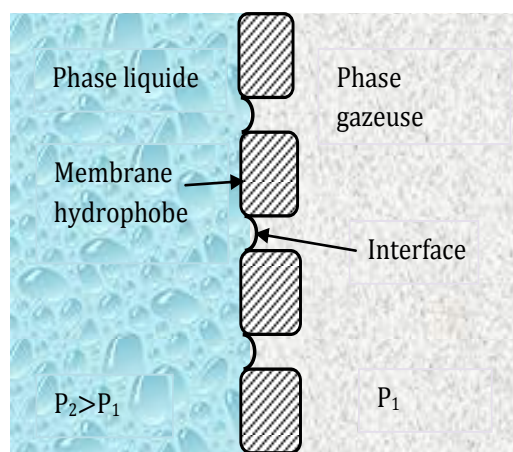


Figure II.10 : Interface entre une phase gazeuse et liquide dans une membrane hydrophobe.

II.4.1 La pression transmembranaire de percée

Le principe de fonctionnement d'un contacteur membranaire est basé sur le phénomène naturel de la force capillaire. Lorsqu'un côté d'une membrane microporeuse hydrophobe est mis en

contact de l'eau ou d'une solution aqueuse, la membrane n'est pas " mouillée " par le liquide, c'est-à-dire, l'effet de la tension de surface empêche le liquide d'entrer dans les pores [80]. L'interface entre un liquide et un substrat solide peut être caractérisée par l'angle de contact (figure II.11).

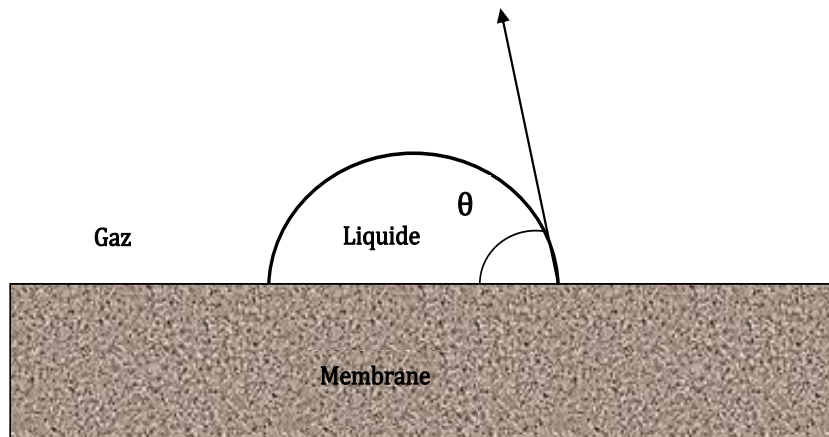


Figure II.11 : Représentation d'un angle de contact.

L'augmentation de l'angle de contact diminue la mouillabilité d'une surface solide par une surface liquide. Un angle de contact de moins de 90° implique que le liquide aura tendance à mouiller le substrat (matériau hydrophile), alors que si l'angle de contact est supérieur à 90°, le liquide n'aura pas tendance à mouiller la surface (matériau hydrophobe).

Pour garantir des flux de transfert importants et empêcher des mélanges de phases, le maintien des conditions de non mouillage est indispensable. La pression transmembranaire ΔP , qui est définie par l'expression suivante, et les conditions aux interfaces doivent être rigoureusement contrôlées :

$$\Delta P = P_l - P_g \quad \text{II. 1}$$

où P_l est la pression de la phase liquide [Pa]
 P_g est la pression de la phase gazeuse mesurée [Pa].

De manière à éviter toute apparition de bulles dans le système, la pression dans le compartiment liquide doit être légèrement maintenue supérieure à celle du compartiment gaz.

Le **tableau II.03** répertorie les valeurs de l'angle de contact pour quelques matériaux dans l'eau à température ambiante.

Matériau	Angle de contact (en degrés)
Verre ordinaire	20
PMMA	74
Nylon	79
Polyéthylène	96
Polypropylène	108
Téflon	112

Table II.03 : Angle de contact pour divers matériaux dans l'eau à température ambiante.

Puisque la phase liquide ne pénètre pas dans les pores de la membrane, une interface gaz-liquide stable peut être créée et maintenue aussi longtemps que la pression dans la phase liquide est supérieure à celle de phase gazeuse et la pression différentielle de phase ΔP est comprise entre 0 et ΔP_{tp} .

ΔP_{tp} est la pression critique de percée "différentielle" (pression d'eau moins la pression de l'air) dont l'ampleur a été dérivée mathématiquement et est exprimée [38, 54] par l'équation suivante qui est souvent appelée équation de Young-Laplace :

$$\Delta P_{tp} = - \frac{2\gamma_l \cos \theta}{r_{p,max}} \quad \text{II.2}$$

où γ_l est la tension de surface du liquide [N/m]

θ est l'angle de contact entre le liquide et la membrane [°]

P_g est la pression de la phase gazeuse mesurée [Pa]

$r_{p,max}$ est le rayon maximal de pore [m]

Les conditions de non mouillage pour le polypropylène sont : $\gamma_l = 72.8 \text{ mN/m}$, $\theta = 115^\circ$, pour un rayon de pore $r_p = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ et une $\Delta P_{tp} = 1.23 \text{ bar}$.

Pour un matériau poreux hydrophobe avec un angle de contact supérieur à 90° , la ΔP_{tp} est positive et dépend de la tension de surface du liquide ainsi que de la taille des pores de la membrane.

Puisque la phase liquide n'entre pas les pores, une interface de phase de chromatographie stable peut être créée et maintenue (tel qu'illustré par la [figure II.11](#)) tant que la pression de la phase liquide est plus élevée que la pression de la phase gazeuse et la pression différentielle ΔP est entre

0 et ΔP_{tp} . Les pores restent remplis d'air à cette condition. Les deux phases liquide et gaz pourraient circuler à des débits différents de chaque côté de la paroi de la membrane, mais l'interface reste stable tout au long de la membrane. Ainsi, par un contrôle approprié des pressions, les deux phases non miscibles viennent en contact constant sans se disperser l'une dans l'autre. Cela permet, ainsi, un transfert de masse ou un échange de matière entre les phases [64, 65], comme l'absorption ou la désorption de gaz.

II.4.2 Le mouillage des membranes poreuses

Par souci de simplicité, les pores sont considérés droits pour les membranes symétriques, alors qu'en pratique, les pores ont une forme indéfinie, principalement liée à la tortuosité de la membrane tout au long de son épaisseur.

Le polypropylène (PP), qui est un matériau hydrophobe très utilisé dans les contacteurs gaz-liquide, présente un angle de contact avec l'eau de 120° , alors que le polysulfone (PSf) qui est un matériau hydrophile présente un angle de contact avec l'eau de 81° [15].

Les membranes microporeuses employées dans les contacteurs gaz-liquide fonctionnent généralement en mode sec, c'est-à-dire avec les pores remplis de gaz. Le mouillage des pores (se référer à la figure II.12) affecte considérablement le transfert de matière puisque le coefficient de diffusion dans un liquide ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) est nettement plus faible que celui dans un gaz ($10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$).

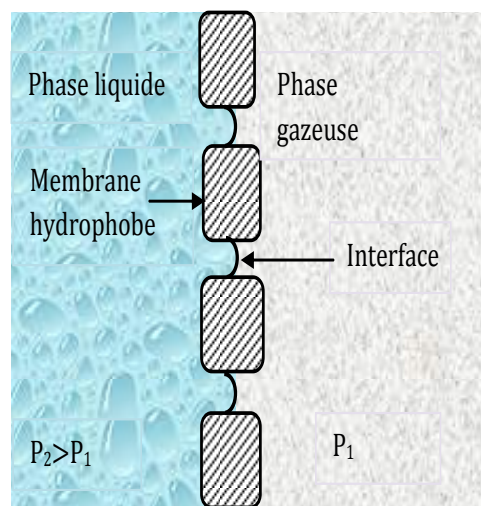


Figure II.12 : Interface entre la phase gaz et la phase liquide dans une membrane partiellement mouillée.

Quant aux membranes asymétriques dans lesquelles la taille de pore se réduit le long de l'épaisseur, il est possible de maintenir les deux phases en contact non dispersif en utilisant le côté des plus gros pores et à des pressions supérieures à la valeur de la percée. En fait, la pression de percée étant inversement proportionnelle à la taille des pores, les plus gros pores de la membrane sont partiellement mouillés, tandis que les plus petits ne subissent aucun mouillage. L'aire interfaciale est alors établie à l'intérieur des pores (voir [figure II.12](#)).

L'hydrophobie de la membrane peut également varier en raison des interactions avec les étapes qui mènent à des changements dans la structure de la membrane et de sa morphologie. Ce risque de mouillage peut être évité en utilisant des membranes composites avec une mince couche non poreuse, déposée sur la surface microporeuse qui empêche toute pénétration de la phase aqueuse ([figure II.13](#)) [3, 9, 21, 22, 45, 48, 49, 53].

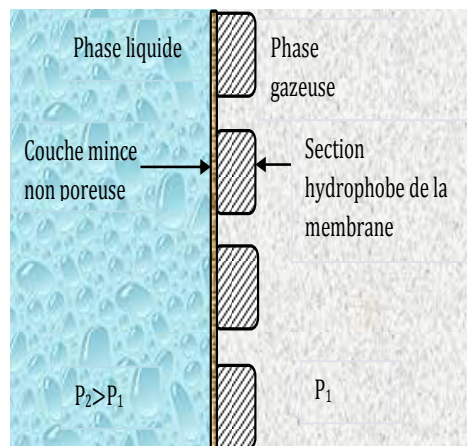


Figure II.13 : Membrane composite avec une mince couche dense couvrant la surface microporeuse.

Pour des problèmes de flexibilité dans le réglage des pressions, il est judicieux de travailler à des pressions de percée ΔP_{tp} importantes, donc faire en sorte que l'angle de contact θ , qui est spécifique au couple matériau-liquide, soit élevé.

II.5 La nature chimique du matériau

Bien que les membranes dans les contacteurs puissent être réalisées à partir de divers matériaux, nous limiterons notre étude aux contacteurs gaz-liquide dont les membranes sont à base de matériaux polymériques. Ce choix est motivé par les nombreux avantages que procurent ces polymères, à savoir leur disponibilité commerciale à des prix compétitifs et sous diverses

géométries (film plan, spirale et fibre creuse), et structures variées (homogène, composite, poreuse et dense).

Les polymères, qui sont de loin les matériaux les plus polyvalents pour la préparation de membranes, peuvent être adaptés pour répondre aux exigences spécifiques telles que la stabilité mécanique, thermique, hydraulique, chimique et la biodégradabilité élevée. Cependant, leurs propriétés chimiques et physiques diffèrent tellement que peu de membranes ont atteint un statut commercial et encore moins obtenu l'approbation réglementaire pour leur utilisation dans les industries alimentaires, pharmaceutiques etc. Les matériaux polymères les plus couramment utilisés avec leurs principaux avantages et inconvénients sont énumérés ci-dessous.

II.5.1 Le polyamide (nylon)

Le polyamide (PA) (figure II.14), fréquemment appelé nylon, est caractérisé par des liaisons amides de type (NHCO). Les membranes polyamide exhibent une excellente résistance mécanique, résistance à la chaleur et résistance chimique (à l'exception des attaques de chlore). Le nylon et le polyuréthane sont quelques-unes des formes de polyamide les plus fréquemment employées. Le polyamide PA est utilisé comme une couche de peau mince dans les membranes composites. Ces polymères ont été utilisés d'une manière extensive pour la préparation de membranes symétriques et asymétriques par voie sèche et humide pour la manufacture des fibres creuses [57].

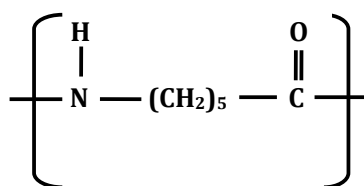


Figure II.14 : Structure chimique du motif répétitif du polyamide (Nylon).

II.5.2 Le polysulfone

Le polysulfone (PS) et le polyethersulfone (PES) (figure II.15) sont caractérisés par des liaisons SO₂. Ce sont des thermoplastiques transparents, rigides et durs avec des températures de T_v pouvant atteindre 180 à 250°C. La rigidité de la chaîne résulte des groupes phényl sulfone relativement rigide et immobile.

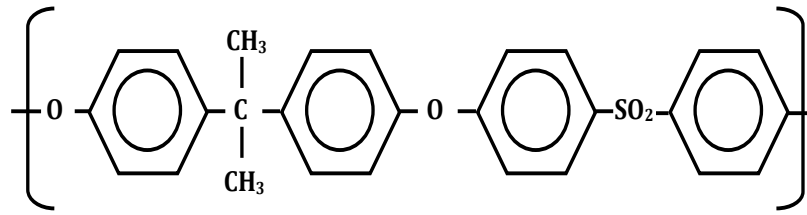


Figure II.15 : Structure chimique du motif répétitif du polysulfone.

Ils ont d'excellentes propriétés à haute température et une grande inertie chimique, et peuvent être utilisés dans la plage de température 150–200°C. Leur capacité à conserver les propriétés mécaniques dans des milieux chauds et humides est la raison de leur utilisation dans diverses applications nécessitant un nettoyage à haute température.

II.5.3 Le poly(vinylidene fluoride) (PVDF)

Le fluorure de vinylidène ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) (**figure II.16**) est facilement polymérisé par des radicaux libres pour former un polymère partiellement cristallin de poids moléculaire élevé. La disposition symétrique spatiale des atomes d'hydrogène et de fluor le long de la chaîne de polymère donne lieu à des influences de polarité unique qui affectent la solubilité, les propriétés diélectriques et la morphologie des cristaux. Le poly(vinylidene fluoride)PVDF est facilement usiné par les méthodes classiques de moulage ou extrusion.

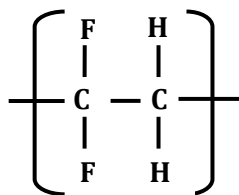


Figure II.16 : Structure chimique du motif répétitif du poly(vinylidene fluoride) (PVDF).

De par sa non-toxicité, le PVDF peut être utilisé en toute sécurité dans les procédés de l'industrie alimentaire dans des conditions typiques de processing, sans qu'il n'y ait toutefois de décomposition thermique. Son point de fusion se situe dans la plage de 155 – 192°C [1, 57]. Il peut être stérilisé et présente une bonne résistance aux solvants ordinaires. La membrane PVDF qui a d'excellentes propriétés mécaniques ainsi qu'une meilleure résistance au chlore que la famille de

PS, est habituellement hydrophobe [1, 57]. Cependant, les surfaces hydrophiles peuvent être implémentées par une modification appropriée de la surface de la membrane.

II.5.4 Le polytétrafluoroéthylène (PTFE)

La réaction de polymérisation du monomère du PTFE (figure II.17), qui est un gaz incolore, insipide, inodore et non toxique, est très exothermique. Il faut atteindre un fort degré de polymérisation pour obtenir les propriétés désirées. La résistance exceptionnelle du PTFE aux attaques chimiques (les acides forts et les solvants), sa résistance à la chaleur et la vaste gamme de températures de travail (-100°C à 260°C) fait de ce polymère un matériau membranaire idéal si ce n'est sa faible résistance dans les applications d'usage. Le PTFE nécessite une technologie de traitement importante pour sa fabrication à cause de sa résistance aux produits chimiques et son poids moléculaire élevé. Il est extrêmement hydrophobe et trouve de nombreuses applications dans la séparation de solutions alimentaires organiques, de vapeurs et de gaz. Le PTFE, microporeux avec une taille de pore de l'ordre de 0.1 à 5 µm, est généralement utilisé comme membrane polymère préparée par étirement d'un film homogène partiellement cristallin.

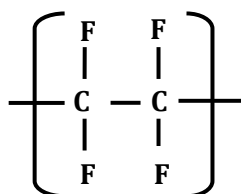


Figure II.17 : Structure chimique du motif répétitif du polytétrafluoroéthylène (PTFE).

II.5.5 Le polypropylène (PP)

Le polypropylène PP [-CH₂-CH(CH₃)-]_n dont la structure est représentée par la figure II.18 et qui est l'un des polymères les plus répandus, est un matériau entièrement fabriqué par des processus à basse pression à l'aide de catalyseurs du type Ziegler-Natta [1]. Habituellement, au moins 90 % du polymère est produit sous sa forme isotactique. Le polypropylène peut être traité par moulage, par injection, par extrusion, par inversion thermique, et par soufflage sur moule. Le polypropylène dont la T_v est de l'ordre de 5°C et qui ne fond à pas moins de 160°C, est très rigide et présente une excellente résistance chimique [57]. Il est largement utilisé pour la fabrication de fibres creuses fabriquées par étirement. La polyvalence de ce produit couplée à son faible coût et

son inertie à l'eau et aux microorganismes encourage son utilisation comme matériau membranaire [73].

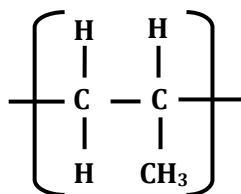


Figure II.18 : Structure chimique du motif répétitif du polypropylène (PP).

II.5.6 Le polycarbonate (PC)

Les polycarbonates aliphatiques (PC) (figure II.19) sont moins importants que les polycarbonates aromatiques qui sont produits par une polycondensation interfaciale de bisphénol A et de phosgène. De la même manière que les polyesters, les polycarbonates sont utilisés pour synthétiser des membranes par la méthode d'étirement [23]. Les polycarbonates jouissent d'une force d'impact exceptionnellement élevée, d'une bonne résistance au fluage et d'une excellente stabilité thermique (T_v de l'ordre de 140 °C) [76]. Ils sont employés pour la filtration des suspensions et des solutions biologiques. Ces membranes ont une structure microporeuse avec un diamètre de pore de 0.02 à 20 μm [78].

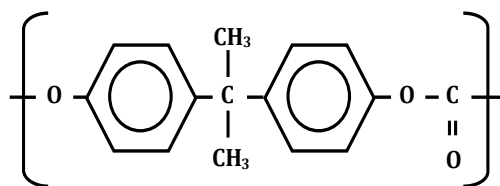


Figure II.19 : Structure chimique du motif répétitif du polycarbonate.

Quelques autres matériaux sont employés pour la fabrication de membranes industrielles tel le polyacrylonitrile (PAN), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), et le polychlorure de vinyle (PVC) [57].

II.5.7 Le polydiméthylsiloxane (PDMS)

Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère élastomère réticulé chimiquement (figure II.20) qui est caractérisé par des liaisons Si-C mais aussi par des liaisons Si-O.

L'enchaînement -Si-O-Si- confère au matériau une excellente stabilité thermique, une bonne inertie chimique et une bonne tenue au vieillissement. Les groupes méthyles latéraux confèrent une grande hydrophobie à ce polymère.

Le PDMS, qui a une très basse température de transition vitreuse de -123°C, a un comportement de type élastique et présente ainsi une solubilité et une perméabilité aux gaz relativement élevées. Néanmoins, ce matériau souffre de certaines anomalies qui résident dans des propriétés mécaniques limitées telle que le déchirement facile et aucune dureté [1].

T (°C)	Perméabilité au CO ₂ (Barrer*)	Source
25	4 300	[49]
35	4 550	[68]
35	3 490	[71]
55	4 550	[72]

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

Tableau II.04 : Perméabilités du PDMS pour le dioxyde de carbone.

Dans le **tableau II.04**, la perméabilité du PDMS au dioxyde de carbone se situe entre 3490 et 4 550 Barrer. Ces divergences trouvent leur explication dans le type de matériau qui diffère d'une expérience à une autre par le taux de silice introduit pour améliorer ses propriétés mécaniques et pas son degré de réticulation.

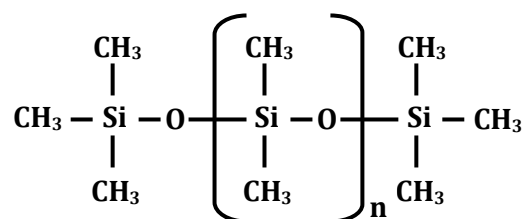


Figure II.20 : Structure chimique du motif répétitif du polydiméthylsiloxane.

II.5.8 Le poly[1-(triméthylsilyl)-1-propyne] (PTMSP)

Le poly [1-(triméthylsilyl)-1-yne] (PTMSP) ([figure II.21](#)), développé à l'origine par Masuda et collaborateurs en 1983 [[55](#)], est un polyacéthylène dont les propriétés de perméation gazeuse sont extrêmement élevées pour un polymère vitreux [[52](#), [58](#)].

Le PTMSP fait partie des polymères que l'on qualifie de super vitreux. En effet, c'est un polymère amorphe qui se caractérise par une très forte T_v ($>250^\circ\text{C}$) ainsi qu'une masse moléculaire élevée ($\geq 10^6$ g/mol). En outre, les doubles liaisons alternées et les groupements $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, très encombrants, confèrent une grande rigidité à ce matériau et une structure nanoporeuse responsable des grandes perméabilités.

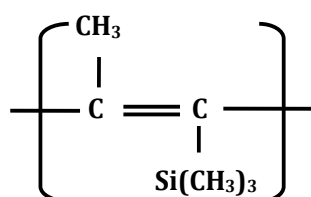


Figure II.21 : Structure chimique de la molécule du poly[1-(triméthylsilyl)-1-propyne].

La variation des valeurs du tableau ci-après s'explique par différentes méthodes et conditions de préparation du matériau, du poids moléculaire ainsi que le vieillissement de celui-ci.

Le PTMSP est le polymère le plus perméable au CO_2 connu à nos jours. Le [tableau II.05](#) recense des perméabilités du PTMSP au dioxyde de carbone mesurées dans certains travaux :

T ($^\circ\text{C}$)	Perméabilité au CO_2 (Barrer*)	Source
25	37 000	[68]
-	33 100	[57]
30	28 000	[33]
25	18 000	[75]

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

Tableau II.05 : Perméabilités du PTMSP pour le dioxyde de carbone.

II.6 Les avantages et inconvénients

Les contacteurs à base de membrane jouissent de plusieurs propriétés particulières qui les rendent plus attrayants par rapport aux procédés traditionnels. Ces avantages ont été recensés par Gabelman et Hwang [[24](#)], Drioli [[19](#)] et Criscuoli [[10](#)] et les principaux sont répertoriés dans la [figure II.22](#).

II.6.1 Les avantages

L'aire interfaciale est bien définie et constante dans le contacteur à membrane. En d'autres termes, l'aire d'échange est connue et tout le dispositif fonctionne avec la même efficacité. Selon le diamètre des fibres et leur compacité, l'aire interfaciale typique par unité de volume dans un contacteur de membrane varie entre 1500-10000 m²/m³, alors que pour des contacteurs conventionnels, ce ratio ne dépasse guère 100-800 m²/m³ [12] selon le diamètre des fibres creuses et leur compacité. Il est important de souligner qu'une aire interfaciale plus élevée est le principal responsable de l'efficacité accrue des contacteurs à membrane par rapport aux dispositifs traditionnels. Aussi, l'aire interfaciale n'est nullement affectée par la variation des débits des fluides puisque les écoulements de ceux-ci sont indépendants l'un de l'autre.

En fait, il est généralement possible d'atteindre les mêmes coefficients de transfert de matière ou légèrement inférieurs dans les contacteurs à membrane en comparaison à ceux trouvés dans les procédés conventionnels. Ding et collaborateurs [18] ont comparé le ka (k représente le coefficient de transfert de matière et a l'aire interfaciale) réalisable dans des contacteurs à membrane avec ceux liés à des colonnes conventionnelles. La comparaison a donné une valeur ka de 0.053 s⁻¹ dans un contacteur à membrane contre 0.0007 s⁻¹ pour une colonne rotative et 0.00005 s⁻¹ pour un extracteur conventionnel. L'autre aspect positif est l'absence de dispersion entre les deux phases et, par conséquent, la séparation des deux phases en aval du processus n'est pas nécessaire avec un contacteur conventionnel, comme il est possible de séparer des fluides de densités différentes.

Ces valeurs de ka montrent qu'il est possible de réaliser une efficacité sensiblement plus élevée avec des contacteurs de membrane qu'avec des contacteurs conventionnels. Cette efficacité accrue n'est pas le résultat d'un coefficient de transfert plus élevé, puisque ceux obtenus dans les contacteurs à membrane sont généralement les mêmes sinon légèrement inférieurs que ceux des contacteurs conventionnels. L'efficacité des contacteurs à membrane résulte du ratio de l'aire interfaciale par unité de volume qui peut excéder 30 fois celle des tours d'absorption [11].

Les deux phases circulant de part et d'autre de la membrane, aucun phénomène de débordement, de pleurage, d'engorgement, d'émulsion ou de moussage ne peut arriver, favorisant ainsi une souplesse plus élevée dans le contrôle des débits d'exploitation qu'on peut ajuster, dans une plus large gamme de valeurs, indépendamment l'un de l'autre. En transfert gaz-liquide, la taille des bulles de gaz introduites au sein du liquide dépend de la taille des micropores. En assurant une distance minimale entre les pores adjacents, on évite toute possibilité de coalescence, ce qui implique que les très petites bulles de gaz atteignent le liquide favorisant ainsi une meilleure dispersion.

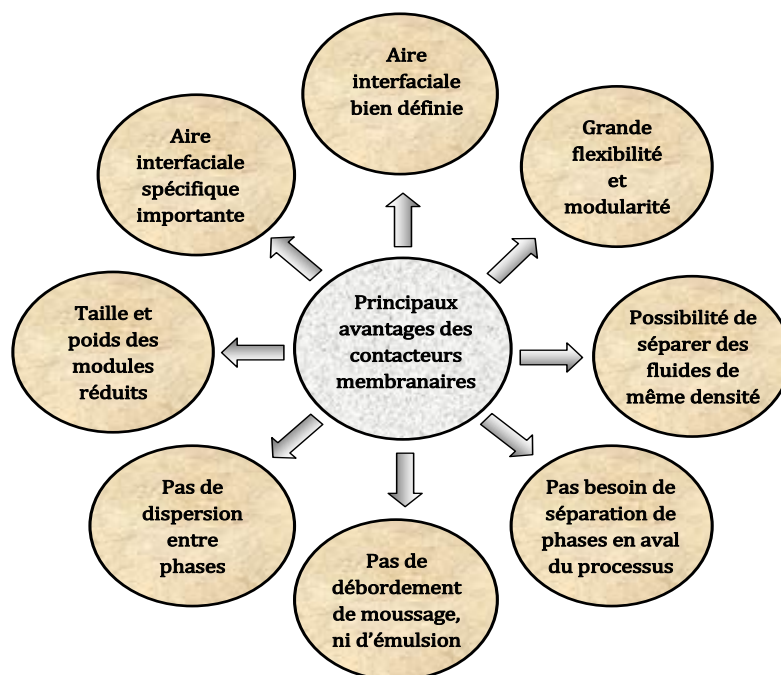


Figure II.22 : Principaux avantages des contacteurs membranaires.

La mise à l'échelle pour une augmentation des capacités industrielles est plus simple avec les contacteurs membranaires qu'avec les colonnes à dispersion de phases où l'aire interfaciale n'est pas fixée et varie selon les conditions expérimentales. C'est-à-dire que l'augmentation prévisible de capacité, réalisée pratiquement par un simple ajout de modules, est habituellement linéaire, sous réserve bien entendu des limitations du matériel de soutien tels les pompes de transfert, la tuyauterie, etc.

II.6.2 Les inconvénients

Malheureusement, ces systèmes présentent aussi certains inconvénients, dont les plus importants sont recensés dans la **figure II.23**.

La présence de la membrane constitue une résistance supplémentaire au transport de matière. Le **tableau II.06** compare les résistances dans la phase gazeuse, la membrane et la phase liquide pour quelques systèmes gaz-liquide et une membrane polypropylène (PP). Le tableau indique aussi la nature et la forme de la membrane microporeuse en considération, le système gaz-liquide et l'aire interfaciale développée.

A la lecture de ce tableau, on peut tout d'abord remarquer qu'il est tout à fait possible de réaliser des modules dont les aires interfaciales peuvent dépasser $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, et ce même avec des modules de laboratoires. On remarque, par ailleurs, que la répartition des résistances dans un contacteur membranaire gaz-liquide dépend totalement du système considéré.

Système gaz-liquide	Type de la fibre creuse	a en (m^2/m^3)	R_g en %	R_m en %	R_l en %	Sources
$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	PP	2 000	0	85	15	[64]
CO_2/MEA	PP	2 000	0	15	85	[65]
CO_2/NaOH	PP	900	59	34	7	[66]
CO_2/NaOH	PP	2 300	21	67	12	[66]
CO_2/MDEA	PP	600	5	5	90	[50]
$\text{CO}_2/(\text{PZ} + \text{AMP})$	PVDF	300	60	20	20	[50]

Tableau II.06 : Comparaison des résistances au transfert dans le gaz, la membrane et le liquide dans divers systèmes gaz-liquide dans des contacteurs membranaires.

On note, cependant, que dans la plupart des cas recensés dans ce tableau, la résistance dans la membrane R_m est quand même loin d'être négligeable. En revanche, le coefficient de transfert de matière dans le liquide est très élevé dans le cas de la présence d'une réaction chimique (donc l'influence de R_l peut être faible) ce qui accentue, par voie de conséquence, la contrainte sur la résistance au transfert de matière dans la membrane.

Néanmoins, on peut observer clairement dans le tableau ci-dessus que dans le cas d'une absorption de CO_2 dans une alcanolamine à travers une membrane microporeuse, la résistance de la membrane n'est pas dominante, tel que rapportés par les travaux de Qi and Cussler [65] où R_m représente 15 % de la résistance globale, et ceux de Lin et collaborateurs [50] où R_m se situe entre 20 et 60 %. L'absorption de dioxyde de carbone dans des alcanolamines semble être efficace en utilisant des contacteurs à membranes microporeuses.

La durée de vie de la membrane est limitée comme elle présente des risques d'encrassement très élevés qui nécessite parfois des prétraitements en amont du processus. Les pressions d'exploitation sont limitées par la valeur de la pression transmembranaire de percée, et des phénomènes de chemins préférentiels dits aussi "channeling", de by-passing, des problèmes de mal-distribution des fibres dans le faisceau ainsi qu'une hydrodynamique complexe sont aussi par moments reportés.

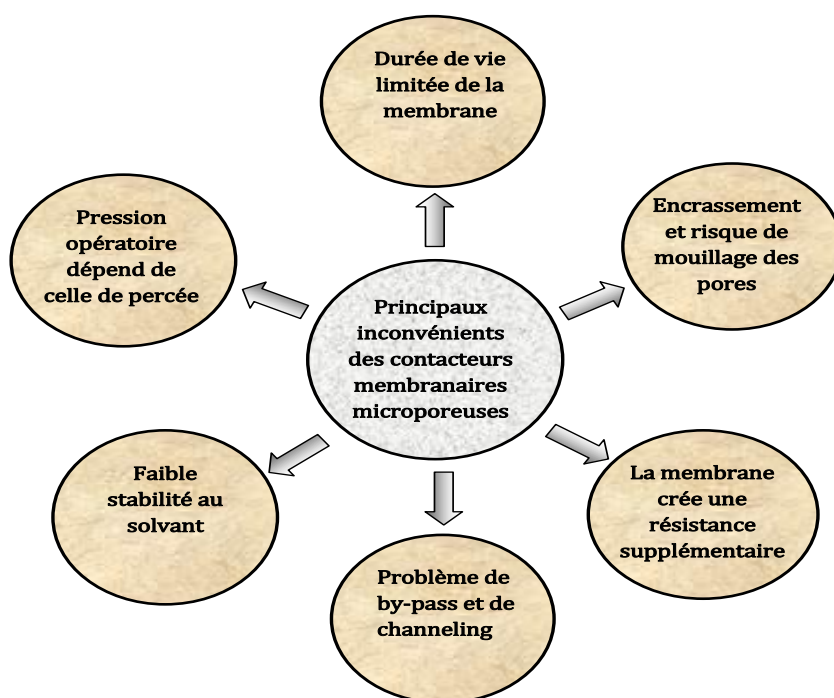


Figure II.23 : Principaux inconvénients des contacteurs membranaires.

III. LES SYSTEMES GAZ-LIQUIDE DES CONTACTEURS MEMBRANAIRES

III.1 Introduction

Dans les contacteurs membranaires gaz-liquide ou liquide-liquide, il n'y a pas de flux convectif d'une quelconque phase à travers la membrane. Le transfert de matière s'effectue uniquement par diffusion à travers la phase gazeuse immobilisée dans les pores. La direction du transfert de matière de tous les constituants moléculaires dépend de la force motrice de concentration maintenue à travers la membrane pour ce constituant. La présence de la phase stationnaire dans les pores de la membrane crée, en outre, une résistance de transfert supplémentaire à la diffusion de matière. Toutefois, il peut être démontré que, dans de nombreux cas, la résistance de la membrane est négligeable, et que dans la plupart des cas, la grande surface active de transfert de matière créée à l'intérieur d'un contacteur membranaire compense largement la résistance introduite par la membrane additionnelle au transfert de masse [64, 65].

III.2 Les mécanismes de transport de gaz à travers des membranes

Les types de membranes les plus communs utilisés présentement dans l'absorption de gaz sont encore les matériaux polymères denses où le transport prend place selon un mécanisme de solution-diffusion dont le flux est basé sur la loi de Fick (équation III.1). Pour les membranes microporeuses (inorganiques ou hybrides), les mécanismes de transport peuvent être conformes à l'un des mécanismes suivants ou à leur combinaison : la solution-diffusion, la diffusion de Knudsen, ou le tamisage moléculaire tel que schématisé dans la figure III.01.

La taille moyenne des pores et leur distribution sont importantes puisqu'ils permettent de prédire le mécanisme de transport qui prévaut dans la séparation d'un mélange de gaz donné dans un matériau défini tout en tenant compte des conditions opératoires du processus.

La loi de Fick permet de calculer le flux de matière à travers une surface perpendiculaire à la direction de l'écoulement :

$$J_i = D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{III. 1}$$

où J_i est le flux du composant i en (mol/(m²s))

D_{ij} est le coefficient de diffusion (m²/s)

$\frac{\partial C_i}{\partial x}$ est le gradient de concentration pour la composante i sur la longueur x en (mol/(m³m)).

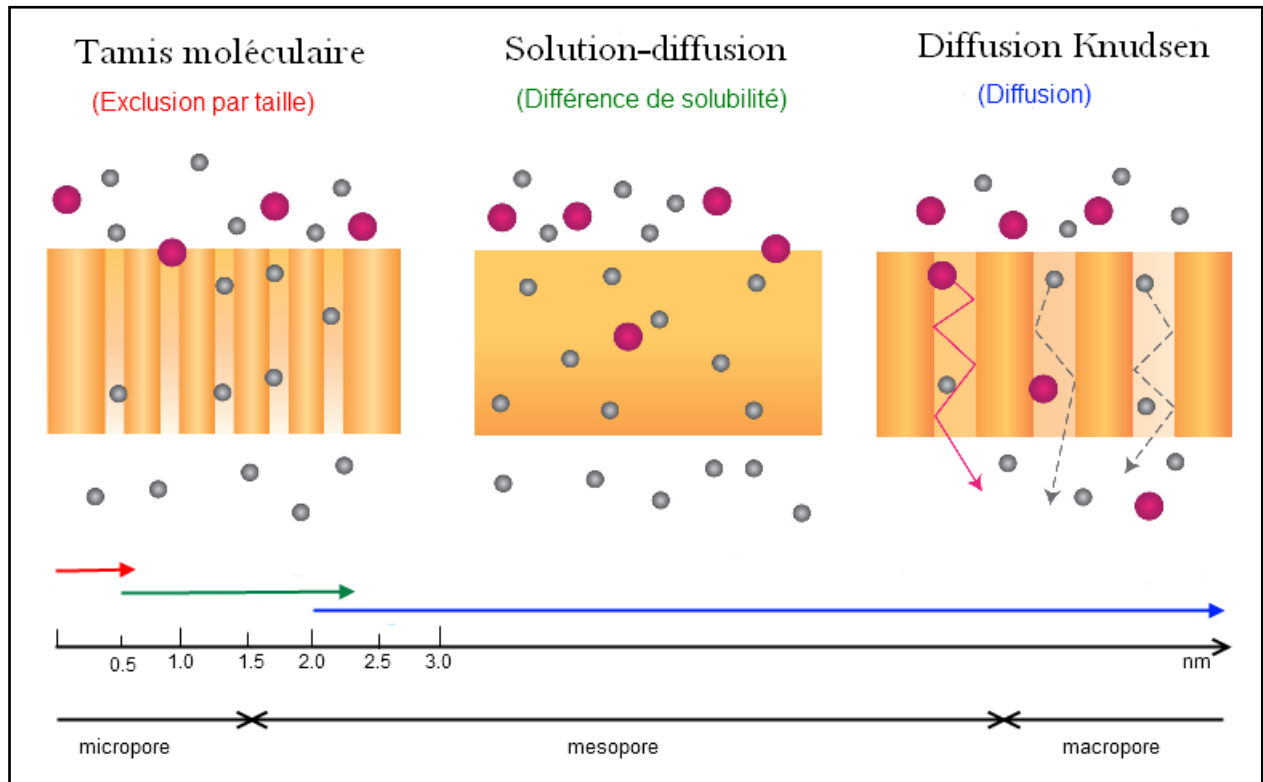


Figure III.01 : Illustration des divers types de diffusion à travers des membranes poreuses.

Dans le cas d'une fibre creuse poreuse, la résistance au transfert de matière de la membrane est due à la structure de la membrane et au coefficient de diffusion de l'espèce diffusante.

Dans le cas où les pores de la membrane poreuse sont remplis le gaz (mode non mouillé), le coefficient de diffusion est alors lié au mode d'écoulement de la phase gaz au sein des pores.

Il existe différents types de diffusion au sein de la membrane poreuse. Ceux-ci sont liés au diamètre des pores. Ainsi, lorsque ceux-ci sont trop larges (20 nm), il y a collision entre les composés de la phase gaz et les parois. L'écoulement se fait alors par écoulement dit de Knudsen.

Le diamètre et la distribution des pores de la membrane sont deux paramètres importants de la résistance au transfert de la membrane (figure III.01). Ainsi, la diminution de la taille des pores de la membrane entraîne une augmentation du risque de collision des molécules de gaz transférées sur les parois. L'augmentation du nombre de collision induit un temps de parcours plus long de la molécule (lié à la diminution du libre parcours moyen de la molécule) et donc une diminution du

coefficient de transfert de matière de la membrane. La diffusion de l'espèce dans un pore de petite taille est gouvernée par la diffusion de Knudsen décrite ci-dessus.

Dans le cas où la membrane n'est pas poreuse mais dense, le coefficient de transfert de matière est directement lié à la perméabilité du matériau vis-à-vis du constituant capté. Ainsi, plus la perméabilité est grande et plus la résistance de la membrane au transfert de matière sera faible.

La loi de Fick intégrée et appliquée à une membrane donne pour $\partial x = l$ (épaisseur de la membrane), et pour ∂C_i la différence de concentration (i.e. les pressions partielles des gaz) à travers la membrane. La diffusivité $\mathcal{D}_{ij}$ varie selon le mécanisme de transport dominant.

La perméance P/l exprimée en $[mol/(m^2 Pa s)]$ (unités SI) pour un gaz donné i est définie par l'expression suivante :

$$\frac{P_i}{l} = \frac{J_i}{\Delta P_i} \quad \text{III. 2}$$

P/l est également appelé le flux de perméabilité et exprimé en $[m^3(STP)/(m^2 bar h)]$. ΔP_i est la différence de pression partielle du constituant " i " à travers la membrane mesuré en Pa ou en bars. Cette équation montre que le flux à travers la membrane est proportionnel à la différence de pression à travers la membrane et est inversement proportionnel à l'épaisseur de celle-ci. Les équations III.3 et III.4 font référence à la sélectivité entre les composants du gaz. Le facteur de séparation "idéal", α_{ij}^* (équation III.3), peut être exprimé par le rapport entre les perméabilités de gaz pur pour les composants individuels, " i " et " j ", pour des membranes denses.

$$\alpha_{ij}^* = \frac{P_i}{P_j} = \left[\frac{\mathcal{D}_{mi}}{\mathcal{D}_{mj}} \right] \left[\frac{S_i}{S_j} \right] \quad \text{III. 3}$$

Le facteur de séparation de gaz dans le mélange α_{ij}^* (équation III.4) est exprimé par les fractions molaires des composants dans l'alimentation (x) et le perméat (y), respectivement :

$$\alpha_{ij}^* = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad \text{III. 4}$$

La perméabilité P , définie par l'équation III.5, peut être exprimée par le produit de la solubilité (S) du gaz à travers la membrane et de la diffusion ($\mathcal{D}$):

$$P = \mathcal{D} S \quad \text{III. 5}$$

L'importance de ces deux variables, $\mathcal{D}$ et S , dépend fortement du type de gaz et du type de matériau de la membrane. La diffusion et le coefficient de solubilité du gaz sont tous deux dépendants de la température alors que la dépendance de la pression n'est observée que pour certains gaz et certains matériaux membranaires.

III.2.1 Le modèle de solution - diffusion

Le transport de gaz à travers une membrane polymérique dense peut être décrit par un mécanisme de solution-diffusion (figure III.01.a) avec perméabilité exprimée comme dans l'équation III.5.

