



HAL
open science

Analyse et simulation de l'influence de la température et de la pression sur les coefficients de transport du CO₂ dans du PVDF

A. Benali, Z. Benjelloun-Dabaghi, B. Flaconnèche, M. H. Klopffer, J. Martin

► To cite this version:

A. Benali, Z. Benjelloun-Dabaghi, B. Flaconnèche, M. H. Klopffer, J. Martin. Analyse et simulation de l'influence de la température et de la pression sur les coefficients de transport du CO₂ dans du PVDF. Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 2001, 56 (3), pp.305-312. 10.2516/ogst:2001026 . hal-02053922

HAL Id: hal-02053922

<https://ifp.hal.science/hal-02053922>

Submitted on 1 Mar 2019

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

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

Analyse et simulation de l'influence de la température et de la pression sur les coefficients de transport du CO₂ dans du PVDF

A. Benali¹, Z. Benjelloun-Dabaghi¹, B. Flaconneche¹, M.H. Klopffer¹ et J. Martin¹

¹ Institut français du pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex - France

abdallah.benali@geomath.fr - zakia.benjelloun-dabaghi@ifp.fr - bruno.flaconneche@ifp.fr - marie-helene.klopffer@ifp.fr - joseph.martin@ifp.fr

Résumé — Ce travail est consacré à l'optimisation des coefficients de transport de gaz dans les polymères. Il consiste à modéliser l'influence de la température et de la pression sur le coefficient de diffusion. La modélisation est validée par optimisation sur le système CO₂-PVDF. Un modèle quadratique en pression généralisant des travaux existants est proposé. Ce modèle décrit en particulier l'effet des hautes pressions sur les coefficients de transport.

Mots-clés : perméabilité, modélisation, température, pression, polymère.

Abstract — *Simulation of Temperature and Pressure Influence on Transport Coefficients of CO₂ in PVDF* — This work is dedicated to the optimisation of gases transport coefficients in polymers. It consists in modelling the influence of the temperature and pressure on the diffusion coefficient. This model is validated by optimisation on the CO₂-PVDF system. A pressure quadratic model generalising existing works is proposed. It describes in particular the effect of high pressures on the transport coefficients.

Keywords: permeation, modelling, temperature, pressure, polymer.

INTRODUCTION

La fonction principale des matériaux plastiques est, dans le domaine pétrolier par exemple, d'assurer l'étanchéité des conduites flexibles servant au transport des hydrocarbures. La diffusion de gaz à travers ces matériaux peut entraîner la corrosion des armures métalliques assurant le maintien de la structure, alors que la solubilisation du gaz dans ces polymères peut amener des phénomènes de cloquage lors de décompressions rapides. Pour mieux comprendre et anticiper ces deux phénomènes, il est donc nécessaire de connaître le comportement de ces matériaux dans des conditions de température et de pression assez sévères. Cependant, ces données sont difficilement accessibles expérimentalement et

rarement disponibles dans la littérature. Il est donc essentiel de créer des outils de modélisation permettant la prédiction du comportement des polymères dans leurs conditions d'utilisation, ceci dans le but d'éviter la réalisation d'essais longs et fastidieux.

1 PRÉSENTATION DE LA DÉMARCHÉ

Dans ce travail, l'influence de la température et de la pression sur la diffusion du gaz carbonique (CO₂) dans du polyfluorure de vinylidène (PVDF) est analysée. Par une démarche de minimisation de la différence entre les valeurs expérimentales de la quantité de CO₂ traversant le PVDF par

perméation et les valeurs calculées numériquement, il est possible d'obtenir les valeurs optimales de $D_0(T, p)$ et $\beta(T, p)$ lorsque le coefficient de diffusion est de la forme :

$$D(C, T, p) = D_0(T, p) e^{\beta(T, p) C} \quad (1)$$

L'influence de la température et de la pression sur les termes $D_0(T, p)$ et $\beta(T, p)$ est alors étudiée. À pression fixée, $D_0(T, p)$ est une fonction croissante de la température et suit la loi d'Arrhenius (Comyn, 1985) :

$$D_0(T, p) = D_0^*(p) e^{-\frac{E_D(p)}{RT}} \quad (2)$$

où $E_D(p)$ est l'énergie d'activation du phénomène de diffusion. Cette relation implique physiquement une plus grande mobilité des chaînes de polymères, ce qui facilite ainsi le passage du gaz à travers la membrane lorsque la température croît. Les paramètres $D_0^*(p)$ et $E_D(p)$ dépendent de la taille et de la nature de la molécule diffusante, de la nature du polymère considéré et de son état, caoutchoutique ou vitreux (Crank, 1975). Pour différents polymères, il a été démontré que $D_0^*(p)$ et $E_D(p)$ sont liés par la relation suivante (Comyn, 1985) :

$$\ln(D_0^*(p)) = a_{ar} E_D(p) + b_{ar} \quad (3)$$

Cette relation sera appliquée, dans les paragraphes suivants (Section 3), au système CO₂-PVDF.

