

Rapport de stage

Captage du CO₂ et cristallisation sous forme de carbonate de sodium

(Stage réalisé à l'Université Catholique de Louvain)

01 septembre 2021 – 01 novembre 2021

Edidson BLANC

Étudiant en pharmacie à l'Université d'État d'Haïti

Tutrice de stage : Prof Patricia Luis Alconero

Responsable de stage : Vida Sang Sefidi

Année académique 2020-2021

Résumé

De nos jours, nous faisons face à l'un des problèmes majeurs qui fait l'objet de nombreuses études scientifiques et qui préoccupe les scientifiques, le changement climatique. Ce phénomène est causé par un ensemble de gaz connu sous le nom de « Gaz à effet de serre ». Dans ce travail on va s'intéresser particulièrement au dioxyde de carbone principal gaz responsable, le plus abondant.

Les émissions de CO₂ affectent directement ou indirectement la vie sur Terre : ils contribuent à l'augmentation de température de l'atmosphère, des mers et des continents ; d'élever le niveau des océans en raison de la masse de glace non gelée ; de produire des conditions climatiques extrêmes ; de perdre la biodiversité et de compromettre la santé humaine et la production alimentaire.

Le captage et le stockage du carbone sont l'approche actuelle proposée pour faire face au problème, dans lequel le captage post-combustion est la méthode la plus étendue. Tout d'abord, le CO₂ est absorbé par l'hydroxyde de sodium (NaOH), La réaction entre les deux composés produit du Na₂CO₃ dissous dans l'eau. Dans un deuxième temps, le Na₂CO₃ est cristallisé par évaporation de l'eau dans un système de distillation-cristallisation de la membrane osmotique. La force motrice est créée par la solution osmotique (NaCl) et/ou la température. Plus le flux transmembranaire est élevé, plus la perméation de l'eau est rapide et, par conséquent, la saturation et les précipitations supplémentaires du Na₂CO₃ dans la solution d'alimentation. Les flux augmentaient également lorsque la concentration de NaCl et la température d'alimentation augmentaient et diminuaient à peine lorsque la concentration de carbonate augmentait. Le coefficient de la masse expérimentale globale variait lorsque la force motrice était modifiée, ce qui était une indication de la polarisation de la concentration et de la température, en particulier à des températures supérieures à 25 ° C. Cet effet indésirable oblige à trouver un compromis entre l'efficacité du contacteur à membrane (indiquée par le coefficient de transfert de masse) et celle du processus global (donné par le flux transmembranaire).

La présence d'impuretés, c'est-à-dire de traces de sulfate de sodium Na₂SO₄ et de nitrate de potassium KNO₃, dans la solution n'a pas affecté la super pureté des cristaux de carbonate obtenus (99,99%). Na₂CO₃.10H₂O a été obtenue en raison des conditions thermodynamiques de la solution, c'est-à-dire de la température et de la composition. En parallèle, la cristallisation de Na₂SO₄ et KNO₃ ont également été réalisées en raison de l'intérêt de la valorisation de ces composés à partir de flux résiduels afin d'être réutilisés dans de multiples applications (détergents, métallurgie, engrais, etc.). Dans ce cas Na₂SO₄.10H₂O et KNO₃ anhydre cristallisés, exempts d'impuretés et de Cl⁻ possible venant du côté osmotique.

En résumé, ce procédé membranaire en deux étapes (Absorption - Cristallisation) présente une alternative pour atténuer le CO₂ en convertissant ce dernier comme un produit de valeur. En outre, le traitement au sel est techniquement et économiquement démontré, ouvrant la voie à un large éventail de applications durables.

Table des matières

1. Introduction.....	Page 1
1.1 Évolution des gaz à effets de serre dans l'at.....	Page2
1.2 Stratégie de réduction des gaz a effets de serre.....	Page 2
2. Capture et stockage du carbone.....	Page 3
3. Cristallisation du sel : technologie : technologie conventionnelle et nouvelle.....	Page 7
4. Intérêt de la cristallisation du CO ₂	Page 12
5. Étapes d'absorption du CO ₂	Page 13
5.1 Produits chimiques.....	Page 13
5.2 Configuration de la colonne emballée et du contacteur à membrane.....	Page 13
5.3 Méthodes d'analyse.....	Page 15
5.4 Capteur de débit d'air massique.....	Page 15
5.5 Titrages.....	Page 15
6. Étapes de cristallisation membranaire.....	Page 15
6.1 Produits chimiques.....	Page 15
6.2 Mise en place de la membrane distillation-cristallisation osmotique.....	Page 15
7. Méthodes d'analyse.....	Page 19
7.1 Tests de microscopie.....	Page 19
7.2 Fraction totale de l'eau.....	Page 19
7.3 Diffraction des rayons x.....	Page 19
8. Références.....	Page 20

Liste des figures et des tableaux

Figure 1 : *Concentration de l'atmosphère en CO₂ de 1960 à 2018 (Global carbon budget 2019 Pierre Friedlingstein et al.) (Page 2)*

Figure 2 *Schéma illustrant les différentes méthodes de capture du CO₂ (Page 4)*

Figure 3 *résistance au transfert de masse dans la capture du CO₂ avec NaOH dans une colonne emballée (a) et un contacteur à membrane à fibres creuses (b). (Page 6)*

Figure 4 *Résistances à la masse et à la chaleur dans un contacteur à membrane à fibres creuses dans la distillation membranaire. (Page 8)*

Figure 5 *Distillation membranaire par contact direct (DCMC), la distillation membranaire osmotique (OMD), la distillation membranaire gazeuse par balayage (SGMD), la distillation membranaire gazeuse de l'air (AGMD) et la distillation par membrane sous vide (VMD). (Page 10)*

Figure 6 *Organigramme du procédé en deux étapes pour le captage du CO₂ et la valorisation du carbonate de sodium. (Page 13)*

Figure 7 *Installations expérimentales pour le captage du CO₂ (Page 14)*

Figure 8 *Configuration de distillation-cristallisation de la membrane osmotique : a) un contacteur, b) deux contacteurs en série. A, solution d'alimentation ; B, solution osmotique ; C, contacteur à membrane ; D, pompes ; P ; système de contrôle de la pression ; E, réservoir pour la croissance des cristaux. (Page 16)*

Tableau 1 *Conditions expérimentales utilisées (Page 17)*

Tableau 2 *Composition des mélanges cristallisés. (Page 17)*

1- Introduction

Ce stage m'a permis d'apprendre les techniques de réduction du CO₂ dans l'atmosphère, comprendre les effets du CO₂ comme principal gaz à effet de serre, et de maîtriser la technologie de cristallisation membranaire très utile pour la purification des produits pharmaceutiques.

L'amélioration continue des processus et des produits dans l'industrie est une exigence essentielle pour assurer un avenir durable et une contribution supplémentaire au progrès humain. Trois aspects principaux jouent un rôle clé dans cette amélioration : l'environnement, la société et l'économie. Ainsi, il est de la plus haute importance de développer de nouvelles technologies des solutions qui répondent aux défis actuels : la perte de biodiversité, le remplacement des sources finies de l'énergie, la recherche de remèdes à de nombreuses et nouvelles maladies ou la restauration et la décontamination des écosystèmes. Ainsi, l'augmentation et l'efficacité du processus tout en minimisant la production de déchets et en conservant la qualité du produit final sont des exigences qui doivent être remplies par toute nouvelle approche technologique qui soit présentée.

L'un des défis actuels les plus dramatiques est le changement climatique, causée par l'augmentation de la concentration atmosphérique mondiale de dioxyde de carbone, d'une valeur d'environ 280 ppm à 367 ppm en 1999 (Houghton et al., 2001), à 379 ppm en 2005 (Solomon et al., 2007) et a récemment atteint la valeur de 408 ppm (NASA, 2018)

L'industrie représente un tiers de toute l'énergie utilisée dans le monde et pour près de 40 % des émissions mondiales de CO₂ et environ 30 % des émissions mondiales. Les rejets de CO₂ dans l'atmosphère proviennent de centrales à combustibles fossiles (Kuramochi et coll., 2012). Cependant, bien que le captage du CO₂ soit un problème, il n'y a pas encore de solution simple qui peut être appliquée dans une échelle globale et les stratégies de captage et de stockage du carbone (SCS) sont multiples.