La grandeur thermodynamique S donne la quantité de la pression normalisée par sorption du gaz dans la membrane dans des conditions d'équilibre. Ce paramètre est généralement très faible pour les gaz dans les polymères, mais variera selon les propriétés physiques des gaz (idéal, réel) et état du polymère (vitreux ou caoutchouteux). L'état du polymère est caractérisé par la température de transition vitreuse du matériau T_v , au dessus de laquelle le polymère est dans son état caoutchouteux, et en dessous il est vitreux. Dans les polymères vitreux, les mouvements segmentaires des chaînes sont plus restreints, et ces matériaux sont donc capables de séparer plus efficacement les molécules selon leur différence de taille. Ces polymères présentent une sélectivité de mobilité accrue par rapport aux polymères caoutchouteux.

Le tableau III.01 montre une comparaison des perméabilités et sélectivités pour un polymère caoutchouteux (tel le PDMS) et un polymère vitreux (tel le PC). La cristallinité dans un polymère est un critère limitatif au transport de gaz. Pour les systèmes idéaux (habituellement des élastomères), la solubilité sera indépendante de la concentration et la courbe de sorption obéit à la loi d'Henry (équation III.6), c'est-à-dire, la concentration de gaz dans le polymère est proportionnelle à la pression appliquée. Pour les systèmes non idéaux (habituellement les polymères vitreux), l'isotherme de sorption est généralement courbée et hautement non linéaire.

Polymère	T (°C)	P_{O_2} (Barrer*)	P_{CO_2} (Barrer*)	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/C_2H_4}	α_{O_2/N_2}
PDMS	35	933	4550	3.37	1.19	2.12
PC	35	1.48	6.5	23.2	14.6	5.12

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

Tableau III.01 : Perméabilités (P) et sélectivités (α) de diverses paires de gaz dans du caoutchouc de silicone (PDMS) et du polycarbonate (PC) [72, 39].

Un tel comportement peut être décrit par des modèles de volume libre et la théorie thermodynamique de Flory–Huggins [41, 42, 57].

$$C_i = S_i p \quad \text{III.6}$$

La figure III.02 illustre les isothermes de sorption type de gaz pour les polymères :

- La portion de [figure III.01.a](#) illustre la loi d'Henry montrant la sorption idéale tel dans un polymère élastomère où la solubilité est indépendante de la concentration.
- La portion de [figure III.01.b](#) illustre un comportement hautement non linéaire selon Flory-Huggins qui peut résulter d'interactions entre les liquides organiques.
- La portion de [figure III.01.c](#) illustre la sorption bimodale (dual-mode) du type de Langmuir pour un polymère vitreux.

Dans la [figure III.02](#), le terme c_H est relatif à la loi d'Henry, alors que c_L est le terme de Langmuir avec b une constante d'affinité des vides (bar^{-1}) et bc'_L est la constante de saturation ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$):

$$c = c_H + c_L \quad \text{III.7}$$

$$c = pk_H + \frac{bp c'_L}{1 + bp} \quad \text{III.8}$$

Le modèle bimodale (dual-mode) a été largement repris par plusieurs auteurs [37, 42].

La diffusivité $\mathcal{D}$ (voir [équation III.5](#)) est un paramètre cinétique qui dépend de la géométrie du polymère et de son état (vitreux, caoutchouteux, gonflé). Une petite molécule diffusera plus facilement qu'une plus grosse.

En outre, il est évident que l'interdépendance de la taille de la molécule, la nature du mélange de gaz (idéal ou réel) et la structure et l'état du polymère doit être soigneusement évaluée pour comprendre pleinement le transport de gaz dans les polymères. Cette explication fondamentale permet également de comprendre comment un matériau de la membrane peut être mieux adapté pour une séparation donnée. Cette complexité est illustrée par la [figure III.03](#) qui montre la relation entre la diffusion et le coefficient de sorption pour certains gaz dans un caoutchouc naturel [2].

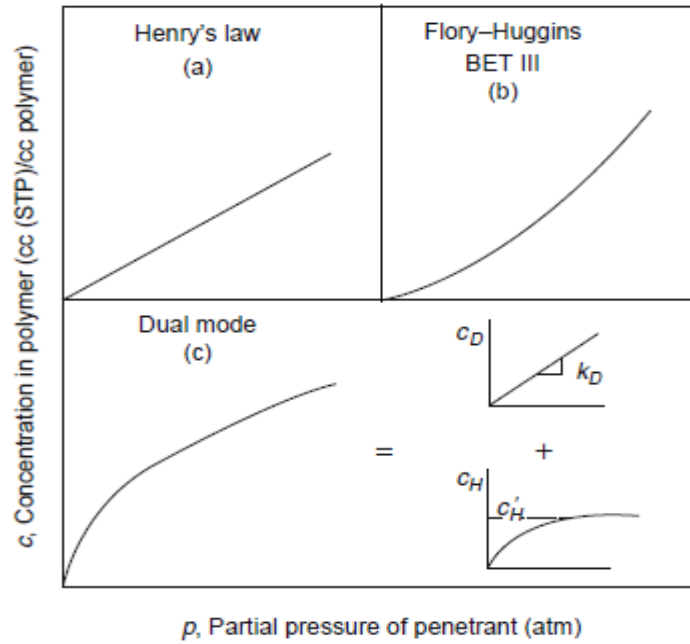


Figure III.02 : Les isothermes typiques de sorption de gaz dans les polymères [40].

Le transport à travers un polymère dense peut être considéré comme un processus activé, qui peut être représenté par une équation du type d'Arrhenius. Cela implique que la température peut avoir un effet considérable sur la vitesse de transport. Les équations III.9 et III.10 expriment cette dépendance du coefficient de diffusion et du coefficient de solubilité à la température :

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right] \quad \text{III. 9}$$

$$S = S_0 \exp \left[-\frac{\Delta H_S}{RT} \right] \quad \text{III. 10}$$

où E_A est l'énergie d'activation pour la diffusion

ΔH_S est la chaleur de dissolution

D_0 et S_0 sont des constantes indépendantes de la température

A l'échelle macroscopique, le modèle de diffusion-solution est le modèle le plus utilisé pour décrire la sorption dans les membranes polymères denses [27, 30]. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes:

- Sorption du mélange gazeux dans la membrane dans le compartiment amont (côté gaz).
- Diffusion des solutés à travers la membrane sous l'effet d'une force de gradient.
- Désorption des solutés dans le compartiment aval dans la phase liquide où ils réagissent avec la solution absorbante.

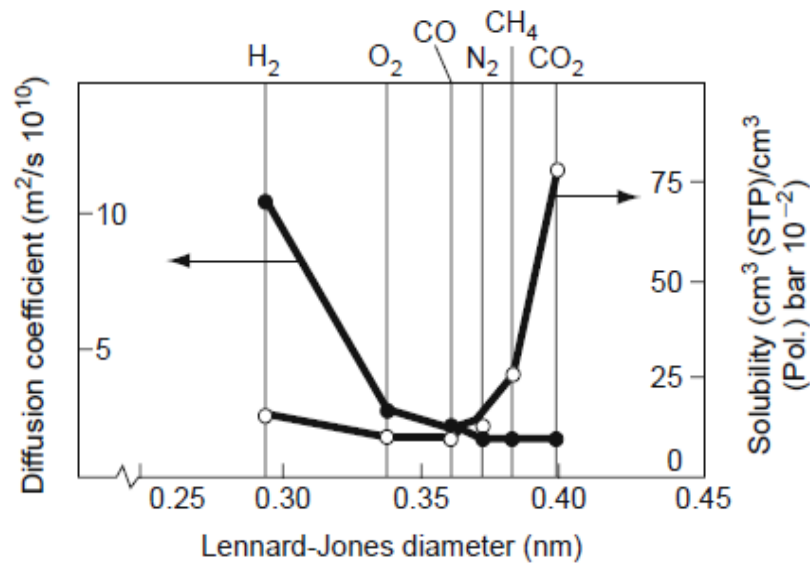


Figure III.03 : Solubilité et diffusivité de divers gaz dans du caoutchouc naturel [2]

III.2.2 La diffusion de Knudsen

La diffusion de Knudsen peut avoir lieu dans une membrane microporeuse ou à travers les cavités dans les membranes polymères denses ainsi que dans une membrane à matrices mixtes (figure III.01.b). L'écoulement de Knudsen est caractérisé par le libre parcours moyen (λ) des molécules, qui est plus grand que la taille des pores, créant ainsi des collisions entre les molécules et les pores plus fréquemment que les collisions intermoléculaires. La limite inférieure de la signification de l'importance du mécanisme de Knudsen a généralement été fixée à un diamètre moyen des pore $d_p > 20\text{\AA}$ [25]. L'équation classique de Knudsen pour la diffusion de gaz est :

$$\mathcal{D}_{AK} = \frac{d_p}{3} \bar{v}_A = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad \text{III. 11}$$

où d_p est le diamètre moyen des pore (m)
 $\bar{v}_A$ est la vitesse moléculaire moyenne (m/s)
 M_A est poids moléculaire du composant gazeux A (g/mol)
 T est la température (K)

Cependant, les récentes découvertes de [Gilron et Soffer \[26\]](#) indiquent que le mécanisme de Knudsen peut être important pour les tailles de pores aussi petites que $d_p \cong 5\text{\AA}$. L'écoulement de Knudsen dans cette région prend une forme légèrement différente, tel que l'indique l'expression suivante dérivée comme un transport à travers une série de constriction utilisant le modèle de résistances en série:

$$\mathcal{D}_{AK,a} = \frac{d_p}{3} \bar{v}_A = g_d d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} \right] \quad \text{III. 12}$$

Ou g_d exprime la probabilité qu'une molécule peut faire un saut dans la bonne direction sachant que la longueur du saut est d_p et la vitesse est $\bar{v}_A$.

III.2.2 Le tamis moléculaire

Le tamisage moléculaire est le mécanisme de transport dominant lorsque la taille des pores est comparable aux dimensions moléculaires allant de 3 à 5 Å, donc les molécules de petite taille réussiront à passer et celles plus grosse seront retenues ([figure III.01.c](#)). Les dimensions d'une molécule sont généralement décrites avec les rayons de Lennard-Jones ou ceux de [Van der Walls](#). Pour la séparation par tamisage moléculaire, l'indication de la taille moléculaire n'est pas un outil satisfaisant, un facteur de forme doit être également inclus [[69](#)]. La sélectivité de sorption a peu d'influence sur la séparation quand le tamisage moléculaire prend place. Une équation du type Arrhenius peut encore être valide pour le transport activé, mais une attention devrait être accordée au terme pré-exponentiel, $\mathcal{D}_0$ (voir [équation III.9](#)).

De la théorie de transition d'état, ce facteur peut être exprimé comme illustré dans [l'équation III.13 \[27\]](#):

$$\mathcal{D}_0 = e\lambda^2 \frac{kT}{h} \exp \left[\frac{S_{ad}}{\mathcal{R}} \right] \quad \text{III. 13}$$

où k et h sont les constantes de Boltzmann et de Planck respectivement

S_{ad} est l'entropie d'activation pour la diffusion

$e = g_d d_p$ tel que défini dans l'équation III.12

Quand le tamisage moléculaire est considéré, tout changement d'entropie influera d'une manière significative sur la sélectivité. Cet aspect est minutieusement examiné par Singh et Koros [69].

III.3 Le transfert de matière dans des contacteurs membranaires à fibres creuses

Le transfert de matière dans un contacteur gaz-liquide prend successivement place dans trois compartiments différents, à savoir : la fibre, à travers la paroi membranaire et la calandre.

Le transport du constituant A d'une phase gazeuse vers une phase liquide, et vice versa, implique un équilibre gaz-liquide et les résistances au transfert de matière peuvent être calculées par le biais des coefficients de transfert de masse. On rapporte les bilans massiques à travers la membrane. L'analyse présentée ci-après est générale et peut être étendue à toutes les applications de contacteurs membranaires où un gaz et un liquide sont impliqués, tels que la purification de flux gazeux, l'ozonation de l'eau, la désoxygénation de l'eau et autres procédés similaires.

III.3.1 Le modèle des résistances en séries

Comme déjà expliqué plus haut, les deux membranes microporeuses hydrophobe et hydrophile peuvent être utilisées pour mettre en contact un gaz avec un liquide. Des membranes composites (microporeux - dense ou hydrophobe - hydrophile) peuvent également être utilisées à cette fin.

La figure III.04 montre les profils de concentration qui sont formés, en raison de la résistance au transfert de matière, lorsqu'un constituant A est transféré de la phase gazeuse à la phase liquide au travers d'une membrane hydrophobe de forme cylindrique. Si le constituant A est transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide, le profil de concentration est celui représenté à la figure III.04.

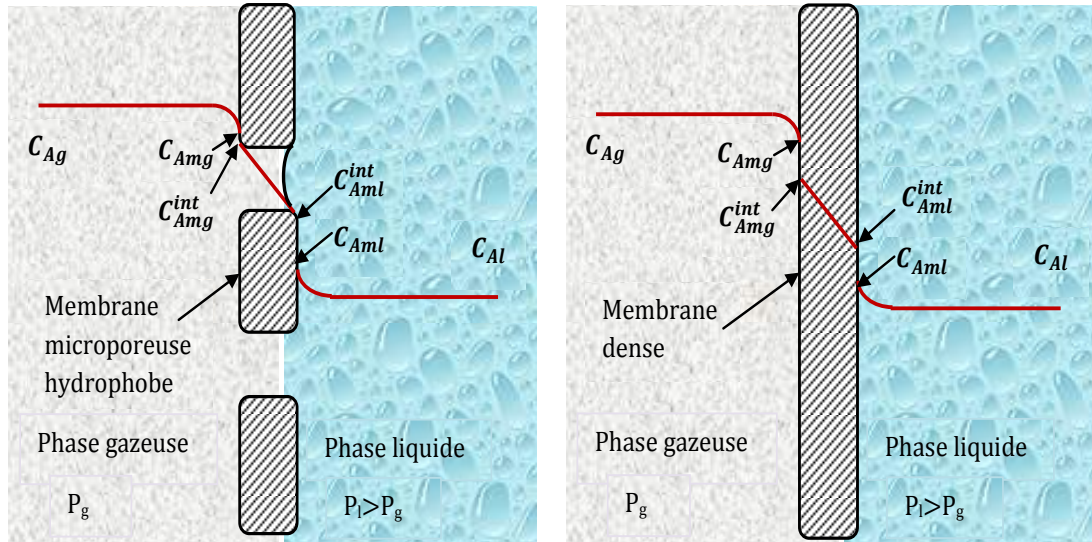


Figure III.04 : Illustration des profils de concentration dans une membrane poreuse (gauche) et dans une membrane dense (droite).

Les résistances au transfert de matière dans les deux cas sont celles créées par les couches limites dans les deux phases et la membrane et peuvent être évaluées, comme dans la **figure III.04**, d'une manière analogue aux résistances électriques.

$$J_A = k_{Ag}(C_{Ag} - C_{Amg}) = k_{Am}(C_{Amg}^{int} - C_{Aml}^{int}) = k_{Al}(C_{Aml} - C_{Al}) \quad \text{III. 14}$$

où C_{Ag} est la concentration du soluté A dans la phase gazeuse [mol/m³]

C_{Amg} est la concentration du soluté A à l'interface gaz-membrane côté gaz [mol/m³]

C_{Amg}^{int} est la concentration du soluté A à l'interface gaz-membrane côté membrane [mol/m³]

C_{Aml}^{int} est la concentration du soluté A à l'interface membrane-liquide côté membrane [mol/m³]

C_{Aml} est la concentration du soluté A à l'interface membrane-liquide côté liquide [mol/m³]

C_{Al} est la concentration du soluté A dans la phase liquide [mol/m³]

Les concentrations aux interfaces peuvent être reliées en supposant la présence d'équilibres thermodynamiques. L'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide est représenté par l'application de la loi d'Henry, et l'interface gaz-membrane est représentée par l'application d'un coefficient de solubilité dans le cas d'un matériau dense bien évidemment. Par contre pour un matériau poreux et non mouillé, l'aire d'échange est supposée égale à l'aire géométrique, et puisque les pores sont remplis de gaz, on suppose une continuité à l'interface gaz-membrane.

Interface gaz-membrane		Interface membrane-liquide	
Membrane poreuse	Membrane dense	Membrane poreuse	Membrane dense
$C_{A_{mg}} = C_{A_{mg}}^{int}$	$C_{A_{mg}} = \frac{C_{A_{mg}}^{int}}{SRT}$	$C_{A_{ml}} = \frac{RT}{H} C_{A_{ml}}^{int}$	$C_{A_{ml}} = \frac{C_{A_{ml}}^{int}}{SH}$

Tableau III.02 : Relations entre concentrations aux interfaces gaz-membrane et membrane-liquide.

où S représente le coefficient de solubilité [$\text{mol}/\text{m}^3 \text{ Pa}$]

H représente le coefficient d'Henry [$\text{Pa m}^3 / \text{mol}$]

R représente la constante des gaz parfaits [$\text{J}/\text{mol K}$]

T représente la température [K]

III.3.2 Le coefficient de transfert global

Le flux du constituant A peut également être exprimé en termes de coefficient global de transfert de matière :

$$J_A = K_{Ag} (C_{Ag} - C_{A_{mg}}^{int}) = K_{Al} (C_{A_{ml}}^{int} - C_{Al}) \quad \text{III. 15}$$

Le coefficient de transfert global peut être déterminé en calculant les coefficients de transfert individuels qui le composent en utilisant le modèle des résistances en série.

En considérant une configuration cylindrique, en combinant les équations III.14 et III.15 et en prenant en compte les expressions équilibre résumées dans le tableau III.02, les coefficients globaux de transfert de matière, dans une configuration géométrique cylindrique, peuvent être exprimés en termes de coefficients de transfert de matière individuels :

- Phase gazeuse circulant à l'intérieur des fibres :

$$\frac{1}{K_{Al}} = \frac{1}{k_{Al}} + \frac{d_o}{d_{lm}} \frac{1}{\mathcal{H}k_{Am}} + \frac{d_o}{d_i} \frac{1}{\mathcal{H}k_{Ag}} \quad \text{III. 16}$$

- Phase gazeuse circulant à l'extérieur des fibres :

$$\frac{1}{K_{Ag}} = \frac{d_o}{d_i} \frac{1}{k_{Ag}} + \frac{d_o}{d_{lm}} \frac{1}{k_{Am}} + \frac{\mathcal{H}}{k_{Al}} \quad \text{III. 17}$$

où d_{lm} est le diamètre logarithmique moyen de la fibre calculé par l'expression suivante, où d_i représente le diamètre intérieur de la fibre et d_o le diamètre extérieur :

$$d_{lm} = \frac{d_o - d_i}{\ln(d_o/d_i)} \quad \text{III. 18}$$

et $\mathcal{H}$ est le coefficient adimensionnel d'Henry calculé par l'expression suivante :

$$\mathcal{H} = \frac{H}{RT} \quad \text{III. 19}$$

III.3.3 Le coefficient de transfert de matière dans la fibre

Le coefficient de transfert de matière dans la fibre k_{Af} peut être déterminé par la corrélation suggérée par Kreulen et collaborateurs [44] et qui est valide sur une très large plage de nombre de Graetz.

$$Sh_{Af} = \frac{k_{Af} d_i}{\mathcal{D}_{Af}} = [3.67^3 + 1.62^3 Gr_{Af}]^{0.33} \quad \text{III. 20}$$

III.3.4 Le coefficient de transfert de matière dans la membrane

La résistance au transfert de matière dans une membrane microporeuse k_{Am} , qui est principalement due à la structure de la membrane et à la présence d'un film stagnant dans les pores, est généralement décrite par la loi de Fick et exprimée par :

$$\frac{1}{k_{Am}} = \frac{\delta\tau}{\varepsilon\mathcal{D}_{Am}} = \frac{\delta\tau}{\varepsilon} \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{Af}} + \frac{1}{\mathcal{D}_{AK}} \right) \quad \text{III. 21}$$

La tortuosité est liée à la porosité par la relation suivante [62] :

$$\tau = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad \text{III. 22}$$

$\mathcal{D}_{Am}$ est le coefficient de diffusion effectif de la membrane dont les pores sont remplis de gaz et qui est une combinaison de la diffusion en continu $\mathcal{D}_{Af}$ qui est déterminée par les différentes interactions entre les molécules et la diffusion de Knudsen $\mathcal{D}_{AK}$ qui prend en compte les interactions entre les molécules au sein de la paroi du pore (tel que décrit en détail plus haut). La résistance au transfert de matière k_{Am} dans les membranes denses tel le polydiméthylsiloxane (PDMS) est généralement déterminée expérimentalement.

III.3.4 Le coefficient de transfert de matière dans la calandre

Le coefficient de transfert de matière dans le côté calandre k_{As} a été corrélé en fonction de la nature de l'écoulement :

Pour un régime d'écoulement laminaire ($Re < 2100$) [84] :

$$Sh_{As} = \frac{k_{As} d_e}{\mathcal{D}_{As}} = 1.25 \left[\frac{d_e}{l} Re_{As} \right]^{0.93} Sc_{As}^{0.33} \quad \text{III.23}$$

Pour un régime d'écoulement transitoire ($2100 < Re < 10\,000$) [11]

$$Sh_{As} = \frac{k_{As} d_e}{\mathcal{D}_{As}} = 0.116 [Re_{As}^{0.66} - 125] Sc_{As}^{0.33} \left[1 + \left(\frac{d_e}{l} \right)^{0.66} \right] \quad \text{III.24}$$

Pour un régime d'écoulement turbulent ($Re > 10\,000$) [11]

$$Sh_{As} = \frac{k_{As} d_e}{\mathcal{D}_{As}} = 0.023 Re_{As}^{0.8} Sc_{As}^{0.33} \quad \text{III.25}$$

Il est utile, cependant, de noter que les nombres adimensionnels Re_{As} , Sc_{As} , et Sh_{As} sont calculés sur la base d'un diamètre équivalent d_e déterminés par l'expression suivante :

$$d_e = \frac{4 A}{U} = \frac{4 \text{ section de passage}}{\text{périmètre mouillé}} = \frac{d_s^2 - n d_o^2}{d_s - d_o} \quad \text{III.26}$$

IV. TRANSFERT DE MATIERE AVEC OU SANS REACTION CHIMIQUE

IV.1 Introduction

Les deux chapitres précédents ont été dédiés à la description des contacteurs membranaires et à la théorie des contacts gaz-liquide impliquées dans les procédés de séparation, de purification, et de fractionnement.

Le présent chapitre sera consacré à l'étude de modèles mathématiques pouvant décrire des processus d'absorption dans des modules de contacteurs membranaires à fibres creuses tel que schématisé par la **figure IV.01**.

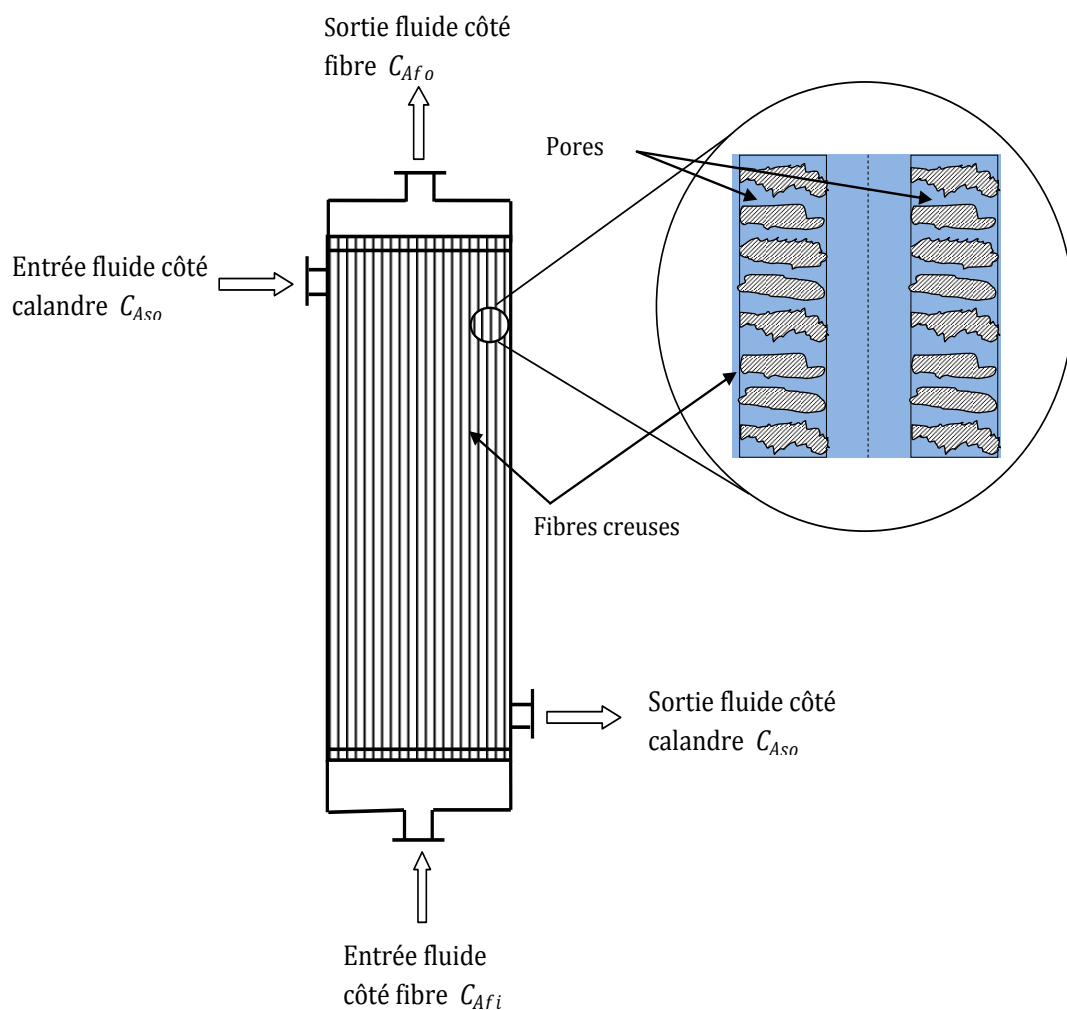


Figure IV.01 : Schéma d'un contacteur membranaire à fibres creuses.

Les processus considérés tant à l'échelle macro que micro peuvent être accompagnés ou non de réaction chimique. Les cas visés par l'étude concerneront :

- L'absorption tenant compte de l'hydrodynamique dans le compartiment fibre uniquement
- L'absorption tenant compte de l'hydrodynamique dans les deux compartiments (fibre et calandre)
- L'absorption gaz-liquide sans réaction chimique
- L'absorption gaz-liquide avec réaction chimique

IV.2 Absorption tenant compte de l'hydrodynamique dans le compartiment fibre uniquement

Les travaux entrepris dans cette partie du programme consistaient à étudier des phénomènes de transport de matière dans des contacteurs gaz-liquide à fibres relativement simples, et qui étaient répartis en deux phases :

IV.2.a Absorption sans réaction chimique

La réaction d'hydrolyse du sulfure d'hydrogène H_2S dans l'eau étant considérée instantanée, elle n'est pas prise en considération dans l'absorption de ce gaz dans un contacteur gaz-liquide à fibres de polypropylène.

De ce fait, considérant une membrane hydrophobe (pores chargées de gaz), les profils de concentrations du H_2S (soluté) de la phase gazeuse circulant dans les fibres vers la calandre où circule l'eau (absorbant) sont comme suit :

En assumant les hypothèses suivantes valides :

- écoulement laminaire parabolique entièrement développé dans la fibre
- régime stationnaire établi
- gradients de concentration axiale et angulaire négligeables
- transfert par convection dans les directions angulaire et radiale négligeable
- pression de gaz et liquide constantes

Le transport de matière en coordonnée cylindrique pour le soluté H_2S s'écrit de la manière suivante :

$$v_z(r) \frac{\partial C_{Ag}}{\partial z} = D_{Ag} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{Ag}}{\partial r} \right) \right] \quad \text{IV.01}$$

Avec la vitesse dans la fibre exprimée par :

$$v_z(r) = 2v_{moy} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \quad \text{IV.02}$$

Laquelle équation partielle différentielle est soumise aux conditions initiales suivantes :

$$@ \ z = 0, \quad C_{Ag} = C_{Ag_i}, \quad \text{pour } r_i \geq r \geq 0 \quad \text{IV.03}$$

$$@ \ r = 0, \quad \frac{\partial C_{Ag}}{\partial r} = 0, \quad \text{pour } l \geq z \geq 0 \quad \text{IV.04}$$

$$@ \ r = r_i, \quad \mathcal{D}_{Ag} \frac{\partial C_{Ag}}{\partial r} \Big|_{r=r_i} = K_{ext} (C_{Ag}^{int} - C_{Ag}), \quad \text{pour } l \geq z \geq 0 \quad \text{IV.05}$$

La concentration moyenne de sortie du contacteur est déterminée par l'expression suivante [25]:

$$C_{Ag_o} = \frac{\int_0^{r_i} 2\pi r v_z(r) C_{Ag} dr}{\int_0^{r_i} 2\pi r v_z(r) dr} \quad \text{IV.06}$$

De manière à normaliser les variables et généraliser les résultats de cette étude, le problème a été transcrit dans une forme adimensionnelle par l'introduction de nouvelles variables :

$$\frac{\partial \Phi_{Ag}}{\partial \zeta} = \frac{2}{Gr} \left\{ \left[\frac{1}{1 - \xi^2} \right] \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \Phi_{Ag}}{\partial \xi} \right) \right] \right\} \quad \text{IV.07}$$

Qui sera sujette aux nouvelles conditions simplifiées suivantes :

$$@ \ \zeta = 0, \quad \Phi_{Ag} = 1, \quad \text{IV.08}$$

$$@ \ \xi = 0, \quad \frac{\partial \Phi_{Ag}}{\partial r} \Big|_{\xi=0} = 0, \quad \text{IV.09}$$

$$@ \ \xi = 1, \quad \frac{\partial \Phi_{Ag}}{\partial r} \Big|_{\xi=1} = \frac{Sh_{ext}}{2} \Phi_{Ag} \quad \text{IV.10}$$

Les nombres adimensionnels de Gr et Sh_{ext} sont définis par : $Gr = \frac{v_{moy} d_i^2}{\mathcal{D}_{Ag} l}$ and $Sh_{ext} = \frac{K_{ext} d_i}{\mathcal{D}_{Af}}$. Le coefficient de transfert externe K_{ext} dans le nombre de Sh_{ext} est déterminé par la somme des résistances combinée aux transferts de matière dans la phase gazeuse et à travers la membrane. Le calcul de k_{Am} est détaillé dans le chapitre précédent.

$$\frac{1}{K_{ext}} = \frac{1}{k_{Ag}} + \frac{1}{k_{Am}} \quad \text{IV.11}$$

Le modèle mathématique sous sa forme adimensionnelle gouvernant l'absorption du sulfure d'hydrogène par l'eau dans un contacteur gaz-liquide est résolu par la méthode de la collocation orthogonale en utilisant un code source Fortran [5, 14]. La discrétisation de l'équation partielle différentielle réduit l'ordre de celle-ci de un, et la transforme en une série d'équations différentielles ordinaires qui peuvent être résolues par l'algorithme Runge-Kutta ou tout autre technique similaire.

La performance du contacteur à fibres peut-être appréciée théoriquement par la corrélation graphique du taux de réduction de soluté à la sortie du contacteur ($\eta = 1 - \Phi_{Ago}$) avec le nombre de Gr à différentes valeurs de Sh_{ext} (figure IV.02).

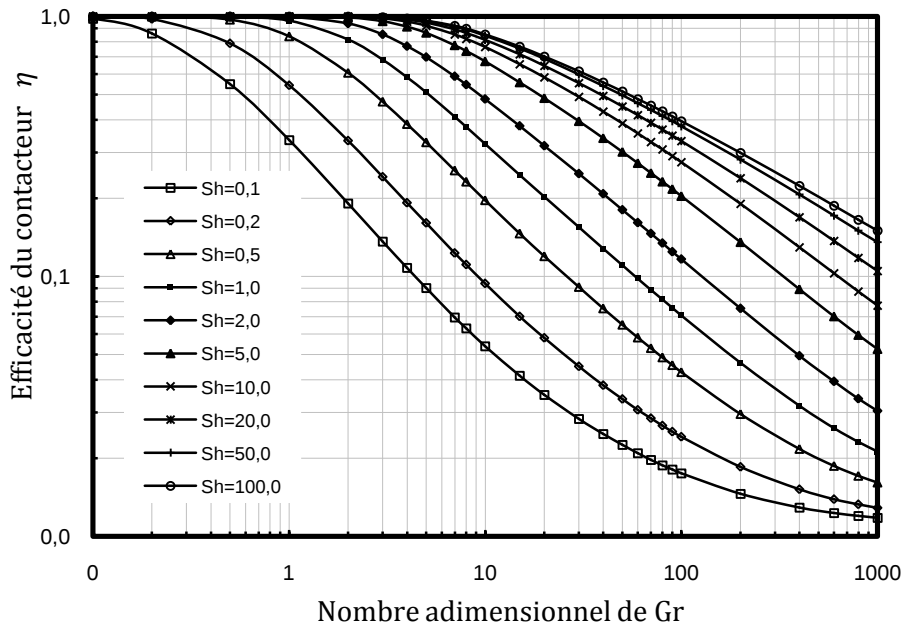


Figure IV.02 : Effet simulé du nombre adimensionnel de Gr sur l'efficacité du contacteur en fonction du nombre de Sh .

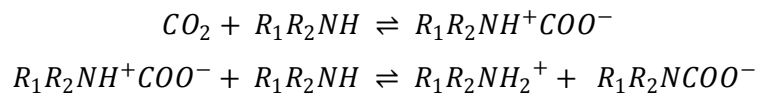
Les simulations numériques ont été effectuées avec différents paramètres opératoires (vitesse d'écoulement et coefficient de transfert de matière, entre autres, dans deux modules similaires mais ayant des aires de contact différentes (le premier contenant 1930 fibres et le second 120 uniquement)).

En outre, les résultats simulés numériquement avec ceux obtenus expérimentalement étaient en bon accord [5].

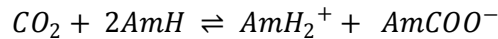
IV.2.b Absorption avec réaction chimique

L'élimination de dioxyde de carbone CO_2 par des solutions d'alkanolamines, qui est une opération de séparation fréquemment utilisée en engineering, est une absorption accompagnée d'une réaction chimique.

La réaction du dioxyde de carbone avec une alkanolamine s'écrit de la manière suivante :



Où d'une manière générale



La vitesse de cette réaction chimique basée sur le mécanisme de formation de carbamate en deux étapes s'écrit de la manière suivante :

$$\mathfrak{R}_{CO_2} = \left\{ \frac{k_Z}{1 + \frac{k_{-Z}}{k_{Bi}[Am]}} \right\} \left\{ [CO_2][Am] - \frac{(C_T - [Am]^2)}{4 K_{eq} [Am]} \right\} \quad \text{IV.12}$$

Le flux local du constituant CO_2 est généralement exprimé en termes de gradient de concentration ΔC_{CO_2} et est lié aux résistances en série dans les trois phases :

$$J_{CO_2} = \frac{1}{\frac{1}{k_{CO_2,g}} + \frac{1}{k_{CO_2,m}} + \frac{\mathcal{H}_{CO_2}}{E k_{CO_2,l}}} \Delta C_{CO_2} \quad \text{IV.13}$$

où $k_{CO_2,g}$, $k_{CO_2,m}$ et $k_{CO_2,l}$ sont les coefficients de transport de masse dans la phase gaz, à travers la membrane et dans la phase liquide respectivement (figure IV.03). Le facteur d'accélération, E , qui exprime l'effet de la réaction chimique sur le processus d'absorption est défini par :

$$E = \frac{J_A \text{ avec reaction chimique}}{J_A \text{ sans reaction chimique}} \quad \text{IV. 14}$$

Diverses solutions approximatives sont disponibles dans la littérature [16, 17, 31, 32, 46, 47, 79] pour prédire le facteur d'accélération sur la base de différents modèles de transfert de matière qui supposent tous la présence d'une zone bien mélangée au sein du liquide adjacent à la zone de diffusion. Dans certains cas, surtout pour les fibres de faible diamètre, cette hypothèse n'est pas correcte et, selon le temps de contact gaz-liquide, la zone de transfert de masse en phase liquide peut s'étendre jusqu'à l'axe de la fibre.

Si on assume les mêmes hypothèses que celles énumérées dans le chapitre précédent, les profils de concentration du soluté (CO_2) et du solvant (Am) dans la phase liquide seront respectivement décrits par les équations microscopiques de transport en coordonnées cylindriques suivantes, dont les gradients sont schématiquement représentés dans la figure IV.03 :

$$2v_{moy} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \frac{\partial [CO_2]}{\partial z} = \mathcal{D}_{CO_2} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [CO_2]}{\partial r} \right) \right] - \Re_{CO_2} \quad \text{IV. 15}$$

$$2v_{moy} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \frac{\partial [Am]}{\partial z} = \mathcal{D}_{Am} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [Am]}{\partial r} \right) \right] - 2 \Re_{CO_2} \quad \text{IV. 16}$$

La concentration de la solution absorbante est connue et dépourvue de soluté à l'entrée du module. Au cœur de la fibre, les gradients de concentration pour le soluté et le solvant sont nuls pour symétrie, d'une part, et d'autres part à l'interface gaz liquide, le gradient du soluté est fini et connu alors que celui du solvant est nul pour non volatilité de ce dernier.

En se basant sur ces faits, les deux équations sont assujetties aux conditions initiales et aux limites suivantes :

$$@ z = 0, \quad [CO_2] = 0, \quad [Am] = C_T \quad \text{pour } r_i \geq r \geq 0 \quad \text{IV.17}$$

$$@ r = 0, \quad \left. \frac{\partial [CO_2]}{\partial r} \right|_{r=0}, \quad \frac{\partial [Am]}{\partial r} = 0 \quad \text{pour } l \geq z \geq 0 \quad \text{IV.18}$$

$$@ r = r_i, \quad D_{CO_2} \left. \frac{\partial [CO_2]}{\partial r} \right|_{r=r_i} = K_{ext} ([CO_2]^{int} - [CO_2]_g), \quad \frac{\partial [Am]}{\partial r} = 0 \quad \text{pour } l \geq z \geq 0 \quad \text{IV.19}$$

Les concentrations moyennes de soluté et de solvant à la sortie du module sont déterminées de la même manière que du chapitre précédent (équation IV.06) :

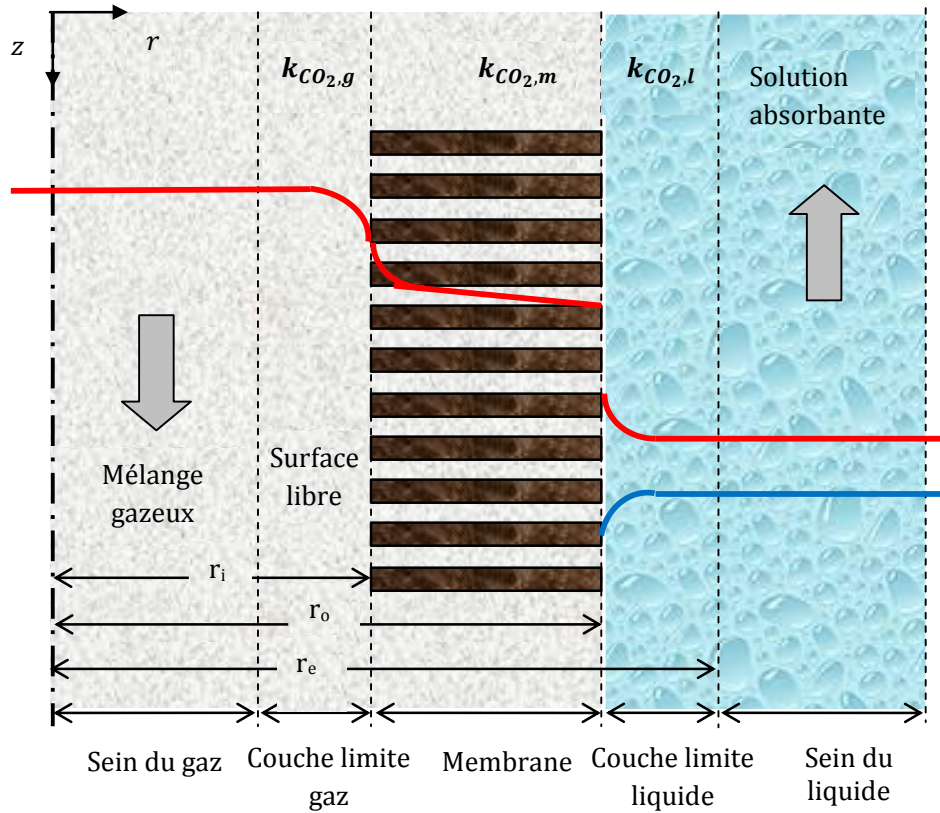


Figure IV.03 : Gradient de concentration du soluté et du solvant dans les différents compartiments d'un contacteur membranaire à fibre creuse.

Le facteur d'accélération E est estimé par la substitution de l'équation IV. 12 dans l'équation IV. 15 qui sera résolue par des techniques numériques. On peut à titre indicatif considérer deux cas distincts :

IV.2.b.1 Cas d'une réaction irréversible du premier ordre

Pour une réaction irréversible de premier ordre, le terme de réaction dans l'équation IV. 12 est:

$$\mathcal{R}_{CO_2} = k_z[CO_2] \quad \text{IV. 20}$$

où k_z est la constante cinétique de réaction.