L'effet de la pression sur le coefficient de diffusion peut être interprété au moyen de la théorie du volume libre (Klopffer et Flaconnèche, 2001). Une augmentation de la pression appliquée sur le côté amont de la membrane entraîne deux phénomènes contradictoires :

- la compression des chaînes macromoléculaires, due à l'effet hydrostatique, provoque une augmentation de la densité du polymère et donc une réduction du volume libre présent dans le matériau ;
- l'augmentation de la concentration de gaz à l'intérieur de la membrane se traduit par un effet de plastification, soit une augmentation du volume libre.

Le premier effet entraîne une forte diminution de la vitesse de diffusion des molécules alors que le second accélère ce phénomène. Pour décrire ces deux effets, $D_0^*(p)$ peut s'exprimer sous la forme :

$$D_0^*(p) = D_0^{**} e^{A_1 p + A_2 p^2} \quad (4)$$

où D_0^{**} est la limite du coefficient de diffusion lorsque p tend vers 0, et A_1 et A_2 sont deux coefficients de dépendance exprimés respectivement en MPa⁻¹ et MPa⁻². Cette relation représente une généralisation du modèle proposé par Naito *et al.* (1996) :

$$D_0^*(p) = D_0^{**} e^{A_1 p} \quad (5)$$

seulement valable pour des pressions ne dépassant pas 10 MPa (Naito *et al.*, 1993, 1996).

L'évaluation des effets de couplage entre la température et la pression sur le coefficient $\beta(T, p)$, caractérisant l'influence de la concentration, est effectuée. En faisant l'hypothèse d'une dépendance arrhénienne pour décrire l'effet de la température sur D , le modèle le plus cohérent, d'un point de vue mathématique, semble être :

$$\beta(T, p) = \beta_1(p) + \frac{\beta_2(p)}{T} \quad (6)$$

Dans le cas du système CO₂-PVDF, il est démontré, dans ce qui suit, d'une part l'existence d'une relation linéaire entre $\beta_1(p)$ et $\beta_2(p)$:

$$\beta_1(p) = a_\beta \beta_2(p) + b_\beta \quad (7)$$

et d'autre part que $\beta_1(p)$ suit une relation quadratique en pression donnée par :

$$\beta_1(p) = B_0 + B_1 p + B_2 p^2 \quad (8)$$

$a_\beta, b_\beta, B_0, B_1, B_2$ sont des paramètres caractérisant le système considéré.

2 RAPPEL DE LA MÉTHODE D'OPTIMISATION

Afin d'analyser l'influence de la température et de la pression sur le coefficient de diffusion défini par l'équation (1), rappelons d'abord la méthode d'optimisation (Benjelloun-Dabaghi et Benali, 2001) qui permet d'obtenir les paramètres $D_0(T, p)$ et $\beta(T, p)$. Cette méthode consiste à chercher la variable X^* = βC_∞ permettant de minimiser la fonction objective :

$$F(X^*) = Q_{\text{num}}(t_k) - Q_{\text{exp}}(t_k) \quad (9)$$

où (voir ci-dessous) :

$$Q_{\text{num}}(t_k) = \left(\frac{\omega f_{\tau(T,p)}(X^*)}{l} \frac{\left(e^{g_b(T,p)(X^*)} h_b(T,p)(X^*) - 1 \right)}{g_b(T,p)(X^*)} \right) t_k - \frac{h_b(T,p)(X^*) \omega}{N} \sum_{i=2}^{i=N} (i-1) C_i^k$$

où $(C_i^k)_{1 \leq i \leq N+1}$ est une solution approchée à l'instant t_k de la fonction $C^h(t)$, solution du système différentiel :

$$\begin{cases} \frac{dC^h}{dt}(t) = \varphi(C^h(t)) \\ C^h(0) = C_0 \end{cases} \quad (10)$$

et φ est la fonction définie par :

$$\varphi : \mathfrak{R}^{N+1} \rightarrow \mathfrak{R}^{N+1}$$

$$Y \text{ a } \frac{f_{\tau(T,p)}(X^*)}{h^2 X^* l^2} A e^{X^* Y}$$

où $\tau(T, p)$ correspond au temps retard, l à l'épaisseur de la membrane de PVDF, ω à sa section, C_∞ à la concentration de gaz lorsque le régime permanent est établi, et A à une matrice carrée d'ordre $N+1$ définie par :

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & L & L & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & M \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & M \\ M & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ M & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & L & L & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

La valeur optimale $X^* = \beta(T, p) C_\infty(T, p)$ permet d'obtenir les paramètres $D_0(T, p)$, $\beta(T, p)$ et $C_\infty(T, p)$ à partir des relations ci-après (Benjelloun-Dabaghi et Benali, 2001) (voir en bas de page).