1.1- Évolution de la concentration des gaz à effets de serre dans l'atmosphère

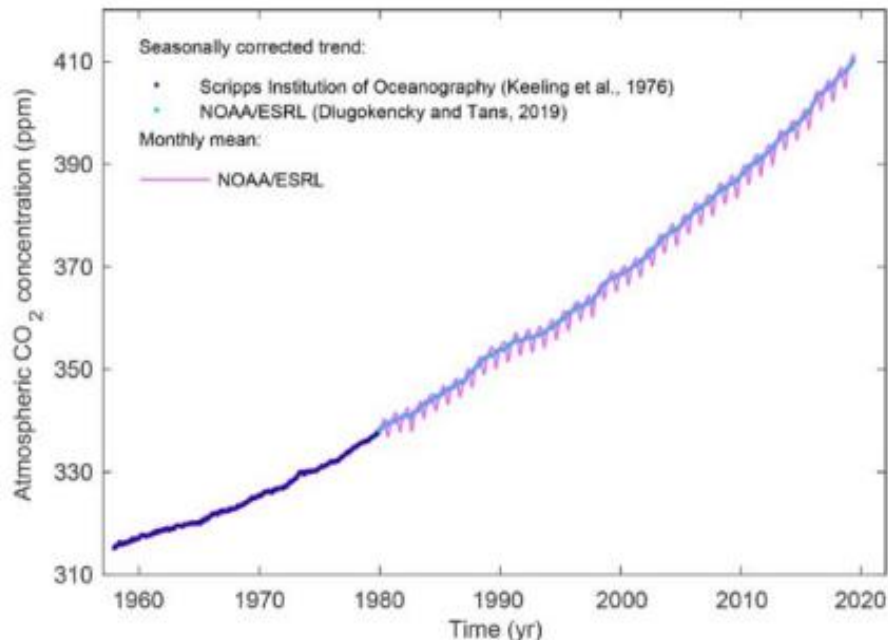


Figure 1 Concentration de l'atmosphère en CO₂ de 1960 à 2018
(Global carbon budget 2019 Pierre Friedlingstein et al.)

Cette problématique mondiale est un besoin urgent qui nécessite des solutions technologiques applicables à grande échelle. La recherche contemporaine progresse rapidement, en essayant de transformer le problème des émissions de CO₂ en une opportunité. C'est une occasion de faire valoir celui-ci en tant que source durable de carbone disponible pour aboutir à des produits de valeur. Cette démarche doit s'inscrire dans des conditions réalistes qui conduisent à une réduction nette des émissions de CO₂.

1.2- Stratégie de réduction des gaz à effet de serre

Il existe deux grands carrefours pour contrer l'augmentation du CO₂, soit une réduction de sa production ou encore une séquestration de celui-ci. Puisque la production de CO₂ est intimement liée à la consommation énergétique, elle-même liée à la croissance économique. Il est peu probable que l'augmentation du niveau atmosphérique de CO₂ puisse être complètement stoppée (Selon une étude américaine, publiée dans la revue « Bio Science », le principal frein à la croissance économique réside dans la quantité d'énergie disponible). Cependant, plusieurs nations ont commencé à prendre des initiatives concertées dans le but de freiner cette augmentation, soit par la capture et le stockage de celui-ci ou encore sa capture et son utilisation.

2- Capture et stockage du Carbone

Le dioxyde de carbone peut être capté directement de l'air ou d'une source industrielle (comme les gaz de combustion des centrales électriques). La capture et le stockage du carbone (CSC) (ou capture et séquestration du carbone ou contrôle et séquestration du carbone), c'est le processus de capture du dioxyde de carbone résiduel (CO₂) généralement à partir de grandes sources ponctuelles. Pour les transporter vers un site de stockage et les déposer là où elles n'entreront pas dans l'atmosphère. Normalement une formation géologique souterraine, également connue sous le nom de géoséquestration, des gisements de pétrole, des champs de gaz, des formations salines, des filons de charbon non exploitables. Et des formations de basalte remplies de solution saline ont été suggérés comme sites de stockage. Divers mécanismes physiques (p. Ex. Caprock hautement imperméable) et géochimique empêcheraient le CO₂ de s'échapper à la surface. Globalement, il existe trois configurations différentes de technologies de capture : la post-combustion, la précombustion et la combustion à l'oxygène.

- a) **Le captage postcombustion** : il s'agit de la technique la mieux maîtrisée. On utilise un solvant chimique liquide pour séparer le CO₂ de la fumée émise. Ce solvant se lie au CO₂ et on peut ensuite extraire ce duo, puis les séparer. Cette technique est particulièrement avantageuse car elle peut être utilisée sur des installations existantes.
- b) **Le captage précombustion** : avec cette technique, on décarbone le combustible avant même qu'il ne soit brûlé. Elle est déjà utilisée à l'échelle industrielle, mais on ne peut effectuer cette opération que sur des sites industriels qui ont été conçus en accord avec cette technologie. Elle est largement appliquée dans les engrais, les produits chimiques, les combustibles gazeux (H₂, CH₄) et la production d'électricité. Dans ces cas, le combustible fossile est partiellement oxydé, par exemple dans un gazéificateur. Le monoxyde de carbone (CO) du gaz de synthèse résultant (CO et H₂) réagit avec la vapeur ajoutée (H₂O) et est transféré en CO₂ et H₂. Le CO₂ résultant peut-être capturer à partir d'un flux d'échappement relativement pur. Le H₂ peut désormais être utilisé comme carburant ; le dioxyde de carbone est éliminé avant la combustion.
- c) **L'oxycombustion** : avec cette technique de captage du CO₂, on brûle le combustible avec de l'oxygène pur, ce qui facilite ensuite la captation du CO₂. En revanche, il faut séparer l'oxygène des autres composants de l'air au préalable. Dans la combustion oxy-combustible, le combustible est brûlé en oxygène plutôt qu'en air. Pour limiter les températures de flamme résultantes à des niveaux communs lors de la combustion conventionnelle, les gaz de combustion refroidis sont recirculés et injectés dans la chambre de combustion. Les fumées se composent principalement de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, cette dernière étant condensée par refroidissement. Le résultat est un flux de dioxyde de carbone presque pur qui peut être transporté vers le site de séquestration et stocké

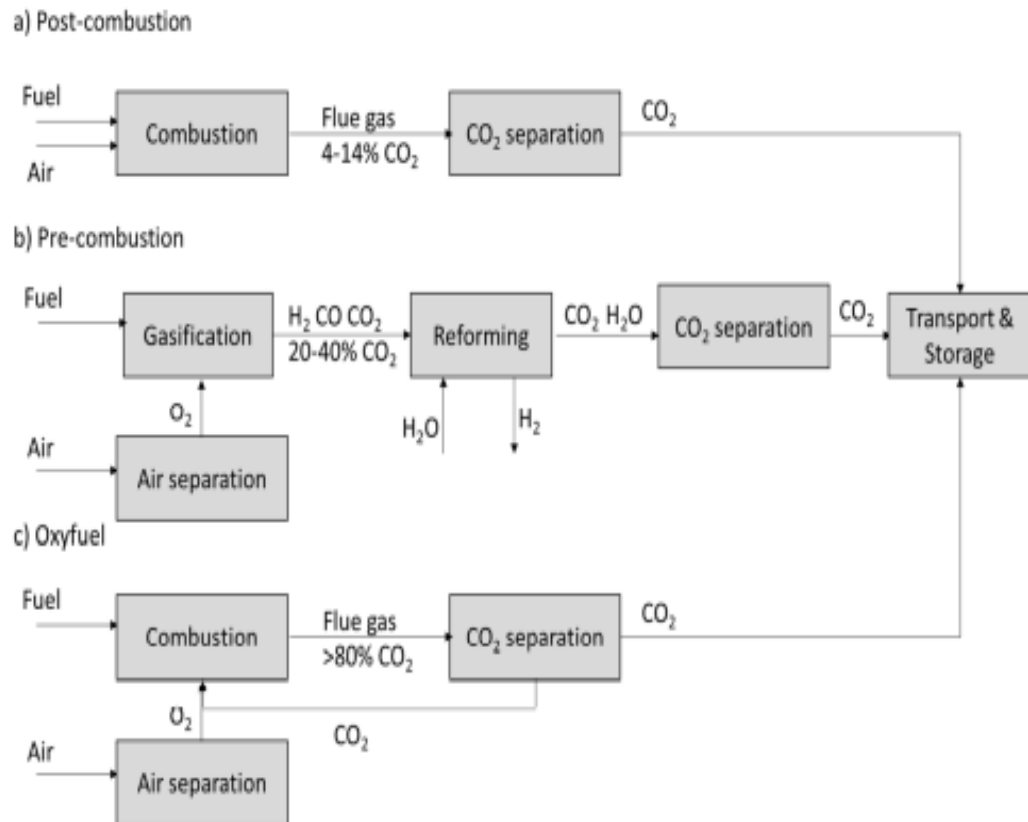


Figure 2 Schéma illustrant les différentes méthodes de capture du CO₂

Les liquides ioniques (sels organiques dont le point de fusion est inférieur à 100 °C) ont une pression de vapeur négligeable et sont pris en compte dans la séparation mais leur viscosité élevée et leur coût par rapport aux absorbeurs conventionnels ne présentent pas encore d'avantages d'un point de vue économique (Ramdin *et al.*, 2012). En outre, l'écotoxicité, la plupart des liquides ioniques montrent une solubilité dans l'eau est encore à l'étude (Luis *et al.*, 2017). La technologie de bouclage du calcium est basée sur la réaction du CO₂ et l'oxyde de calcium (CaO) pour obtenir du carbonate de calcium, qui est calciné pour produire du CO₂ pur pour la séquestration (Anthony, 2011). Dans l'adsorption du CO₂, le gaz diffuse à la surface d'un solide qui devrait avoir une capacité d'adsorption et sélectivité élevées pour le CO₂, stabilité chimique aux impuretés, faible coût, etc. (Wang *et coll.*, 2011 ; Samanta *et coll.*, 2011).