Les techniques numériques sont nécessaires pour résoudre l'équation IV. 15 avec des conditions initiales et aux limites appropriées. Toutefois, dans le cadre de l'approximation d'un transfert de masse couplée à une réaction chimique irréversible de premier ordre, une solution asymptotique pour le facteur d'accélération dans un régime de réaction rapide basé sur la théorie du renouvellement de surface est donnée par :

$$E = Ha = \frac{\sqrt{k_z \mathcal{D}_{CO_2}}}{k_{CO_2,l}} \quad \text{IV. 21}$$

où Ha est le nombre Hatta qui compare le taux maximal de réaction dans le film liquide au taux maximal de transport du soluté A à travers le film liquide.

Figure IV.04 relie le facteur d'accroissement E au nombre de Hatta Ha . On note que la solution approximée asymptotique basée sur la théorie de renouvellement de la surface (ligne droite) est comparée à des résultats numériques exacts de l'équation IV. 15 pour le cas de l'absorption de gaz dans un liquide s'écoulant à travers une fibre creuse accompagnée d'une réaction de premier ordre.

Le nombre Ha est varié en changeant les valeurs de la constante de vitesse de réaction du premier ordre k_z et le coefficient de transfert de masse $k_{CO_2,l}$ dans la gamme des valeurs rapportées dans la légende. Pour des nombres de Graetz élevés, le facteur d'accroissement calculé numériquement est égal à la valeur prédite de E , et les forces motrices pour l'absorption physique et chimique peuvent être considérées comme identiques, et le processus de transfert de matière prend place dans une mince zone adjacente à l'interface gaz-liquide.

Dans le cas du régime de réaction lente ($Ha < 3$), il n'y a pas d'accélération à cause de la réaction chimique, et le flux d'absorption dépend du coefficient de transfert de masse et, par conséquent, de la vitesse d'écoulement du liquide.

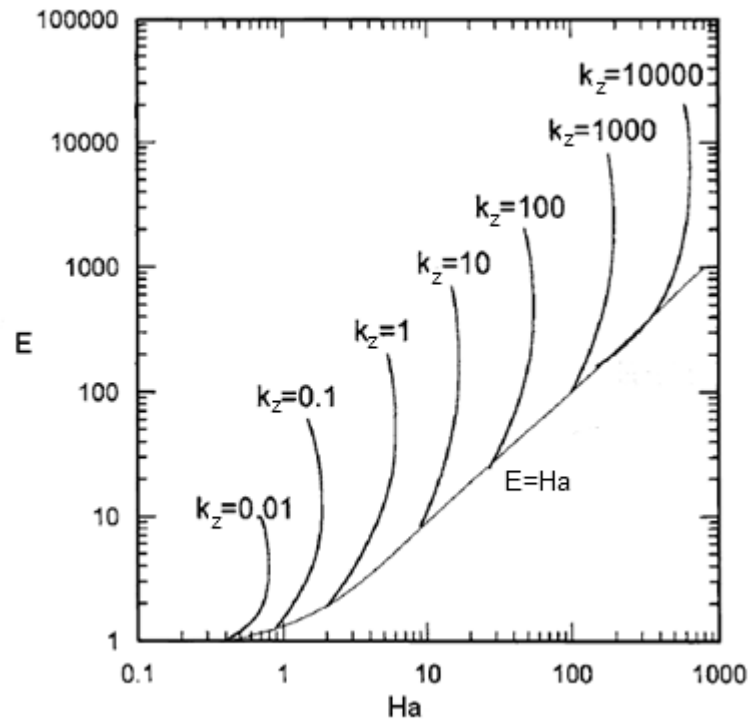


Figure IV.04 : Corrélation de E avec Ha pour une absorption gaz-liquide accompagnée d'une réaction chimique irréversible de premier ordre dans un contacteur à fibre creuse [17].

IV.2.b.2 Cas d'une réaction irréversible du deuxième ordre

Le taux d'une réaction irréversible du second ordre est :

$$\mathcal{R}_{CO_2} = k_z[CO_2][Am] \quad \text{IV.22}$$

Dans les conditions limites d'un nombre élevé de Gr ($Ha > 2$), l'absorption des solutés est privilégiée dans la zone proche de l'interface gaz-liquide. Par ailleurs, la concentration de l'absorbant dans la phase liquide près de l'axe de la fibre est la même que celle à l'entrée de la fibre. Dans ces conditions, le facteur d'accélération E est égal au nombre de Hatta modifié (Ha) [44] :

$$E = Ha = \frac{\sqrt{k_z [Am] \mathcal{D}_{CO_2}}}{k_{CO_2,l}} \quad \text{IV.23}$$

Pour des nombres de Gr suffisamment faibles ($Gr \rightarrow 0$), soit : $Ha \gg \frac{[Am]_{out}}{[CO_2]_{in}} \frac{\mathcal{D}_{Am}}{\mathcal{D}_{CO_2}}$.

Le régime d'absorption sur la fibre entière peut être considéré en tant que régime de réaction instantanée: le taux d'absorption est limité par la diffusion radiale du soluté réagissant à la surface et le flux est fortement influencé par le coefficient de transfert de masse. Dans ce cas, la solution asymptotique pour le facteur d'accélération E_∞ est déterminée par Kreulen et collaborateurs [45] :

La solution asymptotique dans ce cas du facteur d'accélération est donnée alors par :

$$E_\infty = \left[1 + \frac{[Am]_{out}}{2[CO_2]_{in}} \frac{\mathcal{D}_{Am}}{\mathcal{D}_{CO_2}} \right] \left[\frac{\mathcal{D}_{CO_2}}{\mathcal{D}_{Am}} \right]^{1/3} \quad \text{IV.24}$$

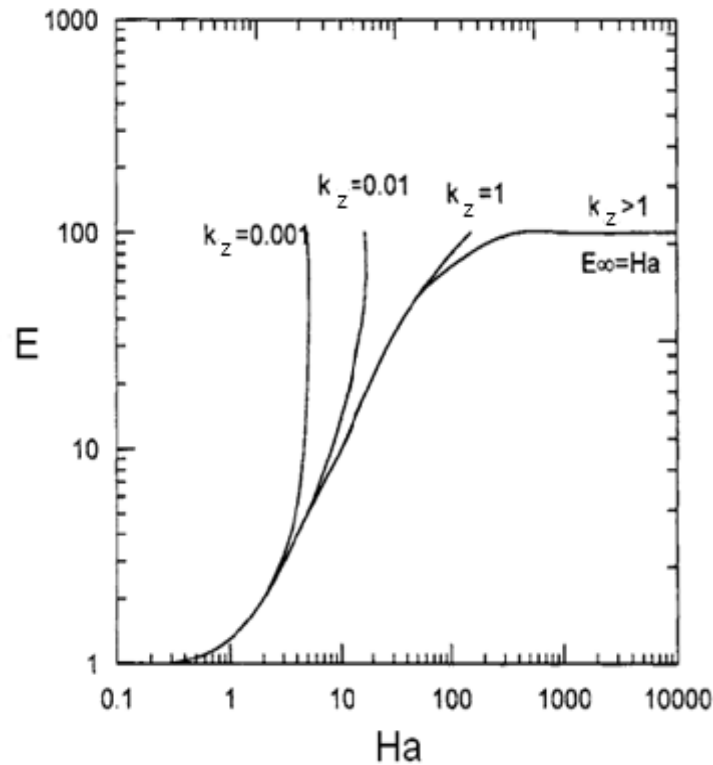


Figure IV.05 : Corrélation de E avec Ha pour une absorption gaz-liquide accompagnée d'une réaction chimique de second ordre dans un contacteur à fibre creuse [17].

La **figure IV.05** de représente la relation entre E et Ha pour le cas d'une absorption de gaz dans un liquide s'écoulant à travers des fibres creuses accompagnée d'une réaction irréversible de second ordre. La comparaison entre la **figure IV.04** et la **figure IV.05** montre que la valeur maximale de E (E_{∞}) est atteinte en cas de deuxième ordre de la réaction pour tous les k_z , alors que dans le cas de la réaction du premier ordre aucune limite de ce genre n'est constatée.

D'une manière similaire au chapitre précédent, les équations de transport avec leurs conditions aux limites ont été transformées en équations adimensionnelles par l'adoption de nouvelles variables dépendantes et indépendantes adimensionnelles.

Le problème est par la suite discrétisé dans les deux coordonnées radiales et axiales par la méthode de la collocation orthogonale qui réduit le problème à un système d'équations différentielles ordinaires qui sont résolues par l'algorithme de Runge-Kutta [6, 14].

Le tracé des profils de concentrations du soluté et du solvant montrent bien que la solution absorbante s'enrichit en soluté et s'appauvrit en solvant au fur et à mesure qu'on s'approche de la sortie du contacteur.

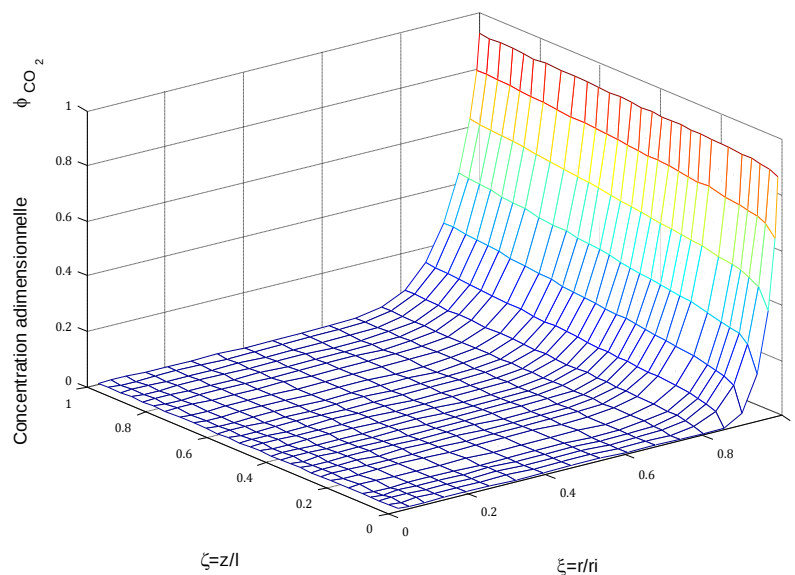


Figure IV.06 : Profil 3D de la concentration adimensionnelle de CO_2 dans la phase liquide ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1000 \text{ mol/m}^3$, $v_z = 0.1 \text{ m/s}$ et $T^\circ = 298.14 \text{ }^\circ\text{K}$).

Les profils de concentration adimensionnelle du dioxyde de carbone et la DEA sont représentés sur les figures **IV.06** et **IV.07**. La longueur du module a un effet considérable à sur les

concentrations de sortie du dioxyde de carbone et de l'amine. Plus long est le module, plus long est le temps de séjour, donc plus grande est l'efficacité d'absorption. Pour des modules plus longs, le temps de séjour est suffisamment long et l'équilibre chimique peut être atteint. Par exemple, les modules membranaires plus longs permettent un captage plus élevé de dioxyde de carbone, et les deux concentrations de sortie de gaz et d'amine atteignent des valeurs asymptotiques jusqu'à ce que l'équilibre chimique soit atteint.

Les solutions numériques ont été effectuées sur plusieurs types d'alcanolamines, à savoir la DEA (diethanolamine), l'AMP (2-amino-2-méthyl-1-propanol) et la DIPA (diisopropanolamine). Le taux de réduction de la concentration du soluté dans la solution simulée a montré que l'AMP présente une capacité d'absorption supérieure à celles des deux autres alcanolamines utilisées dans cette étude [6].

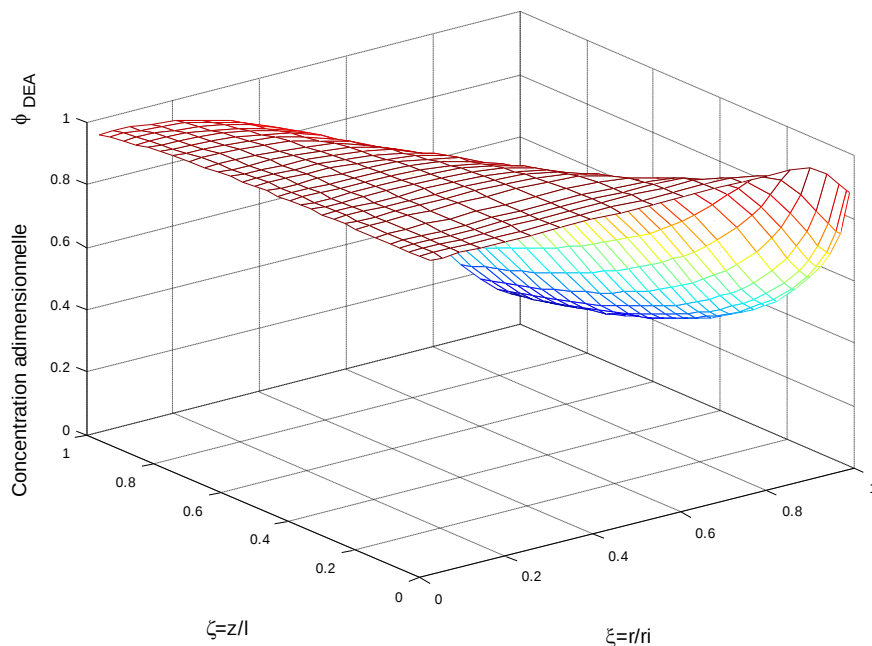


Figure IV.07 : Profil 3D de la concentration adimensionnelle de DEA dans la phase liquide ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1000 \text{ mol/m}^3$, $v_z = 0.1 \text{ m/s}$).

En outre, les effets des propriétés géométriques ainsi que ceux de la concentration initiale du solvant sur la performance d'absorption du contacteur ont été étudiés.

IV.3 Absorption tenant compte de l'hydrodynamique dans les compartiments fibre et calandre

Dans les chapitres précédents, le transport de matière n'a été considéré que dans les fibres du contacteur, et celui dans la calandre n'a pas été pris en considération, en d'autres termes le gaz circulant dans la calandre est considéré comme gaz pur.

En réalité, les courants de gaz circulant dans l'autre côté sont constitués de mélanges gazeux. De ce fait, le transport de matière du soluté de la phase gazeuse vers la phase liquide où il doit se dissoudre et/ou réagir avec le solvant, doit être pris en compte. Il en est de même pour son hydrodynamique d'écoulement.

IV.3.a Absorption avec écoulement piston côté calandre

L'hydrodynamique la plus simple est celle d'un écoulement piston dans la calandre. Par conséquent, le modèle d'absorption est le modèle décrit dans le paragraphe IV.2.a complété par l'ajout d'une équation régissant le transport de matière côté calandre où le gaz circule à contre courant du liquide i.e. :

$$\frac{d\{V[CO_2]_g\}}{dz} = k_{CO_2,g} \left\{ [CO_2]_g - \frac{[CO_2]_l}{m} \right\} \quad \text{IV.25}$$

Laquelle équation est soumise à la condition aux limites suivante :

$$@ z = l, [CO_2]_g = [CO_2]_g^o$$

IV.3.b Absorption avec écoulement dit « surface libre »

Le transport du soluté dans la phase gazeuse circulant dans la calandre est seulement convectif-diffusif, et est décrit par l'équation de transport microscopique suivante :

$$v_{zs} \frac{\partial [CO_2]_s}{\partial z} = \mathcal{D}_{CO_2} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [CO_2]_s}{\partial r} \right) \right] \quad \text{IV.26}$$

Où le terme v_{zs} dénote la vitesse d'écoulement dans la calandre (shell) dans le sens axial et est décrite par l'équation dite de "surface libre", [29]:

$$v_{zs} = 2v_{moy} \left\{ 1 - \left[\frac{r_o}{r_e} \right]^2 \right\} \left\{ \frac{\left[\frac{r}{r_e} \right]^2 - \left[\frac{r_o}{r_e} \right]^2 - \ln \left[\frac{r}{r_o} \right]^2}{3 + \left[\frac{r_o}{r_e} \right]^2 - 4 \left[\frac{r_o}{r_e} \right]^4 + \ln \left[\frac{r_o}{r_e} \right]^4} \right\} \quad \text{IV.27}$$

Ou r_o et r_e signifient respectivement le rayon extérieur de la fibre et le rayon de surface libre déterminé par : $r_e = \frac{r_s}{\sqrt{n}}$.

IV.3.c Absorption avec écoulement modèle Navier-Stokes

L'écoulement du soluté dans la phase gazeuse circulant dans la calandre peut-être caractérisé par des équations de moment de Navier-Stokes [4] tout en supposant que les fibres dans le faisceau sont régulièrement réparties dans la calandre (figure IV.06) :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_{zs}) + \frac{\partial v_{zs}}{\partial z} = 0 \quad \text{IV.28}$$

$$\rho_{CO_2} \left[v_{rs} \frac{\partial v_{rs}}{\partial r} + v_{zs} \frac{\partial v_{rs}}{\partial z} \right] = \mu_{CO_2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_{rs}) \right) + \frac{\partial^2 v_{rs}}{\partial z^2} \right] \quad \text{IV.29}$$

$$\rho_{CO_2} \left[v_{rs} \frac{\partial v_{zs}}{\partial r} + v_{zs} \frac{\partial v_{zs}}{\partial z} \right] = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu_{CO_2} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_{zs}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_{zs}}{\partial z^2} \right] \quad \text{IV.30}$$

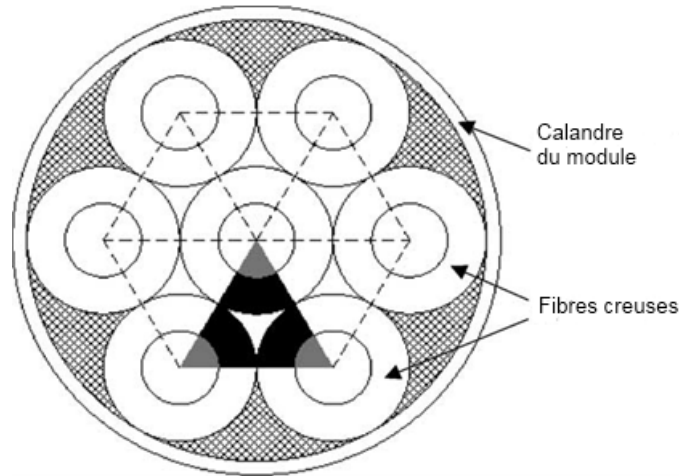


Figure IV.08 : Répartition régulière du faisceau de fibres dans la calandre.

L'équation de continuité IV.28, pour un fluide incompressible dans un état stationnaire, est combinée aux équations de moment IV.29 et IV.30 où les termes v_{rs} et v_{zs} dénotent les vitesses du fluide circulant dans la calandre dans les directions r et z respectivement.

Le modèle ci-dessus peut être résolu si on néglige le glissement sur la paroi externe de la fibre, i.e.

$$@ r = r_o, \quad v_{rs} = 0, v_{zs} = 0 \text{ pour } 0 \leq z \leq l \quad \text{IV.31}$$

Des simulations numériques utilisant les trois modèles d'hydrodynamique d'écoulement du fluide dans la calandre édictées et détaillées plus haut ont été réalisées pour prédire l'efficacité d'un contacteur gaz-liquide à fibre creuses. Les essais expérimentaux [59] sont en meilleur accord avec les résultats numériques effectués dans les mêmes conditions pour le modèle d'hydrodynamique de Navier-Stokes que pour les deux autres modèles (figure IV.09).

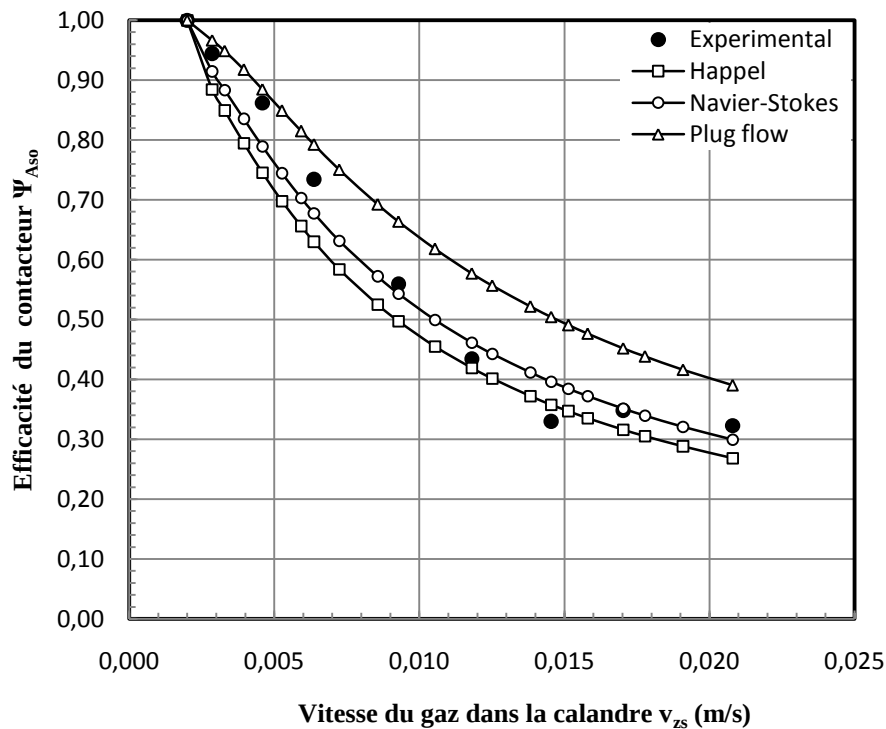


Figure IV.09 : Comparaison de l'efficacité simulée d'un contacteur à fibre creuses avec celle générée expérimentalement [7].

V. CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS

V.1 Conclusion

La complexité de l'hydrodynamique des écoulements du fluide circulant dans le côté calandre d'un contacteur entrave l'élaboration de modèles mathématiques qui permettront la prédiction rigoureuse de la performance du processus d'absorption gaz-liquide. C'est pourquoi d'intenses recherches sont menées pour le développement de modèles permettant de prédire de la manière la plus fiable la performance des processus d'absorption dans des contacteurs à fibres creuses, et par voie de conséquence, de dimensionner des unités pilotes et industrielles de séparation de gaz. Les travaux de cette étude consistent à comprendre dans un premier temps les effets d'écoulement des fluides impliqués dans les processus d'absorption de transfert de matière dans des contacteurs gaz-liquide et de développer, dans un deuxième temps, des modèles mathématiques pour différents matériaux polymériques tout en s'inspirant de la théorie des phénomènes d'écoulement de fluides et respectant des conditions opératoires proches de celles de l'industrie.

La première partie de ce travail a porté sur l'étude de la performance dans deux contacteurs gaz-liquide dont les fibres sont à base de polypropylène et de différentes densités de remplissage pour l'élimination du sulfure d'hydrogène par hydrolyse dans une solution d'eau pure. Les valeurs des coefficients de transfert de matière obtenus expérimentalement étaient en bon accord avec ceux simulés numériquement. Par ailleurs, il a été remarqué que le diamètre et le nombre de fibres d'un contacteur gaz-liquide peuvent être aisément estimés connaissant le débit du fluide circulant dans la fibre et la longueur de celle-ci, et ce après avoir établi la corrélation graphique simulée numériquement entre le nombre adimensionnel de Graetz Gr et le nombre externe de Sherwood Sh_{ex} .

Les taux de réactions chimiques n'étant pas tout le temps négligeables, leur impact sur le comportement d'un contacteur a été étudié dans la deuxième partie de ce travail qui consistait en l'analyse de la performance de diverses alkanolamines à usage industriel dans l'absorption de dioxyde de carbone, telles la DEA, l'AMP et la DIPA. Hormis la vérification de l'étroite dépendance de la performance de l'élimination de CO_2 avec la vitesse de fluide dans la fibre et de la concentration initiale de l'absorbant a été vérifiée, il a été observé que l'amine stériquement encombrée 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) présentait une capacité d'absorption plus élevée et une meilleure sélectivité comparativement aux deux autres amines utilisées.

L'autre spécificité de cette étude est la comparaison de divers modèles régissant l'écoulement du fluide circulant côté calandre. La comparaison de deux matériaux membranaires de constitution morphologiques différentes, un polymère microporeux (polypropylène) et un polymère dense (polydiméthylsiloxane) a révélé, qu'à vitesses égales, la concentration de l'effluent dans un contacteur à base du polymère dense est plus élevée que celle de celui à polymère poreux. En outre, les résultats simulés numériquement par le biais d'un modèle mathématique basé sur un écoulement de fluide côté calandre du type Navier-Stokes se sont avérés être très proches de résultats collectés sur un dispositif expérimental en comparaison avec d'autres modèles mathématiques tel que l'écoulement piston ou encore l'écoulement dit de surface libre.

V.2 Travaux futurs

Au terme de ces travaux qui ont été assis sur certaines hypothèses dont la plupart n'ont été vérifiées ni théoriquement ni expérimentalement, les carences ci-après énumérées ont été relevées et seront traitées dans des travaux futurs de manière à aboutir à une intensification de procédés plus rigoureuse permettant un dimensionnement fiable d'unités pilotes et industrielles.

Tous les modèles développés dans cette étude ont été construits en supposant une répartition régulière des fibres dans la calandre de manière à pouvoir valider une analogie avec les écoulements de fluides dans les échangeurs de chaleur. Cet arrangement irrégulier des fibres dans le faisceau représente un inconvénient majeur dans la mesure où il favorise un écoulement préférentiel dans la calandre dit "channeling", ce qui affecte très négativement l'efficacité du transfert de matière. Supposer un espacement équidistant entre les fibres est une source d'erreurs dans les calculs qui pourrait être surmontée par l'utilisation de modèles statistiques qui prennent en compte les rangements aléatoires des fibres dans la calandre tels la distribution Gaussienne et/ou la tessellation de Voronoï, ou la Random Sequential Addition (RSA).

La variation de température ainsi que les phénomènes de dispersion, qui pourraient jouer un rôle important dans l'efficacité et la performance de l'absorption dans des contacteurs membranaires à fibres creuses, n'ont pas été pris en considération dans ces travaux et doivent faire l'objet d'une attention particulière dans les modules de taille industrielle. La condensation de l'eau présente dans les fumées (5 à 10 %) due à une baisse de température pourrait entraîner une baisse du transfert de matière par un mouillage possible du support microporeux côté gaz.

L'étude et l'élaboration de modèles mathématiques régissant l'absorption simultanée de deux gaz dans la même solution absorbante toujours dans des contacteurs gaz-liquide à fibres mérite elle aussi qu'une attention particulière lui soit accordée. Cette thématique, où très peu de travaux y

ont été publiés dans la littérature et à laquelle très peu d'attention a été accordée, est fréquemment rencontrée dans l'industrie pétrochimique. En fait, le gaz naturel renferme des gaz acides, le dioxyde de carbone CO_2 et le sulfure d'hydrogène H_2S , qui sont considérés comme des poisons dont l'élimination par des alkanolamines est une opération industrielle très importante (procédés de décarbonatation et de désulfurisation).

VI. RECUEIL DE PUBLICATIONS

PUBLICATION # 1

Hollow Fiber Membrane Contactor for Hydrogen Sulfide Odor Control

Noureddine Boucif, Eric Favre, Denis Roizard and Mohamed Belloul

AIChE Journal, 2008, 54, 122-131

Les contacteurs membranaires à fibres creuses sont largement utilisés en dans des processus gaz-liquide pour l'élimination de gaz acide de divers rejets gazeux. Le sulfure d'hydrogène H_2S est un dangereux contaminant tant en milieu confiné qu'à l'air libre, mais, compte tenu de sa forte toxicité, un nombre très limité de résultats expérimentaux ont été publié pour ce composé. L'absorption chimique dans des modules à membranes a été exclusivement étudiée. Néanmoins, dans cette étude, le contrôle des odeurs par absorption dans l'eau réalisée dans un contacteur de fibres creuses du sulfure d'hydrogène a été étudiée tant sur un plan théorique qu'expérimental. Le lavage du sulfure d'hydrogène dans un mélange d'air est étudié dans l'utilisation de deux modules de fibres creuses microporeuses en polypropylène de différente fraction de remplissage des fibres et d'aires de contact. Le mélange gazeux circule à l'intérieur des fibres alors que la phase liquide circule dans la calandre en mode non mouillé, c'est-à-dire les pores de la paroi membranaire entièrement remplis de gaz. La phase gazeuse circule à contre-courant de la phase liquide à pression constante. Une vitesse parabolique laminaire a été employée pour décrire l'équation de transport de masse par convection-diffusion qui a été résolue analytiquement et numériquement. Les performances des contacteurs d'absorption de sulfure d'hydrogène calculées concordent d'une manière raisonnable avec les résultats expérimentaux générés pour les deux modules utilisés. Jusqu'à 85 % de gaz acide pourrait être éliminée à des débits gazeux de l'ordre de 200 cm^3/min pour le grand module et un appauvrissement de l'ordre de 89 % à 10 cm^3/min a été observé dans petit contacteur. Les coefficients de transfert de matière global calculé à partir des données expérimentales concordent de façon satisfaisante avec ceux générés par le modèle mathématique. Par ailleurs, la relation entre le nombre adimensionnel de Sherwood avec le nombre de Graetz est en bon accord avec la solution semi-analytique de Levêque.

Hollow Fiber Membrane Contactor for Hydrogen Sulfide Odor Control

Noureddine Boucif, Eric Favre, and Denis Roizard

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, (UPR CNRS 6811) Nancy Université,
ENSIC-BP 451 1, rue Grandville, F-54001 Nancy Cedex, France

Mohamed Belloul

Dépt. de Chimie, Université de Mostaganem, Mostaganem 27000, Algeria

DOI 10.1002/aic.11348

Published online November 9, 2007 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

Hollow fiber membrane modules are extensively used as gas–liquid contactors for acid gas removal from waste gas streams. Hydrogen sulfide is an important indoor and outdoor contaminant, but, given its toxicity, a limited number of experimental results have been reported for this compound. Moreover, chemical absorption has been exclusively investigated. In this study, hydrogen sulfide odor control by absorption in water thanks to a hollow fiber contactor has been studied both experimentally and theoretically. The scrubbing of hydrogen sulfide from air gas mixture is investigated in two porous polypropylene (PP) hollow fiber modules of different contact area and fiber packing fraction. The gas phase is circulated in the lumen of the fiber bore and the liquid phase in the shell in a nonwetted mode, i.e. the membrane pores being filled with gas. The gas phase was run in countercurrent contact with the liquid phase at constant pressure. A laminar parabolic velocity has been employed to describe the convective diffusive mass transport equation which has been solved analytically and numerically. The calculated extents of hydrogen sulfide depletion reasonably compare with the generated experimental results for both membrane modules. Up to 85% of acid gas could be removed at gaseous flow-rates of 200 cm³/min for the large module and removals as high as 89% at 10 cm³/min have been observed for the smaller one. The overall mass-transfer coefficients calculated from the experimental data, agree satisfactorily with those generated by the mathematical model. The relation of the dimensionless Sherwood number to the Graetz number is in a good agreement with the Levêque semianalytical solution. © 2007 American Institute of Chemical Engineers AICHE J, 54: 122–131, 2008

Keywords: absorption, membrane separations, gas purification, mathematical modeling

Introduction

Membrane-based gas–liquid contactors have known in the last decade a considerable development. This technology has

proven attractive for numerous applications in two broad areas, namely, the biological treatment of contaminated gas streams (trichloroethylene, propene, and other VOC's), and the abiotic gas absorption of waste gases (sulfur dioxide, ammonia, etc.). The first reported application of this membrane-based gas–liquid absorption process was the blood oxygenation using a hydrophobic flat PTFE film where blood flows in one side and air or pure oxygen on the other side of the membrane.¹ Different authors^{2–4} have used later microporous hollow fiber

Correspondence concerning this article should be addressed to E. Favre at Eric.Favre@ensic.inpl-nancy.fr.

N. Boucif: On sabbatical leave from the Département de Chimie Industrielle et LPQ3M, Université de Mascara, Mascara 29000, Algérie.

© 2007 American Institute of Chemical Engineers

membranes devices to study the absorption of a number of gases (carbon dioxide, sulfur dioxide, ammonia, etc.) into various solvents or aqueous solutions (water, soda, MEA, etc.).

These devices resemble shell and tube heat exchangers as far as the configuration is concerned. The only difference is that in the hollow fiber membrane contactor, the fibers are randomly bundled and potted in the shell cartridge, whereas in heat exchangers, the tubes are arranged in a well defined geometrical pitch.

Even though conventional absorption processes (bubble columns, packed and spray towers) have been used in the chemical industry for decades, the interdependence of the fluids to be contacted presents a real disadvantage that sometimes results in difficulties such as foaming, flooding, and emulsions. The gas-liquid hollow fiber membrane contactor (HFMC) has proven to be a promising technique to overcome these shortcomings. Besides the nondispersive contact between fluids, this technique offers a larger, and easy to evaluate, interfacial contact area. Matson et al.⁵ reported that surface contact area developed by a fiber module could reach 8000 m²/m³ whereas in conventional absorption towers, it is only of 800 m²/m³. Yang and Cussler⁶ have observed a 10-fold increase in efficiency when using a hollow fiber module over a conventional absorption packed column.

However, the presence of a membrane itself consists of another resistance to mass transfer, which is not encountered in absorption columns. This resistance could negatively affect the overall mass transfer and significantly lower the selectivity. This membrane resistance can be minimized by reducing the membrane thickness or by increasing its intrinsic gas permeability. Many authors^{2,7} have specifically investigated this point.

Membrane contactors-based processes have been reviewed very concisely by Sirkar,⁸ and thoroughly detailed by Gabelman and Hwang.⁹

For gas-liquid contact devices, two types of membranes can be used: hydrophobic microporous polymer material such as polypropylene and dense polymeric material such as silicone rubber (polydimethylsiloxane). The microporous material presents a higher permeability whereas dense material could be advantageous in cases where a specific selectivity is desired.

This article investigates the absorption of hydrogen sulfide thanks to hydrophobic microporous hollow fiber membrane modules operated in a nonwetted mode with the gas flowing in the fiber side and the liquid in the shell. The motivations of this study are the following:

(i) Hydrogen sulfide being a toxic compound which is difficult and risky to manipulate, a very limited number of absorption of this compound with membrane contactors are reported.^{2,10,11-16}

(ii) Previous papers with membrane contactors remain restricted to hydrogen sulfide absorption in chemical aqueous solutions (such as sodium carbonate, sodium hydroxide).^{2,10,11-16} We report hereafter, for the first time, experimental results with absorption in water. This strategy can be of interest in order to limit the use of chemicals and prevent the need a regeneration step of the absorption liquid. Nevertheless, the absence of a chemical reaction in the liquid will have a significant influence on the mass transfer process. Consequently, a dedicated modeling analysis will be required. Thus, predicted and experimental results will be compared according to a numerical simulation in this work.

(iii) Absorption studies with traces of H₂S are scarce. For odor removal and toxicity guidelines, 100 ppm is considered as the maximum acceptable limit.¹⁰ For that reason, this level of concentration has been taken as the inlet feed concentration in this study to evaluate the potential of water absorption with trace concentrations.

(iv) The prediction of the mass-transfer resistance on the external part of the membrane (i.e. in the extra capillary space) is known to be problematic.^{9,11} Fiber geometry and packing fraction play a key role but the numerous correlations that have been reported up to now remain controversial. To that respect, two different membrane modules, showing different packing ratios, have been investigated in this study to investigate the influence of module design on mass-transfer performances.

Theoretical Background

A membrane contactor is a process that achieves gas-liquid (or liquid-liquid) mass transfer by passing the fluid to be scrubbed on the opposite side of the absorbing fluid of a microporous membrane.

The contaminated gas may flow in the tube or shell side, in concurrent or countercurrent flow with the solvent stream. The membranes could be hydrophilic or hydrophobic, that is pores could be gas-filled (dry) or liquid-filled (wet).

The gas-liquid interface is at the pore mouth of the membrane since the liquid and gas phases are flowing on each side of the membrane without any phase dispersion on both side, and this is achieved by a careful control of the pressure difference across the membrane barrier.

Two operating modes depending on the gas and absorbent pressure on either tube or shell side of the membrane-based gas-liquid contactor can be considered, namely the wetted and nonwetted (dry) modes.

In the wetted mode (Figure 1), the gas pressure P_g has to be higher than that of the liquid to prevent the latter from dispersing as drops into the gas phase. In this mode, the pores of the membrane are filled of liquid, and the absorbent, which flows on one side, wets spontaneously the hydrophilic membrane, while gas is flowing on the other side of the

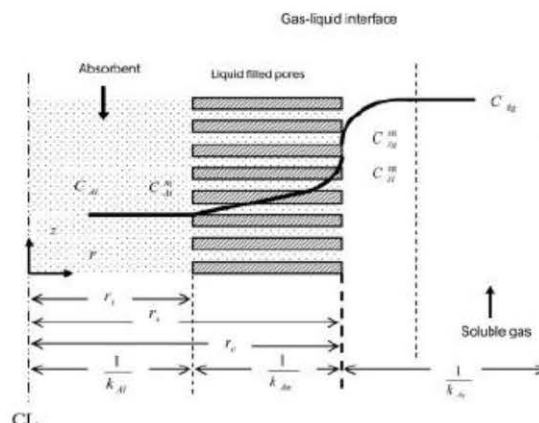


Figure 1. Wetted mode of a hollow fiber membrane contactor.

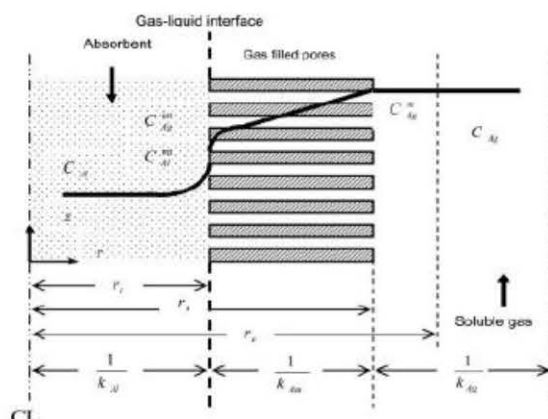


Figure 2. Non wetted mode of a hollow fiber membrane contactor.

membrane. The gas-liquid interface is at the pore mouth of the hydrophilic membrane on the gas side.

Conversely, in the nonwetted (dry) mode (Figure 2), the liquid absorbent does not wet the membrane whose pores are filled of gas. Besides, the gas pressure P_g has to be lower than that of the liquid in order to prevent any dispersion of gases in the liquid in form of bubbles. The absorbent does not cross the membrane pore mouth unless the liquid pressure exceeds a certain critical value. The gas liquid interface is at the pore mouth of the hydrophobic membrane on the liquid side.

The preference of one operation mode on the other is dictated by the importance of the chemical reaction accompanying the absorption. When the absorption is simply physical, the nonwetted mode is suitable to take advantage of the higher diffusivity in the gas phase, hence the mass transfer is controlled by the liquid phase. However, when a fast or instantaneous chemical reaction is taking place in the liquid phase, the wetted mode is indicated, and consequently a gas phase mass-transfer control.

Hence, as depicted in Figures 1 and 2, we have three mass transfer resistances in series: the gas boundary layer film, the membrane stagnant layer, and the liquid boundary layer film resistances. Since, in the nonwetted mode, the membrane pores are gas-filled, the gas phase mass-transfer resistance is likely to be more important than that in the liquid phase, except in the case where a chemical reaction is accompanying the physical absorption or when the gas solubility is not high.

Unlike the classical membrane applications (reverse osmosis, ultrafiltration, microfiltration, gas permeation, etc.), the separation driving force is the concentration gradient rather than a pressure gradient.

As shown in Figures 1 and 2, and based on the driving forces of the concentration differences, the molar mass transfer flux J_A of specie A is depicted as:

$$J_A = k_{Ag}(C_{Ag} - C_{Ag}^m) = k_{Am}(C_{Ag}^m - C_{Al}^{int}) = k_{Al}(C_{Al}^{int} - C_{Al}) = K_{ov}\Delta C_A \quad (1)$$

Assuming the system operated at steady state, and gas and liquid at equilibrium at the membrane wall, the concentration profile is discontinuous at the membrane interface in both wetted and dry mode, according to Henry's equilibrium law.

In the case of a hydrophobic (nonwetted mode) membrane, with the liquid phase flowing on the tube side, no chemical reaction, with the driving force based on the gas phase concentration, the overall mass-transfer coefficient in series is:

$$\frac{1}{K_{ov}d_i} = \frac{1}{k_{Ag}d_o} + \frac{1}{k_{Am}d_{lm}} + \frac{1}{Hk_{Al}d_i} \quad (2)$$

A complete set of equations has been detailed by Sirkar¹⁷ and explicitly reviewed by Boucil et al.¹⁸

K_{ov} , the overall mass-transfer coefficient, is calculated by the following expression:

$$K_{ov} = \frac{V}{A_T} \ln \left[\frac{C_{Ag}}{C_{Ao}} \right] \quad (3)$$

It is clearly seen from the above equation that the magnitude of the Henry's constant is a preponderant factor in the mass-transfer resistance control. For the absorption of gas specie with low H value, through a hydrophobic membrane, both the gas film and the membrane layer resistances are negligible; consequently, the mass transfer is controlled by the liquid film layer resistance.

Inversely, with a high H and a hydrophilic membrane, the gas boundary layer resistance is negligible and for a hydrophobic membrane mass transfer is mainly controlled by the boundary layer gas resistance.