3 ESSAIS DE PERMÉABILITÉ ET RÉSULTATS D'OPTIMISATION

Afin d'analyser l'influence de la température et la pression sur le coefficient de diffusion, il suffit d'étudier leurs effets sur les coefficients $\beta(T, p)$ et $D_0(T, p)$. Pour cela, certaines données d'essais de perméabilité de CO₂ dans du PVDF réalisés à différentes pressions et températures sont disponibles (tableau 1).

TABLEAU 1

Conditions opératoires des essais de perméabilité sur le système CO₂-PVDF

Permeation test conditions for the CO₂-PVDF system

Essai	Épaisseur (cm)	P (10 ⁻¹ MPa)	Température (°C)
54	0,220	173	115
55	0,218	165	114
56	0,223	172	113
57	0,166	40	71
58	0,116	37	134
59	0,220	167	134
60	0,212	321	134
61	0,212	38	114
63	0,218	329	113
65	0,220	157	76
69	0,215	320	80
71	0,212	307	132
87	0,220	476	79
88	0,215	570	115
89	0,218	527	134
90	0,132	41	110

TABLEAU 2

Valeurs optimisées de $\beta(T, p)$, $D_0(T, p)$ et $C_\infty(T, p)$ pour le système CO₂-PVDF

Optimised values for $\beta(T, p)$, $D_0(T, p)$ and $C_\infty(T, p)$ for the CO₂-PVDF system

Essai	$\beta(T, p)$	$D_0(T, p)$	$C_\infty(T, p)$
54	0,0533	3,020 E - 07	36,54
55	0,0446	3,212 E - 07	37,77
56	0,0416	3,453 E - 07	37,84
57	0,1895	4,670 E - 08	10,76
58	-0,0567	1,128 E - 06	11,30
59	0,0271	7,550 E - 07	38,61
60	0,0420	7,213 E - 07	43,33
61	0,1652	2,674 E - 07	08,48
63	0,0165	4,995 E - 07	65,82
65	0,0862	6,267 E - 08	28,97
69	0,0423	1,086 E - 07	56,75
71	0,0168	1,085 E - 06	51,88
87	0,1198	4,315 E - 08	30,72
88	0,0287	3,688 E - 07	66,73
89	0,0482	6,095 E - 07	52,64
90	0,1472	2,574 E - 07	10,85

$$\begin{cases} D_0(T, p) = \frac{l^2}{4 \tau(T, p)} \frac{1 - 4 e^{\beta(T, p) C_\infty(T, p)} + e^{2 \beta(T, p) C_\infty(T, p)} (3 - 2 \beta(T, p) C_\infty(T, p))}{(1 - e^{\beta(T, p) C_\infty(T, p)})^2} \\ \beta(T, p) = \frac{l}{4 b(T, p)} \frac{1 - 4 e^{\beta(T, p) C_\infty(T, p)} + e^{2 \beta(T, p) C_\infty(T, p)} (3 - 2 \beta(T, p) C_\infty(T, p))}{(1 - e^{\beta(T, p) C_\infty(T, p)})^2} \\ C_\infty(T, p) = \frac{4 b(T, p)}{l} \frac{\beta(T, p) C_\infty(T, p) (1 - e^{\beta(T, p) C_\infty(T, p)})^2}{1 - 4 e^{\beta(T, p) C_\infty(T, p)} + e^{2 \beta(T, p) C_\infty(T, p)} (3 - 2 \beta(T, p) C_\infty(T, p))} \end{cases}$$

Les résultats de la méthode d'optimisation appliquée à ces essais conduisent aux valeurs optimales de $\beta(T, p)$, $D_0(T, p)$ et $C_\infty(T, p)$ reportées dans le tableau 2.

4 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION

4.1 Influence de la température sur $D_0(T, p)$

L'influence de la température sur les valeurs numériques du coefficient $D_0(T, p)$ obtenues à partir de la méthode d'optimisation est étudiée. D'après l'équation (2), $D_0(T, p)$ peut s'exprimer par une loi d'Arrhenius (fig. 1).