Les sorbants à base de charbon actif et de zéolite sont les plus courants en raison de la faible énergie de régénération, du coût bon marché et de la cinétique d'adsorption rapide, mais ils sont fortement influencés par la température, la pression et la présence d'humidité (Luis & Van der Bruggen, 2013). Les structures organiques métalliques ont plus de capacité d'adsorption que les zéolithes et l'adsorption de l'eau affecte moins. Cependant, il y a encore

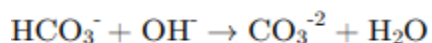
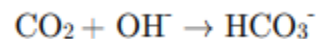
Certains défis existants, tels que le coût élevé de la synthèse et la stabilité des matériaux. En outre, l'amélioration des sélectivités et de la capacité d'adsorption, en particulier dans des conditions

humides, doit être effectuée (Liu et coll., 2012). La recherche membranaire axée sur le captage du CO₂ a débuté vers 1990 et depuis lors, de grandes avancées ont été obtenues : coefficients de transfert de masse plus élevés, nouveaux matériaux pour la synthèse membranaire, intégration de la technologie membranaire, etc. (Luis et al., 2012). De nos jours, il existe deux approches principales pour la capture du CO₂ avec des membranes. Tout d'abord, les membranes peuvent être utilisées comme barrières sélectives qui déterminent quel composé pénètre le plus rapidement. Perméation au gaz (la membrane a une structure dense) et des membranes liquides supportées (il y a du liquide à l'intérieur des pores de la membrane qui est responsable de la séparation) sont les technologies les plus courantes.

Une approche principale de la technologie membranaire pour le captage du CO₂ est l'utilisation de contacteurs membranaires comme barrière non sélective en raison de leurs avantages : flexibilité opérationnelle, zone interfaciale contrôlée et connue, mise à l'échelle linéaire, compacte et moins énergivore, et pas de traînée de gouttes de solvant car les deux phases sont compartimentées (Luis & Van der Bruggen, 2013).

Le rôle de la membrane est d'augmenter la surface pour l'échange de transfert de masse entre les deux phases, c'est-à-dire le gaz d'alimentation et l'absorption liquide, par l'action d'une force motrice (Feng et al., 2011) et le paramètre principal pour évaluer le processus est le coefficient de transfert de masse global. Plusieurs liquides d'absorption (amines, solutions alcalines, etc.) sont utilisés dans ce domaine mais une préoccupation générale est la régénération du liquide d'absorption ou la valorisation du CO₂. Ce dernier point, c'est-à-dire la possibilité de convertir un problème, les grandes concentrations de CO₂ dans l'atmosphère en un produit précieux pour l'industrie, donne un avantage sur les technologies susmentionnées.

Les solutions alcalines montrent une efficacité d'absorption plus élevée (92-99%) par rapport aux solutions d'amine (61-90%) et aux solutions d'ammoniac (78-98%) (Peng et coll., 2012). Parmi les solutions alcalines, l'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour capturer le CO₂ produit du carbonate de sodium (Na₂CO₃) qui peut être réutilisé pour d'autres applications en tant que matière première (Luis et coll., 2013 ; Ye et coll., 2013). Ceci est particulièrement intéressant dans l'industrie des pâtes et papiers (p. ex., la préparation de liqueurs blanches), le traitement de l'eau (p. ex., élimination des impuretés dans les solutions salines saturées) et certains secteurs chimiques, où le NaOH peut être substitué au carbonate de sodium (Na₂CO₃).

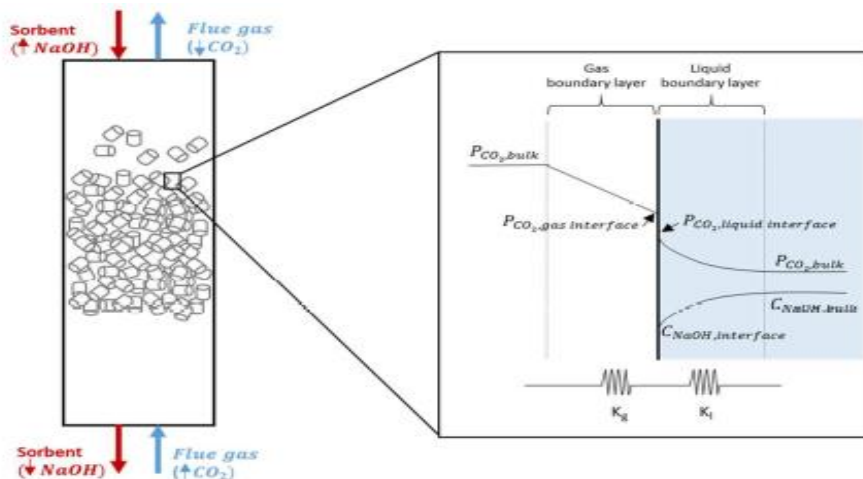


Ce scénario présente de grands avantages par rapport à la technologie actuelle, car les milieux réactifs, c'est-à-dire le NaOH, peuvent être prélevés dans les flux de déchets provenant de Merox Towers (Keramati et al., 2010), de la production de glyphosate (Ghyselbrecht et al., 2013) ou des flux de sous-produits de l'industrie du chlore et de la soude (Moussallem et al., 2008). Dans ce dernier cas, l'utilisation de flux contenant du NaOH pour le captage du CO₂ ouvre la possibilité de mettre en œuvre un procédé intégré (membranaire), c'est-à-dire le captage du CO₂ et la

cristallisation du carbonate de sodium, pour la valorisation des eaux usées dans une boucle de processus interne sur la propre industrie du chlore et de la soude. L'intérêt de cette approche est donné parce que les saumures (flux de NaCl) utilisées comme matière première dans l'électrodialyse pour la production de NaOH, nécessitent une purification préalable à l'aide de Na₂CO₃.

De plus, en 2015, la production mondiale de carbonate de sodium a arrondi à 53,4 millions de tonnes (*Mineral Commodity Summaries, 2017*).

a)



b)

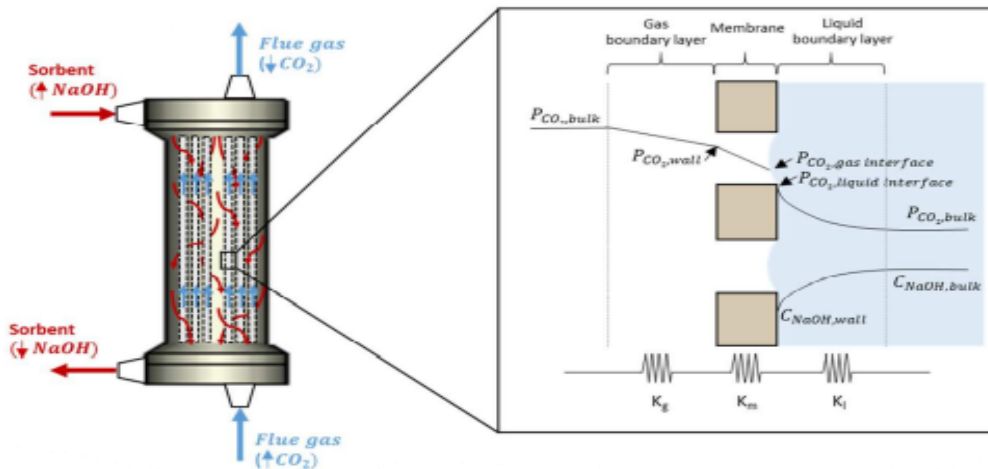


Figure 3 résistance au transfert de masse dans la capture du CO₂ avec NaOH dans une colonne emballée (a) et un contacteur à membrane à fibres creuses (b).

L'absorption du CO₂ par le NaOH dans les colonnes emballées conventionnelles et les nouveaux contacteurs à membrane est décrite à la figure 1.3 Dans la colonne, le contaminant passe de la majeure partie des gaz de combustion à la phase liquide en entrant en contact avec les deux couches limites du fluide à la surface des éléments d'emballage (*Khan et coll., 2011*). Ces supports solides servent à maintenir la phase stationnaire liquide en place afin qu'une surface aussi grande que possible soit exposée à la phase gazeuse. Dans le contacteur, la zone interfaciale élevée est fournie par la membrane. La barrière physique signifie une étape de transfert de masse intermédiaire entre la diffusion dans le gaz et les couches limites du liquide et, par conséquent, comprend une résistance supplémentaire (*Chabanon et al. 2015*).