The above observations are obvious in the sense that the absorption of gas specie with a high H has a higher affinity for the liquid phase, where a lower mass-transfer resistance is encountered. On the other hand, a substantial liquid film layer resistance is expected for low H gas specie.

In general, the pores that are filled by water, gas or both depend on the operating pressure, surface tension and contact angle between the two phases as reported by Mahmud et al.¹⁹

Experimental Section

The polypropylene made hollow fiber cartridges used in this study, whose geometrical properties are shown in Table 1, were supplied by Intersep (Wokingham, Berks, U.K.) and are similar to those used by Boucil et al.¹⁸ Module I has a higher number of fibers than a larger contact surface area. The membrane specifications that were not supplied by the manufacturer have been estimated. The inner contact area stands for the total surface area based on the inner fiber diameter. The packing fraction is the ratio of the total outer diameter fiber volume to the shell volume. The surface to volume fraction is the ratio of the active surface area to the shell volume.

The built experimental set-up is shown in Figure 3. The gas and liquid phase, separated by the membrane wall, are circulated on a countercurrent flow pattern. Demineralized water (pH 7) was used as absorption liquid. The laboratory set-up was run (for both contactor modules) at different gas flow rates, circulating the gas continuously inside the fiber bundle, and the liquid batch-wise in the shell of the contactor. The hydrogen sulfide, a reagent grade supplied by BOC, received with a 1000 ppm v/v concentration, is diluted into air and the concentration broken down to 100 ppm v/v,

Table 1. Specifications of the HF Contactors Used in this Study

Characteristics	Module I (Close Packed)	Module II (Wide Spaced)	Source
Fibers material	Polypropylene	Polypropylene	Manufacturer
Fiber inner diameter (μm)	330	330	Manufacturer
Fiber outer diameter (μm)	360	360	Estimated
Thickness δ (μm)	15	15	Estimated
Average pore size r_p (μm)	0.06	0.06	Manufacturer
Porosity ε	0.6	0.6	Manufacturer
Number of fibers	1930	120	Estimated
Active module length (mm)	200	200	Manufacturer
Shell inner diameter (mm)	35	6	Estimated
Inner contact area (m^2)	0.40	0.0248	Manufacturer
Outer contact area (m^2)	0.4363	0.0271	Estimated
Packing fraction	0.204	0.432	Estimated
Shell side volume fraction	0.796	0.568	Estimated
Surface to volume fraction (m^2/m^3)	2400	4387	Estimated

which is equivalent to 8.314×10^{-6} moles/ cm^3 at a 15-psig inlet gas pressure. The gas flow rate is measured by a gas flow meter, and the inlet and outlet gas pressures are controlled by pressure gages (0–30 psig).

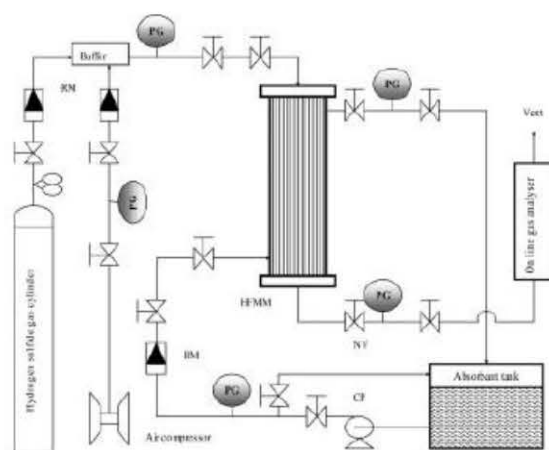
Since we operate the absorption module on a nonwetted mode, the liquid pressure was carefully maintained at 15 psig, and the gas phase pressure at 10 psig.

The inlet and outlet gas mixture concentrations were controlled by means of a Custodian gas detector, supplied by Crocown Detection Instruments (Oxfordshire, U.K.), after which the outlet gas is vented through the exhaust hood. The accuracy of this probe is 1 ppm v/v in a range of 50 ppm.

Mathematical Model

The mass transport process is diffusional in the radial direction and convective in the longitudinal direction.

A theoretical model based on the second Fick's law is developed to describe the absorption of gas (H_2S) into an absorbent (water), to predict the outlet gas concentration as a function of the velocity of the absorbent in the gas side of the contactor module.


Figure 3. Experimental laboratory rig set-up.

Assuming the following valid assumptions:

(1) Isothermal conditions and ideal gas behavior (which can be checked according to corresponding state computations, for instance²⁰)

(2) Fully developed laminar flow in the fiber side

(3) Steady state operated system

(4) Negligible axial and angular concentrations gradients

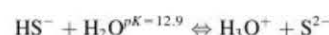
(5) Negligible convective transport in the angular and radial directions

(6) Constant gas and liquid pressures

The mass-transfer continuous equation in cylindrical coordinates for specie i is as shown in Figure 4:

$$v_z \frac{\partial C_{Ag}}{\partial z} = D_{Ag} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{Ag}}{\partial r} \right) \right] + (R_A) \quad (4)$$

The hydrolysis reactions accompanying the physical diffusion of the gas (Table 2) through the membrane are:



For low pH values, and because of the very low values of the equilibrium constants (instantaneous chemical reactions) of both hydrolysis reactions, the formation of HS^- could be neglected. Then operating at a low range of pH values, the absorption is simply a physical transport of H_2S as observed by Hinz and Walin.²³

When the contaminated gas is flowing into the fiber bore, and assuming a laminar flow and a fully developed parabolic velocity distribution profile in the cylindrical fiber bore, the velocity is expressed as:

$$v_z(r) = 2\bar{v}_z \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right]$$

Substituting the velocity expression into the mass transport equation yields:

$$2\bar{v}_z \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \frac{\partial C_{Ag}}{\partial z} = D_{Ag} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{Ag}}{\partial r} \right) \right] \quad (5)$$

The concentration profile is symmetrical around the center of the fiber bore, and the specie concentration in the shell

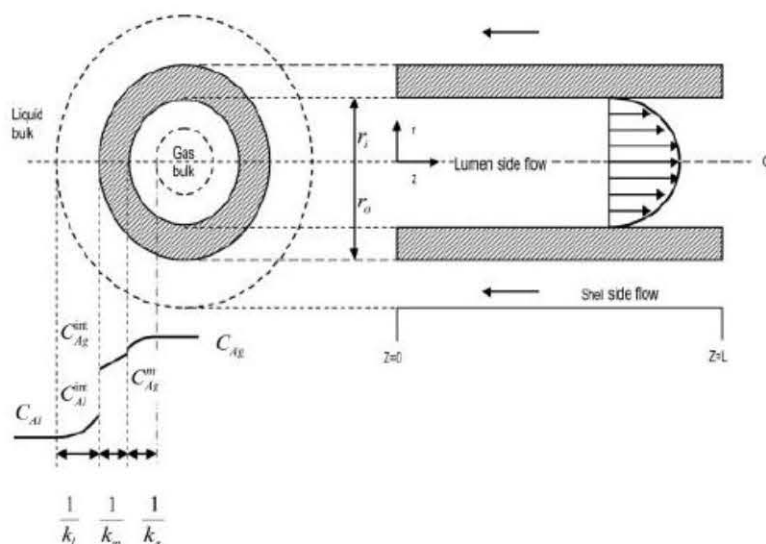


Figure 4. Flow configuration and mass-transfer resistances profiles.

side of the contactor is the gas–liquid interface concentration when the gas is flowing inside the fibers. Besides, the feed gas concentration is known at the module inlet for both circulation paths. Therefore, the above governing partial differential equations are subject to the following initial and boundary condition:

$$\text{at } z = 0, \quad C_{Ag} = C_{Agi} \quad \text{for any } r_i \geq r \geq 0 \quad (6)$$

$$\text{at } r = 0, \quad \frac{\partial C_{Ag}}{\partial r} = 0 \quad \text{for any } l \geq z \geq 0 \quad (7)$$

$$\text{at } r = r_i, \quad D_{Ag} \frac{\partial C_{Ag}}{\partial r} = K_{ext} [C_{Ag}^{int} - C_{Ag}^{ext}] \quad (8)$$

$$\text{for any } l \geq z \geq 0$$

The reaction between H_2S and water being instantaneous, its concentration C_{Ag}^{int} at the membrane–liquid interface could be neglected.

The outlet gas concentration C_{Ago} used for the calculation of the overall mass-transfer coefficient K_{ov} is determined as a “mixing cup” concentration given by Skelland²⁴ as:

$$C_{Ago} = \frac{\int_0^{r_i} 2\pi r v_z(r) C_{Ag} dr}{\int_0^{r_i} 2\pi r v_z(r) dr}$$

To generalize the results of this study, and simplify the governing equation along with its initial and boundary condi-

tions it is subject to, the following dimensionless variables are introduced:

$$\xi = \frac{r}{r_i}, \quad \zeta = \frac{z}{l}, \quad \Phi_{Ag} = \frac{C_{Ag}}{C_{Agi}} \quad (9)$$

Introduction of these new variables into Eqs. 5 through 8 and after simplifications and rearrangements yields to:

$$\frac{\partial \Phi_{Ag}}{\partial \zeta} = 2 \left(\frac{Dl}{\bar{v}_z d_f^2} \right) \left[\left(\frac{1}{1 - \xi^2} \right) \left\{ \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \Phi_{Ag}}{\partial \xi} \right) \right\} \right] \quad (10)$$

Hence, the initial and boundary conditions will simplify to:

$$\text{at } \zeta = 0, \quad \Phi_{Ag} = 1 \quad (11)$$

$$\text{at } \xi = 0, \quad \frac{\partial \Phi_{Ag}}{\partial \xi} \bigg|_{\xi=0} = 0 \quad (12)$$

$$\text{at } \xi = 1, \quad \frac{\partial \Phi_{Ag}}{\partial \xi} \bigg|_{\xi=1} = -\frac{Sh_{ex}}{2} \Phi_{Ag} \bigg|_{\xi=1} \quad (13)$$

where the term $\frac{\bar{v}_z d_f^2}{Dl}$ is the dimensionless Graetz number based on the internal fiber diameter, and related to the dimensionless Reynolds and Schmidt numbers as: $Gr = Re Sc d_f/l$.

The Sh_{ex} is the external dimensionless Sherwood number defined as $Sh_{ex} = K_{ext} d_f / D_{Ag}$ where the K_{ext} stands for the combined mass transfer in the gas phase and the membrane and calculated as $\frac{1}{K_{ext}} = \frac{1}{k_{Am}} + \frac{1}{k_{Ag}}$. Kreulen et al.²⁵ have mentioned that in porous structures, the diffusion prevails over convection and the mass transfer through the membrane can be calculated as follows:

$$\frac{1}{k_{Am}} = \frac{\delta \tau}{D_{Am} \varepsilon} = \frac{\delta \tau}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{Ag}} + \frac{1}{D_{AK}} \right) \quad (14)$$

The D_{Am} is the diffusion coefficient in the membrane micropores, and is a combination of the continuum or molecular

Table 2. Gas Parameters Used in this Study

Gas Parameter	Value	Source
Diffusivity D_{Al} of H_2S in water	$2.10 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	Haimour et al. ²¹
Diffusivity D_{Ag} of H_2S in air	$1.65 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$	Diaz et al. ²²

diffusion D_{Ag} which is determined by the different molecules interactions, and the Knudsen diffusion D_{AK} when the molecules interactions with the pore's walls are taken into account.

The Knudsen diffusion is expressed as: $D_{AK} = \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$.

It has been reported by Kreulin et al.²⁵ that the Knudsen diffusion is considerable only for small pore diameters ($r_p < 0.05 \mu\text{m}$). Furthermore, Prasad and Sirkar (1985) have related the tortuosity to the porosity as $\tau = (2 - \epsilon)^2 / \epsilon$, whereas, Dindore et al.¹⁰ have estimated the porosity to tortuosity ratio as 0.42 for microporous polypropylene hollow fiber membranes.

The outlet mixing cup concentration rewritten in a dimensionless form is:

$$\Phi_{Ago} = 4 \int_0^1 \xi(1 - \xi^2) \Phi_{Ag} d\xi \quad (15)$$

The extent of the soluble gas removal η which expresses the percentage of the solute in the gas stream that was recovered is defined as:

$$\eta = \frac{C_{Agi} - C_{Ago}}{C_{Agi}} = 1 - \Phi_{Ago} \quad (16)$$

Analytical Solution

The separation of variables method is used to solve this problem. If we let $\Phi(\xi, \zeta) = R(\xi)Z(\zeta)$, the governing partial differential equation gives rise to two separate ordinary differential equations, namely:

$$\frac{dZ}{Z} = -\frac{2\beta^2}{Gr} d\zeta \quad (17)$$

$$\xi \frac{d^2 R}{d\xi^2} + \frac{dR}{d\xi} + \beta^2 \xi(1 - \xi^2)R = 0 \quad (18)$$

where β^2 , a real positive number, represents the eigenvalues of the system.

The solution of Eq. 17 is

$$Z(\zeta) = C_1 \exp\left[-\frac{2\beta^2 \zeta}{Gr}\right] \quad (19)$$

where C_1 is an arbitrary integration constant.

Making use of the transformations on both the dependant variable $u = \beta^2 \xi^2$ and on the independent one $R(u) = e^{-\frac{2\beta^2 \zeta}{Gr}} S(u)$, the differential Eq. 18 is transformed to:

$$u \frac{d^2 S}{du^2} + (1 - u) \frac{dS}{du} - \left(\frac{1}{2} - \frac{\beta}{4}\right) S = 0 \quad (20)$$

which is known as Kummer's equation²⁶ and admits, under the boundary condition of symmetry, (12) the solution:

$$R(\xi) = \exp\left(-\frac{\beta \xi^2}{2}\right) {}_1F_1\left(\frac{1}{2} - \frac{\beta}{4}; 1; \beta \xi^2\right) \quad (21)$$

${}_1F_1$ is the Kummer Hypergeometric function of the first kind and defined by:

$${}_1F_1(a; b; x) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a_i x^i}{b_i i!} = 1 + \frac{ax}{b} + \frac{(a)_2 x^2}{(b)_2 2!} + \frac{(a)_3 x^3}{(b)_3 3!} + \dots + \frac{(a)_i x^i}{(b)_i i!} \quad (22)$$

with $(a)_i = a(a+1)(a+2)\dots(a+i-1)$ and $(b)_i = b(b+1)(b+2)\dots(b+i-1)$.

The eigenvalues β_i are the roots of the equation resulted from the application of the second boundary condition:

$$\left(\frac{Sh}{2} - \beta_i\right) {}_1F_1\left(\frac{1}{2} - \frac{\beta_i}{4}; 1; \beta_i\right) + 2\beta_i \left(\frac{1}{2} - \frac{\beta_i}{4}\right) \times {}_1F_1\left(\frac{3}{2} - \frac{\beta_i}{4}; 2; \beta_i\right) = 0 \quad (23)$$

The system being linear, a general solution is obtained by superposition:

$$\Phi(\xi, \zeta) = \sum_{i=1}^{\infty} C_{2i} \exp\left(-\frac{2\beta_i^2 \zeta}{Gr}\right) \exp\left(\frac{\beta_i \xi^2}{2}\right) \times {}_1F_1\left(\frac{1}{2} - \frac{\beta_i}{4}; 1; \beta_i \xi^2\right) \quad (24)$$

The integration coefficients C_{2i} of the above general solution are obtained by applying the initial condition¹⁸ and afterwards by making use of the orthogonal properties of the Sturm-Liouville system:

$$C_{2i} = \frac{\frac{1}{\beta_i} \exp\left(-\frac{\beta_i}{2}\right) \left[{}_1F_1\left(\frac{1}{2} - \frac{\beta_i}{4}; 1; \beta_i\right) - \left(1 - \frac{\beta_i}{4}\right) {}_1F_1\left(\frac{3}{2} - \frac{\beta_i}{4}; 2; \beta_i\right) \right]}{\int_{\xi=0}^1 \xi(\xi - \xi^2) \exp(-\beta_i \xi^2) \left[{}_1F_1\left(\frac{1}{2} - \frac{\beta_i}{4}; 1; \beta_i \xi^2\right) \right]^2 d\xi} \quad (25)$$

It is worth noting that the eigenvalues β_i of the algebraic Eq. 23 and the integral in the C_{2i} denominator are evaluated by any suitable numerical techniques.

Numerical Solution Procedure

Solving analytically this problem is a quite tedious task. However, many numerical techniques can be used to solve this nonlinear partial differential equation, such as the finite difference discretization, quasi-linearization techniques, and the orthogonal collocation methods.

The orthogonal collocation, introduced by Villadsen and Stewart,²⁷ is a technique categorized as a method of weight residuals and has been shown by Finlayson²⁸ to be superior in some respects to the finite difference approaches and yield more accurate results with less computational effort compared with the conventional methods. Extensive and successful applications of this method to dynamic simulations of chemical processes have been made.²⁹⁻³¹

The dependant dimensionless variable Φ_{Ag} is approximated as:

$$\Phi_{Ag} = \sum_{j=1}^{n+2} l_j(\xi_j) \Phi(\xi_j, \zeta) \quad (26)$$

where $l_j(\xi_j)$, $j = 1, n+2$ are the interpolation polynomials and $\Phi(\xi_j, \zeta)$ is the value of concentration Φ_{Ag} at collocation points $\xi = \xi_j$ and space coordinate ζ . The $n+2$ term comes from the fact that $\xi = 0$ and $\xi = 1$ are also roots of the approximation polynomial.

The collocation points are chosen to be the zeros of the polynomials $P_n^{(\alpha, \beta)}(\xi)$ and the boundary points. These approx-

imation polynomials are described by the orthogonality relation as:

$$\int_0^1 \xi^\alpha (1-\xi)^\beta P_n^{(\alpha,\beta)}(\xi) P_m^{(\alpha,\beta)}(\xi) d\xi = 0$$

where $\xi^\alpha (1-\xi)^\beta$ is the weight function with $\alpha, \beta > -1$. The choice of α, β of the weighting function determines the type of polynomials used (Legendre, Lagrange, etc.), and consequently the location of the collocation points. Note that for cylindrical coordinates, the more suitable values for α and β are respectively 1 and 1.5.

Differentiating Eq. 26 gives:

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial \xi} = \sum_{i=1}^{n+2} A_{ij} \Phi_j(\xi_i, \zeta) \quad \text{with} \quad A_{ij} = \frac{dl_j}{d\xi} \quad \text{at} \quad \xi = \xi_i \quad (27)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial \xi^2} = \sum_{i=1}^{n+2} B_{ij} \Phi_j(\xi_i, \zeta) \quad \text{with} \quad B_{ij} = \frac{d^2 l_j}{d\xi^2} \quad \text{at} \quad \xi = \xi_i \quad (28)$$

where A_{ij} and B_{ij} are the weights for the first and second spatial derivative at ξ_i respectively.

The normal radial position ξ is defined to be 0 at the center of the fiber bore and 1 at the surface of the inner radius. Hence, the collocation points are numbered from 1 to $n+2$ with n interior collocation points and two end points.

Inserting Eqs. 27 and 28 into the governing partial differential equation yields to:

$$\frac{d\Phi_i}{dz} = \frac{2}{Gr(1-\xi_i^2)} \left\{ B_{ij} \Phi_1 + \sum_{j=2}^{n+1} B_{ij} \Phi_j + B_{i,n+2} \Phi_{n+2} + \frac{1}{\xi_i} \times \left[A_{1i} \Phi_1 + \sum_{j=2}^{n+1} A_{ij} \Phi_j + A_{i,n+2} \Phi_{n+2} \right] \right\} \quad (29)$$

The terms Φ_1 and Φ_{n+2} in the above expression are determined by means of the discretization of the boundary conditions (12) and (13) which are $\sum_{j=1}^{n+2} A_{1j} \Phi_j = 0$ and $\sum_{j=1}^{n+2} A_{n+2,j} \Phi_j = -\frac{Sh}{2} \Phi_{1,1}$, and rewritten respectively as:

$$A_{1,1} \Phi_1 + A_{1,n+2} \Phi_{n+2} = - \sum_{j=2}^{n+1} A_{1,j} \Phi_j$$

$$A_{n+2,1} \Phi_1 + \left(A_{n+2,n+2} + \frac{Sh}{2} \right) \Phi_{n+2} = - \sum_{j=1}^{n+1} A_{n+2,j} \Phi_j$$

The solution of the couple of algebraic equations yields the expression of Φ_1 and Φ_{n+2} that are substituted back into the governing equation to give:

$$\frac{d\Phi_i}{dz} = \frac{2}{Gr(1-\xi_i^2)} \left[\sum_{j=2}^{n+1} B_{ij} \Phi_j + \frac{1}{\xi_i} \sum_{j=2}^{n+1} A_{ij} \Phi_j + \frac{ANI \sum_{j=2}^{n+1} A_{1j} \Phi_j + AN2 \sum_{j=2}^{n+1} A_{n+2,j} \Phi_j}{DN} \right] \quad (30)$$

where:

$$ANI = \left(B_{i,n+2} + \frac{A_{i,n+2}}{\xi_i} \right) A_{n+2,1} - \left(B_{i,1} + \frac{A_{i,1}}{\xi_i} \right) \times \left(A_{n+2,n+2} + \frac{Sh}{2} \right)$$

$$AN2 = \left(B_{i,1} + \frac{A_{i,1}}{\xi_i} \right) A_{1,n+2} - \left(B_{i,n+2} + \frac{A_{i,n+2}}{\xi_i} \right) A_{1,1}$$

$$DN = \left(A_{n+2,n+2} + \frac{Sh}{2} \right) A_{1,1} - A_{1,n+2} A_{n+2,1}$$

At this moment, the problem to be solved has been reduced to the simultaneous solution of n ordinary differential equations at each collocation point ξ_i , n being the number of interior collocation points. It goes without saying that the higher is n , the more accurate will be the results, but the more computing effort and more time consuming.

Results and Discussions

The set of n ordinary differential Eq. 30, was simultaneously solved by a Runge-Kutta fifth order algorithm. The discretized ODE at the surface of the fiber is henceforth integrated from the initial condition $\zeta = 0$, to the contactor exit at $\zeta = 1$, which is in fact the simulated dimensionless outlet concentration Φ_{Ago} . The numerically simulated results are plotted in terms of Gr vs. Sh .

The performance of the two hydrophobic hollow fiber membrane modules, the close packed (Module I with large contact surface area) and the wide spaced (Module II with lower surface area), has been studied theoretically and experimentally for the absorption of H_2S into water.

As shown earlier, k_{Am} can be independently estimated from Eq. 14 knowing the pore properties for the hydrophobic membrane.

The performance of the hollow fiber membrane module was theoretically studied and the depletion extent η was plotted against Gr for different Sh values as shown in Figure 5. It can be seen from this plot that the contaminant gas removal improves as the feed gas velocity in the fiber bore decreases. The impact of the gas velocity expressed as the Gr number on the mass-transfer coefficient expressed as the

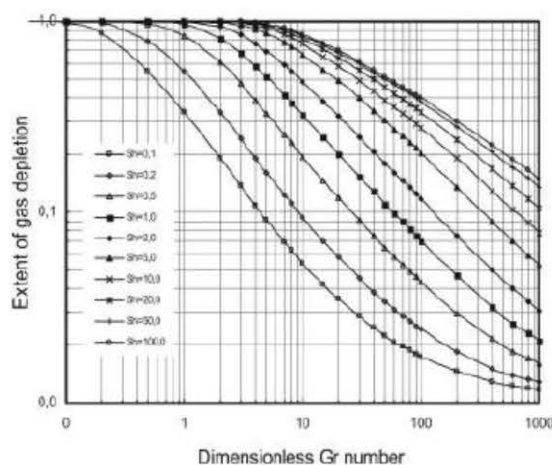


Figure 5. Simulated effect of Sh number on gas depletion.

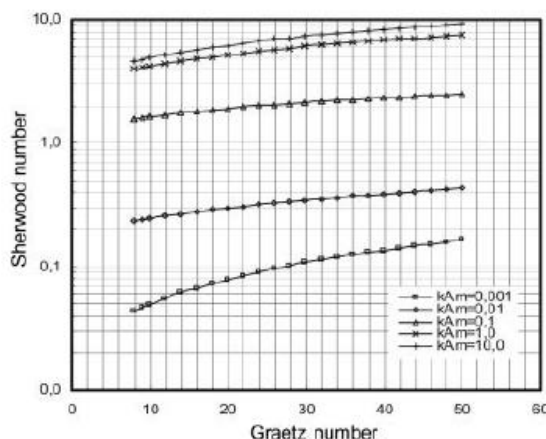


Figure 6. Simulated Sh number as a function of Gr for different k_{Am} .

Sh number has been theoretically studied. Figure 6 plots the effect of Gr on Sh at different membrane resistances and exhibits that the overall mass transfer K_{ov} is independent of the gas velocity for higher k_{Am} . For negligible membrane resistances ($k_{Am} \geq 10$ m/s), the variation of Sh with Gr number is insignificant.

Figure 5, a graph drawn from numerically simulated results, could be used to predict the design parameters of the hollow fiber contactor module knowing the operating conditions. In fact, for a specific gas and membrane morphology, one can determine the membrane resistance $1/k_{Am}$ through Eq. 14, and consequently the external Sherwood number Sh_{ex} . The dimensionless extent η , is obtained from Eq. 16 for a fixed inlet and desired outlet gas concentration, for which a value of the Gr number is generated from Figure 5 for the aforementioned Sh_{ex} . In consequence, and from the definition of Gr , for a known gas flow rate and length of fibers, the diameter and number of fibers could be easily estimated to meet the performance requirements of the contactor module.

The extent of gas depletion expresses the recovery efficiency which is one of the most important properties of HFM separation process and is expressed and determined by Eq. 16 as the percentage of H_2S in the gas stream that was recovered through the absorption process.

Figures 7 and 8 illustrate the H_2S extent of concentration depletion in the gas outlet stream as a function of gas flowrate. Experimental data and numerical simulation are presented for both HFM Modules I and II.

These figures show that a maximum acid gas removal of 85% has been achieved at a gas flow rate of 200 cm^3/mn with Module I and 89% at 10 cm^3/mn for Module II. The contact surface area, which could be increased by using a larger number of fibers or by increasing the fiber bundle length in the module, permits an efficient diffusional mass-transfer. Consequently, because Module I has a larger contact surface area, a higher amount of H_2S is present in the outlet gas stream in Module II compared with Module I for the same gas flow rate. The model solution agrees with the experimental data with a maximum deviation of up to 12% due mainly to the estimation of the porosity to tortuosity ratio ε/τ involved in the determination of the membrane resistance

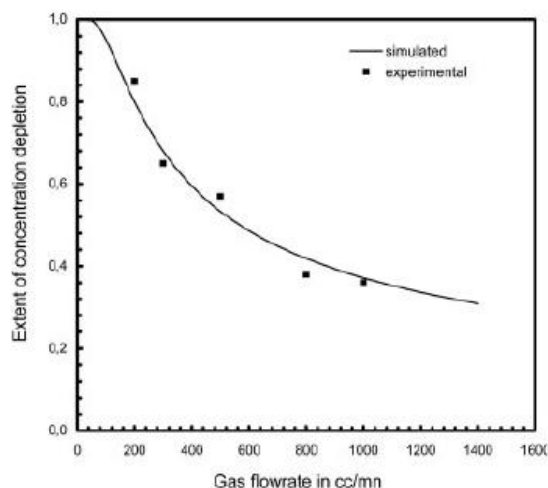


Figure 7. Experimental and simulated extent of concentration depletion for different gas flow rates for Module I.

k_{Am} . The essential reason to this difference is probably that the membrane assumed to be completely dry was partially wetted as a result of the gas and liquid fluctuating pressures.

Figures 9 and 10 compare the same experimental data drawn as Sh number vs. Gr number with the numerically simulated results for both modules. In this plot, the simulated results as well as the experimentally generated are in a good agreement with the theoretical truncated correlation known as the Levêque solution ($Gr = 1.62 Sh^{1/3}$).

Figures 11 and 12 exhibit the effect of the gas velocity in the fiber bore on the overall mass-transfer coefficient for both membrane contactors. The theoretical and experimental values have been calculated by means of Eq. 3. Both figures show that the overall mass-transfer coefficient vary very slightly with the velocity in the gas phase.

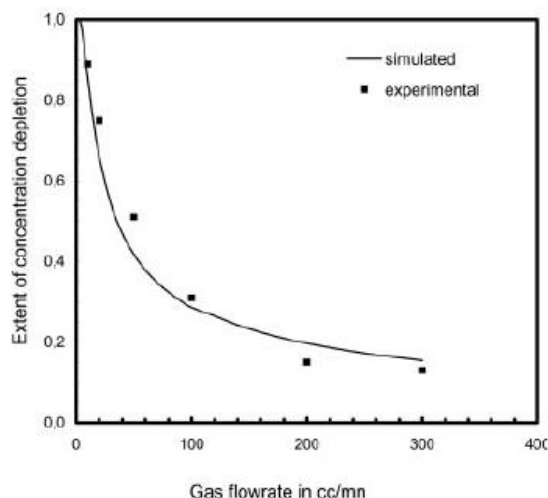


Figure 8. Experimental and simulated extent of concentration depletion for different gas flow rates for Module II.

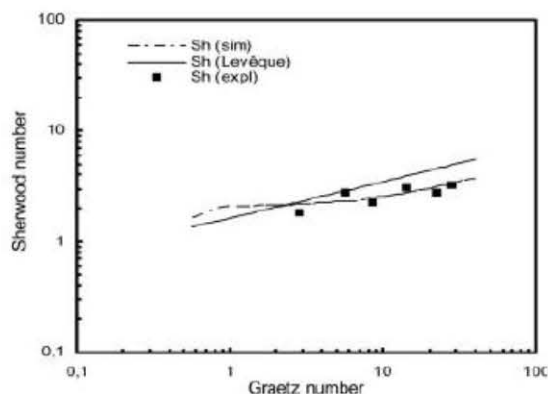


Figure 9. Comparison of simulated Sh with Levêque solution for Module I.

The gas flow rate is probably the most important operating variable in the gas-liquid membrane contactor because, in general, it has an obvious influence on the mass-transfer rate of H_2S . It is observed from both Figures 11 and 12, that the H_2S overall mass-transfer rate increases slightly with an increasing gas flow rate.

This is very likely due to the fact that the boundary layer thickness of the gas phase in the lumen side decreases with the increasing gas flow rate, which has an effect of decreasing the mass-transfer resistance of the gas phase resulting in a slight increase in the mass diffusion.

The numerically calculated results are in reasonable agreement with the experimentally generated data, especially for Module I, Module II having a narrow cartridge has shown channeling problems during its operation. The deviation of the laboratory collected data from the simulated results is mainly due to experimental errors and the uncertainty of the hypothetical assumptions involved in the theoretical model development.

Conclusion

The experimental studies conducted with the polypropylene HFMCs have demonstrated that this technology can effectively

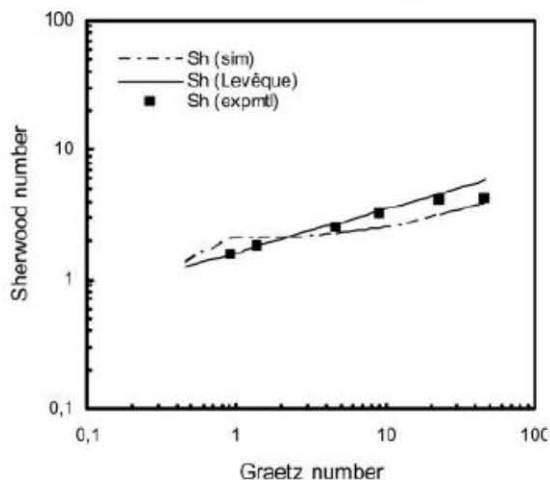


Figure 10. Comparison of simulated Sh with Levêque solution for Module II.

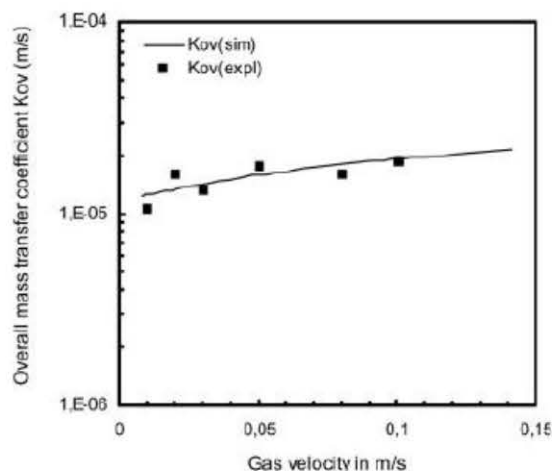


Figure 11. Simulated and experimental overall mass-transfer coefficient for Module I.

remove H_2S with substantial efficiencies of up to 89% for inlet concentrations of 100 ppm v. This study has also shown that the gas-liquid absorption of H_2S in a hollow fiber contactor is mostly membrane resistance controlled. The overall mass-transfer coefficient of the absorption process are in the same order of magnitude for the two modules and were found to vary between 1.0 and 1.5×10^{-5} m/s. The overall mass-transfer coefficient was found to vary as a linear function of the gas velocity with an almost negligible slope, but was insensitive to the inlet gas concentration. The membrane and/or gas phase resistance has a significant effect on this mass-transfer process. This is true for fast reactions in the liquid phase and/or considerable gas flow rates. If the overall mass-transfer resistance, $1/K_{ov}$, increases in the same extent than according to the resistance-in-series model, one may conclude that the resistance in the liquid has no substantial impact at the actual applied conditions where the mass transfer resistance in the membrane and/or gas phase is much higher.

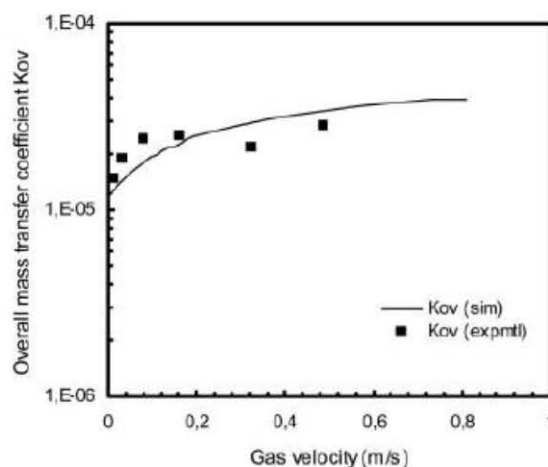


Figure 12. Simulated and experimental overall mass transfer for Module II.

The analysis of the data reveals that the performance of the hollow fiber membrane contactor is dependant on the gas velocity in the fibre lumen as well as on the module's geometry. In fact, because of its larger contact surface area, the absorption efficiency is higher in Module I compared with Module II for the same gas flow rates.

Notation

A_T = total surface area of gas liquid contact (m^2)
 $A_{i,j}$ = matrix coefficients of the weight first derivative
 $B_{i,j}$ = matrix coefficients of the weight second derivative
 C_{Ag} = gas phase molar concentration of specie A (mol/m^3)
 C_{Al} = liquid phase molar concentration of specie A (mol/m^3)
 C_{Ag}^{int} = gas phase molar concentration of specie A at the membrane wall (mol/m^3)
 C_{Ag}^m = molar concentration of specie A across the membrane barrier (mol/m^3)
 C_{Al}^{int} = liquid phase molar concentration of specie A at the membrane wall (mol/m^3)
 $C_{Ag,i}$ = molar concentration of specie A in the gas phase at module entrance (mol/m^3)
 $C_{Ag,o}$ = molar concentration of specie A in the gas phase at module exit (mol/m^3)
 D_{Al} = diffusion coefficient of specie A in water (m^2/s)
 D_{Ag} = diffusion coefficient of specie A in air (m^2/s)
 D_{AK} = continuum Knudsen diffusion coefficient of specie A (m^2/s)
 d_i = inner fiber diameter (m)
 d_{lm} = logarithmic mean diameter (m)
 d_o = outer fiber diameter (m)
 Gr = dimensionless Graetz number
 H = dimensionless Henry's law constant (–)
 J_A = molar mass-transfer flux of specie A (mol/s)
 k_{Ag} = gas film mass-transfer coefficient of specie A (m/s)
 k_{Al} = liquid film mass-transfer coefficient of specie A (m/s)
 k_{Am} = membrane mass-transfer coefficient of specie A (m/s)
 K_{ext} = external mass-transfer coefficient (m/s)
 K_{ov} = overall mass-transfer coefficient (m/s)
 M_A = solute molecular weight (kg/mol)
 l = active membrane fiber length (m)
 l_j = orthogonal interpolating polynomial
 n = number of fiber in the bundle (–)
 r = radial coordinate
 r_i = inner fiber radius
 r_o = outer fiber diameter
 r_p = mean pore radius (m)
 R = ideal gas constant ($8.314 Pa \cdot m^3 / mol \cdot K$)
 Sh = dimensionless Sherwood number (–)
 T = temperature in $^{\circ}K$
 V = gas flow rate (m^3/s)
 $v_z(r)$ = radius dependant velocity in the z direction
 $\bar{v}_z$ = mean average velocity in the fiber in the z direction (m/s)
 z = longitudinal contactor coordinate

Greek letters

Φ_{Ag} = dimensionless concentration of specie A in the gas phase
 $\Phi_{Ag,i}$ = dimensionless inlet concentration of specie A in the gas phase
 $\Phi_{Ag,o}$ = dimensionless outlet concentration of specie A in the gas phase
 ξ = dimensionless longitudinal coordinate
 ξ_r = dimensionless radial coordinate
 ξ_i = collocation point
 ε = fiber bundle to shell packing fraction
 η = extent of gas removal
 δ = membrane thickness
 τ = membrane's pore tortuosity

Literature Cited

- Esato K, Eisman B. Experimental evaluations of Gore TexTM membrane oxygenator. *J Thor Cardiovasc Surg.* 1975;69:690–697.

- Qi Z, Cussler EL. Microporous hollow fibers for gas absorption. *J Membr Sci.* 1985;23:321–332.
- Cooney DO, Jackson CC. Gas absorption in a hollow fiber device. *Chem Eng Commun.* 1989;79:153–163.
- Karoo S, Sirkar KK. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membranes. *Ind Eng Chem Res.* 1993;32:674–684.
- Matson SL, Lopez J, Ward WJ. Separation of gases with synthetic membranes. *Chem Eng Sci.* 1983;38:503–512.
- Yang MC, Cussler EL. Designing hollow fiber contactors. *AIChE J.* 1986;32:1910–1916.
- Prasad R, Sirkar KK. Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fiber membrane. *AIChE J.* 1988;34:177–188.
- Sirkar KK. Membrane separation technologies: current developments. *Chem Eng Commun.* 1997;157:145–184.
- Gabelman A, Hwang ST. Hollow fiber membrane contactors. *J Membr Sci.* 1999;159:61–106.
- Dindore VY, Brilman BWF, Versteeg GF. Modeling cross flow membrane contactors: mass transfer with chemical reactions. *J Membr Sci.* 2005;55:275–289.
- Criscuoli A, Drioli E, Moretti U. Membrane contactors in the beverage industry for controlling the water gas composition. *Ann N Y Acad Sci.* 2003;984:1–16.
- Tan X, Li K, Teo WK. Odor control using hollow fiber membrane modules. *AIChE J.* 2005;51:1367–1376.
- Wang D, Teo WK, Li K. Selective removal of trace H_2S from gas streams containing CO_2 using hollow fibre membrane modules/contactors. *Sep Pur Technol.* 2004;35:125–131.
- Li K, Wang D, Koe CC, Teo WK. Use of asymmetric hollow fibre modules for elimination of H_2S from gas streams via a membrane absorption method. *Chem Eng Sci.* 1998;53:1111–1119.
- Wang D, Teo WK, Li K. Removal of H_2S to ultra-low concentrations using an asymmetric hollow fibre membrane module. *Sep Pur Technol.* 2002;27:33–40.
- Li K, Kong JF, Wang D, Teo WK. Tailor-made asymmetric PVDF hollow fibers for soluble gas removal. *AIChE J.* 1999;45:1211–1220.
- Sirkar KK. Other new membranes. In: Ho WSW and Sirkar KK, editor. *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992:885–899.
- Boucl N, Jefferson B, Parsons SA, Judd SJ, Stuetz RM. Direct molecular hydrogen sulfide scrubbing with hollow fiber membranes. *Water Sci Technol.* 2001;44:135–142.
- Mahmud H, Kumar A, Narbaitz RM, Matsuura T. Mass transport in air stripping process using microporous polypropylene hollow fiber: effect of toluene in aqueous feed. *J Membr Sci.* 2002;209:207–219.
- Reid RC, Prauznitz JM, Sherwood TK. *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw-Hill, 1977.
- Haimour N, Sandall OC. Molecular diffusivity of hydrogen sulfide in water. *J Chem Eng Data.* 1984;29:20–22.
- Diaz M, Vega A, Coca J. Correlation for the estimation of gas-liquid diffusivity. *Chem Eng Commun.* 1987;52:271–281.
- Hinz A, Wallin M. Individual and simultaneous desorption of H_2S and CO_2 from synthetic green liquor. *Chem Eng J.* 1999;72:63–67.
- Skelland AHP. *Diffusional Mass Transfer*. New York: Wiley, 1974.
- Kreulen H, Smolders CA, Versteeg GF, Vanswaaij WPM. Determination of mass transfer in wetted and non-wetted microporous membranes. *Chem Eng Sci.* 1993;48:2093–2102.
- Slater LJ. *Confluent Hypergeometric Functions*. London: Cambridge University Press, 1960.
- Villadsen JV, Stewart WE. Solution of boundary value problems by orthogonal collocation. *Chem Eng Sci.* 1967;22:1483–1501.
- Finlayson BA. Packed bed reactor analysis by orthogonal collocation. *Chem Eng Sci.* 1971;26:1081–1091.
- Kao YK, Yan Z. Dynamic modeling and simulation of simple membrane permeators. *Chem Eng Commun.* 1987;59:343–370.
- Michelsen ML. Axial dispersion and the collocation method. *Chem Eng Sci.* 1994;49:3675–3682.
- Tessendorf S, Gani R, Michelsen ML. Modeling, simulation, and optimization of membrane-based gas separation systems. *Chem Eng Sci.* 1999;54:943–955.