À pression fixée, il est possible de relier de manière linéaire $\ln(D_0(T, p))$ à l'inverse de la température par l'équation :

$$\ln(D_0(T, p)) = \alpha(p) + \frac{\gamma(p)}{T} \quad (11)$$

Les valeurs numériques de $\alpha(p)$ et $\gamma(p)$ sont résumées dans le tableau 3.

TABLEAU 3
Valeurs numériques de $\alpha(p)$ et $\gamma(p)$
Numerical values of $\alpha(p)$ and $\gamma(p)$

P (10^{-1} MPa)	$\alpha(p)$	$\gamma(p)$
40	2,4565	- 6692,8
160	0,5853	- 5996,8
320	- 0,0252	- 5631,5
500	3,2758	- 7095

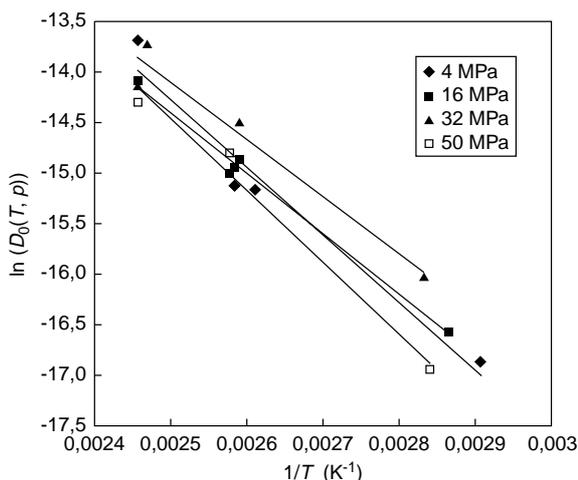


Figure 1
Effet de la température sur $D_0(T, p)$ pour le système CO_2 -PVDF.
Temperature effect on $D_0(T, p)$ for the CO_2 -PVDF system.

En identifiant l'équation (2) avec l'équation (11), la détermination, pour différentes pressions p , des valeurs de $D_0^*(p)$ et de l'énergie d'activation $E_D(p)$ est donnée par :

$$\begin{cases} D_0^*(p) = e^{\alpha(p)} \\ E_D(p) = -\gamma(p) R \end{cases} \quad (12)$$

Leurs valeurs numériques sont récapitulées dans le tableau 4.

TABLEAU 4
Valeurs numériques de $D_0^*(p)$ et de l'énergie d'activation de la diffusion $E_D(p)$
Numerical values of $D_0^*(p)$ and the activation energy $E_D(p)$

P (10^{-1} MPa)	$D_0^*(p)$	$E_D(p)$
40	11,66	55,82
160	1,79	50,01
320	0,97	46,97
500	26,46	59,17

La figure 2 permet de vérifier que les paramètres $D_0^*(p)$ et $E_D(p)$ sont reliés par la relation (3) pour le système CO_2 -PVDF. Les valeurs de a_{ar} et b_{ar} sont données dans le tableau 5.

TABLEAU 5
Valeurs numériques de a_{ar} et b_{ar} pour le système CO_2 -PVDF
Numerical values of a_{ar} and b_{ar} for the CO_2 -PVDF system

Gaz	a_{ar}	b_{ar}
CO_2	- 13,272	0,2801

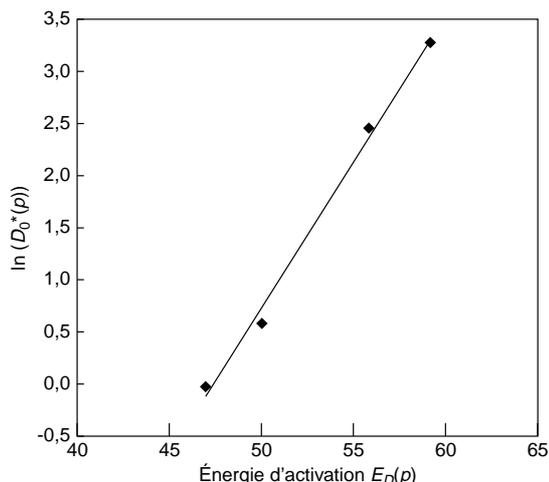


Figure 2
Relation entre l'énergie d'activation $E_D(p)$ et $\ln(D_0^*(p))$.
Relation between the activation energy $E_D(p)$ and $\ln(D_0^*(p))$.