3- Cristallisation du sel : technologie conventionnelle et nouvelle

La cristallisation est un exemple de développement technologique d'une unité de l'opération conventionnelle à un processus à haute efficacité. La cristallisation est une opération unitaire largement utilisée pour la séparation et/ou la purification de produits solides cristallins. Ce procédé est appliqué industriellement depuis le début du XIX^e siècle, comme dans le cas de l'industrie sucrière (*Le Chaptal, 1816 ; Horne, 1909 ; Honig, 2013 ; Krajnc et coll., 2007*), l'industrie pharmaceutique et la chimie fine, la production en vrac et de produits de base (*Nagy et coll., 2013*) ou la microélectronique (*Myerson, 2002*).

À l'heure actuelle, la recherche est également axée sur l'utilisation de cette technologie pour récupérer des composés précieux à partir de flux de déchets, comme l'élimination et la récupération du phosphore des eaux usées porcines (*Suzuki et coll., 2007*), la récupération du phénol à partir de solutions aqueuses diluées (*Li et coll., 2015*) ou la valorisation des concentrés de phosphate alcalin (*Hermassi et coll., 2015*). Cependant, le principal inconvénient de la cristallisation conventionnelle, d'un point de vue économique et environnemental, est la grande quantité d'énergie nécessaire. Cette opération a été traditionnellement réalisée à l'aide d'évaporateurs ou de cristalliseurs (*Kitamura et al., 2002 ; Damour et coll., 2011 ; Mahmoudkhani et Keith, 2009 ; Chong & Sheikholeslami, 2001*) où les précipitations de soluté sont produites grâce au chauffage ou au refroidissement, respectivement. Bien que les progrès dans ce domaine rendent la cristallisation moins énergivore que les décennies précédentes, il est encore loin d'être une technologie durable, sachant qu'une légère augmentation de la température appliquée ou du temps de séjour produit une augmentation importante de la consommation d'énergie.

Au cours des années 1970 et plus intensément au cours des années 1980, la recherche sur la cristallisation a considérablement augmenté afin d'améliorer la conception et le fonctionnement des systèmes à grande échelle, principalement pour réduire la consommation d'énergie. Cependant, il y a encore un manque de connaissances sur la cinétique de cristallisation, l'influence des additifs et la modélisation et la prédiction de la façon dont les polymorphes cristallisent. Le progrès des connaissances fondamentales sur le processus de cristallisation aiderait au développement de capteurs permettant de mieux contrôler les processus de cristallisation (nucléation, modification et taille des cristaux, sursaturation, inclusion de liquide dans les cristaux, impuretés) (*Ulrich & Jones, 2004*). Par conséquent, l'amélioration de l'efficacité des techniques de cristallisation nécessite de prêter attention à ces aspects tout en développant des procédés nouveaux et plus économes en énergie.

Dans ce contexte, la cristallisation membranaire apparaît comme une idée novatrice pour intégrer la technologie membranaire dans les procédés de cristallisation afin de tirer parti de ses avantages intrinsèques (certains d'entre eux étant encore en recherche en raison de la potentialité de son innovation), tels qu'une nucléation et une cinétique de croissance bien contrôlées, des taux de cristallisation rapides, une surface membranaire favorisant une nucléation hétérogène ou un bon contrôle de la sursaturation (*Drioli et al., 2012*).

En outre, la cristallisation membranaire peut être réalisée par un procédé de distillation membranaire lorsqu'un gradient de température et/ou de concentration est utilisé comme force motrice dans des solutions hautement concentrées proches de la sursaturation.

La distillation membranaire est généralement utilisée pour traiter les solutions qui doivent être concentrées pour d'autres applications. Dans la distillation membranaire, l'eau passe du côté de l'alimentation au côté du perméat à travers une membrane (hydrophobe) en raison de la différence de température et / ou de pressions partielles à travers la membrane. Le chauffage est appliqué dans la solution d'alimentation pour augmenter la pression de vapeur de l'eau du côté de l'alimentation, ce qui entraîne une augmentation de la force motrice. Le perméat est recueilli de l'autre côté de la membrane, qui peut contenir une solution aqueuse. (Distillation membranaire à contact direct DCMD - ou distillation membranaire osmotique - OMD, air/gaz (distillation membranaire à intervalles d'air - AGMD - ou distillation par membrane de gaz de balayage - SGMD) ou sous vide (distillation sous vide-VMD) (*Drioli et al., 2011 ; Gryta, 2005; Pramanik et coll.*). Si l'étape de concentration se poursuit jusqu'à des concentrations très élevées, la saturation peut être atteinte et la précipitation cristalline du soluté se produirait. Ensuite, la distillation membranaire devient un processus de cristallisation membranaire.

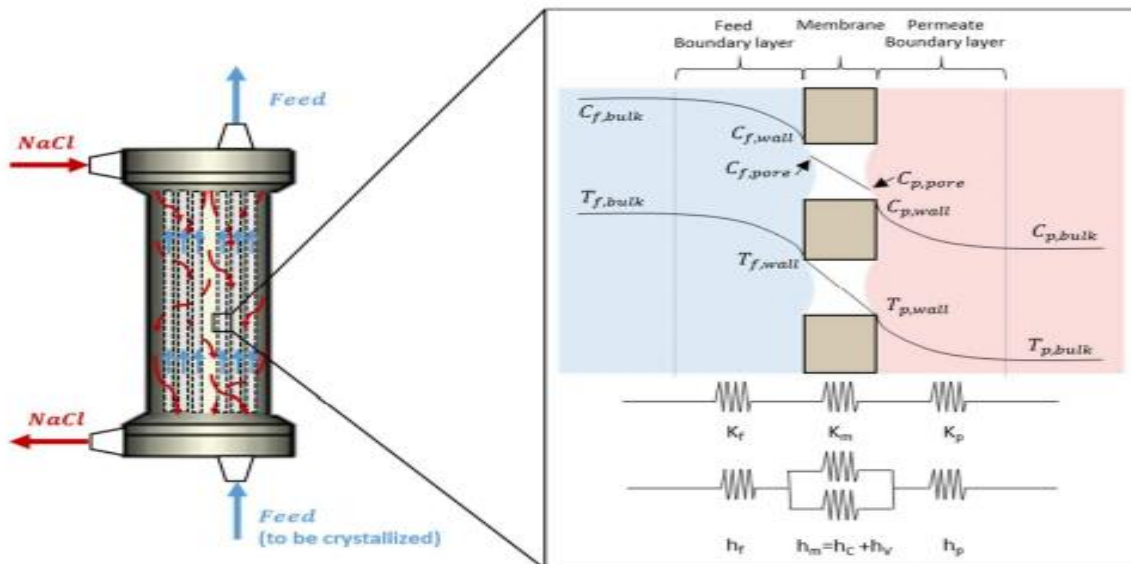


Figure 4 Résistances à la masse et à la chaleur dans un contacteur à membrane à fibres creuses dans la distillation membranaire.

Les contacteurs à membrane sont le dispositif courant dans lequel la cristallisation par distillation membranaire est effectuée. Dans le contacteur à membrane, un contact non dispersif est produit grâce à la membrane, qui agit comme une barrière de séparation (sans fournir de sélectivité) entre deux phases. Ce contact a lieu à l'intérieur des pores de la membrane (*Drioli et al., 2011*). Ici, le transfert de masse est dû à la force motrice générée par une différence de potentiel chimique entre les deux côtés de la membrane. Ainsi, le transport du solvant (normalement de l'eau) se produit du côté de l'alimentation vers le côté du perméat. Cependant, la membrane introduit une nouvelle résistance au transfert de masse et de chaleur (voir la figure 4). La cristallisation conventionnelle implique deux résistances au transfert de masse et de chaleur, l'une du côté d'alimentation (solution liquide) et l'autre du côté récepteur (phase cristalline solide) ; alors que l'utilisation de contacteurs à membrane implique une troisième résistance provenant de la membrane elle-même, qui est une barrière physique (*Pramanik et al., 2016*). En ce qui concerne le type et la morphologie des membranes, les principales caractéristiques qui affectent les performances de cristallisation sont :

- a) La pression d'entrée du liquide (LEP), qui dépend de l'hydrophobicité de la membrane et de la taille maximale des pores, est la pression appliquée qui ne doit pas dépasser la pression limite au-dessus de laquelle le liquide pénètre dans la membrane hydrophobe ; si cela se produit, une diminution du flux de perméat se produit ainsi qu'une perméation indésirable des sels ;
- b) Épaisseur membranaire, inversement proportionnelle au flux de perméat
- c) La porosité de la membrane (la fraction de volume vide de la membrane) et la tortuosité (la déviation de la structure des pores par rapport à la forme cylindrique), ayant un effet direct sur la pression d'entrée du liquide ; si le LEP augmente, la perméation diminue ;
- d) La taille moyenne des pores et distribution de la taille des pores
- e) La conductivité thermique (les pertes à chaud sont minimisées à l'aide d'une porosité élevée et/ou d'une membrane plus épaisse) (*Alkhudhiri et al., 2012*).