Manuscript received July 3, 2007, and revision received Sept. 24, 2007.

PUBLICATION # 2

CO₂ Capture in HFFM Contactor with Typical Amine Solutions: A Numerical Analysis

Noureddine Boucif, Eric Favre, Denis Roizard

Chemical Engineering Science, **2008**, 63, 5375-5385

Le comportement de l'absorption de dioxyde de carbone dans un contacteur membranaire à fibres creuses a été mathématiquement modélisé. Dans cette analyse, la solution absorbante coule dans le côté intérieur de la fibre et le gaz pur dans la calandre du module qui est opéré à contre-courant et en mode non mouillé, i.e. les pores de la paroi membranaire sont entièrement remplis de gaz. Les équations différentielles à dérivées partielles couplées et non linéaires qui gouvernent le processus de transfert de matière étaient numériquement résolues par la technique de la collocation orthogonale. Trois types d'alkanolamines souvent utilisées dans l'industrie du traitement de gaz, à savoir la diethanolamine (DEA), la 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP), et le diisopropanolamine (DIPA) ont été utilisés comme solutions absorbantes dans ce travail. La caractéristique importante dans cette étude est que le modèle mathématique a été bâti sur la base du modèle de formation de carbamate en deux étapes au lieu du modèle à une étape utilisé précédemment dans diverses recherches. La concentration de dioxyde absorbé effluente est simulée et les effets de la vitesse du liquide, la concentration initiale de l'alkanolamine et le coefficient de transfert de masse externe ont aussi été étudiés. L'analyse inclut, en outre, les effets du diamètre et de la longueur des fibres sur la concentration de gaz liquide à la sortie en fonction de la vitesse du liquide dans la fibre. Les résultats de simulation montrent que les solutions de l'AMP présentent une capacité d'absorption beaucoup plus élevée par rapport aux deux autres solutions amine.



CO₂ capture in HFMM contactor with typical amine solutions: A numerical analysis

Nouredine Boucif¹, Eric Favre*, Denis Roizard

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (UPR 6811-Nancy Université), ENSIC-BP 451 1, rue Grandville, F-54001 Nancy Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 February 2008
Received in revised form 7 July 2008
Accepted 10 July 2008
Available online 15 July 2008

Keywords:

Hollow fiber membrane module
Gas-liquid absorption
Two-step carbamate formation
Orthogonal collocation

ABSTRACT

The absorption behavior of carbon dioxide using a hollow fiber membrane contactor was numerically analyzed. In this analysis, the absorbent solution is flowing in the inner side of the fiber bore and the pure gas in the shell and the module operated in a non-wetted mode. The derived coupled non-linear governing partial differential equations were numerically solved by the orthogonal collocation technique. Three typical alkanolamines of industrial use, the diethanolamine (DEA), the 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), and the diisopropanolamine (DIPA) were used as absorbents in this work. One important feature of this study was building the mathematical model based on the two-step carbamate formation model instead of the one-step model used by previous investigators. The outlet absorbed dioxide concentration was simulated and studied with respect to the liquid velocity, initial amine concentration and external mass transfer coefficient. The analysis includes the effects of the diameter and length of the fibers on the liquid outlet gas concentration as a function of the liquid velocity in the fiber. Simulation results show that AMP solutions present a much higher absorption capacity compared to the other two amine solutions.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Global warming and climate change are believed to be caused by the greenhouse effect and are receiving increasing attention in recent years. Greenhouse gases, including mostly carbon dioxide (CO₂), ozone (O₃), nitrous oxide (N₂O), and chlorofluorocarbons (CFCs), result inevitably from the combustion of fossil fuels. Rangwala (1996) reported that a power plant with stack gas flowrates of 500 m³/s has a typical CO₂ generation rate of 400 ton/h.

Prior to the industrial revolution, the relatively constant concentration of CO₂ in the atmosphere implied that the amounts of CO₂ generated by natural processes are almost equal to that absorbed by natural processes. However, human activity, mainly burning fossil fuels, produces about 24 billion of tons of CO₂ per year and only half of which is being absorbed by natural processes (Morrissey and Justus, 2002). Henceforth, the capture of CO₂ from flue gases of power plants is an effective way to prevent the threat of global warming and approach the objectives set out by the Kyoto Agreement.

CO₂ can be recovered by an amine based chemical absorption process forming therefore a hybrid technology. The hollow fiber microporous membrane (HFMM) is an emerging technology used for the selective CO₂ elimination when combined in tandem with

chemical absorption processes. The noticeable advantage of the HFMM over conventional technologies is the physical size and weight reduction of the gas-liquid contacting module. Besides, the HFMM offers a much larger contact area per unit volume than packed columns or tray towers, as it eliminates entrainment and flooding, and reduces foaming on operating flowrates.

In addition, because of their small size and light weight these devices are found attractive and ideal for different gas-liquid absorption applications (Wickramasinghe et al., 1992). Many investigators have focused their studies on modeling gas-liquid absorption by means of hollow fiber membrane contactors, especially for SO₂ absorption into water (Karoo and Sirkar, 1993), CO₂ capture by aqueous solvents (Kreulen et al., 1993; Rangwala, 1996; Mavroudi et al., 2006), H₂S odor control (Li et al., 1999, 2000; Boucif et al., 2008).

Unlike the traditional membrane applications such as reverse osmosis, ultrafiltration, or gas permeation, the separation driving force is the concentration gradient rather than a pressure gradient. The mass transfer takes place from the gas phase through the membrane's pores and into the liquid which still is the main selectivity provider. This differentiates the membrane gas-liquid absorption from the conventional membrane processes in which the membrane itself is selective towards the species to be separated. The membrane is said to be operated under a non-wetted mode when the material is hydrophobic, i.e. the solvent does not wet the membrane and the gas mixture fill the pores, whereas the membrane is operated under a wetted mode when the material is hydrophilic, i.e. the liquid solvents spontaneously wet the membrane and fill the pores.

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 17 53 90; fax: +33 3 83 32 29 75.

E-mail address: Eric.Favre@ensic.inpl-nancy.fr (E. Favre).

¹ On sabbatical leave from the Département de Chimie Industrielle et LPQ3M, Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria.

However, in the case of a HFMM, the membrane barrier adds an additional resistance to the overall mass transfer and offset some of these advantages, especially for the wetted operating mode where the membrane pores are filled with liquid solvent resulting in an economically non-interesting operation. For a stable operation over prolonged period of time, the membrane's pore must remain dry, i.e. totally gas filled. Dindore et al. (2004) pointed out that the wetting of an amine based membrane depends mainly on the membrane pore size, the surface tension of the amine solution, and on the contact angle of the solution on the membrane's pore. It is understood that membrane pores are easily wetted by low surface tension solutions. The efficiency of the membrane gas absorption depends on the solubilities of the various species in the gas mixture.

The hydrophobic membrane acts as a permeable barrier between the gas phase and the liquid phase allowing a mass transfer between the two phases without any dispersion. Qi and Cussler (1985a,b) pioneered the idea and studied the absorption of CO₂ in aqueous sodium hydroxide solutions as absorbent using a dry polypropylene hollow fiber contactor. Later, Rangwala (1996) investigated the absorption of CO₂ in water, aqueous sodium hydroxide (NaOH) and diethanolamine (DEA) with different HFMM dimensions. Kvaerner Oil & Gas and Gore & Associates GmbH (Hoff et al., 2000) have successfully developed and tested a polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membrane gas–liquid process for the absorption of sour gases from natural gas and exhausts of offshore gas turbines using alkanolamines as chemical solvents. The TNO (Feron and Jansen, 1995) has developed a commercial process for the CO₂ removal from flue gas using polypropylene hollow fiber membrane contactor. As the alkanolamines are not suitable for polypropylene membrane made, a range of amino acid based solvents named CORAL (CO₂ removal absorption liquid) has been developed and patented. Kim and Yang (2000) studied the separation of CO₂–N₂ mixtures using a microporous PTFE membrane. Solutions of monoethanolamine (MEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) were used as aqueous absorbents and considerable removal of CO₂ was achieved even at low liquid flow rates. Mavroudi et al. (2003) evaluated the same process using commercial hollow fiber membrane contactor (Liquicel Extra Flow membrane contactor made by Membrana, Charlotte, N.C., USA) and demonstrated substantial removal of CO₂ from flue gas using water as absorbent.

Alkanolamine solutions such as MEA, DEA, DIPA (diisopropanolamine) and MDEA (*n*-methyl-diethanolamine) are very extensively used in the industrial removal of carbon dioxide and hydrogen sulfide from gas streams in natural gas, petrochemical or ammonia plants (Kohl and Riesenfeld, 1985). The application of sterically hindered amines such as AMP offer higher absorption rate and capacity, better selectivity than conventional amines in the CO₂ removal from gas mixtures.

Kim and Yang (2000) have studied the removal of CO₂ from CO₂–N₂O mixture with different aqueous amine solutions including AMP, DEA, and MDEA using PTFE membrane contactors. Recently, Wang et al. (2004) modeled and simulate the performance of the CO₂ capture by three typical alkanolamines solutions of AMP, DEA and MDEA in a hollow fiber membrane contactor.

In this work, a numerical study was carried out to analyze the absorption of carbon dioxide in a microporous hollow fiber membrane contactor where three different types of amines (DEA, AMP, and DIPA) were employed as absorbents. The microscopic theoretical model based on Fick's second law includes the second order reversible reactions of the solute in the absorbent which flows in the fiber bore of the membrane contactor. Furthermore, the main interest of this work is to implement the mechanism of the two-step carbamate formation in the theoretical mass transfer model, and then numerically evaluate the performance of the HFMM contactor for the CO₂ capture by means of different typical amine solutions.

2. Theory

2.1. Two-step reaction mechanism

The absorption of CO₂ in aqueous solutions of alkanolamines has been thoroughly studied in the literature. Among the several techniques that have been used to gather the kinetic data, we cite the laminar jet falling film, the rapid mixing, the diffusion across porous media, and the stirred tank reactor.

The CO₂ reaction with MEA has been studied by several researchers including Astarita (1961), Danckwerts and Sharma (1966), and Hikita et al. (1977) among others. The kinetics of the reaction has been generally agreed on to be a second order, and the rate constant was correlated as a function of temperature by Hikita et al. (1977).

Blanc and Demarais (1984) have revised the data and proposed a mechanism for the reaction rate of CO₂ with DEA. The analysis of the published results by Blauwhoff et al. (1984) revealed that the reaction of CO₂ with DEA is too complicated to be assumed as a simple kinetic model. They showed, furthermore, that the zwitterion mechanism reconciles most of the reported kinetics data. This mechanism, originally suggested by Coplow (1968) and reintroduced to the chemical engineering literature by Danckwerts (1979), has been successfully used by Barth et al. (1984), Alvarez-Fuster et al. (1980), and Sada et al. (1985). This mechanism has also been proven valid for the modeling of CO₂ absorption in aqueous solutions of AMP (a sterically hindered amine) (Saha et al., 1995; Xu et al., 1996).

All the three amines (DEA, AMP and DIPA) studied in this paper are of secondary type because they have one hydrogen atom directly attached to the nitrogen atom, hence obeying the two-step carbamate formation model. The DIPA has been found to be less corrosive and having low regeneration steam requirements than DEA solutions. Kohl and Riesenfeld (1985) have reported that DIPA has been widely used in Europe in the Adip process, the Sulfinol process as well as the Scot process all three licensed by Shell.

Based on the two-step carbamate formation mechanism, the resulting reaction rate is detailed in Appendix A and written as

$$R_{\text{CO}_2} = \left(\frac{k_2}{1 + \frac{k_{-2}}{k_{B_1}[R_1R_2NH]}} \right) \left\{ [CO_2][R_1R_2NH] - \frac{(C_T - [R_1R_2NH])^2}{4K_{eq}[R_1R_2NH]} \right\} \quad (1)$$

with $R_{R_1R_2NH} = 2R_{\text{CO}_2}$.

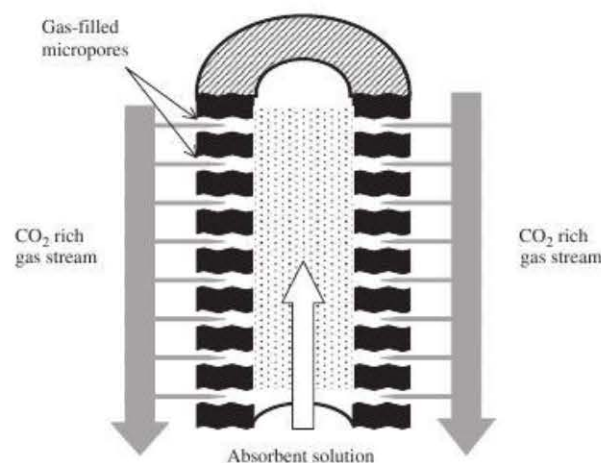


Fig. 1. CO₂ removal in a hollow fiber membrane contactor.

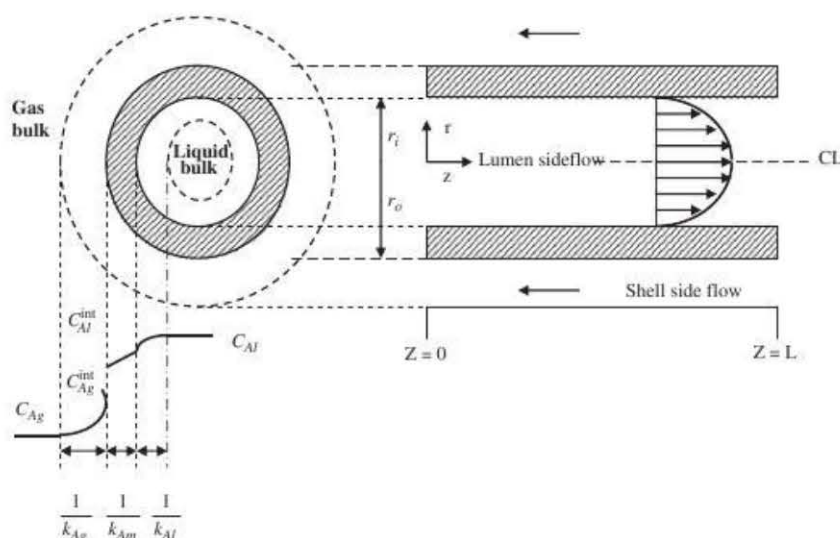


Fig. 2. Flow configuration and mass transfer resistances profiles.

2.2. Membrane mass transport theory

Three consecutive processes occur in the three regions and determine the mass transfer as shown in Figs. 1 and 2:

- the gas diffuses from the bulk in the gas phase towards the outer membrane wall;
- the gas diffuses from the outer membrane wall towards the inner one;
- the gas dissolves into the absorbent liquid with which it reacts.

The overall mass transfer coefficient based on the fiber's inner wall is expressed

$$\frac{1}{K_{ovdi}} = \frac{1}{k_{Ag}d_o} + \frac{1}{k_{Am}d_{lm}} + \frac{1}{mEk_{Al}d_i} \quad (2)$$

The liquid side mass transfer coefficient for laminar flow, k_{Al} , and the gas side mass transfer coefficient, k_{Ag} , which expresses the gas hydrodynamics in the shell of the contactor can be calculated from available empirical correlations (Gabelman and Hwang, 1999).

The resistance to mass transfer within the membrane k_{Am} (Fig. 2), which is mainly due to the membrane's structure and the presence of a stagnant film within the pore, can be described by Fick's law and defined as

$$\frac{1}{k_{Am}} = \frac{\delta\tau}{D_{Am}\varepsilon} = \frac{\delta\tau}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{Ag}} + \frac{1}{D_{AK}} \right) \quad (3)$$

D_{Am} is the effective diffusion coefficient in the membrane gas filled pores, and is a combination of the continuum diffusion D_{Ag} which is determined by the different molecules interactions, and the Knudsen diffusion D_{AK} which takes into account the molecules interactions within the pore's wall.

The Knudsen diffusion is expressed as

$$D_{AK} = \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad (4)$$

Mulder (1996) has shown that the diffusion through the pores depends on the pore's diameter and gas phase pressure. For wider

pores ($r_p > 10^{-5}$ m), the bulk diffusion prevails and for narrow pores ($r_p < 10^{-7}$ m) the Knudsen diffusion is preponderant, and both diffusions are taken into consideration in the intermediate region.

3. Transport model formulation

In the subsequent analysis, the gas flow (CO_2) is assumed to circulate outside the fiber, i.e. in the shell side of the contactor, whereas the liquid absorbent (the amine solution) is flowing inside the fiber bore, i.e. the lumen of the tube. The mass transfer accompanied by the chemical reaction is taking place in the hollow fiber membrane contactor operated in a non-wetted mode, schematically shown in Fig. 1.

The mathematical model is set based on the following assumptions:

1. isothermal conditions and ideal gas behavior;
2. fully developed laminar flow in the fiber side;
3. steady state operated system;
4. negligible axial and angular concentrations gradients;
5. negligible convective transport in the angular and radial directions;
6. constant gas and liquid pressures.

Using these assumptions, the concentration profiles for the soluble gas and the amine solution in the liquid phase are described for cylindrical coordinates by the differential mass balances for every component as

$$2\bar{v}_z \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \frac{\partial [\text{CO}_2]}{\partial z} = D_{\text{CO}_2} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [\text{CO}_2]}{\partial r} \right) \right] - R_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

$$2\bar{v}_z \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \frac{\partial [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]}{\partial z} = D_{\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]}{\partial r} \right) \right] - R_{\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}} \quad (6)$$

The outlet gas and solvent concentration $[\text{CO}_2]_0$ and $[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]_0$ are determined as "mixing cup" concentrations, given by

Skeiland (1974) as

$$[CO]_{lo} = \frac{\int_0^{r_i} 2\pi r v_z(r) [CO]_l dr}{\int_0^{r_i} 2\pi r v_z(r) dr} \quad \text{and} \quad [R_1R_2NH]_{lo} = \frac{\int_0^{r_i} 2\pi r v_z(r) [R_1R_2NH]_l dr}{\int_0^{r_i} 2\pi r v_z(r) dr} \quad (7)$$

Both gas and liquid concentrations are known at the hollow fiber module entrance and both species concentration are symmetrical around the center of the fiber bore. Based on mass conservation at the gas–liquid interface, the gas flux in the amine solution is equal to that in the gas phase, and the amine solution is assumed to be non-volatile.

Hence, the governing differential equations are subject to the following initial and boundary conditions:

$$\text{at } z = 0, \quad [CO_2] = 0 \quad \text{and} \quad [R_1R_2NH] = C_T \quad \text{for any } r_i \geq r \geq 0 \quad (8)$$

$$\text{at } r = 0, \quad \frac{\partial [CO_2]}{\partial r} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial [R_1R_2NH]}{\partial r} = 0 \quad \text{for any } l \geq z \geq 0 \quad (9)$$

$$\text{at } r = r_i, \quad D_{CO_2} \frac{\partial [CO_2]}{\partial r} = K_{ext} ([CO_2]^{int} - [CO_2]^{r=r_i}) \quad \text{and} \quad \frac{\partial [R_1R_2NH]}{\partial r} = 0 \quad \text{for any } l \geq z \geq 0 \quad (10)$$

To generalize the results, the following variables are introduced:

$$\xi = \frac{r}{r_i}, \quad \zeta = \frac{z}{l}, \quad \Phi_{Al} = \frac{[CO_2]}{[CO_2]^{int}} = \frac{[CO_2]_l}{m[CO_2]_g} \quad \text{and} \quad \Phi_{Bl} = \frac{[R_1R_2NH]_l}{C_T}$$

in order to simplify and normalize the governing equations along with the initial and boundary conditions they are subject to

$$\frac{\partial \Phi_{Al}}{\partial \zeta} = \left(\frac{1}{1-\xi^2} \right) \left\{ \frac{2}{Gr_A} \left[\frac{\partial^2 \Phi_{Al}}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \Phi_{Al}}{\partial \xi} \right] - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_1 \Phi_{Bl}}{\beta_3 + \Phi_{Bl}} \right) \left[\Phi_{Al} \Phi_{Bl} - \frac{(1-\Phi_{Bl})^2}{\beta_4 \Phi_{Bl}} \right] \right\} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \Phi_{Bl}}{\partial \zeta} = \left(\frac{1}{1-\xi^2} \right) \left\{ \frac{2}{Gr_B} \left[\frac{\partial^2 \Phi_{Bl}}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \Phi_{Bl}}{\partial \xi} \right] - \left(\frac{\beta_2 \Phi_{Bl}}{\beta_3 + \Phi_{Bl}} \right) \left[\Phi_{Al} \Phi_{Bl} - \frac{(1-\Phi_{Bl})^2}{\beta_4 \Phi_{Bl}} \right] \right\} \quad (12)$$

$$\text{at } \zeta = 0, \quad \Phi_{Al} = 0 \quad \text{and} \quad \Phi_{Bl} = 1 \quad \text{for any } 1 \geq \xi \geq 0 \quad (13)$$

$$\text{at } \xi = 0, \quad \frac{\partial \Phi_{Al}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial \Phi_{Bl}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0 \quad \text{for any } 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (14)$$

$$\text{at } \xi = 1, \quad \frac{\partial \Phi_{Al}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = \frac{Sh_{ext}}{2} [1 - \Phi_{Al}|_{\xi=1}] \quad \text{and} \quad \frac{\partial \Phi_{Bl}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = 0 \quad \text{for any } 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (15)$$

with

$$Gr_A = \frac{\bar{v}_z d_f^2}{l D_{CO_2}}, \quad Gr_B = \frac{\bar{v}_z d_f^2}{l D_{R_1R_2NH}}, \quad \beta_1 = \frac{l k_2 C_T}{\bar{v}_z}, \quad \beta_2 = \frac{l k_2 m [CO_2]_g}{\bar{v}_z}, \quad \beta_3 = \frac{k_- z}{k_B C_T} \quad \text{and} \quad \beta_4 = 4 K_{eqm} [CO_2]_g$$

Sh_{ext} is the external dimensionless Sherwood number defined as $Sh_{ext} = K_{ext} d_i / D_{Ag}$ where the K_{ext} stands for the combined mass

transfer in the gas phase and the membrane and calculated as $\frac{1}{K_{ext}} = \frac{1}{k_{Am}} + \frac{1}{k_{Ag}}$.

The k_{Ag} value, for gas flowing in the shell side in laminar regime, is estimated by the correlation derived by Qi and Cussler (1985a,b) and Yang and Cussler (1986) as

$$\frac{k_{Ag} d_e}{D_{Ag}} = 1.8 \left(\frac{d_e}{l} \right)^{0.93} \left(\frac{d_e \bar{v}_z}{v_{Ag}} \right)^{0.93} \left(\frac{v_{Ag}}{D_{Ag}} \right)^{0.33}$$

where v_{Ag} is the gas specie kinematic viscosity in (m²/s) and d_e stands for the shell equivalent diameter defined as four times the cross flow area divided by the wetted perimeter, i.e. $d_e = (D_i^2 - n d_o^2) / n d_o$ where D_i is the shell inner diameter and n the number of fibers in the bundle.

The outlet mixing cup concentration rewritten in a dimensionless form is

$$\Phi_{Alo} = 4 \int_0^1 \xi (1 - \xi^2) \Phi_{Al} d\xi \quad \text{and} \quad \Phi_{Blo} = 4 \int_0^1 \xi (1 - \xi^2) \Phi_{Bl} d\xi \quad (16)$$

The extent of the soluble gas removal η which expresses the percentage of the solute in the gas stream that was recovered is defined as

$$\eta_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{li} - [CO_2]_{lo}}{[CO_2]_{li}} = 1 - \Phi_{Alo}$$

and

$$\eta_{R_1R_2NH} = \frac{[R_1R_2NH]_{li} - [R_1R_2NH]_{lo}}{[R_1R_2NH]_{li}} = 1 - \Phi_{Blo} \quad (17)$$

The dimensionless coupled partial differential equations (11) and (12) governing the absorption process have been solved along with their corresponding initial condition (13) and boundary conditions (14) and (15).

The orthogonal collocation method was adopted for solving this problem, and the strategy used was similar to that implemented by Boucif et al. (2008).

After the first and second order partial derivatives have been discretized over n collocation points, the problem is reduced to two sets of ordinary differential equations that can be readily integrated by any suitable numerical technique. The number of interior collocation points along the radial direction of the fiber was taken as 20, to end up with $2n$ ODEs to integrate along the axial coordinate. The solution of the mass balance equations leads to the concentration profiles of the CO₂ absorbed and the amines in the liquid phase. Details of the procedure are outlined in Appendix B.

4. Results and discussion

To focus mainly on the process of mass transfer accompanied by a chemical reaction taking place in the liquid phase, the resistances to mass transfer due to the gas phase and the membrane are neglected,

Table 1
Specifications of the HF contactors used in this study

Characteristics	Values
Fibers material	Polypropylene
Fiber inner diameter (μm)	330
Fiber outer diameter (μm)	360
Fiber thickness δ (μm)	15
Average pore size r_p (μm)	0.06
Porosity ε	0.6
Number of fibers	1930
Active module length (mm)	200
Inner contact area (m ²)	0.40
Outer contact area (m ²)	0.4363

Table 2
Reaction kinetics and physico-chemical properties at 298 K

<chem>CN(C)CO</chem> AMP <chem>CN(CCO)CCO</chem> DEA <chem>CN(C(CO)CO)CCO</chem> DIPA			
Characteristics	DEA	DIPA	AMP
Molecular weight (g)	105	133	89
k_2 (m ³ /mols)	3.17 ^a	2.70 ^a	10.00 ^a
k_{-2}/k_{B1} (mol/m ³)	4580 ^a	13 600 ^a	79 000 ^a
K_{eq} (m ² /mol)	1.43 ^a	1.72 ^a	0.12 ^a
m	0.76 ^b	0.65 ^b	0.78 ^b
D_{CO_2} (m ² /s) (10 ⁻⁶)	1.92 ^c	1.35 ^b	1.33 ^f
$D_{R_1R_2NH}$ (m ² /s) (10 ⁻¹⁰)	3.83 ^c	7.68 ^b	9.70 ^d
Amine [R ₁ R ₂ NH] (mol/m ³)	1–10 ⁴	1–10 ⁴	1–10 ⁴
Gas [CO ₂] (mol/m ³)	41.60 ^e	41.60 ^e	41.60 ^b

^aYamaguchi et al. (1995).

^bVersteeg and van Swaaij (1987).

^cGuha et al. (1990).

^dBosch et al. (1990).

^eKumar et al. (2003).

^fXu et al. (1991).

and consequently the values of the external mass transfer K_{ext} kept high enough (10 m/s).

4.1. Operating conditions and physico-chemical parameters

The hollow fiber module used in this study is similar to that employed by Boucif et al. (2008). The polypropylene made hollow fiber cartridge, whose geometrical properties are shown in Table 1, is manufactured and supplied by Intersep Ltd. (Wokingham, Berks, UK).

Three typical alkanolamines are investigated for this study. Two of these (DEA and DIPA) are secondary conventional amines, and the third (AMP) is a primary sterically hindered one. Their chemical structures are drawn along with their physico-chemical properties are listed in Table 2. All the numerical simulations on geometrical characteristics were performed for the DEA unless otherwise mentioned. The liquid velocity inside the fiber bore used for all the numerical simulations (unless otherwise stated) is 0.01 m/s, equivalent to 100 cc/min.

4.2. Axial and radial concentration profiles of CO₂ and amines in the liquid phase

Typical concentration profiles for the carbon dioxide and DEA species are shown in Fig. 3. The cartridge module length has a considerable effect on both outlet carbon dioxide and amine concentrations. The longer the module, the higher is the residence time, thus the greater the absorption efficiency. For longer modules, the residence time is sufficiently high and chemical equilibrium can be reached. For instance, long membrane modules allow higher carbon dioxide removing, and both gas and amine outlet concentrations reach asymptotic values as the chemical equilibrium is obtained.

Fig. 4 plots typical carbon dioxide dimensionless concentrations as a function of dimensionless axial distance at various dimensionless radial positions. The figure clearly shows that, at the same axial distance, the carbon dioxide concentration is much higher near the fiber wall than that at the center. It is also recognized from the

numerical results that the carbon dioxide concentration increases as the axial distance increases. In Fig. 5, the alkanolamine (DEA) concentrations are plotted with the same coordinates as those used in Fig. 4. Conversely as for the carbon dioxide, it can be seen that, for the same axial distance, the dimensionless amine concentration is higher at the fiber center and decreases while approaching the fiber wall. It is also observed that the dimensionless amine concentration decreases as the axial distance increases and is almost saturated at the fiber exit.

Fig. 6 plots the contactor outlet carbon dioxide and amine concentration profiles in the liquid phase at different radial positions for all three pairs of CO₂-amines. It is observed that, for the same external mass transfer coefficient and total amine concentration values, the absorbed carbon dioxide concentrations at the center of the fiber in AMP is higher than those of DIPA and DEA. A substantial depletion of DEA concentration at the interface is observed, whereas those of AMP and DIPA are almost unaffected. The reaction kinetics mainly contributes to this discrepancy. This is attributed to the reaction chemistry of CO₂ with the amines. The DEA yields somewhat lower selectivity than the other sterically hindered amines, namely the AMP and DIPA, due to their partial blockage of its reactive sites for carbamate reaction by the amine molecule itself. The kinetic chemical selectivity of the hindered amines represents an advantage that makes these far surpass the classical secondary amines.

4.3. Effect of liquid velocity on recovery efficiency

Fig. 7 depicts the liquid velocity effects on the fiber outlet interfacial carbon dioxide depletion extent in the liquid phase for all three amines. The figure shows that for very low liquid velocities, (<0.001 m/s equivalent to 10 cc/min) the carbon dioxide is almost completely absorbed, whereas for very high liquid velocities (>0.1 m/s equivalent to 1000 cc/min) the absorption remains basically unchanged. However, in between that calculated range, the AMP solution presents a higher trend for the carbon dioxide absorption capacity than DIPA and DEA in that order as mentioned earlier. For all three amines, the interfacial carbon dioxide depletion extent in the liquid solutions increases with an increase in the liquid

5380

N. Boucif et al. / Chemical Engineering Science 63 (2008) 5375–5385

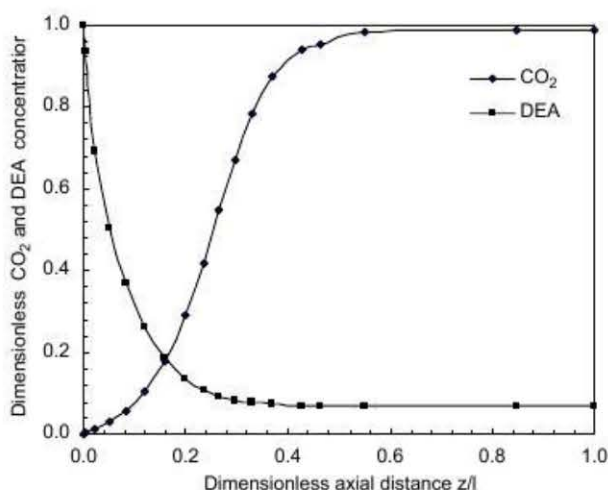


Fig. 3. Dimensionless gas and DEA concentration as a function of the fiber length ($v_z = 0.01$ m/s, $K_{ext} = 10$ m/s, $C_T = 1000$ mol/m³).

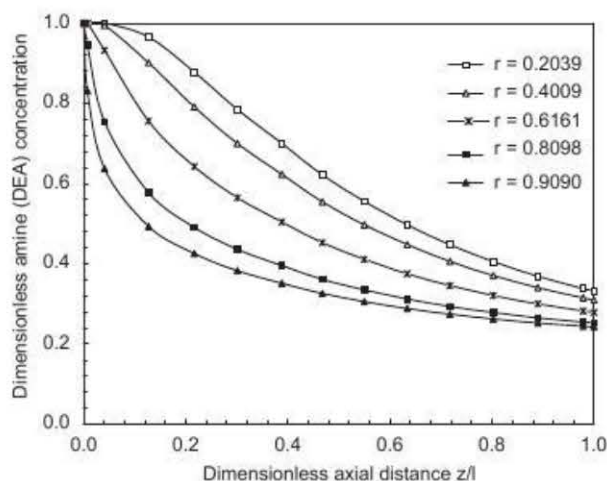


Fig. 5. Dimensionless fiber DEA concentration vs. dimensionless axial distance at different radial positions ($v_z = 0.01$ m/s, $K_{ext} = 10$ m/s, $C_T = 1000$ mol/m³).

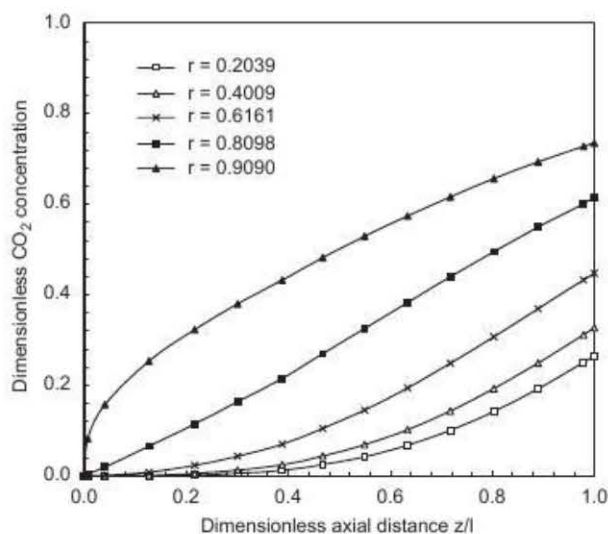


Fig. 4. Dimensionless fiber CO₂ concentration vs. dimensionless axial distance at different radial positions ($v_z = 0.01$ m/s, $K_{ext} = 10$ m/s, $C_T = 1000$ mol/m³).

velocity. It is advised from these findings that the efficiency of carbon dioxide absorption in hollow fiber membrane contactors is optimized when lower liquid velocities are employed.

4.4. Effect of the initial molar amine concentration

In Fig. 8, the outlet carbon dioxide depletion extent is plotted as a function of the total inlet amine concentration. The figure shows that the initial concentration of the AMP solution has a higher influence on the gaseous outlet concentration than the two other amines. The carbon dioxide absorption seems to be substantially enhanced when the initial concentration of the absorbent solution is increased until saturation is reached beyond a value greater than 10^4 mol/m³. Nevertheless, it must be bare in mind that higher absorbent concentration could have harmful side-effects and cause irreversible damages to the hollow fiber membrane material as well as corrosion in

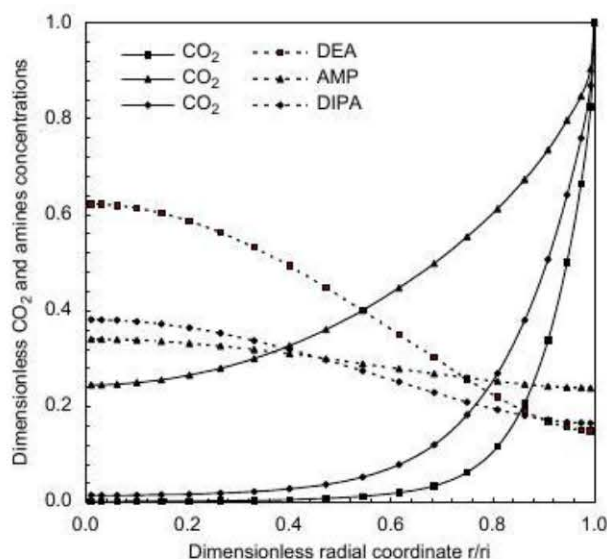


Fig. 6. Dimensionless CO₂ and amine outlet concentration in the liquid solution at various radial positions ($v_z = 0.01$ m/s, $K_{ext} = 10$ m/s, $C_T = 1000$ mol/m³).

the other metallic components. The carbon dioxide absorption being essentially limited by the reaction kinetics, the choice of the optimal inlet amine concentration is, therefore, dictated by a compromise among these operating requirements.

4.5. Effect of the external mass transfer coefficient

Inside the membrane pore, the mass transfer is mainly controlled by gas diffusion and membrane structure such as the fiber wall thickness, the pore size, as well as its porosity and tortuosity. In Fig. 9, the interfacial outlet carbon dioxide concentrations in the liquid phase are plotted against the external mass transfer coefficient K_{ext} in three alkanolamines solutions. The figure clearly shows that for small values of K_{ext} , the mass transfer has a considerable effect on the outlet carbon dioxide concentration. The membrane pores are gas-filled for

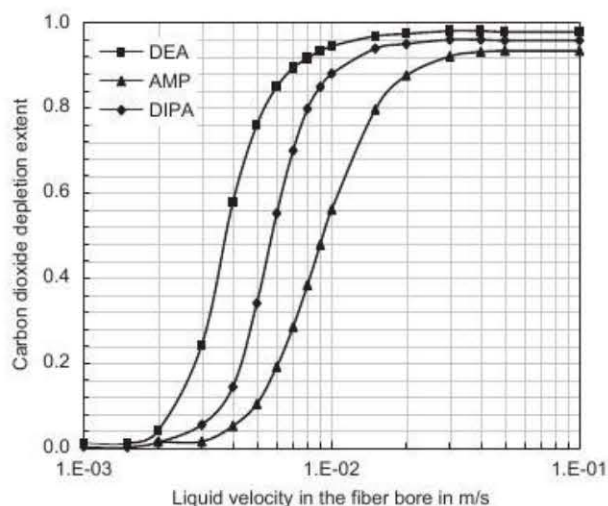


Fig. 7. Effect of liquid velocity in the fiber bore on outlet CO_2 depletion extent for different amines ($K_{\text{ext}} = 10 \text{ m/s}$, $C_I = 1000 \text{ mol/m}^3$).

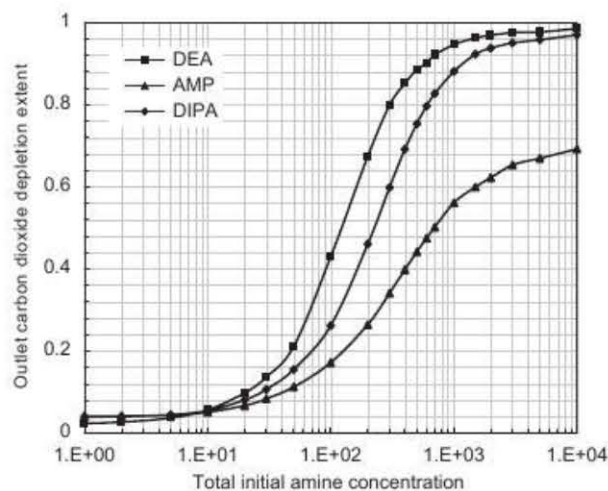


Fig. 8. Effect of initial total amine concentration on outlet CO_2 depletion extent for different amines ($v_f = 0.01 \text{ m/s}$, $K_{\text{ext}} = 10 \text{ m/s}$).

the non-wetted absorption mode of pure CO_2 ; hence, the mass transfer resistance in the gas phase could be neglected. The external mass transfer resistance is therefore governed by the membrane barrier. Whereas, for higher values of $K_{\text{ext}} (> 0.001 \text{ m/s})$, the outlet interfacial carbon dioxide concentration in the liquid phase in every amine solution moves towards equilibrium with the bulk concentration in the gas phase. The absorption is, henceforth, mainly controlled by chemical reaction and diffusion in the liquid phase. Moreover, the figure shows that the AMP solution presents a higher capacity to absorb CO_2 followed by DIPA and last DEA solutions as previously noticed. Because there is only a slight difference in the solubility and diffusivity between the three amines, the different carbon dioxide absorption capacity by the three amine solutions is thought to depend exclusively on their difference in the reaction kinetics. It is clearly observed from Fig. 9 that AMP is the strongest amine followed by DIPA and DEA in sequence due to its faster reaction rate.

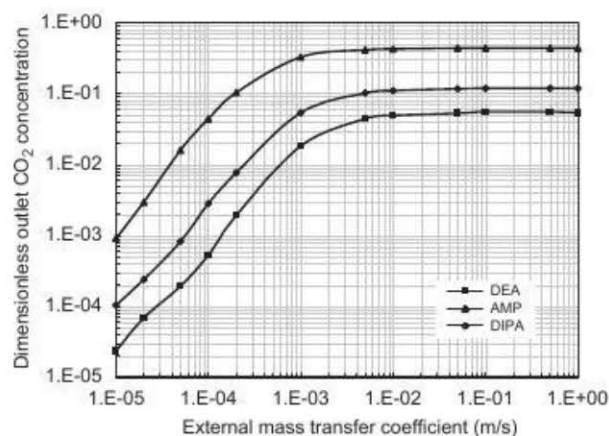


Fig. 9. Effect of external mass transfer coefficient on dimensionless fiber outlet CO_2 concentration for different amines ($v_f = 0.01 \text{ m/s}$, $C_I = 1000 \text{ mol/m}^3$).