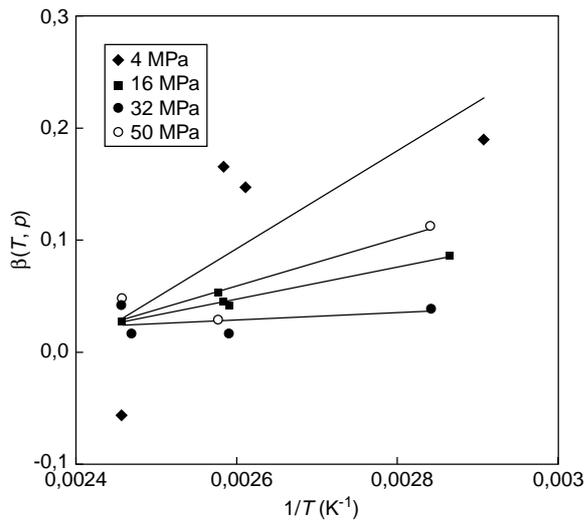


Figure 3

Effet de la température sur le terme de couplage $\beta(T, p)$ pour le système CO_2 -PVDF.
 Temperature effect on the coupling term $\beta(T, p)$ for the CO_2 -PVDF system.

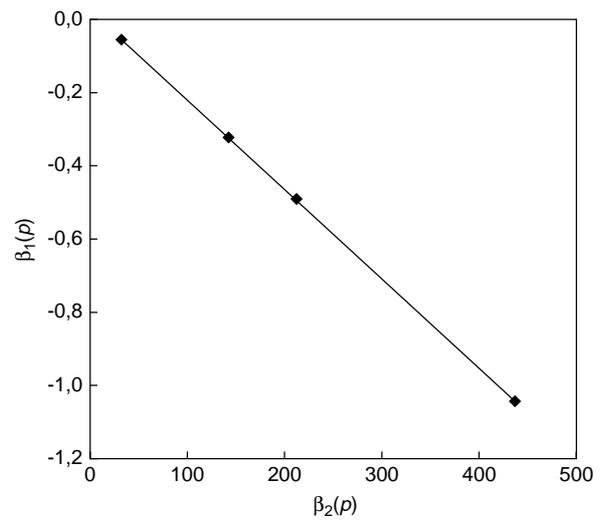


Figure 4

Relation entre $\beta_1(p)$ et $\beta_2(p)$.
 Relation between $\beta_1(p)$ and $\beta_2(p)$.

4.2 Influence de la température sur le terme du couplage $\beta(T, p)$

Afin d'étudier l'influence de la température sur le terme de couplage $\beta(T, p)$, une démarche similaire à celle suivie pour $D_0(T, p)$ est utilisée. La figure 3 montre qu'il est possible, à pression fixée, de relier $\beta(T, p)$ à l'inverse de la température $1/T$ par la relation (6).

Pour le polypropylène et le polyéthylène, Naito *et al.* (1991) ont trouvé des valeurs qui valident bien ce modèle.

Il est intéressant de préciser que pour les essais 57, 58, 61 et 90, les valeurs de pression ont été ajustées à 4 MPa, ce qui explique la dispersion des points sur la figure 3 pour cette pression.

Le tableau 6 résume, pour différentes pressions, les valeurs de $\beta_1(p)$ et $\beta_2(p)$.

TABLEAU 6
 Valeurs numériques de $\beta_1(p)$ et $\beta_2(p)$
 Numerical values of $\beta_1(p)$ and $\beta_2(p)$

P (10^{-1} MPa)	$\beta_1(p)$	$\beta_2(p)$
40	-1,0432	437,34
160	-0,3226	142,69
320	-0,0549	32,562
500	-0,4922	212,48

Comme $D_0^*(p)$ et $E(p)$, les paramètres $\beta_1(p)$ et $\beta_2(p)$ sont reliés de façon linéaire par la relation (13) (fig. 4) :

$$\beta_1(p) = a_\beta \beta_2(p) + b_\beta \quad (13)$$

où les coefficients a_β et b_β sont indépendants de la pression et de la température, leurs valeurs étant données dans le tableau 7.

TABLEAU 7
 Valeurs numériques de a_β et b_β pour le système CO_2 -PVDF
 Numerical values of a_β and b_β for the CO_2 -PVDF system

Gaz	a_β	b_β
CO_2	-0,0024	0,0255

5 INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION

Pour analyser l'influence de la pression sur le coefficient de diffusion, il suffit d'étudier l'effet de la pression sur $D_0^*(p)$ et $\beta_1(p)$.