D'autre part, la configuration de la membrane détermine également la cristallisation puisque l'élimination de l'eau de l'alimentation en perméat est due à différentes sources de force motrice et, par conséquent, les principaux paramètres, tels que le flux transmembranaire, varient également. La figure 5 montre les configurations de distillation membranaire les plus développées :

- a) Distillation membranaire en contact direct (DCMD) : Une alimentation et des solutions aqueuses plus froides sont maintenues en contact grâce à la membrane, qui doit être hydrophobe afin d'éviter que l'alimentation aqueuse pénètre dans les pores de la membrane. Ainsi, la différence de température transmembranaire induit l'évaporation des molécules volatiles d'alimentation qui traversent la membrane du côté du perméat et se condensent à l'intérieur du module.
- b) Distillation membranaire osmotique (OMD) : L'approche est similaire à celle du DCMD. Dans ce cas, un agent osmotique (NaCl, MgCl₂, etc.) est utilisé dans le côté perméat au lieu du flux aqueux froid. Ainsi, les concentrations des solutions sont impliqués les contributeurs à créer une différence de pression partielle.

- c) Distillation membranaire d'air (AGMD) : Dans AGMD, la solution osmotique est remplacée par un liquide de refroidissement. Ici, les molécules de la solution d'alimentation se volatilisent et traversent à la fois la membrane et l'espace d'air jusqu'à la condensation sur la surface froide (réfrigérée par un liquide de refroidissement). Dans ce cas, l'alimentation peut être utilisée comme seule source de matériau si elle est utilisée comme liquide de refroidissement au moyen d'échangeurs. Il existe également une variante, appelée distillation à membrane liquidienne (LGMD), où les molécules se condensent entre la membrane et la plaque de refroidissement, mais cette technologie n'a pas été pratiquement étudiée.
- d) Distillation par membrane gazeuse de balayage (SGMD) : Elle se caractérise par l'utilisation d'un gaz inerte ou de balayage froid du côté du perméat pour faire glisser les molécules qui ont traversé la membrane. Un condenseur supplémentaire est souvent utilisé pour changer la phase de perméat.
- e) Distillation par membrane sous vide (VMD) : Elle a lieu lorsqu'un système de pompe à vide est connecté au côté du perméat (un condenseur est généralement inclus). Le vide appliqué doit être inférieur à la pression de saturation des molécules volatiles dans la solution d'alimentation pour obtenir la force motrice requise

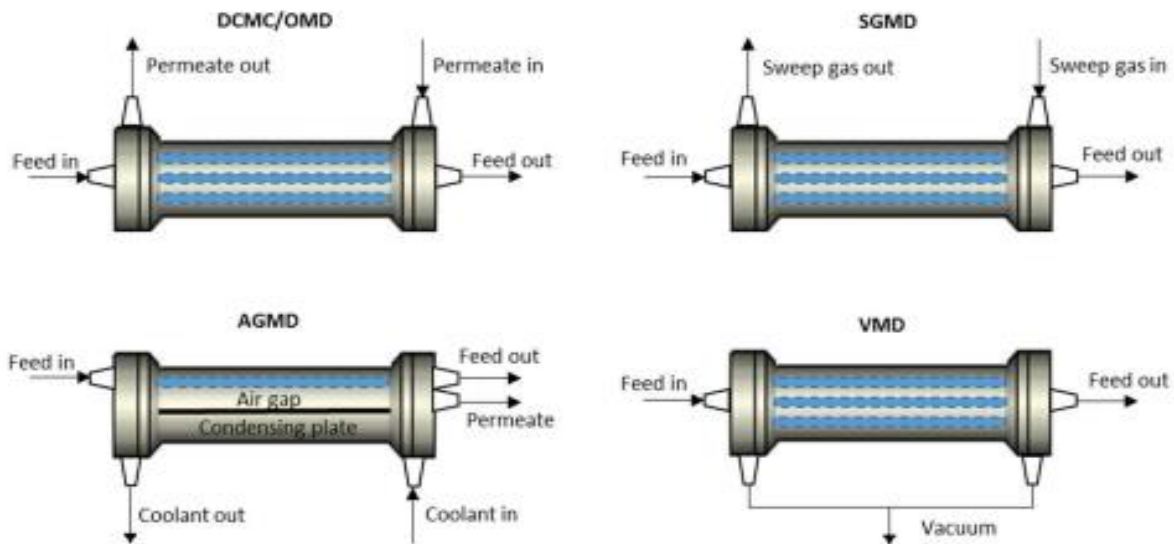


Figure 5 Distillation membranaire par contact direct (DCMC), la distillation membranaire osmotique (OMD), la distillation membranaire gazeuse par balayage (SGMD), la distillation membranaire gazeuse de l'air (AGMD) et la distillation par membrane sous vide (VMD).

La cristallisation par élimination du solvant implique une augmentation de concentration jusqu'à saturation, conduisant à la précipitation du soluté et à la croissance des cristaux. La température

joue un rôle important dans l'équipement traditionnel et la distillation membranaire. Les évaporateurs conventionnels utilisent une large gamme de températures élevées pour volatiliser la teneur en eau des solutions, généralement des températures plus élevées que ceux appliqués dans la plupart des procédés de distillation membranaire, généralement inférieurs à 50° (*Drioli 2011*).

En ce qui concerne les cristalliseurs conventionnels, des températures très basses sont nécessaires pour diminuer la solubilité du soluté afin d'atteindre la précipitation cristalline. Cependant, la cristallisation membranaire par distillation membranaire peut être adaptée à différents scénarios concernant la disponibilité de l'énergie ou le produit souhaité, et la chaleur résiduelle peut être utilisée comme source d'énergie. Une température élevée favoriserait un flux d'eau plus élevé à travers la membrane, avec la possibilité d'utiliser de la chaleur résiduelle. Cependant, la température n'est pas la seule condition de fonctionnement pour contrôler les performances de la distillation membranaire. L'utilisation du vide, de la solution osmotique, de la pression, de la vitesse de circulation et de la vitesse d'agitation sont à considérer.

La nucléation et la croissance des cristaux sont souvent facilitées par l'ajout de graines dans les cristalliseurs au cours du processus. Creusen (2013) a développé un procédé basé sur une combinaison d'étapes de distillation membranaire et de distillation osmotique avec cristallisation interne intégrée. Une comparaison entre des expériences avec et sans graines a montré que la cristallisation de CaCO₃ sur les graines est préférée à la cristallisation sur la membrane, mais un blocage des pores de la membrane pourrait se produire pendant les expériences. Outre l'utilisation de graines dans les cristalliseurs, d'autres auteurs ont étudié l'inclusion d'inhibiteurs de cristaux (acides humiques, acide polymaléique, acide polyacrylique, sucres, oligopeptides, polypeptides, etc.) pour bloquer les sites de croissance actifs par des réactions d'adsorption afin d'éviter la cristallisation à la surface de la membrane. À l'aide d'une nanofiltration mise en place, Bargeman et al. (2009) ont réussi à contrôler la sursaturation du sulfate de sodium bien au-delà de la région métastable normale, en appliquant un inhibiteur de nucléation primaire.

La morphologie des cristaux prend de l'importance puisqu'elle peut déterminer leur utilisation ou application future. Dans les travaux effectués par Di Profio (2007) la cristallisation du paracétamol (un antipyrétique et analgésique largement utilisé que l'on trouve dans les médicaments en vente libre) a été évaluée. La morphologie des cristaux de paracétamol obtenus variait en fonction des valeurs de taux d'évaporation du solvant : une morphologie d'aiguille, et soit une morphologie prismatique allongée. Il a été conclu qu'il est possible d'induire une sélection polymorphe et une modification de l'habitude cristalline au cours d'un processus de cristallisation en utilisant des techniques membranaires. Le contrôle des cristaux est principalement évalué à l'aide de la distribution de la taille des cristaux (CSD), qui définit la quantité relative de cristaux présents en fonction de la taille ; la distribution plus étroite, le meilleur contrôle des cristaux. Ainsi, une distribution étroite est souvent caractérisée par un faible coefficient de variation (CV), égal à l'écart-type divisé par la taille moyenne.

4- Intérêt de la cristallisation du CO₂

Une alternative compétitive au captage et à la séquestration conventionnels du CO₂ est étudiée dans ce travail afin de capturer le CO₂ en tant que matériau solide avec la pureté requise pour être utilisé comme matière première et d'éviter de nouvelles émissions de CO₂ dans le contexte global. Pour ce faire, l'absorption du CO₂ dans un milieu réactif est proposée. Cependant, deux conditions doivent être remplies :

- a) L'absorption chimique entre le CO₂ et le liquide d'absorption doit être rapide et conduire à un produit ayant un intérêt commercial, et
- b) La pureté du produit final doit répondre aux besoins industriels.