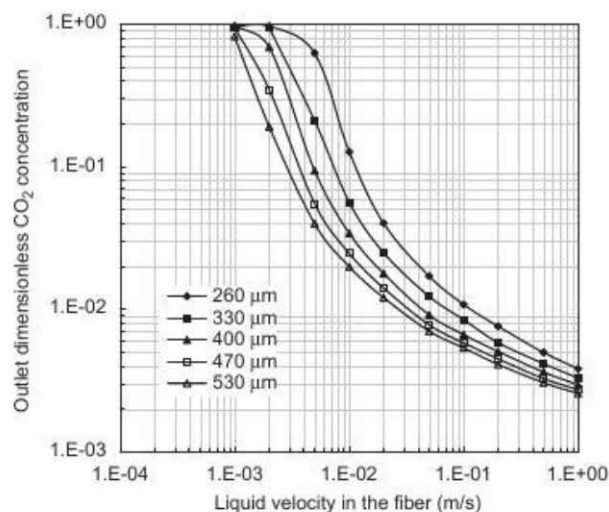


Fig. 10. Effect of fiber diameter on dimensionless fiber outlet CO_2 concentration ($K_{\text{ext}} = 10 \text{ m/s}$, $C_I = 1000 \text{ mol/m}^3$).

4.6. Effect of geometrical characteristics

The outlet carbon dioxide concentration in the liquid phase is plotted as a function of the liquid velocity for different fiber inner diameters in Fig. 10. The initial amine concentration, external mass transfer coefficient and module length were kept constant in that numerical simulation. The results suggest that the chemical absorption performance decreases when large fiber diameters are employed in the range of velocities mentioned in Section 4.3. As shown in this figure, the saturation point of the absorbent solution may be reached faster for narrow fibers since the absorbent needs the same contact time to be saturated, resulting consequently, in an increment of the absorption efficiency as the fiber diameter decreases for the same liquid velocity. It is thought that only a portion of the fiber sectional area is used in the absorption process due to a higher mass transfer resistance encountered in the liquid phase. Fig. 11 plots the outlet carbon dioxide concentration as a function of liquid velocity for different module lengths. The contactor absorption efficiency seems to be unaffected by the module length at velocities higher

5382

N. Boucif et al. / Chemical Engineering Science 63 (2008) 5375–5385

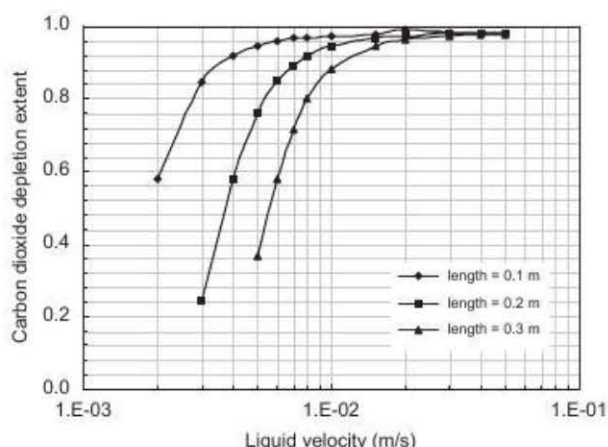


Fig. 11. Effect of fiber length on dimensionless fiber outlet CO_2 concentration ($K_{\text{ext}} = 10 \text{ m/s}$, $C_T = 1000 \text{ mol/m}^3$).

than 0.02 m/s . However, in the range of low velocities, the absorption performance increases further as the liquid velocity is decreased for longer modules. This is because for shorter fiber modules, the absorbent liquid cannot reach saturation and leaves the contactor unsaturated, whereas for longer modules, the residence time is high enough resulting in a saturated liquid absorbent at the module exit.

5. Conclusion

A comprehensive model for the simulation of the hollow fiber membrane gas–liquid absorption was developed. The coupled non-linear partial differential equations derived in the mathematical model explicitly accounts for the rates of mass transfer through the membrane, diffusion and chemical reaction in the liquid phase. A two-step carbamate formation mechanism has been used in this numerical analysis instead of the one-step mechanism employed by previous researchers. The equations were numerically solved and the interfacial carbon dioxide and absorbent concentrations generated as functions of different operating parameters and membrane characteristics. It was found that the liquid velocity, external mass transfer coefficient and initial absorbent concentrations as well as the fiber inner diameter and length have a tremendous effect on the carbon dioxide removal performance. One of the important results provides that the sterically hindered amine AMP presents a higher absorption capacity and a better selectivity than the two other amines used in this study.

Notation

A_T	total surface area of gas liquid contact, m^2
$A_{i,j}$	matrix coefficients of the weight first derivative
$B_{i,j}$	matrix coefficients of the weight second derivative
C_T	total amine concentration, mol/m^3
d_i	inner fiber diameter, m
d_{lm}	logarithmic mean average diameter
d_o	outer fiber diameter, m
D_{Ag}	diffusion coefficient of specie CO_2 in air, m^2/s
D_{AK}	continuum Knudsen diffusion coefficient of specie CO_2 , m^2/s
E	dimensionless enhancement factor
Gr	dimensionless Graetz number
H	dimensionless Henry's law constant, dimensionless
k_{Ag}	gas film mass transfer coefficient of specie A, m/s

k_{Al}	liquid film mass transfer coefficient of specie A, m/s
k_{Am}	membrane mass transfer coefficient of specie A, m/s
k_{B_i}	forward second order reaction rate constant, $\text{m}^3/\text{mol s}$
k_{ov}	overall reaction rate constant, m/s
k_Z	forward second order reaction rate constant, $\text{m}^3/\text{mol s}$
k_{-Z}	reverse second order reaction rate constant, $\text{m}^3/\text{mol s}$
K_{eq}	equilibrium constant, $\text{m}^3/\text{mol s}$
K_{ext}	external mass transfer coefficient, m/s
K_{ov}	overall mass transfer coefficient, m/s
l	active membrane fiber length, m
l_j	orthogonal interpolating polynomial
m	distribution coefficient, dimensionless
m	partition coefficient between gas and liquid phase, dimensionless
M_i	molecular weight of specie i, kg/mol
n	number of fiber in the bundle, dimensionless
r	radial coordinate
r_i	inner fiber radius
r_o	outer fiber radius, m
R	ideal gas constant, $8.314 \text{ Pa m}^3/\text{mol K}$
Sh	dimensionless Sherwood number, $K_{ext}d/D$, dimensionless
T	temperature in K
$\bar{v}_z$	mean average velocity in the fiber in the z direction, m/s
z	axial contactor coordinate

Greek letters

ζ	dimensionless axial coordinate
δ	membrane thickness
η	extent of gas removal
ξ	dimensionless radial coordinate
ξ_i	collocation point
ϕ_{il}	dimensionless concentration of specie i in the liquid phase
ϕ_{ili}	dimensionless inlet concentration of specie i in the liquid phase
ϕ_{ilo}	dimensionless outlet concentration of specie i in the liquid phase
τ	membrane's pore tortuosity

Appendix A.

According to the zwitterion mechanism, CO_2 reacts with MEA or DEA to form an unstable zwitterion Z which is instantaneously neutralized by any base B_i present in the solution to form the amine carbamate and a protonated base B_iH^+ :



where $Z \equiv R_1R_2NH^+COO^-$. R_1 is an alkyl $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ and R_2 is H for a primary amine such as MEA and an alkyl for a secondary amine such as DEA.

Reaction (A.1) being a rate controlling step, the disappearance rate of CO_2 is written as

$$R_{\text{CO}_2} = k_Z[\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] - k_{-Z}[\text{Z}] \quad (\text{A.3})$$

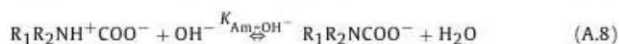
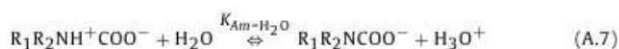
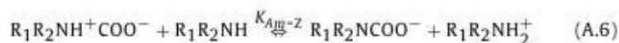
The formation rate of the zwitterion is zero due to its chemical instability:

$$R_Z = k_{-Z}[\text{Z}] - k_Z[\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] + [\text{Z}] \sum_i k_{B_i}[\text{B}_i] + [\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-] \sum_i k_{-B_i}[\text{B}_i\text{H}^+] = 0 \quad (\text{A.4})$$

Solving for the zwitterion concentration, and substituting into Eq. (A.3) and rearranging, we obtain

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_Z[\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] - k_{-Z} \left(\frac{\sum_i k_{-B_i}[\text{B}_i\text{H}^+]}{\sum_i k_{B_i}[\text{B}_i]} \right)}{1 + \frac{k_{-Z}}{\sum_i k_{B_i}[\text{B}_i]}} \quad (\text{A.5})$$

In reaction (2), the base B_i could be an amine $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$, H_2O or OH^- (Blauwhoff et al., 1984) and react with the zwitterion Z such that



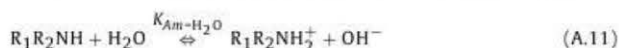
The reactants and products are always at local equilibrium and the reactions involve a proton transfer.



From the above equation, we have

$$K_{\text{B}_i-\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{B}_i\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}_i][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{or} \quad [\text{B}_i\text{H}^+] = K_{\text{B}_i-\text{H}_2\text{O}} \frac{[\text{B}_i][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]} \quad (\text{A.10})$$

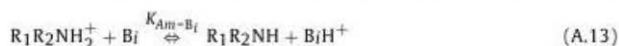
The amine can act as a base and react with water according to



where

$$K_{\text{Am-H}_2\text{O}} = \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{A.12})$$

The combination of Eqs. (A.9) and (A.11) yields to the following one:



where

$$K_{\text{Am-B}_i} = \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}][\text{B}_i\text{H}^+]}{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+][\text{B}_i]} = \frac{K_{\text{B}_i-\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Am-H}_2\text{O}}} \quad (\text{A.14})$$

The combination of Eqs. (A.6) with (A.13) gives, or from Eq. (A.2):



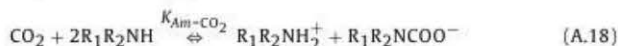
where

$$K_{Z-\text{B}_i} = \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-][\text{B}_i\text{H}^+]}{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}^+\text{COO}^-][\text{B}_i]} = \frac{K_{\text{B}_i-\text{H}_2\text{O}}K_{\text{Am-Z}}}{K_{\text{Am-H}_2\text{O}}} = \frac{k_{B_i}}{k_{-B_i}} \quad (\text{A.16})$$

or

$$k_{-B_i} = \frac{k_{B_i}K_{\text{Am-H}_2\text{O}}}{K_{\text{B}_i-\text{H}_2\text{O}}K_{\text{Am-Z}}} \quad (\text{A.17})$$

At this moment, adding Eqs. (A.1)–(A.2) and replacing the zwitterions Z by an amine $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ we obtain



The total reaction equilibrium constant $K_{\text{Am-CO}_2}$ is defined as

$$K_{\text{Am-CO}_2} = \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+][\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-]}{[\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]^2} = \frac{k_Z}{k_{-Z}} \frac{k_{B_i}}{k_{-B_i}}$$

where

$$K_{\text{Am-CO}_2} = K_{\text{Am-Z}} \frac{k_Z}{k_{-Z}} \quad \text{or} \quad K_{\text{Am-Z}} = K_{\text{Am-CO}_2} \frac{k_{-Z}}{k_Z} \quad (\text{A.19})$$

The substitution of Eqs. (A.12) and (A.19) into Eq. (A.17) gives

$$k_{-B_i} = \frac{k_Z k_{B_i}}{k_{-Z} K_{\text{B}_i-\text{H}_2\text{O}} K_{\text{Am-CO}_2}} \left(\frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}][\text{H}_2\text{O}]} \right) \quad (\text{A.20})$$

Substituting the above equation along with Eq. (A.10) into Eq. (A.5) where B_i is an amine yields to after simplification and rearrangement:

$$R_{\text{CO}_2} = \left(\frac{k_Z}{1 + \frac{k_{-Z}}{k_{B_i}[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]}} \right) \left\{ [\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] - \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+][\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-]}{K_{\text{Am-CO}_2}[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]} \right\} \quad (\text{A.21})$$

Making use of the electrical neutrality condition

$$[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-] = [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+] \quad (\text{A.22})$$

and assuming constant the total amine concentration throughout the liquid solution

$$C_T = [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] + [\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-] + [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+] \quad (\text{A.23})$$

Substituting the above equations, both reaction rates simplify to

$$R_{\text{CO}_2} = \left(\frac{k_Z}{1 + \frac{k_{-Z}}{k_{B_i}[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]}} \right) \left\{ [\text{CO}_2][\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] - \frac{(C_T - [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}])^2}{4K_{\text{eq}}[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]} \right\} \quad (\text{A.24})$$

Appendix B.

The first and second partial derivative terms in the two governing differential equations are approximated by the following expressions:

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial \xi} = \sum_{j=1}^{n+2} A_{ij} \Phi_j(\xi_j, \tau) \quad \text{and} \quad \frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial \xi^2} = \sum_{j=1}^{n+2} B_{ij} \Phi_j(\xi_j, \tau) \quad (\text{B.1})$$

which when substituted and discretized over the j th coordinate give for an arbitrary specie i :

$$\frac{d\Phi_i(i)}{dz} = \frac{1}{(1 - \xi_i^2)} \left\{ \frac{2}{Gr_i} \left[B_{i1} \Phi_1 + \sum_{j=2}^{n+1} B_{ij} \Phi_j + B_{i,n+2} \Phi_{n+2} \right] + \frac{1}{\xi_i} \left[A_{i1} \Phi_1 + \sum_{j=2}^{n+1} A_{ij} \Phi_j + A_{i,n+2} \Phi_{n+2} \right] \right\} - R_i \quad (\text{B.2})$$

Henceforth, Eqs. (11) and (12) reduce, respectively, to

$$\frac{d\Phi_A(i)}{dz} = \frac{1}{(1-\xi_i^2)} \left\{ \frac{2}{Gr_A} \left[\left(B_{i1} + \frac{A_{i1}}{\xi_i} \right) \Phi_A(1) + \sum_{j=2}^{n+1} B_{ij} \Phi_A(j) \right] + \frac{1}{\xi_i} \left[\sum_{j=2}^{n+1} A_{ij} \Phi_A(j) \right] + \left(B_{i,n+2} + \frac{A_{i,n+2}}{\xi_i} \right) \Phi_A(n+2) \right\} - R_i \quad (B.3)$$

$$\frac{d\Phi_B(i)}{dz} = \frac{1}{(1-\xi_i^2)} \left\{ \frac{2}{Gr_B} \left[\left(B_{i1} + \frac{A_{i1}}{\xi_i} \right) \Phi_B(1) + \sum_{j=2}^{n+1} B_{ij} \Phi_B(j) \right] + \frac{1}{\xi_i} \left[\sum_{j=2}^{n+1} A_{ij} \Phi_B(j) \right] + \left(B_{i,n+2} + \frac{A_{i,n+2}}{\xi_i} \right) \Phi_B(n+2) \right\} - 2R_i \quad (B.4)$$

$\Phi_A(1)$ and $\Phi_A(n+2)$ are both obtained from the boundary conditions (14) and (15) for specie A such that

BC#14 yields to

$$\sum_{j=1}^{n+2} A_{1j} \Phi_A(j) = A_{1,1} \Phi_A(1) + \sum_{j=2}^{n+1} A_{1j} \Phi_A(j) + A_{1,n+2} \Phi_A(n+2) = 0 \quad (B.5)$$

BC#15 yields to

$$\sum_{j=1}^{n+2} A_{n+2,j} \Phi_A(j) = A_{n+2,1} \Phi_A(1) + \sum_{j=2}^{n+1} A_{n+2,j} \Phi_A(j) + A_{n+2,n+2} \Phi_A(n+2) = \frac{Sh_{ext}}{2} [1 - \Phi_A(n+2)] \quad (B.6)$$

And similarly $\Phi_B(1)$ and $\Phi_B(n+2)$ can both be determined from the boundary conditions (14) and (15) for specie B such that

BC#14 yields to

$$\sum_{j=1}^{n+2} A_{1j} \Phi_B(j) = A_{1,1} \Phi_B(1) + \sum_{j=2}^{n+1} A_{1j} \Phi_B(j) + A_{1,n+2} \Phi_B(n+2) = 0 \quad (B.7)$$

BC#15 yields to

$$\sum_{j=1}^{n+2} A_{n+2,j} \Phi_B(j) = A_{n+2,1} \Phi_B(1) + \sum_{j=2}^{n+1} A_{n+2,j} \Phi_B(j) + A_{n+2,n+2} \Phi_B(n+2) = 0 \quad (B.8)$$

$\Phi_A(1)$ and $\Phi_A(n+2)$ are extracted from the set of algebraic Eqs. (B.5) and (B.6) and $\Phi_B(1)$ and $\Phi_B(n+2)$ from Eqs. (B.7) and (B.8) which when substituted back in their corresponding parent Eqs. (B.3) and (B.4) give

$$\frac{d\Phi_A(i)}{dz} = \frac{1}{(1-\xi_i^2)} \left\{ \frac{2}{Gr_A} \left[\sum_{j=2}^{n+1} B_{ij} \Phi_A(j) + \frac{1}{\xi_i} \left[\sum_{j=2}^{n+1} A_{ij} \Phi_A(j) \right] \right] + \frac{AN1 \sum_{j=2}^{n+1} A_{1j} \Phi_A(j) + AN2 \left[\frac{Sh_{ext}}{2} - \sum_{j=2}^{n+1} A_{n+2,j} \Phi_A(j) \right]}{AN} \right\} - \frac{1}{2} \left[\frac{\beta_1 \Phi_B(i)}{\beta_3 + \Phi_B(i)} \right] \left[\Phi_A(i) \Phi_B(i) - \frac{(1-\Phi_B(i))^2}{\beta_4 \Phi_B(i)} \right] \quad (B.9)$$

$$\frac{d\Phi_B(i)}{dz} = \frac{1}{(1-\xi_i^2)} \left\{ \frac{2}{Gr_B} \left[\sum_{j=2}^{n+1} B_{ij} \Phi_B(j) + \frac{1}{\xi_i} \left[\sum_{j=2}^{n+1} A_{ij} \Phi_B(j) \right] \right] + \frac{BN1 \sum_{j=2}^{n+1} A_{1j} \Phi_B(j) - BN2 \sum_{j=2}^{n+1} A_{n+2,j} \Phi_B(j)}{BN} \right\} - \left[\frac{\beta_2 \Phi_B(i)}{\beta_3 + \Phi_B(i)} \right] \left[\Phi_A(i) \Phi_B(i) - \frac{(1-\Phi_B(i))^2}{\beta_4 \Phi_B(i)} \right] \quad (B.10)$$

With

$$AN = A_{1,1} \left(A_{n+2,n+2} + \frac{Sh}{2} \right) - A_{1,n+2} A_{n+2,1}$$

$$AN1 = \left(B_{i,n+2} + \frac{A_{i,n+2}}{\xi_i} \right) A_{n+2,1} - \left(B_{i,1} + \frac{A_{i,1}}{\xi_i} \right) \left(A_{n+2,n+2} + \frac{Sh}{2} \right)$$

$$AN2 = \left(B_{i,n+2} + \frac{A_{i,n+2}}{\xi_i} \right) A_{1,1} - \left(B_{i,1} + \frac{A_{i,1}}{\xi_i} \right) A_{1,n+2}$$

And

$$BN = A_{1,1} A_{n+2,n+2} - A_{1,n+2} A_{n+2,1}$$

$$BN1 = \left(B_{i,n+2} + \frac{A_{i,n+2}}{\xi_i} \right) A_{n+2,1} - \left(B_{i,1} + \frac{A_{i,1}}{\xi_i} \right) A_{n+2,n+2}$$

$$BN2 = \left(B_{i,n+2} + \frac{A_{i,n+2}}{\xi_i} \right) A_{1,1} - \left(B_{i,1} + \frac{A_{i,1}}{\xi_i} \right) A_{1,n+2}$$

Finally, the problem is reduced to solving an IVP of two sets of n ordinary differential equations subject to the initial conditions for species A and B:

$$\text{at } \zeta = 0, \quad \Phi_A(i) = 0.0$$

$$\text{at } \zeta = 0, \quad \Phi_B(i) = 1.0$$

References

- Alvarez-Fuster, C., Midoux, N., Laurent, A., Charpentier, J.C., 1980. Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with amines in m - n th order conditions in aqueous and organic solutions. *Chemical Engineering Science* 35, 1717–1723.
- Astarita, G., 1961. Carbon dioxide absorption in aqueous monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Science* 16, 1513–1518.
- Barth, D., Tondre, C., Delpuech, J.J., 1984. Kinetics and mechanisms of the reactions of carbon dioxide with alkanolamines: a discussion concerning the cases of MDEA and DEA. *Chemical Engineering Science* 39, 1753–1757.
- Blanc, C., Demarais, G., 1984. The reaction rate of CO₂ with diethanolamine. *International Chemical Engineering* 24 (1), 43–52.
- Blauwhoff, P.M.M., Versteeg, G.F., Van Swaaij, W.P.M., 1984. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. *Chemical Engineering Science* 39, 207–225.
- Bosch, H., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., 1990. Kinetics of the reaction of CO₂ with the sterically hindered amine 2-amino-2-methylpropanol at 298 K. *Chemical Engineering Science* 45, 1167–1173.
- Boucif, N., Favre, E., Roizard, D., Belloul, M., 2008. Hollow fiber membrane contactor for hydrogen sulfide odor control. *A.I.Ch.E. Journal* 54, 122–131.
- Coplow, M., 1968. Kinetics of carbamate formation and breakdown. *Journal of the American Chemical Society* 90, 6795–6803.
- Danckwerts, P.V., 1979. The reactions of CO₂ with ethanolamines. *Chemical Engineering Science* 34, 443–446.
- Danckwerts, P.V., Sharma, M.M., 1966. The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines with some notes on hydrogen sulfide and carbonyl sulfide. *Chemical Engineering* 44, 244–280.
- Dindore, V.V., Brillman, D.W.F., Geuzebroek, F.H., Versteeg, G.F., 2004. Membrane solvent selection for CO₂ removal using membrane gas–liquid contactors. *Separation and Purification Technology* 40, 133–145.
- Feron, P.M.H., Jansen, A.E., 1995. Capture of carbon dioxide using membrane gas–absorption and reuse in the horticultural industry. *Energy Conversion and Management* 36, 411–414.
- Gabelman, A., Hwang, S.T., 1999. Hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science* 159, 61–106.
- Guha, A.K., Majumdar, S., Lee, Y.T., Sirkar, K.K., 1990. Facilitated transport of CO₂ through an immobilized liquid membrane of aqueous diethanolamine. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 29, 2093–2100.

- Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., Honda, M., 1977. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. *Chemical Engineering Journal* 13, 7–12.
- Hoff, K.A., Svendsen, H.F., Juliussen, O., Falk-Pedersen, O., Grønvdal, M.S., Stuksrud, D.B., 2000. The Kvaerner/Gore membrane process for CO₂ removal, mathematical model and experimental verification. Paper presented at the *AIChE Annual Meeting*, Los Angeles.
- Karoor, S., Sirkar, K.K., 1993. Gas absorption studies in microporous hollow fibre membrane modules. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32, 674–684.
- Kim, Y.S., Yang, S.M., 2000. Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using different aqueous absorbents. *Separation and Purification Technology* 21, 101–109.
- Kohl, A.L., Riesenfeld, F.C., 1985. *Gas Purification*. fourth ed. Gulf Publishing, Houston, TX, USA.
- Kreulen, H., Smolders, C.A., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., 1993. Microporous hollow fibre membrane modules as gas-liquid contactors Part 2. Mass transfer with chemical reaction. *Journal of Membrane Science* 78, 217–238.
- Kumar, P.S., Hogendoorn, J.A., Feron, P.H.M., Versteeg, G.F., 2003. Approximate solution to predict the enhancement factor for the reactive absorption of a gas in a liquid flowing through a microporous membrane hollow fiber. *Journal of Membrane Science* 213, 231–245.
- Li, K., Kong, J.F., Wang, D., Teo, W.K., 1999. Tailor made asymmetric PVDF hollow fibers for soluble gas removal. *AIChE Journal* 45, 1211–1219.
- Li, K., Kong, J.F., Tan, X., 2000. Design of hollow fibre membrane modules for soluble gas removal. *Chemical Engineering Science* 55, 5749–5758.
- Mavroudi, M., Kaldis, S.P., Sakellariopoulos, G.P., 2003. Reduction of CO₂ emission by a membrane contacting process. *Fuel* 82, 253–259.
- Morrissey, W.A., Justus, J.R., 2002. *Global Climate Change*. Cambridge Scientific Abstracts. (www.csa.com/routenet/cnie/97nov1.html).
- Mavroudi, M., Kaldis, S.P., Sakellariopoulos, G.P., 2006. A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes. *Journal of Membrane Science* 272, 103–115.
- Mulder, M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Qi, Z., Cussler, E.L., 1985a. Microporous hollow fibers for gas absorption. I. Mass transfer in the liquid. *Journal of Membrane Science* 23, 321–332.
- Qi, Z., Cussler, E.L., 1985b. Microporous hollow fibers for gas absorption. II. Mass transfer across the membrane. *Journal of Membrane Science* 23, 333–345.
- Rangwala, H.A., 1996. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science* 112, 229–240.
- Sada, E., Kumazawa, H., Hu, Z.Q., Matsuyama, H., 1985. Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with ethanolamines in nonaqueous solvents. *AIChE Journal* 31, 1297–1303.
- Saha, A.K., Bandyopadhyay, S.S., Biswas, A.K., 1995. Kinetics of absorption of CO₂ into aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. *Chemical Engineering Science* 50, 3587–3598.
- Skelland, A.H.P., 1974. *Diffusional Mass Transfer*. Wiley, New-York.
- Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., 1987. Solubility and diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* 33, 29–34.
- Wang, R., Li, D.F., Liang, D.T., 2004. Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering and Processing* 43, 849–856.
- Wickramasinghe, S.R., Semmens, M.J., Cussler, E.L., 1992. Mass-transfer in various hollow fiber geometries. *Journal of Membrane Sciences* 69, 235–250.
- Xu, S., Otto, F.D., Mather, A.E., 1991. Physical properties of aqueous AMP solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* 36, 71–75.
- Xu, S., Wang, Y.W., Otto, F.D., Mather, A.E., 1996. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. *Chemical Engineering Science* 51, 841–850.
- Yamaguchi, T., Boetje, L.M., Koval, C.A., Noble, R.D., Bowman, C.N., 1995. Transport properties of carbon dioxide through amine functionalized carrier membranes. *Industrial Engineering Chemistry Research* 34, 4071–4077.
- Yang, M.C., Cussler, E.L., 1986. Designing hollow fiber contactors. *AIChE Journal* 32, 1910–1916.

PUBLICATION # 3

Carbon Dioxide Absorption by Monoethanolamine in Hollow Fiber Membrane Contactors: A Parametric Investigation

Noureddine Boucif, Jean Pierre Corriou, Denis Roizard, and Eric Favre

AIChE Journal, **2012**, 58 (9), 2843-2855 (10.1002/aic.12791).

Cet article présente les recherches mathématiques et numériques sur l'absorption gaz-liquide du dioxyde de carbone dans les solutions de monoéthanolamine dans le dispositif d'un contacteur membranaire à fibres creuses. Le mécanisme d'absorption accompagné d'une réaction chimique a été construit sur la base des équations de quantité de mouvement et les lois de conservation de la matière dans le transport de masse dans les trois compartiments impliqués dans le processus, à savoir, la phase gazeuse, la paroi membranaire et la phase liquide. La solution absorbante circule à l'intérieur des fibres dans lesquelles la vitesse est supposée obéir un écoulement laminaire entièrement développé, et le mélange gazeux circule à contre-courant du flux gazeux dans le côté calandre dans laquelle la vitesse est caractérisée par les équations de Navier-Stokes. Les concentrations moyennes de gaz et de liquide effluents du contacteur, le flux d'absorption et la capacité d'élimination de gaz ont été simulées par rapport aux principaux de fonctionnement comme le débit de gaz, la concentration d'amine fraîche à l'entrée ainsi que les caractéristiques géométriques de la fibre. La vitesse de circulation du fluide dans la calandre a été décrite par d'autres modèles d'écoulement hydrodynamique autres que celui de Navier-Stokes, i.e. un écoulement piston et celui de "Happel" dont les résultats simulés ont été favorablement comparés aux données expérimentales.

Carbon Dioxide Absorption by Monoethanolamine in Hollow Fiber Membrane Contactors: A Parametric Investigation

Noureddine Boucif, Jean Pierre Corriou, Denis Roizard, and Eric Favre

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés LRGP (UPR 3349 CNRS) Nancy Université, BP 20451 - 1, rue Grandville, F-54001 Nancy Cedex, France

DOI 10.1002/aic.12791

Published online November 7, 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

A mathematical and numerical investigations on the gas-liquid absorption of carbon dioxide in monoethanolamine solutions in a hollow fiber membrane contactor device is described. The reactive absorption mechanism was built based on momentum and mass transport conservation laws in all three compartments involved in the process, i.e., the gas phase, the membrane barrier, and the liquid phase. The liquid absorbing solution flows in the fiber bore in which the velocity is assumed to obey a fully developed laminar flow, and the gas mixture circulates counter-currently to the liquid flow in the shell side where the velocity is characterized by the Navier-Stokes momentum balance equations. The average outlet gas and liquid concentrations, the reactive absorption flux, and the gas removal efficiencies are parametrically simulated with operational parameters such as gas flow rate, fresh inlet amine concentrations, and fiber geometrical characteristics. The shell velocity was described by other flow hydrodynamics models besides Navier-Stokes and their simulated results were favorably compared to experimental data. © 2011 American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 58: 2843–2855, 2012

Keywords: absorption, mathematical modeling, membrane separations, Navier-Stokes equations

Introduction

Carbon dioxide accounts for the major source responsible for global warming which is considered as the greatest environmental challenge the world is facing. The efforts to control the greenhouse gas emissions include the removal of CO₂ from flue gases. Membrane applications for gas-liquid separations have made such rapid developments that traditional methods of gas purification are being enhanced and in some cases replaced by membrane technologies. The removal of carbon dioxide from process gas streams is an important step in many industrial processes and is required because of environmental, economical or process technical reasons. In the presence of water, CO₂ being an acid gas can cause corrosion to process equipments. Besides this, the presence of CO₂ reduces the heating value of a natural gas stream and also causes the waste of valuable pipeline capacity. In liquefied natural gas (LNG) plants, carbon dioxide should be removed to prevent freezing in low-temperature chillers. Moreover, in the manufacture of ammonia, carbon dioxide would poison the reactor catalyst.

Furthermore, carbon dioxide resulting from fossil fuels based energy still represents more than 80% of the primary energy in use today, despite the increasing interest in renewable energy sources. Carbon dioxide resulting from these fossil fuels in power plant combustion represents the major contribution to greenhouse gas emissions. An urgent need for developing cost effective carbon dioxide capture and

sequestration technologies is strongly motivated by the global climate warming and the causal link between these greenhouse gas emissions.

A variety of industrial techniques are presently available for the separation of carbon dioxide from flue gas streams such as packed bed absorption, molecular sieve adsorption, cryogenic distillation, and lately membrane diffusion. The most widely used technique for removing carbon dioxide is absorption into alkanolamines solutions in classical contactor equipments. However, besides occupying huge spaces, these processes require important initial investment costs. The membrane gas-liquid absorption process is day to day considered as an alternative process for carbon dioxide capture.

The hollow fiber gas-liquid contacting process, a hybrid process combining the advantages of both conventional reactive absorption and membrane contactor processes, is considered as an alternative technology which can potentially overcome the operational shortcomings encountered in traditional processes such as entrainment and flooding at high flowrates, and reduces considerably the foaming effects. The advantages of these hybrid processes over the conventional absorption ones depend closely on gas-liquid systems, types of membranes and operating conditions.

Besides providing a potentially high selectivity combined with a substantially high mass transfer driving force, the gas liquid hollow fiber membrane contactor supplies a knowable and high contacting surface area, independent control of both gas and liquid flow rates.¹ Because of their attractive characteristics, these contactors have been extensively investigated by many researchers since the early 70's and have driven considerable research in a wide range of applications. It is commonly recognized that Esato and Eiseman²

Correspondence concerning this article should be addressed to N. Boucif at Noureddine.Boucif@ensic.u-nancy.fr.

pioneered this technology being the first to use a flat polytetrafluoroethylene membrane as a gas-liquid contactor for a blood oxygenation device. A few years later, Tsuji et al.³ applied a microporous hollow fiber made of polypropylene to oxygenate blood. Qi and Cussler⁴ later used a microporous polypropylene membrane to absorb CO₂ in a NaOH solution. The earliest model of reactive gas-liquid absorption for SO₂ in hollow fiber membrane-based contactors has been provided by Karoor and Sirkar.^{5,6} Moreover, these authors were the first to investigate the carbon dioxide removal by an aqueous alkanolamine solution (diethanolamine) in a microporous membrane-based contactor. Kreulen et al.^{7,8} developed a model and simulated mass transfer in a hollow fiber contactor for gas-liquid absorption with and without chemical reaction. They used various gas-liquid systems (CO₂ in water/glycol and gas mixture of CO₂ in NaOH aqueous solutions) to investigate the effects of membrane porosity, module dimension and liquid viscosity. Feron et al.⁹ performed experimental studies of the chemical absorption of CO₂ by specific absorbing solutions named CORAL (CO₂ removal absorption liquids) in a polyolefin membrane contactor. Theoretical studies of the chemical absorption of CO₂ in a polypropylene microporous hollow fiber membrane contactor using typical amine solutions (AMP, DEA, DIPA) have been conducted by Boucif et al.¹⁰

The gas absorption performance is considerably influenced by shell side channeling. Because the shell side flow pattern in the module is quite complex to quantify, it is usually simplified by making some assumptions which are practically verified for some special cases only. If the gas flowing in the shell side is assumed as a pure gas, the main mass transfer resistance may be related to liquid and membrane phase resistances. However, if the gas in the shell side is a mixture and chemically absorbed in the liquid solution, the gas phase resistance should be considered. Henceforth, in common cases, the channeling occurring in the module shell might have a substantial effect on the contactor performance, and consequently the shell side hydrodynamics ought to be taken into account.

A couple of theoretical models have been applied to characterize the shell side velocity for gas-liquid hollow fiber modules. Boucif et al.¹¹ used the plug flow model to evaluate both the axial velocity and concentration gradients in the contactor shell. Karoor and Sirkar⁶ and recently Boucif et al.¹² employed the Happel's free surface model to estimate the shell side flow, assuming the fibers being regularly arranged in the shell side with a constant axial velocity in the contactor shell. The shell side fluid flow is usually characterized as a plug flow model or Happel's free surface theory, which represents some shortcomings due to the randomly spacing and arrangement of the fibers in the cartridge. Although these models are considered as a step ahead in the modeling of gas-liquid mass transfer in hollow fiber membrane, they still exhibit some weaknesses due to the assumption of the random spacing and arrangement of the fibers in the module shell compartment.

Computational fluid dynamics (CFD) could be an eligible tool to overcome these difficulties encountered in hydrodynamics modeling. It has been widely used to model various membrane separation processes. The Navier-Stokes equations were solved and numerical simulations were performed for membrane filtration,¹³ microfiltration and ultrafiltration,¹⁴ nanofiltration and reverse osmosis.¹⁵ Many researchers used

this tool to investigate different membrane module configurations such as flat sheet,¹⁶ rotating circular geometry¹⁷ and tubular membrane with inserts.¹⁸ Kieffer et al.¹⁹ investigated mass transfer with chemical reaction in a liquid-liquid tubular membrane contactor and simulated the effects of different geometrical parameters on the module performance.

This work is an attempt to develop a mathematical model to numerically simulate the behavior of a gas-liquid hollow fiber membrane contactor using computational fluid dynamics (CFD) of momentum and mass transfer in the shell side at laminar flow conditions for both cocurrent and countercurrent flow patterns. The microscopic theoretical model includes second order reversible reactions of the soluble gas in the absorbent based on the two-step carbamate formation mechanism. The objective of this study is to validate the numerical simulations of a rigorous rate-based model for a solvent absorption process. The mass-transfer model is developed based on the momentum and mass conservation laws with special emphasis on implementing numerical mesh sizing that gives accurate and rapid convergence. The aim of the simulations is to predict the concentration profiles of both solute and solvent in all three contactors compartments. The influence of various operating parameters (gas and liquid velocities, inlet fresh gas and liquid concentrations) on the hollow fiber membrane contactor performance is investigated.

This article concentrates on the validation of the numerical simulations and a subsequent paper will focus on the fitting of laboratory data to be collected on an experimental rig. The developed model is written primarily for modeling CO₂ removal from postcombustion flue gas systems at atmospheric pressure, but can as well be used for modeling acid gas absorption from natural gas or other process streams.

Mathematical Model Formulation

Mass transport is considered in all three domains involved in the transfer process, i.e., the fiber side, the membrane wall and the shell side of the module in which gas and liquid concentrations are tied to each other at both fiber-inner wall and outer wall-shell frontiers by the appropriate boundary conditions. The model considers mass transport by convective diffusion of the gas first in the shell side (gas phase), then through the membrane pores, and finally in the fiber bore (liquid phase) where a reaction with the absorbing solution is taking place. The basic concept of this model is schematically explained in Figure 1. Although pumping the liquid through hollow fibers having small diameters is costly, it has been reported by many researchers^{4,20} that the performance of running hollow fiber contactors with the liquid solution flowing in the fiber lumen and the gas mixture in the shell side is considerably higher than inverting the liquid and gas flows from fiber to shell and vice versa. This performance drop is thought to be caused by the serious liquid channeling in the contactor shell side. Although membrane-based hollow fiber contactors with gas flowing in the fiber bore are commercially the most successful, theoretical models with experimental setup designs^{10,21-24} are usually developed for the liquid phase flowing in the fiber bore and the gas phase in the shell.

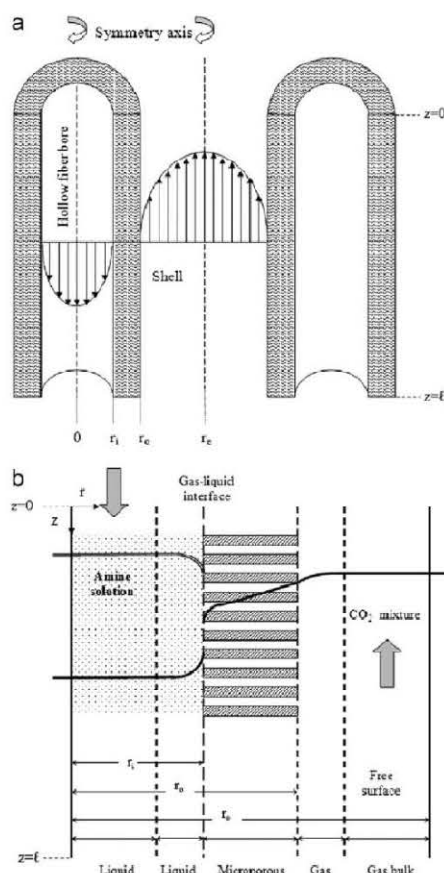


Figure 1. Three modeled domain and concentration profiles in a hollow fiber membrane contactor for a countercurrent flow regime.

Assumptions

The following assumptions are made to generate the governing equations of the CO_2 and the alkanolamine solution microscopic mass balances

- The steady state process is isothermal and the gas mixture is assumed to be ideal
- The axial diffusion is neglected in both tube and shell side
- The convective mass transfer in the gas-filled membrane pores is neglected
- The absorbent liquid is assumed to be an incompressible Newtonian fluid
- The absorbent liquid pressure drop in the shell side is neglected
- A fully developed concentration profile is assumed in the fiber
- Constant liquid viscosity and gas and liquid diffusivities

Mass balances in the three contactor areas for countercurrent flow regime

The module's hollow fiber membrane is split in three compartments as shown in Figure 1, and the corresponding mass balances in countercurrent flow regime have been set up.

(1) Fiber bore domain: In the fiber bore, the steady state CO_2 mass transfer by diffusion and convection accompanied by the chemical reaction is written as

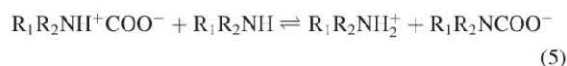
$$v_{zf} \frac{\partial [\text{CO}_2]_f}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mathcal{D}_{\text{CO}_2 f} \frac{\partial [\text{CO}_2]_f}{\partial r} \right] - \mathcal{R}_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

$$v_{zf} \frac{\partial [\text{Am}]_f}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mathcal{D}_{\text{Am}} \frac{\partial [\text{Am}]_f}{\partial r} \right] - \mathcal{R}_{\text{Am}} \quad (2)$$

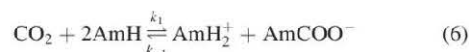
The liquid velocity in the fiber bore is assumed to obey a fully developed parabolic profile, i.e.

$$v_{zf} = 2v_{zf}^0 \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \quad (3)$$

The term $\mathcal{R}_{\text{CO}_2}$ stands for the carbon dioxide reaction rate in the liquid phase. In aqueous solutions, primary, secondary and tertiary alkanolamines exhibit different behaviors towards CO_2 due to their molecular structure. Primary and secondary alkanolamines react with CO_2 producing carbamate species according to



leading to the generalized overall reaction



The reaction rate is based on the two step carbamate formation mechanism

$$\mathcal{R}_{\text{CO}_2} = \left[\frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_{\text{Am}}[\text{Am}]_f}} \right] \left\{ [\text{CO}_2]_f [\text{Am}]_f - \frac{[\text{C}_T - [\text{Am}]_f]^2}{4K_{\text{eq}}[\text{Am}]_f} \right\} \quad (7)$$

In the case of MEA, the term $k_{\text{Am}}[\text{Am}]_f$ is assumed to be very large²⁵ compared to k_{-1} . The reaction rate constant has been calculated from the expression derived by Hikita et al.²⁶ and is valid in the range of [5–80°C], and 0.0152–0.177 kg mol/m³ follows the Arrhenius form as $k_1 = A_R \exp \frac{-E_R}{RT}$, where the second order rate constant is $A_R = 9.7744 \times 10^{10}$ m³/mol s, and the activation energy $E_R = 41197.53$ J/mol.