5.1 Influence de la pression sur $D_0^*(p)$

En ce qui concerne l'influence de la pression sur $D_0^*(p)$, la figure 5 permet de constater que la forme quadratique proposée dans l'équation (4) est bien respectée.

Il est également intéressant de remarquer que le coefficient de diffusion a tendance à diminuer avec la pression tant que celle-ci ne dépasse pas 25 MPa. Par contre, pour des

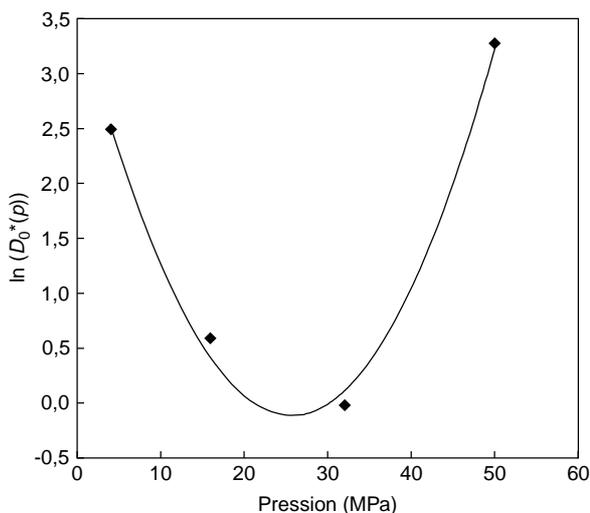


Figure 5
Effet de la pression p sur $\ln(D_0^*(p))$ pour le système CO_2 -PVDF.
Pressure effect on $\ln(D_0^*(p))$ for the CO_2 -PVDF system.

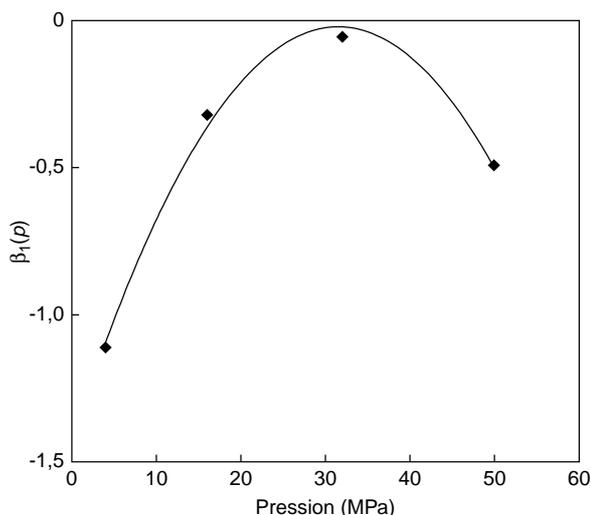


Figure 6
Effet de la pression sur $\beta_1(p)$ pour le système CO_2 -PVDF.
Pressure effect on $\beta_1(p)$ for the CO_2 -PVDF system.

pressions supérieures, la plastification du polymère joue alors un rôle prépondérant sur l'évolution du volume libre, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de diffusion. Ceci est confirmé par Naito *et al.* (1993, 1996).

Dans le tableau 8, les valeurs numériques des différents paramètres intervenant dans l'équation (4) sont récapitulées.

TABLEAU 8

Valeurs numériques de D_0^{**} , A_1 et A_2 pour le système CO_2 -PVDF
Numerical values of D_0^{**} , A_1 and A_2 for the CO_2 -PVDF system

Gaz	D_0^{**}	A_1	A_2
CO_2	36,41	-0,02	6 E - 05

Des équations (3) et (4), il est possible de déduire que l'énergie d'activation $E_D(p)$ peut être exprimée en fonction de la pression par une forme quadratique :

$$E_D(p) = a_0 + a_1 p + a_2 p^2 \tag{14}$$

où :

$$\begin{cases} a_0 = \frac{\ln(D_0^{**}) - b_{ar}}{a_{ar}} \\ a_1 = \frac{A_1}{a_{ar}} \\ a_2 = \frac{A_2}{a_{ar}} \end{cases}$$

Le tableau 9 présente les paramètres obtenus.