L'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) offre des perspectives commerciales intéressantes. Tout d'abord, il peut être obtenu en tant que sous-produit ou déchet dans différents processus tels que le traitement des eaux usées salines ou des flux provenant de la production de glyphosate par électrodialyse à membrane bipolaire, ce qui entraîne une réduction des coûts économiques et environnementaux. Une fois que la réaction a lieu, le carbonate de sodium est toujours en solution aqueuse et sans valeur commerciale. Une dernière étape de cristallisation est nécessaire pour obtenir le Na₂CO₃ en tant que produit solide, disponible pour une réutilisation ultérieure en tant que matière première. En ce qui concerne les espèces qui peuvent être présentes dans la solution, cela dépendra des conditions lors de l'absorption, telles que la composition du solvant ou le temps de réaction. Des réactions secondaires conduisant à la production de bicarbonate ainsi que de nitrates ou de sulfates en raison de la présence de NO_x et de SO₂ peuvent avoir lieu.

La cristallisation est généralement appliquée dans l'industrie chimique et pharmaceutique pour séparer et / ou purifier les solides des solutions mélangées. De nos jours, la technologie membranaire apparaît comme la technologie alternative qui peut remplacer les cristalliseurs et les évaporateurs conventionnels en raison de son adaptabilité et de sa faible consommation d'énergie par rapport à la technologie conventionnelle. En particulier, la distillation membranaire apparaît comme un concurrent prometteur, où un contact fluide-fluide a lieu, entraînant des gradients d'osmose et / ou de température, différence de pression de vapeur.

L'intérêt de l'utilisation de contacteurs à membrane pour les procédés conventionnels et la nouvelle économie verte, tels que l'absorption des gaz à effet de serre ou la cristallisation des sels d'eaux usées, augmente considérablement grâce à ses avantages: capacité à contrôler indépendamment les débits des phases impliquées, zone active connue, mise à l'échelle directe (les contacteurs à membrane sont de conception modulaire), faibles besoins en énergie, et pas de traînée de gouttes de solvant car les deux phases sont compartimentées (*Luis & Van der Bruggen, 2013*).

Ensuite, le processus combine une étape d'absorption du CO₂ avec une cristallisation du sel. Le principe de base est d'utiliser le NaOH pour absorber le CO₂ provenant des gaz de combustion (15 vol.%) afin d'éliminer le contaminant en produisant un nouveau composé, le Na₂CO₃ en solution aqueuse. Cette étape est réalisée par des technologies conventionnelles (colonne emballée) et nouvelles (contacteur à membrane), qui permettent de comparer les deux systèmes. Deuxièmement, le carbonate de sodium est ensuite précipité dans la cristallisation membranaire

mise en place. Ici, la membrane poreuse hydrophobe (le même type de contacteur utilisé dans la phase d'absorption du CO₂) est en contact avec la solution à traiter d'un côté et la solution osmotique (solution concentrée de NaCl) du côté perméat. À la suite de cette stratégie, le potentiel de la cristallisation membranaire pour récupérer le sulfate de sodium et le nitrate de potassium des eaux usées est évalué. Enfin, une évaluation économique de la production de cristaux par la technologie membranaire est effectuée.

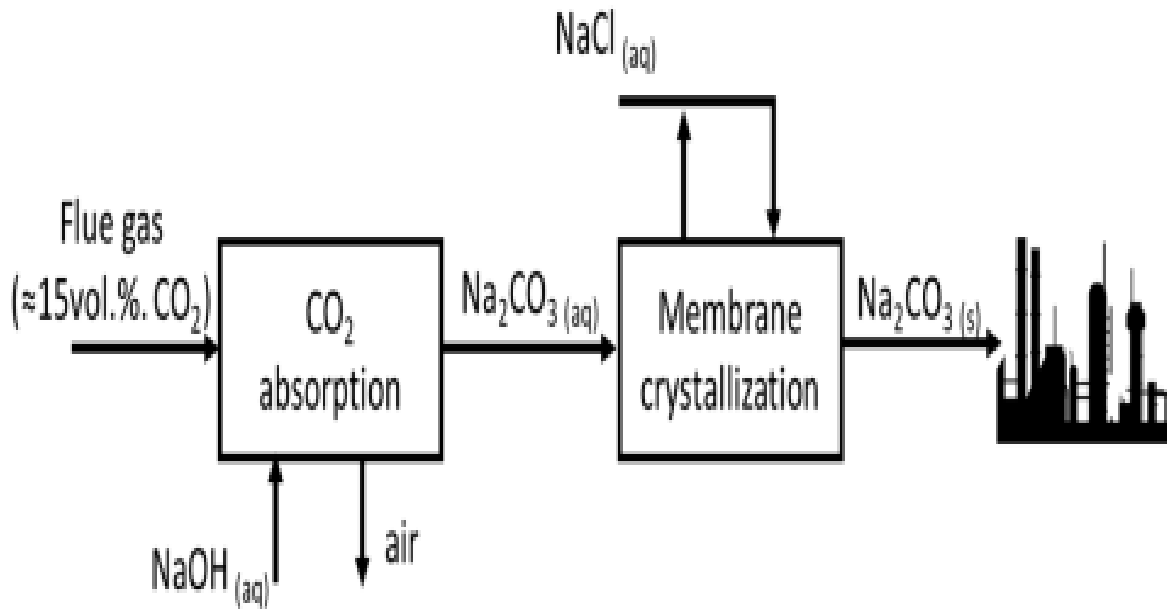


Figure 6 Organigramme du procédé en deux étapes pour le captage du CO₂ et la valorisation du carbonate de sodium.

5. Étape d'absorption du CO₂

5.1. Produits chimiques

La composition du gaz d'alimentation était un mélange d'air (produit par un compresseur à piston entraîné par un moteur électrique et délivrant une pression maximale de 8 bars) et de CO₂ (dioxyde de carbone industriel à 20 bars, Praxair, 99,9%). La solution d'absorption a été obtenue en diluant des pastilles de NaOH (hydroxyde de sodium, NaOH solide, AnalaRNormapur 98,5%) dans de l'eau désionisée (résistivité électrique de 18,2 MΩ/cm).

5.2. Configuration de la colonne emballée et du contacteur à membrane

Le captage du CO₂ par solution alcaline, c'est-à-dire NaOH, a été étudié expérimentalement au moyen de deux configurations :

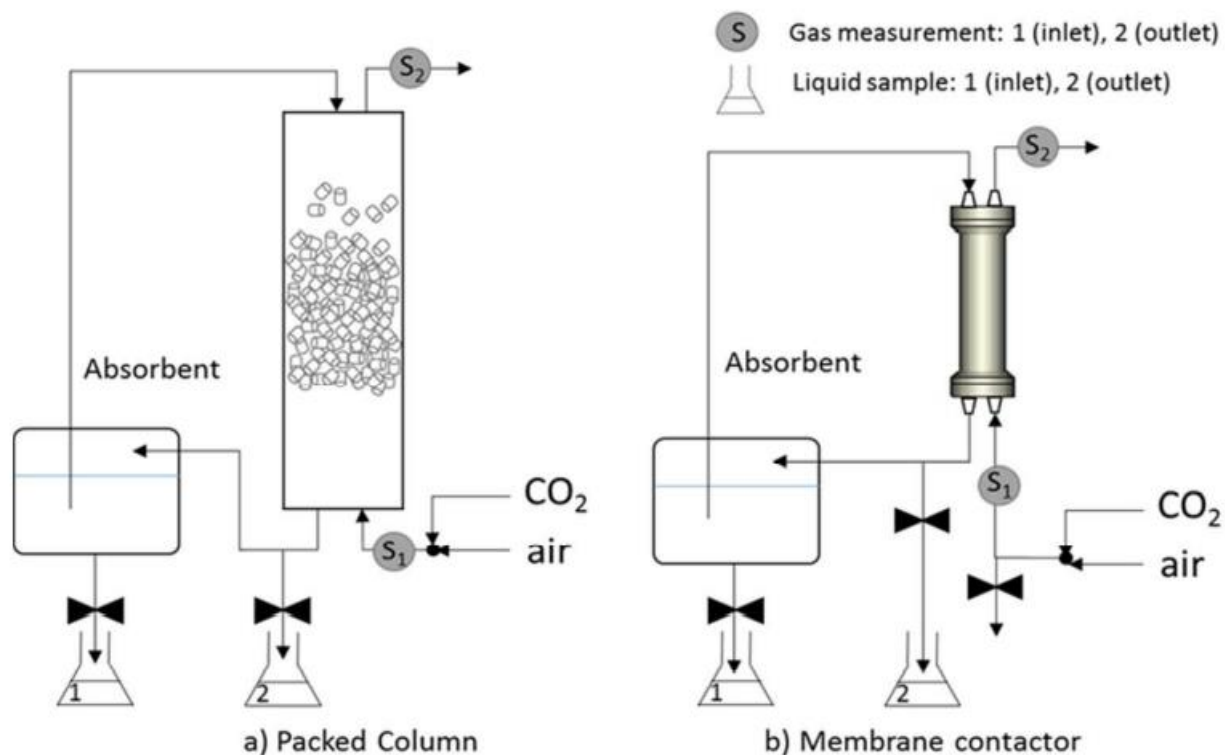


Figure 7 Installations expérimentales pour le captage du CO₂

Les deux systèmes partageaient la majeure partie de l'installation ; la principale différence est que le dispositif utilisé pour entrer en contact avec les deux phases (le gaz d'alimentation et l'absorbant aqueux), soit une colonne emballée ou un contacteur à membrane.