The governing mass transfer equations are subject to the following boundary conditions

$$\text{at } z = 0, \quad [\text{CO}_2]_f = 0 \quad [\text{Am}]_f = C_T \quad \forall r_i \leq r \leq r_o \quad (8)$$

$$\text{at } r = 0, \quad \frac{\partial [\text{CO}_2]_f}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial [\text{Am}]_f}{\partial r} = 0 \quad \forall l \geq z \geq 0 \quad (9)$$

$$\text{at } r = r_i, \quad [\text{CO}_2]_f = \mathcal{H}_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2]_m \quad \frac{\partial [\text{Am}]_f}{\partial r} = 0 \quad \forall l \geq z \geq 0 \quad (10)$$

(2) Polymeric membrane domain: Through the hydrophobic membrane pores (assuming porosity higher than 10%), the steady state CO_2 mass transfer is assumed to be mainly diffusive and written as

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mathcal{D}_{\text{CO}_2 m} \frac{\partial [\text{CO}_2]_m}{\partial r} \right] = 0 \quad (11)$$

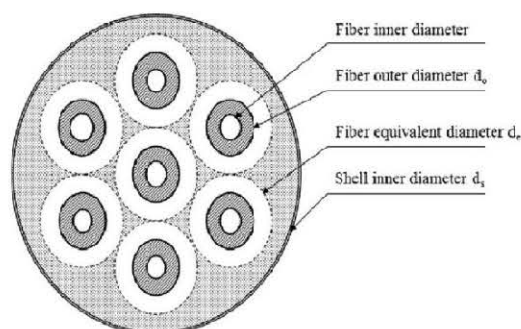


Figure 2. Circular approximately shaped fiber assembly bundle.

subject to the following boundary conditions

$$\text{at } r = r_i, \quad [\text{CO}_2]_m = \frac{[\text{CO}_2]_f}{\mathcal{H}_{\text{CO}_2}} \quad \forall l \geq z \geq 0 \quad (12)$$

$$\text{at } r = r_o, \quad [\text{CO}_2]_m = [\text{CO}_2]_s \quad \forall l \geq z \geq 0 \quad (13)$$

Furthermore, the carbon dioxide concentrations in the fiber bore $[\text{CO}_2]_f$, in the membrane pore $[\text{CO}_2]_m$ and in the shell side $[\text{CO}_2]_s$ are related to each other by the flux continuity equations at the fiber-membrane and at the membrane-shell boundaries as

$$\text{at } r = r_i, \quad D_{\text{CO}_2f} \frac{\partial [\text{CO}_2]_f}{\partial r} = D_{\text{CO}_2m} \frac{\partial [\text{CO}_2]_m}{\partial r} \quad \forall l \geq z \geq 0 \quad (14)$$

$$\text{at } r = r_o, \quad D_{\text{CO}_2m} \frac{\partial [\text{CO}_2]_m}{\partial r} = D_{\text{CO}_2s} \frac{\partial [\text{CO}_2]_s}{\partial r} \quad \forall l \geq z \geq 0 \quad (15)$$

(3) Shell domain: In the shell side, the steady state mass transfer by diffusion and convection is written as

$$v_{zs} \frac{\partial [\text{CO}_2]_s}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_{\text{CO}_2s} \frac{\partial [\text{CO}_2]_s}{\partial r} \right] \quad (16)$$

The velocity in the shell compartment could be characterized by various model equations assuming the fiber bundle assembled in a regular circular shape as shown in Figure 2.

• Plug flow: In the gas phase, a macroscopic mass balance characterizing the solute concentration gradient over the shell length is written as

$$\frac{v_{zs} d_s^2 (1 - \phi) d[\text{CO}_2]_s}{4nd_o dz} = k_{\text{CO}_2s} [\text{CO}_2]_s - [\text{CO}_2]_s^{\text{int}} \quad (17)$$

• Happel flow: The velocity in the shell domain is characterized by Happel free surface model described by the following equation

$$v_{zs} = 2v_{zs}^0 \left[1 - \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 \right] \left\{ \frac{\left(\frac{r}{r_e} \right)^2 - \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 - \ln \left(\frac{r}{r_e} \right)^2}{3 + \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 - 4 \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^4 + \ln \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^4} \right\} \quad (18)$$

where r_e stands for the free surface radius defined in terms of the packing fraction as $r_e = r_s (n_f)^{-0.5}$. The shell side volume fraction ε is easily calculated as $1 - n_f \left[\frac{r_o}{r_e} \right]^2$.

• Navier-Stokes flow:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_{rs}) + \frac{\partial v_{zs}}{\partial z} = 0 \quad (19)$$

$$\rho_{\text{CO}_2} \left[v_{rs} \frac{\partial v_{rs}}{\partial r} + v_{zs} \frac{\partial v_{rs}}{\partial z} \right] = \mu_{\text{CO}_2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_{rs}) \right) + \frac{\partial^2 v_{rs}}{\partial z^2} \right] \quad (20)$$

$$\rho_{\text{CO}_2} \left[v_{rs} \frac{\partial v_{zs}}{\partial r} + v_{zs} \frac{\partial v_{zs}}{\partial z} \right] = - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu_{\text{CO}_2} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_{zs}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_{zs}}{\partial z^2} \right] \quad (21)$$

v_{rs} and v_{zs} are the velocities in the shell compartment with respect to r and z directions respectively. They are characterized by Navier-Stokes equations,²⁷ in which the continuity balance (19) is combined with the momentum balance (20) and (21) at steady state for an incompressible and Newtonian fluid.

If one assumes no slip condition at the outer fiber wall, the above differential equations are subject to the following boundary conditions

$$\text{at } z = 0, \quad p = p_o = p_{\text{in}} \quad \forall r_e \geq r \geq r_o \quad (22)$$

$$\text{at } r = r_o, \quad [\text{CO}_2]_s = [\text{CO}_2]_m \quad v_{rs} = 0 \quad v_{zs} = 0 \quad \forall l \geq z \geq 0 \quad (23)$$

$$\text{at } r = r_e, \quad \frac{\partial [\text{CO}_2]_s}{\partial r} = 0 \quad v_{rs} = 0 \quad v_{zs} = v_{zs}^0 \quad \forall l \geq z \geq 0 \quad (24)$$

$$\text{at } z = l, \quad [\text{CO}_2]_s = [\text{CO}_2]_{\text{in}} \quad v_{rs} = 0 \quad v_{zs} = 0 \quad \forall r_e \geq r \geq r_o \quad (25)$$

The outlet gas concentrations, in the fiber bore and the shell, respectively, $[\text{CO}_2]_f$ and $[\text{CO}_2]_s$ are determined as mixing cup concentrations²⁸ given as

$$[\text{CO}_2]_{f,\text{out}} = \frac{\int_0^{r_i} 2\pi r v_{zf}(r) [\text{CO}_2]_f dr}{\int_0^{r_i} 2\pi r v_{zf}(r) dr} \quad (26)$$

$$[\text{CO}_2]_{s,\text{out}} = \frac{\int_{r_o}^{r_e} 2\pi r v_{zs} [\text{CO}_2]_s dr}{\int_{r_o}^{r_e} 2\pi r v_{zs} dr} \quad (27)$$

Mass Transfer Theory

For a membrane module with a hydrophobic microporous membrane, the absorption accompanied by a chemical reaction is a three step process as described in Figure 1. The solute species is transferred from the gas phase to the internal pore mouth of the membrane, then through the membrane pores, and finally absorbed by the liquid solution where it reacts. As shown in Figure 1, and based on the driving forces of the concentration differences, the molar mass transfer flux J_{CO_2} of solute per unit area is depicted as:

$$\begin{aligned} J_{\text{CO}_2} &= k_{\text{CO}_2\text{s}}([\text{CO}_2]_{\text{s}} - [\text{CO}_2]_{\text{m}}) \\ &= k_{\text{CO}_2\text{m}}([\text{CO}_2]_{\text{m}} - [\text{CO}_2]_{\text{f}}^{\text{int}}) \\ &= k_{\text{CO}_2\text{f}}([\text{CO}_2]_{\text{f}}^{\text{int}} - [\text{CO}_2]_{\text{f}}) \\ &= K_{\text{ov}} A_{\text{T}} \Delta[\text{CO}_2]_{\text{lm}} \end{aligned} \quad (28)$$

Writing a component mass balance over the membrane module, assuming no change in both gas and liquid flow rates, the inlet absorbent being a fresh amine solution, i.e.

$$V[\text{CO}_2]_{\text{in}} - V[\text{CO}_2]_{\text{out}} = L[\text{Am}]_{\text{out}} \quad (29)$$

The logarithmic mean difference $\Delta[\text{CO}_2]_{\text{out}}$ (30) is expressed analogically to heat transfer²⁹ as

$$\Delta[\text{CO}_2]_{\text{lm}} = \frac{([\text{CO}_2]_{\text{f,out}}^{\text{int}} - [\text{CO}_2]_{\text{f,out}}) - ([\text{CO}_2]_{\text{f,in}}^{\text{int}} - [\text{CO}_2]_{\text{f,in}})}{\ln \left[\frac{[\text{CO}_2]_{\text{f,out}}^{\text{int}} - [\text{CO}_2]_{\text{f,out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{f,in}}^{\text{int}} - [\text{CO}_2]_{\text{f,in}}} \right]} \quad (30)$$

where $[\text{CO}_2]_{\text{f,in}}^{\text{int}}$ and $[\text{CO}_2]_{\text{f,out}}^{\text{int}}$ are the concentrations of the solvent solution at the gas-liquid interface of the membrane wall. Introducing Henry's law to estimate the liquid concentrations at the gas liquid interface, i.e., $[\text{CO}_2]_{\text{f,in}}^{\text{int}} = \mathcal{H}_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]_{\text{s,in}}$ and $[\text{CO}_2]_{\text{f,out}}^{\text{int}} = \mathcal{H}_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]_{\text{s,out}}$, after substitution and rearrangements it yields

$$K_{\text{ov}} = \frac{L[\text{CO}_2]_{\text{f,out}} \ln \left[\frac{\mathcal{H}_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]_{\text{s,out}}}{\mathcal{H}_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]_{\text{s,in}} - [\text{CO}_2]_{\text{f,out}}} \right]}{A_{\text{T}} [\mathcal{H}_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]_{\text{s,out}} - (\mathcal{H}_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]_{\text{s,in}} - [\text{CO}_2]_{\text{f,out}})]} \quad (31)$$

Overall mass transfer

For a hydrophobic membrane with gas filled pores and liquid flowing in the fiber, the liquid phase based driving force overall mass transfer coefficient K_{ov} is also expressed as resistances in series, usually related to mass transfer resistances in the three phases, for a hydrophobic membrane with gas filled pores and liquid flowing in the fiber¹

$$\frac{1}{K_{\text{ov}}} = \frac{d_i}{d_o \mathcal{H}_{\text{CO}_2} k_{\text{CO}_2\text{s}}} + \frac{d_i}{d_{\text{lm}} \mathcal{H}_{\text{CO}_2} k_{\text{CO}_2\text{m}}} + \frac{1}{E k_{\text{CO}_2\text{f}}} \quad (32)$$

Mass transfer in the fiber bore

The liquid phase mass-transfer coefficient in the fiber, $k_{\text{CO}_2\text{f}}$, could be determined by the correlation suggested by Kreulen et al.⁷ valid over a very wide range of Graetz numbers

$$Sh_{\text{Af}} = \frac{k_{\text{CO}_2\text{f}} d_i}{D_{\text{CO}_2\text{f}}} = [(3.67^3) + (1.62^3 Gr_{\text{Af}})]^{1/3} \quad (33)$$

Mass transfer through the membrane

The resistance to mass transfer through the membrane depends on the nature of that polymeric barrier. Two types of membrane are used in this study, namely a polypropylene (PP) which is a microporous membrane and a polydimethylsiloxane (PDMS) which is a dense membrane.

Microporous Membrane. The resistance to mass transfer within a hydrophobic microporous membrane (PP), which is mainly due to the membrane structure and the presence of a stagnant film within the pores, is usually described by Fick's law and expressed as

$$\frac{1}{k_{\text{CO}_2\text{m}}} = \frac{\delta \tau}{\varepsilon D_{\text{CO}_2\text{m}}} = \frac{\delta \tau}{\varepsilon} \left[\frac{1}{D_{\text{CO}_2\text{s}}} + \frac{1}{D_{\text{CO}_2\text{K}}} \right] \quad (34)$$

The tortuosity has been related to the porosity by³⁰ as $\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon}$. $D_{\text{CO}_2\text{m}}$ is the effective diffusion coefficient in the membrane gas filled pores, and is a combination of the continuum diffusion $D_{\text{CO}_2\text{s}}$ which is determined by the different molecules interactions, and the Knudsen diffusion $D_{\text{CO}_2\text{K}}$ which takes into account the molecules interactions within the pore wall. The Knudsen diffusion is expressed as $D_{\text{CO}_2\text{K}} = \left[\frac{3r_p}{3} \right] \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{CO}_2}}}$, which is temperature dependent.

Dense Membrane. The resistance to mass transfer within dense membranes (PDMS) $k_{\text{CO}_2\text{m}}$ is usually experimentally estimated. The dense membrane is a composite material made out of a porous support coated internally with a PDMS thin layer, in which the polymer coating constitutes the main resistance to mass transport. The permeability of the dense polymeric membrane is the product of the diffusivity and the solubility of the gas $P = D\mathcal{S}$.

The physical properties of the CO_2/MEA are listed in Table 2.

Mass transfer in the shell cartridge

The gas phase mass-transfer coefficient in the shell side $k_{\text{CO}_2\text{s}}$, has been correlated depending on the nature of the flow regime. For laminar flow regime ($Re < 2100$)³¹

$$Sh_{\text{As}} = \frac{k_{\text{CO}_2\text{s}} d_e}{D_{\text{CO}_2\text{s}}} = 1.25 \left[\frac{d_e}{l} Re_{\text{As}} \right]^{0.93} [Sh_{\text{As}}]^{1/3} \quad (35)$$

For transitional flow regime ($2100 < Re < 10,000$)³²

$$Sh_{\text{As}} = \frac{k_{\text{CO}_2\text{s}} d_e}{D_{\text{CO}_2\text{s}}} = 0.116 [Re_{\text{As}}^{1/2} - 125] \left[1 + \left[\frac{d_e}{l} \right]^{1/4} \right] \quad (36)$$

For turbulent flow regime ($Re > 10,000$)³²

$$Sh_{\text{As}} = \frac{k_{\text{CO}_2\text{s}} d_e}{D_{\text{CO}_2\text{s}}} = 0.023 Re_{\text{As}}^{0.8} Sh_{\text{As}}^{1/3} \quad (37)$$

As per Sh_{As} , both Re_{As} and Sc_{As} are based on the equivalent diameter defined as $d_e = d_s (n_f)^{-0.5}$

Enhancement factor

The enhancement factor E expresses the effect of the chemical reaction on the absorption and is defined as the ratio of the chemically enhanced over the physical absorption fluxes at identical driving forces. For a mass transport accompanied by an irreversible second order chemical reaction, the enhancement factor E is determined as³³

$$E = \frac{-Ha^2}{2(E_{\infty} - 1)} + \left[\frac{Ha^2}{4(E_{\infty} - 1)^2} + \frac{E_{\infty} Ha^2}{(E_{\infty} - 1)} + 1 \right]^{1/2} \quad (38)$$

where Ha stands for the Hatta number and E_{∞} is the asymptotically infinite enhancement factor

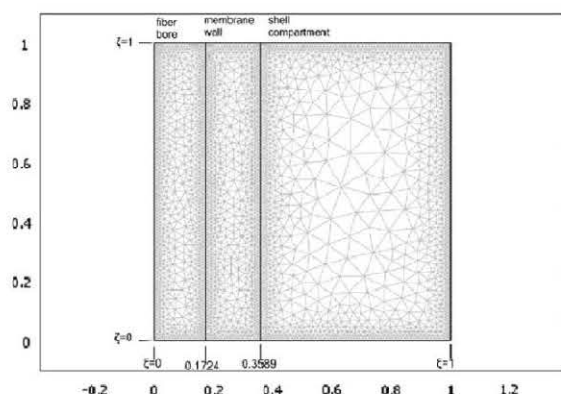


Figure 3. Contactor compartments sizing and mesh discretization for the dense membrane.

$$E_{\infty} = 1 + \frac{Ha[Am]_{in}}{2[CO_2]_{in}} \left[\frac{\mathcal{D}_{Amf}}{\mathcal{D}_{CO_2f}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (39)$$

For a reactive system of CO_2 with alkanolamines, Ha is expressed as

$$Ha = \frac{\left[k_{ov}[Am]_{in} \mathcal{D}_{CO_2f} \right]^{\frac{1}{2}}}{k_{CO_2f}} \quad (40)$$

Results and Discussion

The model equations, rewritten in dimensionless form and listed in Appendix, were solved using the direct linear system solver UMFPAK of COMSOL Multiphysics Modeling version 3.5, a very friendly used software package licensed from COMSOL, Burlington, MA. COMSOL Multiphysics Modeling, a powerful computer software, uses the finite element method to solve fluid flow, mass and heat transport, as well as many other engineering problems. A comprehensive account of COMSOL Multiphysics Modeling is available in literature.³⁴ Very recently, an extensive overview of many of the choices provided by this software has been presented by Finlayson,³⁵ by means of different illustrations on how to solve complicated problems.

The description of hollow fiber systems by analytical solutions, which are usually good tools, is limited in some cases, such as considering the bulk volume adjacent to the mass transfer zone being well mixed. This is actually not true for small membrane fiber diameters. For long residence time (i.e., low Gz numbers), the mass transfer zone in the liquid phase of the hollow fiber may extend up to the axis of the fiber. Such difficulties are overcome by the CFD based modeling techniques.

The hardware used to run the simulations is a CPU 2.4 GHz Pentium Personal Computer with a 2.0 GB RAM processor. Each hollow fiber has been discretized into 22,334 finite elements with a thicker mesh in the dense layer and the CPU solution time is 192.68 s for 129,701 degrees of freedom solved for. Figure 3 displays the triangular element shape discretization of all three compartments for the dimensionless configuration adopted in these numerical simulations. The dimensions of the hollow fiber membrane contac-

tors studied in this paper are reported in Table 1, and the CO_2 -MEA system obeys the physico-chemical parameters listed in Table 2. Besides, it is worth to point out that all simulations were performed for a contactor run in a counter-current flow pattern except in Figure 5.

Velocity profiles

The velocity in the gas phase plays an important role in the design of gas-liquid absorbers made of hollow fibers. Figure 4 represents the dimensionless velocity profiles in the fiber lumen where the solvent is flowing as well as the profile in the shell region where the gas solute circulates counter-currently with respect to the liquid flow. It is clearly observed that the fiber velocity profile obeys a parabolic behavior whereas the shell velocity is almost parabolic with a mean average velocity increasing when moving towards the contactor exit.

Concentration profiles

The numerically simulated dimensionless carbon dioxide concentrations are represented in Figure 5, for cocurrent and countercurrent flow regimes, respectively, in all three compartments in which the solute specie is involved, i.e., the fiber bore, the membrane barrier and the shell side. The solvent is admitted to the fiber lumen of the contactor where the solute concentration Φ_A is assumed zero, whereas the gas mixture enters the module at its maximum solute concentration (at $\zeta = 0$ for the cocurrent flow pattern and at $\zeta = 1$ for the countercurrent one). Due to the concentration difference, and as the gas stream flows through the shell, the solute is moving toward the membrane at the pore mouth of which it is absorbed by the moving solvent. Because the solute concentration is influenced by both diffusion and convection in both fiber and shell domains, it is represented in terms of both radial and axial coordinates, whereas in the membrane, only the radial concentration is shown. Assuming the reaction is pseudo first order, for the case $2 < Ha < E_{\infty}$ as detailed in³³ and³⁶ both solvent and solute concentrations stay practically unchanged in the fiber domain and the depletion of the reactant at the fiber wall is negligible as shown in Figure 5. Furthermore, it is observed in Figure 5 that the solute concentration undergoes at the contactor exit (at $\zeta = 1$ for the cocurrent flow pattern and at $\zeta = 0$ for the countercurrent one) a sharp decay in the shell domain, then a relatively smooth decrease through the membrane to completely disappear in the fiber where it reacts and is absorbed by the solvent. The reason of such a behavior is that the solute

Table 1. Specifications of the Hollow Fiber Contactors Used in this Study

Characteristics	Module 1	Module 2
Fibers material	PDMS	PP
Polymer nature	Dense	Microporous
Fiber inner diameter in (μm)	305	280
Fiber outer diameter in (μm)	635	380
Thickness δ in (μm)	165	50
Average pore size r_p in (μm)		0.6
Porosity ε		0.4
Tortuosity $\tau = \tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon}$		6.4
Number of fibers n_f	54	54
Active module length in (mm)	240	240
Shell inner diameter (mm)	13	13
Fiber inner contact area in ($10^{-6} m^2$)	12.411	11.394
Fiber outer contact area in ($10^{-6} m^2$)	25.841	15.464
Packing fraction ϕ	0.128	0.046

Table 2. Physico-Chemical Parameters of the CO₂-MEA Chemical Absorption at 298.14 K

Designation	Symbol	Value	Source
Reaction rate constant (m ³ /mol s)	k_1	$\frac{10^{10.99-2132}}{1000}$	26
Equilibrium constant (m ³ /mol)	K_{eq}	172.97	26
Dimensionless partition coefficient	$m = \frac{1}{H_{CO_2}}$	$\frac{2.82 \times 10^6}{RT} \exp\left[-\frac{2044}{T}\right]$	38
Diffusivity of CO ₂ in the fiber (m ² /s)	D_{CO_2f}	$2.35 \times 10^{-6} \exp\left[-\frac{2199}{T}\right]$	32
Diffusivity of CO ₂ in microporous membrane (m ² /s)	D_{CO_2m}	$1.855 \times 10^{-5} \left[\frac{e}{T}\right]$	32
Diffusivity of CO ₂ in dense membrane (m ² /s)	D_{CO_2m}	1.07×10^{-9}	32
Permeability of CO ₂ in dense membrane (Barrer*)	P_{CO_2m}	3230	39,1
Diffusivity of CO ₂ in the shell (m ² /s)	D_{CO_2s}	1.855×10^{-5}	38
Diffusivity of the amine in the fiber (m ² /s)	D_{Amf}	$\exp\left[-13.275 - \frac{2198.5}{T}\right]$	40
Kinematic viscosity of CO ₂ (m ² /s)	η_{CO_2}	73.98×10^{-6}	41

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

diffusion coefficient in the fiber lumen is much lower than those in both the membrane and shell compartments. Consequently, the solute mass transfer encounters a much lower resistance in the gas phase within the shell side than those in the membrane and the liquid phase flowing in the fiber bore. The effect of the gas flow rate on the removal efficiency is attributed to increasing concentration gradients within the fiber because radial diffusion length decreases with increasing flow rates (increasing Gz numbers).

Figure 6 displays the evolution of the radial carbon dioxide dimensionless concentration in the shell compartment at various longitudinal positions for a contactor run in a countercurrent regime. It is clearly seen that at the beginning of the absorption process (near the contactor entrance $\zeta = 1$), the bulk phase concentration is flat and remains almost unchanged up to a certain axial distance from which it starts reducing gradually. Then the solute concentration starts a uniform decay while moving towards the contactor exit ($\zeta = 0$). Figure 7 shows the axial solute concentration at different radial positions in the shell domain. It is observed that at $\zeta = \lambda_2$, the dimensionless concentration decline is smooth, whereas the decay is getting sharper while moving towards the external frontier $\zeta = 1$. This is mainly due to the formation of a gas boundary layer around the external membrane surface which transmits the diffusive resistance to carbon dioxide.

Influence of flow rates

The gas velocity is probably the most important operating variable in membrane gas-liquid contactors because of its considerable influence on the absorption flux. Figure 8 displays the evolution of the dimensionless CO₂ concentration along the contactor in the shell compartment at different gas velocities. As expected, the solute concentration in the shell decreases along the fiber length when the gas velocity decreases as a result of a longer residence time in the contactor.

The dependency of the carbon dioxide absorption flux on the gas flow velocities (transport convection term) along the length of the module is displayed in Figure 9. It is clearly observed that the CO₂ flux is zero at the shell contactor inlet and increases while moving toward the exit. Also, the carbon dioxide flux increases for increasing gas flow velocities. This is very likely due to the rise of the gas phase CO₂ concentration at the gas-liquid interface as a result of the low gas retention time. The sharpness of the rising and asymptotic trend

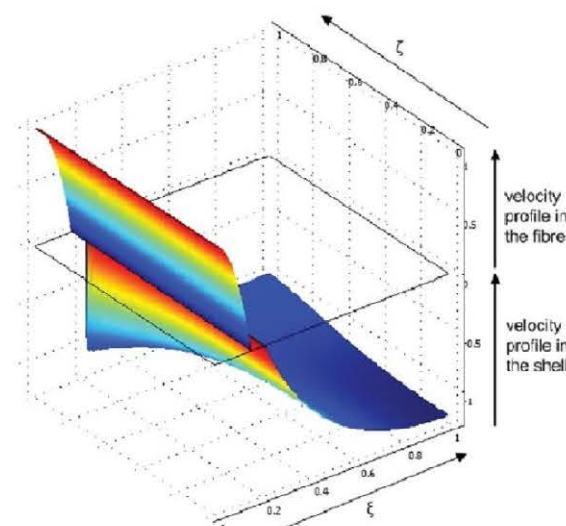


Figure 4. 3D Velocity profile in the lumen and shell sides of the dense membrane contactor ($[CO_2]_{in} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1200 \text{ mol/m}^3$, $v_{zf}^0 = 0.42 \text{ m/s}$, $v_{zs}^0 = 0.014 \text{ m/s}$).

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

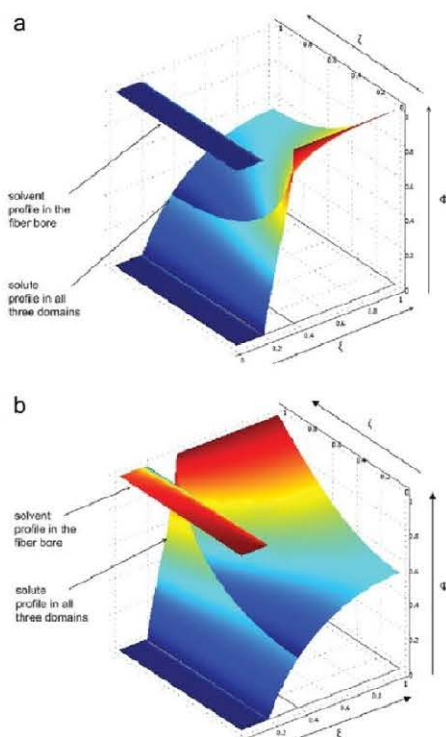


Figure 5. 3D Solute concentration profile in the lumen, membrane and shell sides of the dense membrane contactor for both flow regimes ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1200 \text{ mol/m}^3$, $v_{\text{zf}}^0 = 0.42 \text{ m/s}$, $v_{\text{zs}}^0 = 0.014 \text{ m/s}$). Left: cocurrent. Right: counter-current.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

diminishes gradually when lower gas velocities are applied. Furthermore, the CO_2 absorption flux J_{CO_2} is large for higher gas flow velocities. This is due to the fact that the solute concentration at the gas-liquid interface is high as a result of the small gas retention time. The gas phase mass transfer resistance is somehow low in general (around 10%), whereas both other resistances (membrane and liquid) share the remaining 90% in very variable proportions depending on the membrane's nature as well as the liquid side hydrodynamics.

Figure 10 depicts the dependency of the dimensionless carbon dioxide concentration on gas velocities for hollow fiber contactors made of dense or microporous membranes. A comparison in the absorption performances of both membranes modules has been made in terms of removal efficiency. An increase in the gas flow rate reduces the residence time in the contactor as expected and consequently the carbon dioxide removal rate. The CO_2 removal decreases from 92% to 60% in the dense membrane and from 78% to 57% in the microporous membrane when the gas velocity increases from 0 to 1 m/s. It is observed that at similar operating conditions, the solute recovery in the gas stream Ψ_{Aso} is lower for the PDMS membrane than for the PP one. The low removal rate occurring for the dense membrane made module is believed to be the result of the effect of the membrane resistance in the additional resistances as detailed in

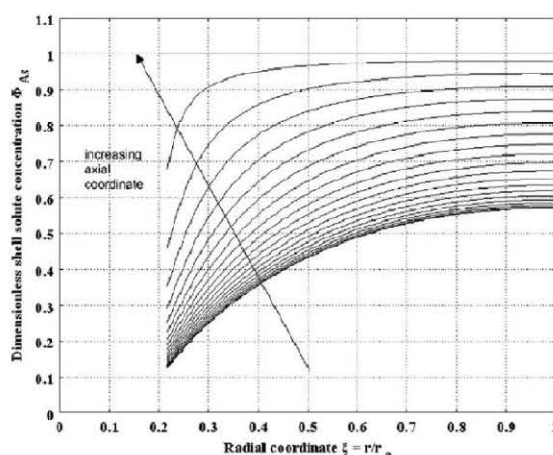


Figure 6. Shell solute concentration in the radial direction at various axial points in the microporous membrane contactor ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1200 \text{ mol/m}^3$, $v_{\text{zf}}^0 = 0.50 \text{ m/s}$, $v_{\text{zs}}^0 = 0.013 \text{ m/s}$, $\Delta\xi = 0.05$).

Eq. 32. Besides, it is worth mentioning that the simulation runs on liquid flow rate have shown a non noticeable effect of this latter on the solute removal.

The effluent concentrations of the PP membrane are significantly lower compared to the PDMS membrane at similar velocities, although the average residence time of the PP is almost similar to that of the PDMS (Table 1). Furthermore, the model was run for all three flow hydrodynamics, i.e., plug-flow, Happel free surface and Navier-Stokes models. The simulated absorption efficiencies are drawn in the same graphic (Figure 11) and confronted to experimental results taken from Nguyen thesis³⁷ for the microporous membrane module. Although the free surface model fits well the experimental data, it is clearly observed that these latter are in a better agreement with the Navier-Stokes model rather than with the two others.

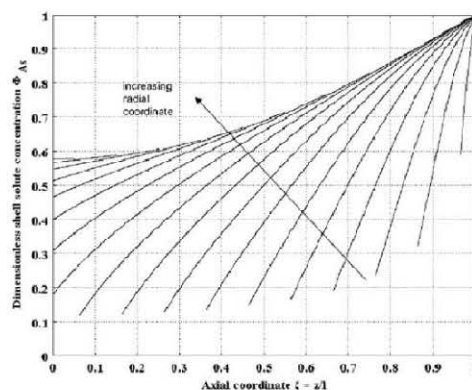


Figure 7. Shell solute concentration in the axial direction at various radial points in the microporous membrane contactor ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1200 \text{ mol/m}^3$, $v_{\text{zf}}^0 = 0.50 \text{ m/s}$, $v_{\text{zs}}^0 = 0.013 \text{ m/s}$, $\Delta\xi = 0.05$).

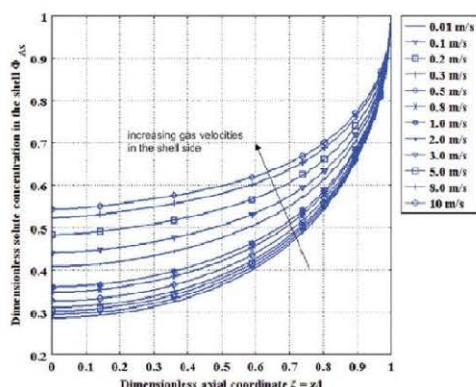


Figure 8. Solute concentration along the contactor length at various gas velocities in the dense membrane contactor ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1200 \text{ mol/m}^3$, $v_{zf}^0 = 0.42 \text{ m/s}$).

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://www.interscience.wiley.com).]

Influence of MEA inlet concentration

The MEA is of common use in the chemical industry of carbon dioxide removal. It is universally accepted that the high reactivity of that alkanolamine with the carbon dioxide is of considerable advantage. However, its intensive corrosiveness to steel made process equipments represents a considerable shortcoming especially at high concentrations. Consequently, fairly diluted aqueous amine solutions are used in industrial carbon dioxide removal processes to avoid the solvent material corrosiveness and to take advantage of the solvent high reactivity to enhance mass transfer.

In Figure 12, the dimensionless outlet MEA concentration in the fiber is plotted as a function of the total inlet amine concentration. The carbon dioxide absorption seems to be substantially enhanced when the initial concentration of the absorbent solution is increased until saturation is reached

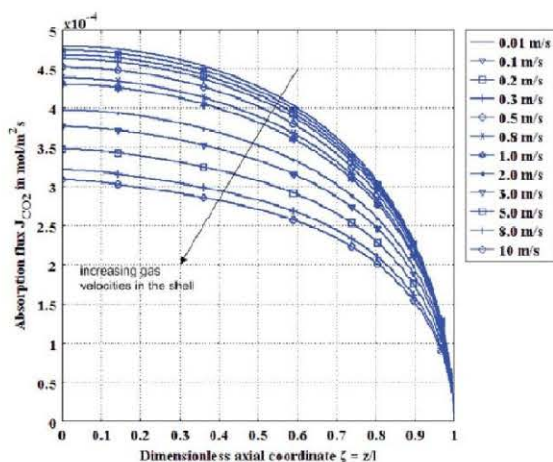


Figure 9. Absorption flux at different gas velocities for the dense membrane made contactor ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1200 \text{ mol/m}^3$, $v_{zf}^0 = 0.42 \text{ m/s}$).

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://www.interscience.wiley.com).]

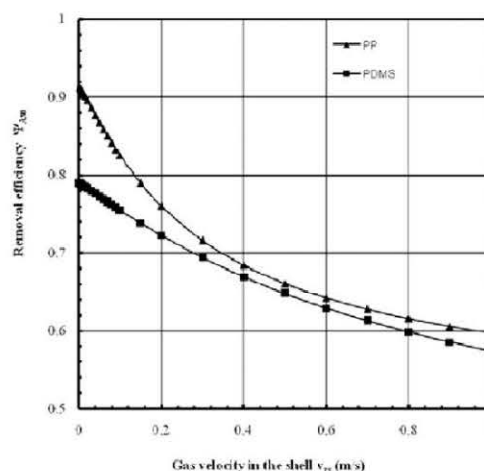


Figure 10. Effect of gas velocity on the removal efficiency for both PDMS and PP membrane made modules ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1200 \text{ mol/m}^3$, $v_{zf}^0 = 0.42 \text{ m/s}$).

beyond a value greater than 10^3 mol/m^3 . Nevertheless, it must be reminded that higher absorbent concentration could have harmful side-effects and cause irreversible damages to the hollow fiber membrane material as well as corrosion in the other metallic components. The carbon dioxide absorption being essentially limited by the reaction kinetics, the choice of the optimal inlet amine concentration is therefore dictated by a compromise among these operating requirements. The absorption system based on PP fiber have probably been condemned from being used as a practical application because of the pore wetting by the volatile amine. The use of other non volatile amine systems would be useful for understanding this application.

Influence of fiber dimensions

The carbon dioxide removal efficiency Ψ_{AS} in the gas phase is plotted as a function of the hollow fiber module

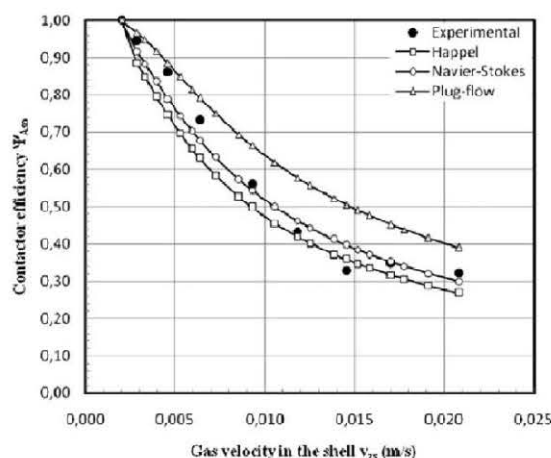


Figure 11. Comparison of contactor efficiencies using three shell side flow models for the microporous membrane contactor ($[\text{CO}_2]_{\text{in}} = 12.1 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 3292 \text{ mol/m}^3$, $v_{zf}^0 = 0.42 \text{ m/s}$).

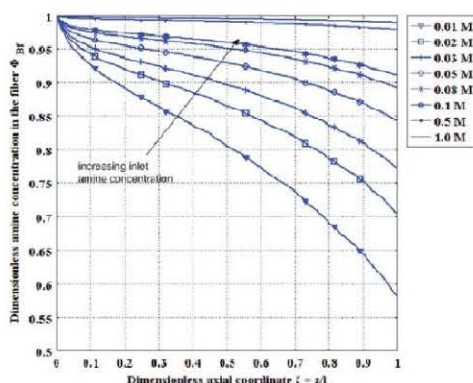


Figure 12. Axial alkanolamine concentration profile at various fresh solvent concentrations for the dense membrane contactor ($[CO_2]_{in} = 5 \text{ mol/m}^3$, $v_{zf}^0 = 0.42 \text{ m/s}$, $v_{zs}^0 = 0.014 \text{ m/s}$).

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

length at different gas velocities in Figure 13. The initial amine concentration, solute concentration and liquid velocity are kept constant in these numerical simulations. The contactor performance is improved as the module length is increased until a point beyond which the removal efficiency is unaffected. However, the figure shows that for longer modules the absorption efficiency increases further as the gas velocity is increased. This is because for shorter fiber modules the residence time is short enough resulting in a solute richer gas at the module exit.

Figure 14 plots the gas phase carbon dioxide removal efficiency as a function of the hollow fiber lumen inner radius at different gas velocities. The fiber thickness has been kept constant for all the radii for which these simulations have been run. These results suggest that, for the same gas velocity, the removal efficiency is improved when larger fiber inner radii are employed in that range of gas velocities. This is obviously due to the fact that

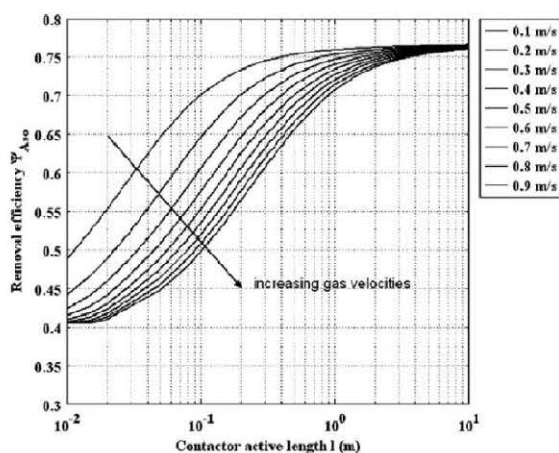


Figure 13. Effect of contactor length on the removal efficiency at various gas velocities for the dense membrane contactor ($[CO_2]_{in} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1200 \text{ mol/m}^3$, $v_{zf}^0 = 0.42 \text{ m/s}$).

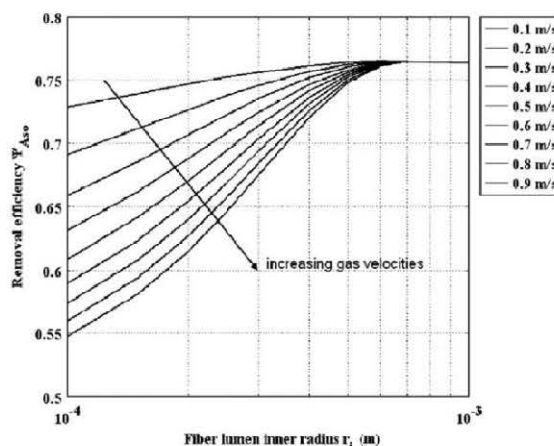


Figure 14. Effect of fiber inner radius on the removal efficiency at various gas velocities for the dense membrane contactor ($[CO_2]_{in} = 5 \text{ mol/m}^3$, $C_T = 1200 \text{ mol/m}^3$, $v_{zf}^0 = 0.42 \text{ m/s}$).

the removal efficiency is directly proportional to the interfacial area. However, this dependency is limited by the maximum number of fibers of the largest possible radius that could be embedded in a shell having the same dimensions.