TABLEAU 9

Valeurs numériques de a_0 , a_1 et a_2 pour le système CO_2 -PVDF
Numerical values of a_0 , a_1 and a_2 for the CO_2 -PVDF system

Gaz	a_0	a_1	a_2
CO_2	3,61	0,0021	-4,52 E - 06

Finalement, on déduit que le paramètre $\ln(D_0(T, p))$ respecte une loi linéaire en $1/T$ et quadratique en pression. Cette loi est donnée par :

$$\ln(D_0(T, p)) = \ln(D_0^{**}) + A_1 p + A_2 p^2 - \frac{\ln(D_0^{**}) - b_{ar}}{Ra_{ar}} \frac{1}{T} - \frac{A_1}{Rb_{ar}} \frac{p}{T} - \frac{A_2}{Rb_{ar}} \frac{p^2}{T} \tag{15}$$

5.2 Influence de la pression sur $\beta_1(p)$

Comme les coefficients $\beta_1(p)$ et $\beta_2(p)$ sont, d'après l'équation (7), reliés de façon linéaire, il suffit d'étudier le comportement de $\beta_1(p)$ vis-à-vis la pression pour analyser l'influence de la pression sur $\beta(T, p)$. La figure 6 montre que ce paramètre est quadratique en pression et vérifie l'équation (8).

Dans le tableau 10, les valeurs numériques des paramètres B_0 , B_1 et B_2 sont récapitulées.

TABLEAU 10

Valeurs numériques des paramètres B_0 , B_1 et B_2 pour le système CO_2 -PVDF

Numerical values of parameters B_0 , B_1 and B_2 for the CO_2 -PVDF system

Gaz	B_0	B_1	B_2
CO_2	-1,43	0,01	-1 E - 05

En combinant les équations (7) et (8), on peut vérifier facilement l'obtention de l'équation suivante :

$$\beta_2 (p) = b_0 + b_1 p + b_2 p^2 \quad (16)$$

avec :

$$\begin{cases} b_0 = \frac{B_0 - b_\beta}{a_\beta} \\ b_1 = \frac{B_1}{a_\beta} \\ b_2 = \frac{B_2}{a_\beta} \end{cases} \quad (17)$$

Le tableau 11 récapitule les valeurs obtenues.

TABLEAU 11

Valeurs numériques de b_0 , b_1 et b_2 pour le système CO_2 -PVDF

Numerical values of b_0 , b_1 and b_2 for the CO_2 -PVDF system

Gaz	b_0	b_1	b_2
CO_2	7,19	-3,71	4,17 E - 03

Finalement, le paramètre $\beta(T, p)$ peut être développé sous la forme suivante, linéaire en $1/T$ et quadratique en p :

$$\begin{aligned} \beta(T, p) = & B_0 + B_1 p + B_2 p^2 \\ & + \frac{B_0 - b_\beta}{Ra_\beta} \frac{1}{T} + \frac{B_1}{Ra_\beta} \frac{p}{T} + \frac{B_2}{Ra_\beta} \frac{p^2}{T} \end{aligned} \quad (18)$$

6 CALCUL DE LA PERMÉABILITÉ MOYENNE

Le coefficient de solubilité moyen du gaz dans la membrane de polymère peut être exprimé par (Comyn, 1985) :

$$\bar{S} = \frac{C(0, t) - C(l, t)}{p(0) - p(l)} \quad (19)$$

Lors des expériences de perméabilité, la pression et la concentration du gaz sont maintenues nulles du côté aval de

la membrane. La solubilité moyenne est identique alors à la solubilité du côté amont et devient :

$$\bar{S} = \frac{C_\infty(T, p)}{p} \quad (20)$$

De façon similaire, le coefficient de diffusion moyen peut être défini par l'intégrale (Crank, 1975) :

$$\begin{aligned} \bar{D} &= \frac{1}{C(l, t) - C(0, t)} \int_{C(0, t)}^{C(l, t)} D(C) dc \\ &= \frac{1}{C_\infty(T, p)} \int_0^{C_\infty(T, p)} D(C) dc \end{aligned} \quad (21)$$

Ainsi, dans le cas du modèle exponentiel, ce coefficient devient :

$$\bar{D} = \frac{D_0(T, p)}{\beta(T, p) C_\infty(T, p)} \left(e^{\beta(T, p) C_\infty(T, p)} - 1 \right) \quad (22)$$

La perméabilité moyenne peut être définie par (Naito et al., 1996) :

$$\bar{P}_e = \bar{D} \bar{S} \quad (23)$$

Cela permet d'aboutir à la relation suivante :

$$P_e(T, p) = \frac{D_0(T, p)}{\beta(T, p) C_\infty(T, p)} \left(e^{\beta(T, p) C_\infty(T, p)} - 1 \right) \quad (24)$$

Les résultats de cette modélisation sont illustrés sur la figure 7 où $\ln(P_e(T, p))$ suit, à pression fixée, une loi linéaire en $1/T$, résultat déjà obtenu par Comyn (1985).