Ainsi, une première série d'expériences a été menée avec une colonne d'absorption compacte. La deuxième partie du travail d'absorption a été réalisée en remplaçant la colonne par un contacteur à membrane à fibres creuses (module extra-flow 2,5x8TMLiqui-Cel®, Membrana GmbH, Allemagne). Ce contacteur spécifique a été choisi en raison de : i) le matériau - polypropylène - qui permet le transfert de masse sans aucun type de réaction avec le milieu inorganique des deux côtés de la membrane ; ii) l'hydrophobicité de la membrane, ce qui devrait éviter que les phases aqueuses pénètrent dans les pores ; iii) la grande surface par volume.

Dans les deux systèmes, un gaz de combustion (mélange air-CO₂) a été mis en contact avec un absorbant (NaOH) en mode contre-courant. L'absorption physique et chimique a eu lieu et, par conséquent, de nouveaux composants sont apparus (carbonates et bicarbonates). La composition des phases gazeuse et liquide a été mesurée à l'entrée et à la sortie des absorbeurs : la concentration de CO₂ dans le gaz a été directement mesurée par des capteurs et tracée sur l'écran de la console ; les concentrations d'hydroxyde, de carbonate et de bicarbonate dans la solution aqueuse ont été indirectement calculées par titrage des échantillons liquides. Le gaz sortant de la

colonne/contacteur, c'est-à-dire l'air et le CO₂ non absorbés, est libéré dans l'atmosphère tandis que la phase liquide (25 litres de solvant) fonctionne en boucle fermée et retourne dans le réservoir de puisard pendant les 80 minutes de chaque expérience.

5.3. Méthodes d'analyse

La composition du gaz et du liquide a été analysée pour connaître l'évolution de l'espèce au cours des travaux expérimentaux et l'influence des paramètres de fonctionnement sur le coefficient de transfert de masse a été évaluée pour caractériser le système.

5.4. Capteur de débit d'air massique

En ce qui concerne la phase gazeuse, la concentration de CO₂ à l'entrée et à la sortie de la colonne et du contacteur à membrane a été mesurée par un capteur de débit d'air massique. Il fonctionne sur la théorie selon laquelle le flux d'air dirigé à travers la surface d'un élément de détection provoque un transfert de chaleur et la tension de sortie varie proportionnellement à la masse d'air.

5.5. Titrages

Axée sur la phase liquide, la méthode de titrage a été utilisée pour déterminer la concentration de l'espèce. C'est-à-dire OH⁻, CO₃²⁻ et HCO₃⁻. Au cours des travaux expérimentaux, l'absorption du CO₂ s'est produite en produisant des carbonates et, lorsque tout le NaOH était épuisé, produisant des bicarbonates. Les échantillons ont été traités avec du HCl et deux indicateurs de couleur, à savoir la phénolphthaléine et l'orange méthylique.

6. Étape de cristallisation membranaire

6.1. Produits chimiques

Na₂CO₃ (Anhydre, AnalaR Normapur, 99,5%), Na₂SO₄ (Anhydre, Analar Normapur, 99,5%) et KNO₃ (Analar Normapur, 99,5%) ont été utilisés pour préparer les solutions synthétiques provenant de l'un ou l'autre procédé de l'étape précédente, dans le cas du carbonate de sodium, ou de la production industrielle sous forme d'eaux usées. NaCl (AnalaR Normapur, 99,5%) a été utilisé pour préparer la solution osmotique qui génère la force motrice. De l'eau désionisée (18,2 MΩ cm¹) a été utilisée pour préparer toutes les solutions.

6.2. Mise en place de la membrane distillation-cristallisation osmotique

La solution d'alimentation (c'est-à-dire la solution aqueuse de Na₂CO₃ pur, Na₂SO₄, KNO₃ ou de mélanges) a été pompée vers la membrane par le côté lumineux (à l'intérieur des fibres creuses) de la membrane. Pendant ce temps, le flux osmotique (NaCl) circulait en mode contre-courant à travers le côté de la coquille (à l'extérieur des fibres creuses). Les deux flux, l'alimentation et les flux osmotiques, ont été recirculés dans leurs réservoirs respectifs (les volumes de l'aliment et des solutions osmotiques étaient de 1 à 1,5 L). L'influence des concentrations des solutions d'alimentation et osmotiques ainsi que des débits et des températures sur le flux transmembranaire et le coefficient de transfert de masse a été étudiée.

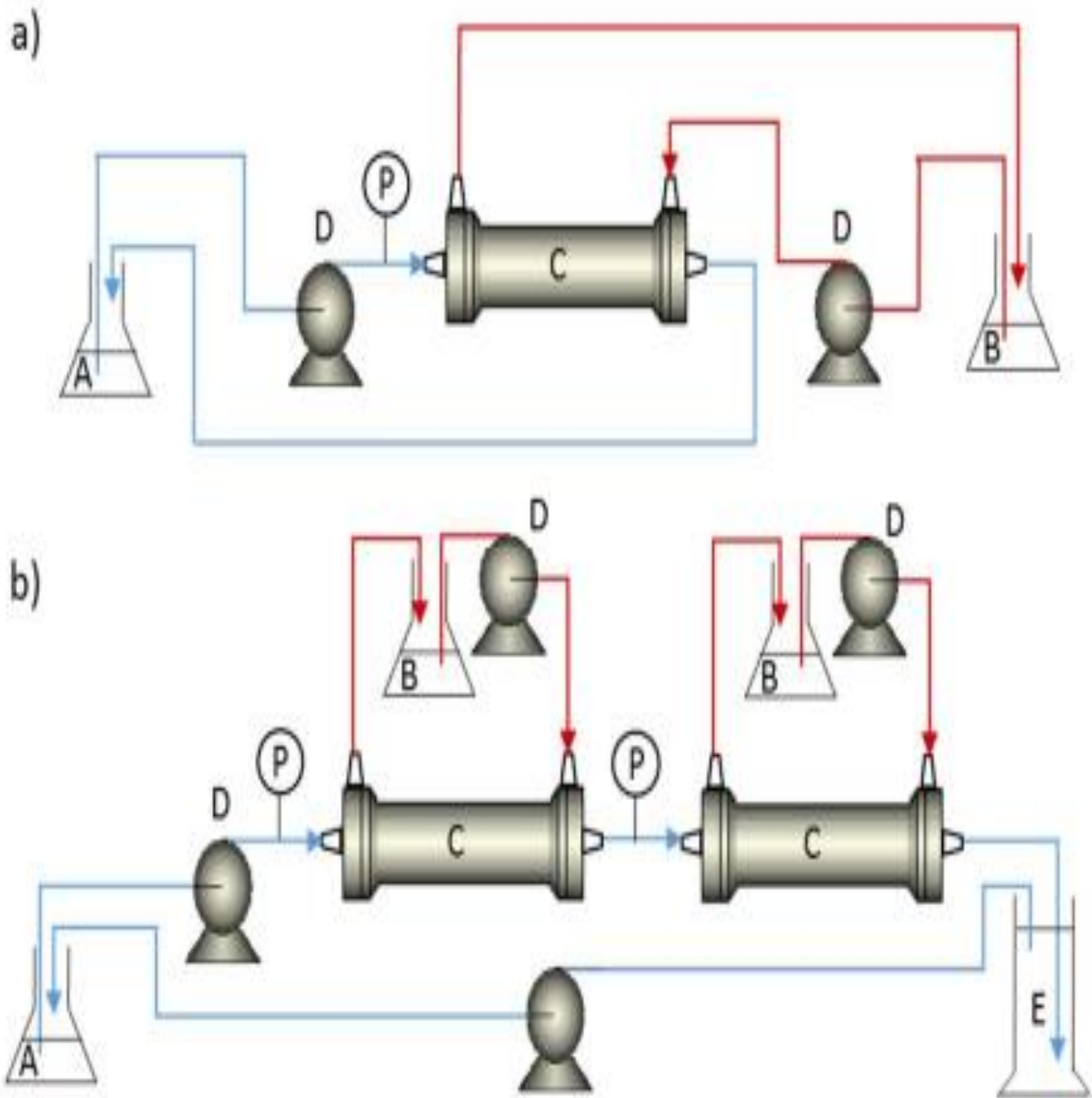


Figure 8 Configuration de distillation-cristallisation de la membrane osmotique : a) un contacteur, b) deux contacteurs en série. A, solution d'alimentation ; B, solution osmotique ; C, contacteur à membrane ; D, pompes ; P ; système de contrôle de la pression ; E, réservoir pour la croissance des cristaux.