Conclusion

The chemical absorption of carbon dioxide in alkanolamines in hollow fiber membrane contactors is systematically investigated in the present work. A rigorous model consisting of a set of highly non-linear partial differential equations is rewritten in dimensionless form and numerically solved. Substantial variations in the radial and axial concentrations have been observed in all three compartments of the membrane modules for constant average velocities in the fiber lumen and shell side. The gas flow rate and the inlet solvent concentration influences on the contactor performance have been thoroughly studied. The carbon dioxide removal is substantially increased with decreasing the gas velocity in the shell side, whereas the liquid velocity variations in the fiber bore have not shown any noticeable effect. A comparison of microporous and nonporous membrane made hollow fiber contactors at identical operating parameters has shown higher performance for the microporous membrane module. Describing the shell domain gas velocity by plug-flow, Happel free surface and Navier-Stokes models reveals that the latter fits better the experimental results. Furthermore, the analysis of the simulation results reveals that the performance of the hollow fiber membrane contactor is dependent on the gas velocity in the fiber lumen as well as on the module's geometry.

Part of this material was presented at the international symposium ISCRE21 held in Philadelphia on June 13-16, 2010.

Notation

- A_T = total surface area of gas liquid contact, m^2
- A_C = shell cross sectional area, m^2
- C_T = total fresh amine concentration, mol/m^3
- D_i = diffusion coefficient of specie, m^2/s

d_i, d_o, d_e = inner, outer and equivalent fiber diameters, m
 E = enhancement factor
 Gr_i = dimensionless Graetz number of i specie
 H_{CO_2} = dimensionless Henry's law constant
 Ha = dimensionless Hatta number
 J_i = molar mass transfer flux of specie i , mol/s
 $\mathcal{J}_{CO_2}$ = average CO_2 absorption flux, mol/m² s
 k_i = mass transfer coefficient of specie i , m/s
 k_{Am} = forward second order reaction rate constant, m³/mol s
 k_{-1}, k_1 = forward and reverse second order reaction rate constant, m³/mol s
 k_{ov} = overall reaction rate constant based, m³/mol s
 K_{eq} = equilibrium constant
 K_{ov} = overall mass transfer coefficient (m/s)
 L = volumetric liquid flow rate (m³/s)
 l = active membrane fiber length (m)
 m = partition coefficient
 M_{CO_2} = solute molecular weight (kg/mol)
 n_f = number of fibers in the bundle
 p_{in} = inlet shell side pressure
 r = radial coordinate
 r_i, r_o, r_e = inner, outer and equivalent fiber radii (m)
 r_p = mean pore radius (m)
 Re_i = Reynolds number of specie i
 $\mathcal{R}$ = ideal gas constant
 Sc_i = dimensionless Schmidt number of specie i
 Sh_i = dimensionless Sherwood number of specie i
 T = temperature in (K)
 V = volumetric gas flow rate (m³/s)
 v_{rs} = r dependent velocity in the shell
 v_{zs} = z dependent velocity in the shell
 v_{zf}^0, v_{zs}^0 = mean average velocities in the fiber and shell in the z direction (m/s)
 z = axial contactor coordinate

Greek symbols

β_i = dimensionless kinetics parameters
 δ = membrane thickness
 ε = membrane porosity
 ζ = dimensionless longitudinal coordinate
 η = liquid solution kinematic viscosity (m²/s)
 μ = liquid solution dynamic viscosity (kg/m s)
 ξ = dimensionless radial coordinate in the fiber domain
 ρ = liquid solution density (kg/m³)
 τ = membrane pore tortuosity
 Φ_i = dimensionless concentration of specie i
 ϕ = fiber bundle to shell void fraction
 Ψ_i = removal of specie i

Subscripts and superscripts

int = interface
 f = fiber
 m = membrane
 s = shell
 0 = average
 A = solute
 B = solvent

Literature Cited

- Ho WSW, Sirkar KK, editors. *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- Esato K, Eiseman B. Experimental evaluation of gore-tex membrane oxygenator. *J Thorac Cardiovas Surg*. 1975;69:690–697.
- Tsuji T, Suma K, Tanishita K, Fukazawa Z, Kanno M, Hasegawa H, Takahashi A. Development and clinical evaluation of hollow fiber membrane oxygenator. *Trans Am Soc Artif Intern Organs*. 1981; 27:280–284.
- Qi Z, Cussler EL. Microporous Hollow fibers for gas absorption. Part I: mass transfer in the liquid. *J Membr Sci*. 1985; 23:321–332.
- Karoor S. Gas absorption using microporous hollow fiber membranes. Ph.D. thesis, Stevens Institute of Technology, Hoboken, NJ, 1992.
- Karoor S, Sirkar KK. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membranes. *Ind Eng Chem Res*. 1993;32:674–684.
- Kreulen H, Smolders CA, Versteeg GF, van Swaaij WPM. Microporous hollow fiber membrane modules as gas-liquid contactors. Part I: physical mass transfer processes, a specific application: mass transfer in highly viscous liquids. *J Membr Sci*. 1993;78: 197–216.
- Kreulen H, Smolders C, Versteeg G, van Swaaij W. microporous hollow fiber membrane modules as gas-liquid contactors. Part II: mass transfer with chemical reaction. *J Membr Sci*. 1993;78:217–238.
- Feron PHM, Jansen AE. CO_2 separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performance and prospects. *Sep Pur Technol*. 2002;27:231–242.
- Boucif N, Favre E, Roizard D. CO_2 capture in HFMM contactor with typical amine solutions: a numerical analysis. *Chem Eng Sci*. 2008;63:5375–5385.
- Boucif N, Nguyen PT, Roizard D, Favre E. Theoretical studies on carbon dioxide removal from a gas stream in hollow fiber membrane contactors. *Des Wat Treat*. 2010;14:146–157.
- Boucif N, Roizard D, Favre E. Thermal effects on gas-liquid absorption in a hollow fiber membrane contactor: case of carbon dioxide in a monoethanolamine solution. Presented at the Communication OC213 at Euromembrane 2009, held in Montpellier, France 2009.
- Belfort G. Fluid mechanics in membrane filtration: recent developments. *J Membr Sci*. 1989;40:123–147.
- Ghidossi R, Veyret D, Moulin P. Computational fluid dynamics applied to membranes: state of the art and opportunities. *Chem Engng Process*. 2006;45:437–454.
- Geraldes V, Semiao V, Pinho MN. Numerical modeling of mass transfer in slits with semi-permeable membrane walls. *Engng Comput*. 2000;17:192–217.
- Pellerin E, Michelitsch E, Darcovich K, Lin S, Tam CM. Turbulent transport in membrane modules by CFD simulations in two dimensions. *J Membr Sci*. 1995;100:139–153.
- Serra CA, Wiesner MR. A comparison of rotating and stationary membrane disk filters using computational fluid dynamics. *J Membr Sci*. 2000;165:19–29.
- Bellhouse BJ, Costigan G, Abhinava K, Merry A. The performance of helical screw-thread inserts in tubular membranes. *Sep Pur Technol*. 2001;22:89–113.
- Kieffer R, Charcosset C, Puel F, Mangin D. Numerical mass transfer in a liquid-liquid membrane contactor for laminar flow conditions. *Comp Chem Engng*. 2008;32:1325–1333.
- deMontigny D, Tontiwashuthikul P, Shakma A. Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO_2 absorption. *J Membr Sci*. 2006;277:99–107.
- Zhang HY, Wang R, Liang JH. Modeling and experimental study of CO_2 absorption in a hollow fiber membrane contactor. *J Membr Sci*. 2006;279:301–310.
- Keshavarz P, Fathikalakahi J, Ayatollahi S. Analysis of CO_2 separation and simulation of a partially wetted hollow fiber membrane contactor. *J Hazard Mater*. 2008;152:1237–1247.
- Gong Y, Wang Z, Wang S. Experiments and simulation of CO_2 removal by mixed amines in a hollow fiber membrane module. *Chem Eng Process*. 2006;45:652–660.
- Shirazian S, Ashrafizadeh SN. Mass transfer simulation of carbon dioxide absorption in a hollow fiber membrane contactor. *Sep Sci Tech*. 2010;45:515–524.
- Danckwerts PV. The reactions of CO_2 with ethanolamines. *Chem Eng Sci*. 1979;34:443–446.
- Hikita H, Asai S, Ishikawa H, Honda M. The kinetics of reactions of carbon dioxide with diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. *Chem Eng J*. 1977;13:7–12.
- Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. *Transport Phenomena*. New York: Wiley, 1960.
- Skelland AHP. *Diffusional Mass Transfer*. New York: Wiley, 1974.
- Treybal RE. *Mass-Transfer Operations*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1987.
- Prasad R, Sirkar KK. Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fiber membrane. *AIChE J*. 1988;34:177–188.
- Yang MC, Cussler EL. Designing hollow fiber contactors. *AIChE J*. 1986;32:1910–1916.
- Cussler EL. *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
- deCoursey WJ. Enhancement factor for gas absorption with reversible chemical reaction. *Chem Eng Sci*. 1982;37:1483–1489.
- Zimmerman WBJ. *Process Modeling and Simulation with Finite Elements*. New Jersey: World Scientific, 2004.

35. Finlayson BA. *Introduction to Chemical Engineering Computing*. New York: Wiley, 2006.
36. Kumar PS, Hogendoorn JA, Feron PHM, Versteeg GF. Approximate solution to predict the enhancement factor for the reactive absorption of a gas in a liquid flowing through a microscopic membrane hollow fiber. *J Membr Sci*. 2003;213:231–245.
37. Nguyen PT. Etude de la capture du CO₂ par des contacteurs membranaires innovants. Ph.D. thesis, INPL, Nancy Université, France, 2011.
38. Versteeg GF, van Swaaij WPM. Solubility and diffusivity of acid gases CO₂, N₂O in aqueous alkanolamine solutions. *J Chem Eng Data*. 1987;33:29–34.
39. Robb WL. Thin silicone membranes: their permeation properties and some applications. *Ann NY Acad Sci*. 1968;146:119–137.
40. Snijder ED, te Riele MJM, Versteeg GF, van Swaaij WPM. Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions. *J Chem Eng Data*. 1993;38:475–480.
41. Reid RC, Prauznitz JM, Sherwood TK. *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1977.

Appendix: Dimensionless Form of the Modeling Equations

Introducing the new independent and dependent variables

$$\zeta = \frac{z}{l}, \quad \xi = \frac{r}{r_e}, \quad \Phi_{Af} = \frac{[\text{CO}_2]_f}{[\text{CO}_2]_{in}}, \quad \Phi_{Bf} = \frac{[\text{Am}]_f}{C_T}$$

$$\Phi_{Am} = \frac{[\text{CO}_2]_m}{[\text{CO}_2]_{in}}, \quad \Phi_{As} = \frac{[\text{CO}_2]_s}{[\text{CO}_2]_{in}}, \quad u_{rs} = \frac{v_{rs}}{v_{zs}^0}$$

$$u_{zs} = \frac{v_{zs}}{v_{zs}^0}, \quad P = \frac{p}{\rho v_{zs}^0{}^2}$$

The mass transport governing equations in the three domains along with their corresponding boundary conditions are rewritten in a dimensionless form.

Fiber bore domain

$$\frac{(1 - \xi^2)Gr_{Af}}{2} \frac{\partial \Phi_{Af}}{\partial \xi} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi \frac{\partial \Phi_{Af}}{\partial \xi} \right] - \frac{\beta_1 Gr_{Af} \Omega_{\text{CO}_2}}{4} \quad (\text{A1})$$

$$\frac{(1 - \xi^2)Gr_{Bf}}{2} \frac{\partial \Phi_{Bf}}{\partial \xi} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi \frac{\partial \Phi_{Bf}}{\partial \xi} \right] - \frac{\beta_1 Gr_{Bf} \Omega_{\text{CO}_2}}{2} \quad (\text{A2})$$

where the dimensionless reaction rate is expressed as

$$\Omega_{\text{CO}_2} = \Phi_{Af} \Phi_{Bf} - \frac{[1 - \Phi_{Bf}]^2}{\beta_3 \Phi_{Bf}} \quad (\text{A3})$$

subject to the normalized boundary conditions

$$\text{at } \xi = 0, \quad \Phi_{Af} = 0, \quad \Phi_{Bf} = 1, \quad \forall 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (\text{A4})$$

$$\text{at } \xi = 0, \quad \frac{\partial \Phi_{Af}}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial \Phi_{Bf}}{\partial \xi} = 0, \quad \forall 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (\text{A5})$$

$$\text{at } \xi = \lambda_1 = \frac{r_i}{r_e}, \quad \frac{\partial \Phi_{Af}}{\partial \xi} = \left[\Phi_{Am} - \frac{\Phi_{Af}}{\mathcal{H}_{\text{CO}_2}} \right] \frac{\alpha_1}{\lambda_1 (\ln \xi - \ln \lambda_1)}$$

$$\frac{\partial \Phi_{Bf}}{\partial \xi} = 0, \quad \forall 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (\text{A6})$$

The third boundary condition is obtained by solving the transport equation through the membrane material for the

first flux continuity. The same procedure is applied to the second boundary condition to which the shell mass transport is constrained.

Polymeric membrane domain

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi \frac{\partial \Phi_{Am}}{\partial \xi} \right] = 0 \quad (\text{A7})$$

subject to the normalized boundary conditions

$$\text{at } \xi = \lambda_1 = \frac{r_i}{r_e}, \quad \Phi_{Am} = \frac{\Phi_{Af}}{\mathcal{H}_{\text{CO}_2}} \quad \forall 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (\text{A8})$$

$$\text{at } \xi = \lambda_2 = \frac{r_o}{r_e}, \quad \Phi_{Am} = \Phi_{As} \quad \forall 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (\text{A9})$$

Shell domain

• Plug flow

$$\frac{d\Phi_{As}}{d\zeta} = \text{Da}_{\text{ext}} \left[\Phi_{As} - \frac{\Phi_{Af}}{m} \right] \quad (\text{A10})$$

where $\text{Da}_{\text{ext}} = \frac{4\pi d_o k_{\text{CO}_2} l}{v_{zs}^0 d_s^2 (1 - \phi)}$.

• Happel flow

$$v_{zs} = 2v_{zs}^0 \varepsilon \left\{ \frac{\varepsilon - 1 + (1 - \varepsilon) \left(\frac{r}{r_o} \right)^2 - \ln \left(\frac{r}{r_o} \right)^2}{\varepsilon(\varepsilon + 2) + \ln(1 - \varepsilon)^2} \right\} \quad (\text{A11})$$

• Navier-Stokes flow

$$\frac{u_{zs} Gr_{As}}{4} \frac{\partial \Phi_{As}}{\partial \xi} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi \frac{\partial \Phi_{As}}{\partial \xi} \right] \quad (\text{A12})$$

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi u_{rs}) + \frac{\partial u_{zs}}{\partial \zeta} = 0 \quad (\text{A13})$$

$$u_{rs} \frac{\partial u_{rs}}{\partial \xi} + u_{zs} \frac{\partial u_{rs}}{\partial \zeta} = \frac{1}{Re_{As}} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi u_{rs}) \right) + \frac{\partial^2 u_{rs}}{\partial \xi^2} \right] \quad (\text{A14})$$

$$u_{rs} \frac{\partial u_{zs}}{\partial \xi} + u_{zs} \frac{\partial u_{zs}}{\partial \zeta} = -\frac{\partial P}{\partial \zeta} + \frac{1}{Re_{As}} \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial u_{zs}}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial^2 u_{zs}}{\partial \xi^2} \right] \quad (\text{A15})$$

subject to the normalized boundary conditions

$$\text{at } \xi = 0, \quad P = 1 \quad \forall 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (\text{A16})$$

$$\text{at } \xi = \lambda_2 = \frac{r_o}{r_e}, \quad \frac{\partial \Phi_{As}}{\partial \xi} = \left[\Phi_{Am} - \frac{\Phi_{As}}{\mathcal{H}_{\text{CO}_2}} \right] \frac{\alpha_2}{\lambda_2 (\ln \xi - \ln \lambda_2)},$$

$$u_{rs} = 0, \quad u_{zs} = 0, \quad \forall 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (\text{A17})$$

$$\text{at } \xi = 1, \quad \frac{\partial \Phi_{As}}{\partial \xi} = 0, \quad u_{rs} = 0, \quad u_{zs} = 1, \quad \forall 1 \geq \xi \geq 0 \quad (\text{A18})$$

$$\text{at } \zeta = 1, \quad \Phi_{As} = 1, \quad u_{rs} = 0, \quad u_{zs} = 0, \quad \forall 1 \geq \zeta \geq 0 \quad (\text{A19})$$

Note that all three dimensionless Graetz numbers are based on the equivalent fiber diameter d_e . The outlet mixing cup concentration rewritten in a dimensionless form is

$$\Phi_{Afo} = 4 \int_0^1 \xi(1 - \xi^2) \Phi_{Af} d\xi \quad (\text{A20})$$

$$\Phi_{Aso} = \frac{\int_{\lambda_2}^1 \xi u_{zs} \Phi_{As} d\xi}{\int_{\lambda_2}^1 \xi u_{zs} d\xi} \quad (\text{A21})$$

The extent of the soluble gas removal Ψ which expresses the percentage of the recovered solute is defined in the fiber bore as

$$\Psi_{Afo} = \frac{[\text{CO}_2]_f^{\text{in}} - [\text{CO}_2]_f^{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_f^{\text{in}}} = 1 - \Phi_{Afo} \quad (\text{A22})$$

and, similarly for the solute in the gas stream

$$\Psi_{Aso} = \frac{[\text{CO}_2]_s^{\text{in}} - [\text{CO}_2]_s^{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_s^{\text{in}}} = 1 - \Phi_{Aso} \quad (\text{A23})$$

Because the CO_2 concentration range studied is too small, the change between volumetric feed and exit gas streams is negligible. For that, the CO_2 absorption flux is estimated by making a mass balance over the reactor

$$\mathcal{J}_{\text{CO}_2} = \frac{V[\text{CO}_2]_{\text{in}}(1 - \Phi_{Aso})}{n\pi d_f l} \quad (\text{A24})$$

Table A1. Dimensionless Groupings Definition

Designation	Symbol	Expression
Graetz number of CO_2 in fiber side	Gr_{Af}	$\frac{v_f^0 d_e^2}{l D_{\text{CO}_2 f}}$
Graetz number of MEA in fiber side	Gr_{Bf}	$\frac{v_f^0 d_e^2}{l D_{\text{Amf}}}$
Graetz number of CO_2 in shell side	Gr_{As}	$\frac{v_s^0 d_e^2}{l D_{\text{CO}_2 s}}$
Reynolds number of CO_2 in shell side	Re_{As}	$\frac{v_s^0 d_e^2}{4 \eta_{\text{CO}_2 l}}$
Reaction parameter of MEA in the fiber	β_1	$\frac{k_1 l C_T}{v_f^0}$
Reaction parameter of CO_2 in the fiber	β_2	$\frac{k_1 l [\text{CO}_2]_{\text{ie}}}{v_f^0}$
Reaction parameter relative to the equilibrium	β_3	$4K_{\text{eq}}[\text{CO}_2]_{\text{in}}$
First diffusivity ratio	α_1	$\frac{D_{\text{CO}_2 m}}{D_{\text{CO}_2 f}}$
Second diffusivity ratio	α_2	$\frac{D_{\text{CO}_2 m}}{D_{\text{CO}_2 s}}$

The introduction of the above new variables gives birth to the new dimensionless groupings summarized and listed in Table A1.

Manuscript received Oct. 26, 2010; revision received Aug. 18, 2011; and final revision received Oct. 5, 2011.

BIBLIOGRAPHIE

1. Baker R. W., "Membrane Technology and applications", *John Wiley and Sons*, Chichester, 2004.
2. Baker R. W. and Blume I., "Permselective Membranes Separate Gases", *Chemtech*, **16**, 232-238, 1986.
3. Bhaumik D., Majumdar S. and Sirkar K.K., "Pilot-plant and Laboratory Studies on Vapor Permeation Removal of VOCs from Waste Gas Using Silicone-coated Hollow Fibers". *J Membrane Sci.*, **167**, 107-122, 2000.
4. Bird R. B., Stewart W. E., and Lightfoot E. N., "Transport Phenomena", *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 1960.
5. Boucif N., Favre E., Roizard D. and Belloul M., "Hollow Fiber Membrane Contactor for Hydrogen Sulfide Odor Control"., *AIChE J.*, **54**, 122-131, 2008.
6. Boucif N., Favre E. and Roizard D., "CO₂ Capture in HFFM Contactor with Typical Amine Solutions: A Numerical Analysis", *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 5375-5385, 2008.
7. Boucif N., Corriou J. P., Roizard D. and Favre E., "Carbon Dioxide Absorption by Monoethanolamine in Hollow Fiber Membrane Contactors: A Parametric Investigation", *AIChE J.*, 10.1002/aic.12791, 2011.
8. Brun J., "Procédés de Séparation par Membranes: Transport, Techniques Membranaires et Applications", *Masson*, Paris, 1988.
9. Cha J. S., Malik V., Bhaumik D., Li R. and Sirkar K. K., "Removal of VOCs From Waste Gas Streams by Permeation in a Hollow Fiber Permeator", *J Membrane Sci.*, **128**, 195-211, 1997.
10. Criscuoli A., "Basics in Membrane Contactors", in Membrane Operations, Innovative Separations and Transformations, E. Drioli and L. Giorno (eds.), *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co*, Weinheim, Germany, 2009.
11. Cussler E. L., "Hollow Fiber Contactors," in Membrane Processes in Separation and Purification, J.G. Crespo and K.W. Böddeker (eds.), *Kluwer Academic Publishers*, the Netherlands, 375-394, 1994.
12. Cussler E. L., "Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems", *Cambridge University Press*, Cambridge, 1984.
13. Dahuron L. and Cussler E. L., "Protein Extractions with Hollow Fibers," *AIChE J.*, **34**, 1, 130-136, 1988.
14. Davis M. E., Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers, *John Wiley & Sons*, New York, 1984.

15. de Bartolo L., Morelli S., Bader A. and Drioli E., "Evaluation of Cell Behavior Related to Physico-chemical Properties of Polymeric Membranes to be Used in Bioartificial Organs" *Biomaterials*, **23**, 2485–2497, 2002.
16. De Coursey, "Enhancement Factor for Gas Absorption with Reversible Chemical Reactions", *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1483-1489, 1982.
17. Dindore V. Y., Brilman D. W. F. and Versteeg G. F., "Hollow Fiber Membrane Contactor as a Gas-Liquid Model Contactor", *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 467-479, 2005.
18. Ding H. B., Carr P. W., and Cussler E. L., "Racemic Leucine Separation by Hollow-Fiber Extraction," *AIChE J.*, **38**, 10, 1493-1498, 1992.
19. Drioli E., Criscuoli A. et Curcio E., "Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities", *Elsevier*, Amsterdam, 2006.
20. Esato K. and Eisman B., "Experimental Evaluations of Gore Tex™ Membrane Oxygenator". *J. Thor. Cardiovasc. Surg.*, **69**, 690-697, 1975.
21. Favre E., Nguyen Q. T., Schaetzel P., Clément R. and Néel J., "Sorption of Organic Solvents into Dense Silicone Membranes. Part 1.—Validity and Limitations of Flory–Huggins and Related Theories". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 4339-4346, 1993.
22. Favre E., P. Schaetzel, Q.T. Nguyen, Clément R. et Néel J., "Sorption, Diffusion and Vapor Permeation of Various Penetrants through Dense Poly(dimethylsiloxane) Membranes: A Transport Analysis", *J. Membrane Science*, **92** (2), 169—184, 1994.
23. Fleischer R. L., P. B. Price and R. M. Walker "Tracks of charged particles in solids.", *Science* **149**, 383-393, 1965.
24. Gabelman A. and Hwang S. T., "Hollow Fiber Membrane Contactors," *J. Membrane Science*, **159**, 61-106, 1999.
25. Geankoplis C. J., "Transport Processes and Separation Process Principles", 4th ed., *Prentice-Hall International Editions*, New Jersey, 2003.
26. Gilron J. and Soffer A., "Knudsen diffusion in microporous carbon membranes with molecular sieving character", *J. Membr. Sci.*, **209**, 339–352, 2002.
27. Glasstone S., Laidler K. J., and Eyring H., "The Theory of Rate Processes". 1st ed., *McGraw-Hill Book Co., Inc.*, New York, 1941.
28. Gostoli C. and Gatta A., "Mass Transfer in a Hollow Fiber Dialyzer," *J. Membrane Science*, **6**, 133-148, 1980.
29. Happel J., "Viscous Flow Relative to Array of Cylinders" *AIChE Journal*, **5**, 174-177, 1959.
30. Henis J. M. S. and Tripodi M. K., "A novel approach to gas separation using composite hollow fiber membranes", *Sep. Sci. Tech.*, **15**, 1059–1068, 1980.
31. Hikita H. et Asai S., "Gas Absorption with (m-n) th Order Irreversible Chemical Reaction", *Int. Chem. Engng.*, **4**, 332-340, 1964.

32. Hogendoorn, J. A., Vas Bhat R. D., Kuipers J. A. M., Swaaij van W. P. M. et Versteeg G. F., "Approximation for the enhancement factor applicable to reversible reactions of finite rate in chemically loaded solutions". *Chem. Eng. Sci.*, **52**(24), 4547-4559, 1997.
33. Ichiraku Y., Stem S. A. and T. Nakagawa, "An investigation of the high gas perm ability of poly(trimethylsilyl-l-propyne)", *J. Membrane Sci.*, **34**, 5-18, 1987.
34. Juang R. S. and Huang H. L., "Mechanistic Analysis of Solvent Extraction of Heavy Metals in Membrane Contactors," *J. Membrane Science*, **213**, 125-135, 2003.
35. Karoor S. "Gas Absorption Using Microporous Hollow Fiber Membranes", *Ph.D. thesis*, Stevens Institute of Technology, Hoboken, NJ, 1992.
36. Karoor S. and Sirkar K. K., "Gas Absorption Studies in Microporous Hollow Fiber Membrane Modules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674-684, 1993.
37. Kesting R. E. and Fritzsche A. K., "Polymeric Gas Separation Membranes", *John Wiley & Sons*, New York, 1993.
38. Kim B. S. and Harriott P., "Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes", *Journal of Colloid and Interface Science*, **115**(1), 1-8, 1987.
39. Koros W. J., Chan A. H. and Paul D. R., "Sorption and transport of various gases in polycarbonates", *J. Membr. Sci.*, **2**, 165-190, 1977.
40. Koros W. J. and, Chern R. T., "Separation of gaseous mixtures using polymer membranes". In: Rousseau R.W., ed. Handbook of Separation Process Technology, *John Wiley & Sons*, New York, 1987.
41. Koros W. J. and Fleming G. K., "Membrane-based gas separation. Review", *J. Membr. Sci.*, **83**, 1-80, 1993.
42. Koros W. J. and Hellums M. W., "Transport properties". In: Kroschwitz, JI, ed. *Encyclopedia of Polymer Science*. 2nd ed. New York: Wiley- Interscience Publishers, 1989: Supplement vol. pp. 724-802.
43. Koros W. J., Ma Y. H. et Shimidzu T., "Terminology for membranes and membrane processes", *Pure and Applied Chemistry*, **68** (7), 1479-1489, 1996.
44. Kreulen H., Smolders C.A., Versteeg G.F. et van Swaaij W.P.M., "Determination of Mass Transfer Rates in Wetted and non-Wetted Microporous Membranes". *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2093- 2102, 1993.
45. Kreulen H., Smolders C. A., Versteeg G. F. et van Swaaij W. P. M., "Microporous hollow fibre membrane module as gas-liquid contactors. Part 2. Mass transfer with chemical reaction", *J. Membrane Sci.*, **78**, 217-238, 1993.
46. Kumar S., "Development and Design of Membrane Gas Absorption Processes", Thèse de doctorat, University of Twente, The Netherlands, 2002.

47. Kumar P. S., Hogendoorn J. A., Feron P. H. M. et Versteeg G. F., "Approximate Solutions to Predict the Enhancement Factor for the Reactive Absorption of a Gas in a Liquid Flowing Through a Membrane Microporous Hollow Fiber", *J. Membrane Sci.*, **213**, 231-245, 2003.
48. Li K. and Téou W. K., "Use of Permeation and Absorption Methods for CO₂ Removal in Hollow Fiber Modules", *Sep. and Pur. Tech.*, **13**, 79-88, 1996.
49. Li K., Wang D., Koe C. C., et Teo W. K., "Use of Asymmetric Hollow Fibre Modules for Elimination of H₂S from Gas Streams via a Membrane Absorption Method". *Chem. Eng. Sci.*, **53** (6), (1111-1119, 1998.
50. Lin S. H. and Hsieh C. F., "Determination of Mass Transfer Resistance During Absorption of Carbon Dioxide by Mixed Absorbents in PVDF and PP Membrane Contactor", *Desalination*, **249**, 647-643, 2009.
51. Loeb S. and S. Sourirajan S., "Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane", *Advances in Chemistry Series*, **38**, 117-129, 1962.
52. Madkour T. M., "Development of the molecular design rules of ultra-permeable "poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes", *Polymer*, **4**, 7489-7497, 2000.
53. Majumdar S., Bhaumik D. and Sirkar K. K., "Performance of Commercial-size Plasmopolymerized PDMS-coated Hollow Fiber Modules in Removing VOCs from N₂/air". *J. Membrane Sci.*, **214**, 323-330, 2003.
54. Malek A., Li K. and Teo W. K., "Modeling of Microporous Hollow Fiber Membrane Modules Operated under Partially Wetted Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 784, 1997.
55. Masuda T., Isobe E., Higashimura T. and Takada K., "Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a New High Polymer Synthesized with Transition-metal Catalysts and Characterized by Extremely High Gas Permeability", *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473-7474, 1983.
56. Matsumura M. and Märkl H., "Elimination of Ethanol Inhibition by Perstraction," *Biotechnology and Bioengineering*, **28**, 534-541, 1986.
57. Mulder M., "Basic Principles of Membrane Technology", *Kluwer Academic Publishers* Dordrecht, The Netherlands, (1997).
58. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B. D. and Pinnau I., "Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions", *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721-798, 2001.
59. Nguyen P. T., "Etude de la capture du CO₂ par des contacteurs membranaires innovants", Thèse de doctorat, INPL, Nancy Université, 2011.
60. Pierre F. X., Souchon I., Athes-Dutour V., and Marin M., "Membrane-based Solvent Extraction of Sulfur Aroma Compounds: Influence of Operating Conditions on Mass Transfer Coefficients in a Hollow Fiber Contactor," *Desalination*, **148**, 199-204, 2002.
61. Pierre F. X., Souchon I., and Marin M., "Recovery of Sulfur Aroma Compounds Using Membrane-based Solvent Extraction," *J. Membrane Science*, **187**, 239, 2001.

62. Prasad R. and Sirkar K. K., "Dispersion-Free Solvent Extraction with Microporous Hollow-Fiber Modules," *AIChE J.*, **34**, 2, 177-188, 1988.
63. Prasad R. and Sirkar K. K., "Hollow Fiber Solvent Extraction of Pharmaceutical Products: a Case Study," *J. Membrane Science*, **47**, 235-259, 1989.
64. Qi Z. and Cussler E.L., "Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. I. Mass Transfer in the Liquid," *J. Membrane Science*, **23**, 321-332, 1985a.
65. Qi Z. and Cussler E. L., "Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. II. Mass Transfer Across the Membrane," *J. Membrane Science*, **23**, 333-345, 1985b.
66. Rangwala H. A., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions using Hollow Fiber Membrane Contactors", *J. Membrane Science*, **112**(2), 229-240, 1996.
67. Reed B.W., Semmens M. J., and Cussler E.L., "Membrane Contactors," in *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, Noble, R.D., and Stern, S.A., eds., Elsevier Science B.V., Amsterdam, 474, 1995.
68. Robeson L. M., "polymer Membranes for Gas Separation", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4**, 549-552, 1999.
69. Singh A. and Koros W. J., "Significance of entropic selectivity for advanced gas separation membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1231-1234, 1996.
70. Sirkar K. K., "Other New Membrane Processes," in *Membrane Handbook*, Ho, W.S.W. and Sirkar, K.K., eds., Chapman and Hall, New York, 904-909, 1992.
71. Stern S. A. and Bhide B. D., "Permeability of Silicone Polymers to Ammonia and Hydrogen Sulfide", *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2131-2147, 1989.
72. Stern S. A., Shah V. M. and Hardy B. J., "Structure-Permeability Relationships in Silicone Polymers", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **25**, 1263-1298, 1987.
73. Strathman H., "Review - Membrane Separation Process.", *J. Membr. Sci.*, **9**, 121-189, 1981.
74. Szymczyk A., Fievet P., "Les procédés de filtration membranaire appliqués au traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation chimique", *Presses Universitaires de Franche-Comté* G. Crini et P.M. Badot eds., Chapitre 2, (2007).
75. Takada K., Matsuya H., Masuda T. and Higashimura T. "Gas Permeability of Polyacetylenes Carrying Substituents", *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1605-1616, 1985.
76. Toyomoto K. and Higuchi A. "Microfiltration and Ultrafiltration" in *Membrane Science and Technology*, T. Nakagawa Editor, *Marcel Dekker*, New York, 1992.
77. Tsuji T, Suma K., Tanishita K., Fukazawa Z., Kanno M., Hazegawa H., and Takahashi A., "Development of Clinical Evaluation of Hollow Fiber Membrane Oxygenator", *Trans. Am. Soc. Arti. Intern. Organs. XXVII*, **280**, 1981.

78. Tsujita Y., "Membrane Science and Technology" in Osada Y. and Nakagawo T. (Eds.), Dekker, New-York, 1992, 3-57.
79. Vas Bhat R. D., Kuipers J. A. M. et Versteeg G. F., "Mass Transfer with Complex Chemical Reactions in Gas-Liquid-Systems: Two Step Reversible Reactions with Unit Stoichiometric and Kinetics Order", *Chem. Eng. J.*, **76**, 127-152, 2000.
80. Vásquez G., Alvarez E., Navaza J. M., Rendo R. and Romero E., "Surface Tension of Binary Mixtures of Water + Monoethanolamine and Water + 2-Amino-2-methyl-1 propanol and Tertiary Mixtures of These amines with Water from 25-50 °C", *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 57-59, 1997.
81. Vatai G. and Tekic M. N., "Membrane-based Ethanol Extraction with Hollow-Fiber Module," *Separation Science and Technology*, **26**, 7, 1005-1011, 1991.
82. Yang Z. F., Guha A. K. and Sirkar K. K., "Novel Membrane-based Synergistic Metal Extraction and Recovery Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1383-1394, 1996.
83. Yoshizuka K., Kondo K. and Nakashio F., "Effect of Interfacial Reaction on Rates of Extraction and Stripping in Membrane Extractor Using a Hollow Fiber," *J. Chemical Engineering of Japan*, **19**, 4, 312-318, 1986.
84. Yang M. C. and Cussler E. L., "Designing Hollow Fiber Contactors," *AIChE J.*, **32**, 11, 1910-1916, 1986.
85. Yun C. H., Prasad R., Guha A. K., and Sirkar K. K., "Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Waste Streams," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1186-1195, 1993.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

I. Publications récentes dans des revues internationales à comité de lecture

1. **Boucif N.**, Favre E., Roizard D. and Belloul M., "Hollow Fiber Membrane Contactor for Hydrogen Sulfide Odor Control", *AIChE Journal*, 2008, **54**, 122-131.
2. **Boucif N.**, Favre E. and Roizard D., "CO₂ Capture in HFMM Contactor with Typical Amine Solutions: a Numerical Analysis", *Chem. Eng. Sci.*, 2008, **63**, 5375-5385.
3. **Boucif N.**, Nguyen P. T., Roizard D., and Favre E., "Theoretical Studies on Carbon Dioxide Removal from a Gas Stream in Hollow Fiber Membrane Contactors", *Desalination and Water Treatment*, **14** (2010), 146-157.
4. **Boucif N.**, Corriou J.-P. Roizard D., and Favre E., "Carbon Dioxide Absorption by Monoethanolamine in Hollow Fiber Membrane Contactors: a Parametric Investigation" accepted and to be published in *AIChE Journal*, 2011 (DOI 10.1002/aic.12791).

II. Communications récentes à des congrès internationaux avec acte

II.a Communications orales avec acte

1. **Boucif N.**, Nguyen P. T., Roizard D., and Favre E., "Theoretical Studies on Carbon Dioxide Removal from a Gas Stream in Hollow Fiber Membrane Contactors", oral communication n° **SL F10** at *Permea2009*, Prague, Czech republic, 7-11 june, 2009.
2. **Boucif N.**, Roizard D., and Favre E., "Influence of Thermal Effects on Gas-Liquid Absorption in a Hollow Fiber Membrane Contactor: Case of Carbon Dioxide in a MEA Solution" oral communication n° **OC 2.13** presented at *Euromembrane2009*, Montpellier, France, 6-13 September 2009.
3. Nguyen P. T., D. Roizard, E. Favre, **N. Boucif**, "Microporous vs Dense Materials for Hollow Fiber Membrane Contactors: A Critical Theoretical and Experimental Study" oral communication n° **OC 3.5** presented at *Euromembrane2009*, Montpellier, France, 6-13 September 2009.

II.b Communication orale sans acte

1. **Boucif N.**, Roizard D., and Favre E., "Nonisothermal Absorption of Carbon Dioxide in a Hollow Fiber Membrane Contactor", oral communication at the 5th Franco-Russian seminar held at the Russian Academy of sciences in Moscow, 06-14 October, 2008.

III. Présentation de poster avec acte

1. **Boucif N.**, Roizard D., and Favre E., "Numerical Simulations on Carbon Dioxide Absorption by Alkanolamine Solutions in Hollow Fiber Membrane Contactors", accepted as poster for the *ISCRE21*, held in Philadelphia, PA (USA), June 13-16, 2010.

CURRICULUM VITAE

- 13 juin 1956** Né à Sidi Bel Abbés, Algérie
- Juillet 1974** Baccalauréat série sciences expérimentales avec mention Assez Bien
Lycée Abdelkader Azza,
Sidi Bel Abbés, Algérie
- Juillet 1979** Diplôme d'Ingénieur d'état, Option Chimie, Raffinage et Pétrochimie
Institut Algérien du Pétrole (IAP),
Boumerdes, Algérie
- Mai 1984** Master of Engineering (Chemical Engineering)
Stevens Institute of Technology,
Hoboken, New Jersey, USA
Thèse dirigée par Pr. Kamalesh K. Sirkar
- Novembre 2012** Doctorat de l'Université de Lorraine (ex. INPL de Nancy Université)
Thèse effectuée au laboratoire LRGP de l'ENSIC,
1, rue Grandville, Nancy 54000, France
Thèse dirigée par Pr. Eric Favre et Dr. Denis Roizard

Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique

RESUME

L'objectif primordial de cette thèse est la recherche de modèles mathématiques qui sont à mieux de décrire le processus d'absorption gaz-liquide dans un contacteur membranaire à fibres creuses poreuses ou denses. La configuration géométrique de ces contacteurs combinée à leur compacité, et de leur faible consommation d'énergie leur permet de se substituer progressivement aux procédés conventionnels tels les colonnes à garnissage et autres tours d'absorption. Notre but est d'étudier la performance de ces processus novateurs par l'élaboration de modèles mathématiques de plus en plus rigoureux. Pour cela, nous avons étudié plusieurs cas de figures où l'hydrodynamique d'écoulement des fluides, la nature du soluté et/ou du solvant ont été changées. Dans un premier temps, il n'a été tenu compte que de l'hydrodynamique du compartiment côté fibre

pour deux types de processus d'absorption avec et sans réaction chimique. Par la suite, l'hydrodynamique d'écoulement des fluides dans le côté fibre comme côté calandre a été prise en considération. Des modèles ont été développés pour l'absorption classique de gaz carbonique dans des solutions de monoéthanolamine (liquide d'absorption de référence) où l'écoulement du fluide côté calandre est assimilé à un écoulement piston dans un premier cas, obéissant au modèle dit de surface libre "modèle de Happel" dans un deuxième cas, et enfin caractérisé par des équations de moments de Navier-Stokes dans un troisième cas. La comparaison des résultats numériques de ces modèles a montré que ceux du troisième cas de figure sont les plus proches des résultats d'essais expérimentaux.

Mots clés: Absorption gaz-liquide, contacteur membranaire, capture de CO_2 , modélisation mathématique, simulation numérique.

Modeling and simulation of membrane contactors for acid gas absorption processes by chemical solvents

ABSTRACT

The overarching objective of this thesis is the research of mathematical models which are better to describe the process of gas-liquid absorption in a membrane contactor with porous or dense hollow fibers. The geometric configuration of these contactors, combined with their low energy consumption and their compactness, allows them to gradually replace conventional processes such as packing towers and absorption columns. Our goal is to study the performance of these innovative processes by developing more rigorous mathematical models. In this scope, we studied several cases where the hydrodynamics of fluid flow, the nature of the solute or solvent have been changed. First, only the hydrodynamics of the fibre side compartment has been taken into account for

two types of an absorption process with and without chemical reaction. Subsequently, the hydrodynamics of fluid flow in both the fiber side as shell side were taken into consideration. Models have been developed for classical carbon dioxide absorption in monoethanolamine solutions (liquid absorption of reference) where the flow fluid in the shell were is assumed to obey a plug-flow in a first case, described by the surface free model known as "Happel model" in a second case, and finally characterized by the momentum Navier-Stokes equations in a third case. The comparison of the numerically simulated results collected from the three models showed that those of the third case matched very closely with the laboratory experimental results.

Key words: Gas-liquid Absorption, Membrane Contactor, CO_2 Capture, Mathematical Modelling, Numerical Simulation.