



INTENSIFICATION OF CO₂ REMOVAL FROM LOW PARTIAL PRESSURE
STREAMS COUPLING GAS PERMEATION AND MEMBRANE
CONTACTORS

Felipe Brandão de Souza Mendes

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Março de 2024

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INTENSIFICAÇÃO DA REMOÇÃO DE CO₂ DE CORRENTES COM BAIXA PRESSÃO PARCIAL ACOPLANDO PERMEAÇÃO DE GÁS E CONTACTORES COM MEMBRANAS

Felipe Brandão de Souza Mendes

Março/2024

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

O acúmulo de CO₂ na atmosfera de Espaços Confinados Itinerantes (ECI) é crítico para a segurança da tripulação, pois pode afetar sua cognição, se CO₂ ultrapassar certos limites. O desenvolvimento de um processo nacional de remoção de CO₂ possibilita independência tecnológica e o grande desafio a ser enfrentado é a remoção de CO₂ a baixa pressão parcial. Simulações de processo revelaram que o acoplamento de permeação de gás e contactor com membrana intensificou a remoção de CO₂, o que foi refletido em uma diminuição na área de membrana. A simulação também forneceu curvas operacionais correlacionando as propriedades de transporte de membrana (permeância e seletividade) com a área da membrana, que são importantes para orientar o desenvolvimento de membranas de permeação de gás, visto que a falta de membranas comerciais foi identificada. Membranas contendo microgéis funcionalizados com aminas foram fabricadas usando a técnica de *spray-coating*. A melhor membrana apresentou 100 GPU de CO₂ e 50 de seletividade CO₂/N₂. Os microgéis foram produzidos continuamente em um reator de fluxo laminar, permitindo o escalonamento da síntese. O volume do equipamento foi conservadoramente estimado em 11,6 m³ quando se correlacionaram as propriedades da melhor membrana sintetizada com os resultados da simulação. Esta tese contribuiu para o desenvolvimento de um processo de remoção de CO₂ para ECI.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INTENSIFICATION OF CO₂ REMOVAL FROM LOW PARTIAL PRESSURE
STREAMS COUPLING GAS PERMEATION AND MEMBRANE
CONTACTORS

Felipe Brandão de Souza Mendes

March/2024

Advisor: Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

CO₂ accumulation in the atmosphere of Intinerant Confined Spaces (ICS) is critical for crew safety because it can affect their cognition if CO₂ concentration exceeds certain limits. The development of a national process for CO₂ removal enables technological independence, and the major challenge is to remove CO₂ at low partial pressures. Process simulations revealed that the process coupling of gas permeation and the membrane contactor enhanced CO₂ removal, which was reflected in a smaller membrane area. The simulation also provided operational curves correlating the membrane transport properties (permeance and selectivity) with the membrane area, which are important for guiding gas permeation membrane development because a lack of commercial membranes has been identified. Amine-functionalized microgels containing 100 GPU of CO₂ and 50 GPU of CO₂/N₂ selectivity were fabricated using a spray coater. The microgels were continually produced in a laminar flow reactor, allowing scale-up of the synthesis. The volume of the equipment was conservatively estimated as 11.6 m³ when correlating the best-synthesized membrane properties with the simulation results. This thesis contributes to the development of a CO₂ removal process for ICS.

Contents

List of Figures	xii
List of Tables	xix
List of Symbols	xxi
List of Abbreviations	xxii
Overview	xxiv
1 Introduction	1
2 Literature Review	6
2.1 Preliminary Considerations	6
2.2 Membrane Contactor	8
2.2.1 Fundamental Concepts	8
2.2.2 Mass Transfer	9
2.2.3 Challenges	10
2.2.4 Material	12
2.2.5 Process	15
2.3 Gas Permeation	21
2.3.1 Fundamental Concepts	21
2.3.2 Mass Transfer	23
2.3.3 Challenges	27
2.3.4 Material	29
2.3.5 Process	35
2.4 Final Considerations	37
3 Modelling and simulation	38
3.1 Abstract	39
3.2 Introduction	39
3.3 Methodology	40
3.3.1 Problem Description	40

3.3.2	Model Description	41
3.3.3	Model Implementation and Validation	43
3.3.4	Simulation	47
3.4	Results and Discussion	51
3.4.1	Membrane Contactor: CO ₂ feed concentration	51
3.4.2	Gas Permeation: process and membrane parameters	52
3.4.3	Process Coupling	54
3.5	Operational Curve	57
3.6	Conclusion	59
4	Facilitated Transport Membrane	60
4.1	Abstract	61
4.2	Introduction	61
4.3	Material and Methods	64
4.3.1	Materials	64
4.3.2	Microgel Synthesis: scale-up from batch to continuous and high amine-functionalized microgel synthesis	65
4.3.3	Microgel Characterization	68
4.3.4	Microgel Application	69
4.4	Results and Discussion	71
4.4.1	Microgel Synthesis	71
4.4.2	Microgel Characterization	74
4.4.3	Microgel Selective Dense Layer	76
4.4.4	Gas Permeation	77
4.5	Conclusion	80
5	Conclusion	81
	References	84
A	Modelling and simulation	100
A.1	Equations	100
A.2	Membrane contactor	101
A.2.1	Module	101
A.2.2	Experimental Methodology	101
A.3	Gas Permeation Membranes	104
A.4	Model Validation Data	105
A.4.1	Membrane Contactor	105
A.4.2	Gas Permeation	105

B	Facilitated Transport Membrane	106
B.1	Characterization	106
B.1.1	Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	106
B.1.2	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	106
B.1.3	Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	106
B.1.4	Dynamic Light Scattering (DLS)	107
B.1.5	Helium Pycnometry	107
B.1.6	Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)	107
B.2	Results	108