6.3. Conditions expérimentales utilisées dans ce travail pour la caractérisation membranaire

Solution	Condition de fonctionnement	Un contacteur (Na ₂ CO ₃)	Un contacteur (Na ₂ SO ₄)	Un contacteur (KNO ₃)	Deux contacteurs (Na ₂ CO ₃)
Solution d'alimentation	Concentration (g/l)	10 – 150	20 – 170	10 – 250	150
	Débit (min/ml)	300	300 – 400	300 – 410	300
	Température (°C)	20 - 40	20	20	20
Solution osmotique	Concentration (g/l)	100 – 300	200 – 300	200 – 300	300
	Débit (min/ml)	450	300 – 811	450 – 810	450
	Température (°C)	20	20	20	20

Tableau 1 Conditions expérimentales utilisées

Des expériences de cristallisation membranaire ont été réalisées dans l'installation unique en utilisant à la fois des solutions pures et des mélanges de deux ou trois sels à température ambiante. La concentration initiale de Na₂CO₃, Na₂SO₄ et KNO₃ dans l'alimentation était de 200, 175 et 290 g de L⁻¹, respectivement, indépendamment de la présence d'impuretés. Ces concentrations ont été choisies car elles sont proches de la saturation (les solubilités de Na₂CO₃, Na₂SO₄ et KNO₃, qui sont respectivement 216 g L⁻¹, 192,3 g L⁻¹ et 316 g L⁻¹), et alors, le temps des expériences pourrait être plus court. La composition des mélanges est donnée dans le tableau 2.

Sel	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5	Mélange 6
Na ₂ CO ₃ %	98.02	95.36	1.39	2.31	1.42	0.00
KNO ₃ %	1.98	1.93	96.75	2.21	98.58	2.26
Na ₂ SO ₄ %	0.00	2.71	1.86	95.48	0.00	97.74

Tableau 2 Composition des mélanges cristallisés.

Lorsque des cristaux ont été obtenus au fond du réservoir, le processus a été arrêté et la solution sursaturée a été laissée pendant au moins 12 heures (le bain a été réglé à la même température que la température expérimentale d'alimentation pour éviter la transition de phase cristalline) afin de permettre aux cristaux de croître. Ensuite, la filtration des cristaux a été effectuée pour éliminer l'eau des échantillons.

Le flux transmembranaire (J , $m^3 m^{-2} s^{-1}$) d'eau à travers la membrane a été obtenu selon l'équation 2,7 au moyen d'une pondération du réservoir d'alimentation dans le temps à l'aide d'une balance avec une précision de $\pm 0,01$ g.

$$J(t_i) = -\frac{1}{A} \frac{dV_p}{dt} \approx -\frac{1}{A\rho_{water}} \frac{dw_f}{dt} = -\frac{1}{A\rho_{water}} \frac{w_f(t_{i+1}) - w_f(t_i)}{t_{i+1} - t_i} \quad (1)$$

Où (V_p) (m^3) est le volume d'eau infiltré de la solution d'alimentation à la solution osmotique ; A (m^2) est la surface de la membrane, (ρ_{water}) ($kg \ m^{-3}$) est la densité de l'eau ; (w_f) (kg) est le poids du réservoir contenant la solution d'alimentation au temps (t_i) en seconde.

Le transfert de masse de l'alimentation à la solution osmotique est dû à la différence de l'activité de l'eau dans la solution des deux côtés de la membrane. Ainsi, le paramètre principal pour évaluer le processus est le coefficient de transfert de masse global, K_{ov} ($m \ Pa^{-1} \ s^{-1}$), calculé comme suit.

$$J = K_{ov}(p_f^* a_f - p_p^* a_p) \quad (2)$$

Où (J) est le flux d'eau calculé dans l'équation (1). (a) est l'activité de l'eau du côté de l'alimentation (f) et de l'osmotique (p); et (P_f) et (P_p) sont les pressions de vapeur d'eau (Pa) de l'alimentation et de la solution osmotique, respectivement.

L'activité de l'eau et la pression de vapeur d'eau sont utilisées à la température de fonctionnement correspondante. Les activités hydriques d'une solution pure de Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , KNO_3 ou $NaCl$ ont été obtenues en suivant l'équation (3), lorsque les valeurs des coefficients osmotiques correspondant à la concentration en sel utilisée étaient disponibles dans la littérature. Sinon, les activités nautiques ont été calculées à l'aide de la procédure décrite par Sandler (2006).

$$\varphi = \frac{-1000}{zmM} \ln a_w \quad (3)$$

Ou (φ) est le coefficient osmotique, (z) est le nombre d'ions que la molécule de soluté dissocie dans la solution, m est la molalité ($mol \ kg^{-1}$), M est la masse molaire du solvant et (a_w) est l'activité de l'eau.

La pression de vapeur de l'eau (p^*) dépend de la température (T) de la solution et peut être calculée par l'équation d'Antoine (pression en mm Hg et température en $^{\circ}C$)

$$p^*(T) = 10^{8.07131 - \frac{1730.63}{233.426 + T}} \quad (4)$$

Le coefficient de transfert de chaleur expérimental (U_{exp} , $W\ m^{-2}\ K^{-1}$) a été calculé selon une procédure semi-empirique, d'après l'équation décrite par Gryta et al. (1997), dans lequel la chaleur par convection et conduction est impliquée

$$U_{exp} = \frac{Q_{conv} + Q_{cond}}{\Delta T_{ln}} = \frac{Jc_p\Delta T_b + \frac{k_{mem}}{\delta}\Delta T_m}{\Delta T_{ln}} \quad (5)$$

Où (J) est le flux de perméat ($Kg\ m^{-2}\ s^{-1}$) ; (C_p) est la capacité thermique ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$) ; (K_m) est la conductivité thermique de la membrane ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$) et (δ) est l'épaisseur de la membrane (m) ; (ΔT_{ln} , ΔT_b , ΔT_m) sont la température moyenne logarithmique, la différence de température entre l'aliment et le côté osmotique dans la masse et dans la surface de la membrane, respectivement.

7. Méthodes d'analyse

7.1. Tests de microscopie

Les cristaux ont été examinés au moyen de la microscopie optique directe à l'aide d'un microscope Olympus AX70 Provis. Un étalonnage était nécessaire pour clarifier le pixel/distance de liaison.

7.2. Fraction totale de l'eau

La teneur en eau des cristaux a été analysée pour définir la structure cristalline. La fraction totale de l'eau doit être effectuée sur des cristaux séchés, par conséquent, l'eau restante présente sur la surface des cristaux provenant du processus de filtration a été séchée avec un tissu mou. Ensuite, les cristaux ont été placés sur un dessiccateur pendant une période de 24 heures et finalement introduits dans un four à $105^\circ C$ pendant 4 heures afin d'éliminer l'eau contenue dans la structure.

7.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature de l'état solide. Le diffractomètre à rayons X produit une image qui dépend de la nature de la phase cristalline.

Un appareil de diffraction de poudre (équipé de Siemens D5000) a été utilisé pour analyser les cristaux avec un rayonnement $CuK\alpha\ \lambda = 1,5418\ \text{Å}$. L'analyse a été réalisée à 40 kV et 40 mA, avec une fenêtre de balayage de 2θ de 2 à 50° . La vitesse de balayage était de $0,6\ \text{min}^{-1}$ et le pas était de $0,02^\circ$.

Références

Albarracin-Zaidiza, D., Belaïssaoui, B., Roizard, D., Favre, E., & Rode, S. (2017). Stripping of CO₂ in post-combustion capture with chemical solvents: intensification potential of hollow fiber membrane contactors. *Energy Procedia*, 114, 1334-1341.

Anthony, E. J. (2011). Ca looping technology: current status, developments and future directions. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 1(1), 36-47.

Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2013). The role of membranes in post-combustion CO₂ capture. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 3(5), 318-337.

Ruiz Salmon, I., Janssens, R., & Luis, P. (2017). Mass and heat transfer study in osmotic membrane distillation-crystallization for CO₂ valorization as sodium carbonate. *Separation and Purification Technology*, 176, 173-183.

Ye, W., Lin, J., Shen, J., Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2013). Membrane crystallization of sodium carbonate for carbon dioxide recovery: Effect of impurities on the crystal morphology. *Crystal Growth & Design*, 13(6), 2362-2372.

Gabelman, A., & Hwang, S. T. (1999). Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159(1-2), 61-106.

Li, J. L., & Chen, B. H. (2005). Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors. *Separation and Purification Technology*, 41(2), 109-122.

Favre, E. (2011). Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: challenges and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 782-793.

Brito Martinez, M., Jullok, N., Negrin, Z. R., Van der Bruggen, B., & Luis, P. (2014). Membrane crystallization for the recovery of a pharmaceutical compound from waste streams. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(2), 264-272.