7 INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA SOLUBILITÉ

À pression fixée, la figure 8 permet de visualiser une diminution de la solubilité lorsque la pression augmente. Par conséquent, pour le système CO_2 -PVDF, la loi d'Henry, qui suppose que la solubilité est indépendante de la pression (Comyn, 1985), ne semble pas vérifiée.

CONCLUSION

Les résultats essentiels de cette étude sont les suivants :

- la méthode d'optimisation développée a été validée pour étudier l'influence de la température et de la pression sur le coefficient de diffusion dans le cas du système CO_2 -PVDF ;
- le modèle quadratique utilisé pour décrire l'influence de la pression sur le coefficient de diffusion semble valable pour le système étudié : il permet une généralisation des travaux existants (Naito et al., 1996).

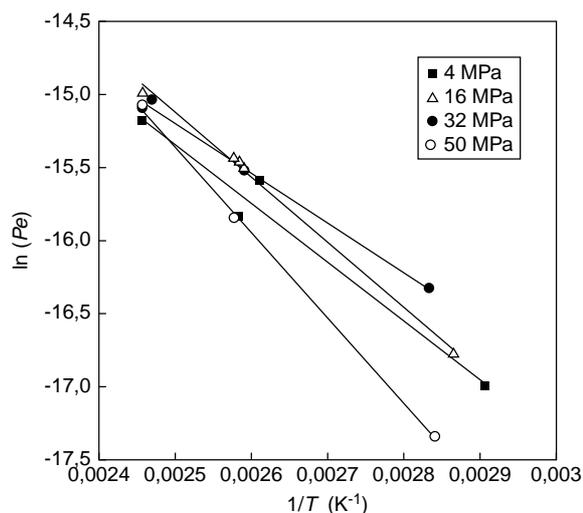


Figure 7

Effet de la température sur la perméabilité à différentes pressions.

Temperature effect on permeability for different pressures.

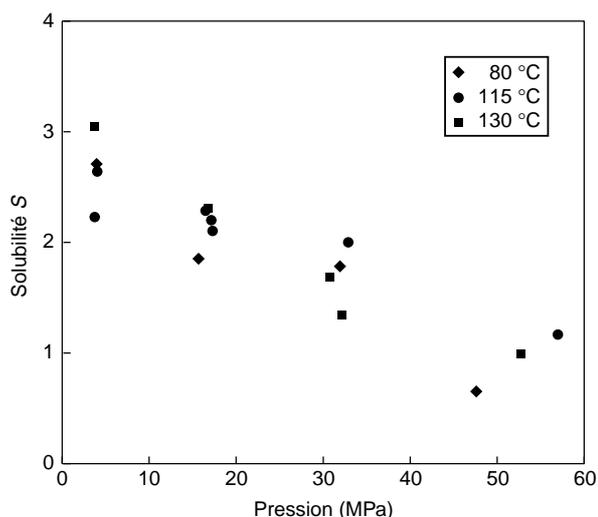


Figure 8

Influence de la pression sur la solubilité pour le système CO₂-PVDF.

Pressure effect on solubility for the CO₂-PVDF system.

Pour les hautes pressions, on a montré les limites d'application de la loi d'Henry pour le système CO₂-PVDF. Il conviendra, dans ce cas, d'exprimer la solubilité et la concentration maximale en termes de fugacité ou de chercher un modèle de sorption différent qui prenne en compte l'influence de la pression sur la solubilité.

RÉFÉRENCES

Benjelloun-Dabaghi, Z. et Benali, A. (2001) Mathematical Modelling of the Permeation of Gases in Polymers. *Oil & Gas Science and Technology*, **56**, 3, 295-303.

Comyn, J. (éd.) (1985) *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science.

Crank, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*, 2de éd., Clarendon Press, Oxford.

Klopffer, M.H. et Flaconnèche, B. (2001) Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographical Review. *Oil & Gas Science and Technology*, **56**, 3, 223-244.

Naito, Y., Mizoguchi, K., Terada, K. et Kamiya, Y. (1991) The Effect of Pressure on Gas Permeation Through Semicrystalline Polymers Above the Glass Transition Temperature. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **29**, 457-462.

Naito, Y., Bourbon, D., Terada, K. et Kamiya, Y. (1993) Permeation of High-Pressure Gases in Poly(ethylene-co-vinyl Acetate). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **31**, 693-697.

Naito, Y., Kamiya, Y., Terada, K., Mizoguchi, K. et Wang, J.S. (1996) Pressure Dependence of Gas Permeability in a Rubbery Polymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 945-950.

Manuscrit final reçu en avril 2001