



OFFRE D'ALLOCATION DE THESE

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES EXACTES ET LEURS
APPLICATIONS - ED 211 / NATURAL SCIENCES DOCTORAL SCHOOL
Avenue de l'université BP 1155 64 013 PAU Cedex – France

SUJET DE THESE

TITRE : Stockage dynamique sélectif de l'hydrogène en mélange gazeux sous pression dans des milieux poreux.

RESUME :

Le but de cette thèse est de contribuer à une meilleure connaissance des phénomènes de diffusion et de transport de mélange gazeux sous pression contenant de l'hydrogène à des fins de séparation ou de stockage de ce composé dans des milieux poreux. Pour cela, un nouveau dispositif expérimental sera développé pour l'étude dynamique de la perméabilité et de la séparation sélective de composés gazeux sous pression sur des matériaux poreux. Il comportera également un volet théorique dédié à la modélisation et simulation numérique de l'écoulement de mélanges gazeux sous pression au travers de milieux poreux avec prise en compte du phénomène d'adsorption et de gonflement éventuel de la matrice microporeuse de l'adsorbant.

Mots clés : adsorption dynamique, transport diffusif, adsorption déformation

CONDITIONS D'EXERCICE

Laboratoire : Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR) et Laboratoire de Mathématiques et de leurs applications (LMAP)

Site web : <https://lfc.univ-pau.fr/fr/index.html> et <https://lma-umr5142.univ-pau.fr/fr/index.html>

Directeur de thèse : MOCHO Pierre (Maître de Conférences, LFCR, UPPA)

Co-Directeur de thèse : PERRIER Laurent (Maître de Conférences, LFCR, UPPA)

En collaboration avec : MIQUEU Christelle (Maître de Conférences HDR, LFCR, UPPA) et AMAZIANE Brahim (Maître de Conférences HDR, LMAP, UPPA)

Lieu : LFCR, Groupe Géomécanique et Milieux Poreux (G2MP), Anglet, FRANCE

Date début : 1 septembre 2021

Durée : 3 ans (years)

Employeur : Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

Salaire mensuel brut : 1768 €

(Si enseignement : salaire mensuel brut pour 32h d'enseignement par année universitaire : 110 €)

SAVOIR-FAIRE DU LABORATOIRE

Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs :

Le LFCR est une unité mixte de recherche rattachée à l'UPPA, au CNRS et au TOTAL. Le LFCR est une unité de recherche dont la recherche va du nanomètre à des centaines de kilomètres, de la nanoseconde à un million d'années, de la physique et de la chimie des interfaces, en passant par la thermodynamique des fluides sous écoulement, à la géologie des réservoirs, la géomécanique et la géophysique. Le groupe G2MP (Géomécanique / Milieux poreux) se concentre sur le comportement mécanique des milieux poreux, les couplages fluide-solide et les propriétés générales de transport dans ces milieux. Le groupe développe à la fois des activités de caractérisation expérimentale et de modélisation à l'aide d'outils de simulation numérique à différentes échelles. Ses activités actuelles se concentrent essentiellement sur: (1) la compréhension du comportement des fluides dans les

réseaux microporeux, (2) la modélisation poro-mécanique des milieux micro et mésoporeux et la transition de la nano-échelle à la mécanique du continuum, (3) la compréhension des relations et couplages entre perméabilité et endommagement, (4) stockage et séparation des gaz par adsorption.

Laboratoire de Mathématiques et de leurs Applications :

Le Laboratoire de Mathématiques et ses Applications de Pau fait partie du CNRS et de l'Université de Pau et de l'Adour. Il est membre de la Fédération IPRA FR 2952. Le LMAP comprend quatre groupes couvrant un large spectre en mathématiques pures et appliquées: algèbre et géométrie, optimisation, analyse et simulation numérique, équations aux dérivées partielles, probabilités et statistiques.

Projet NewPores :

NewPores est un hub international dédié à la mécanique et à la physique des matériaux poreux, qui entend répondre aux nouveaux défis Energie et Environnement. Il s'agit d'un effort conjoint du groupe sur la Géomécanique et Matériaux Poreux (G2MP) du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs à E2S UPPA (France), le Center for Sustainable Engineering of Geological and Infrastructure Materials (SEGIM) à Northwestern University (USA), l'Université de Vigo (Espagne), l'Université technique de Madrid (Espagne) et l'Université de Liège (Belgique).

MISSION - ACTIVITES PRINCIPALES

I. Le contexte scientifique

Depuis août 2015, où la loi relative à la transition énergétique pour la croissance a été promulguée, une accélération du développement des énergies renouvelables est constatée. La valorisation énergétique sous forme d'hydrogène nécessite son stockage à différentes échelles, allant des milieux poreux jusqu'aux réservoirs géologiques.

L'étude des phénomènes de diffusion de gaz et de perméabilité des milieux poreux rentre dans le cadre de la dynamique d'adsorption de mélanges gazeux. Dans les expériences d'adsorption dynamique, une phase fluide contenant le (ou les) adsorbat(s) s'écoule au travers d'un lit fixe d'adsorbant. Le suivi temporel de la concentration d'un adsorbat dans le fluide en sortie de colonne permet l'obtention de la courbe de percée de l'adsorbat considéré. Dans la littérature, la plupart des études mentionnent des expériences réalisées sous pression atmosphérique et peu d'entre elles concernent des conditions de haute pression. Un avantage de l'adsorption à haute pression est qu'elle permet à la fois la séparation (par processus d'adsorption à oscillation de pression) et le stockage du gaz. Des études sous haute pression ont été couramment appliquées à la séparation du mélange dioxyde de carbone-méthane par des processus d'adsorption (adsorption à variation de pression) [1]. Cependant, la mise en œuvre de l'adsorption à haute pression nécessite de prendre en compte la déformation potentielle de l'adsorbant due à l'adsorption de gaz dans les micropores ou dans les matériaux de stockage confinés. Dans les nanopores (taille des pores inférieure à 50 nm) [2], le fluide est confiné et les interactions fluide / solide et fluide / fluide changent drastiquement son état en comparaison du fluide « libre ». La conséquence directe de l'adsorption est à l'échelle macroscopique un gonflement volumétrique de la matrice microporeuse [3]. Ce gonflement entraîne une modification de la porosité de transport du matériau [4], induisant une perturbation de l'écoulement du fluide dans le milieu poreux, caractérisée par sa perméabilité. Ce phénomène peut être important à considérer dans le cadre de l'adsorption dynamique de mélanges gazeux sur colonne d'adsorbant sous haute pression et n'est pas, à notre connaissance, étudié à ce jour. D'un point de vue modélisation, des modèles numériques ont été développés afin de fournir des informations permettant de déterminer la migration et les interactions des fluides dans des milieux poreux de stockage souterrain [5-6]. Ces modèles sont basés sur des caractéristiques des milieux poreux comme la porosité et la perméabilité. De rares articles ont été consacrés à la prédiction des courbes de

percée de divers mélanges d'hydrogène, d'azote, de méthane et de dioxyde de carbone à haute pression [7, 8]. Mais à notre connaissance, aucune étude ne traite spécifiquement de l'effet du gonflement sur l'allure de la courbe de percée.

II. Les objectifs

L'intérêt majeur de ce travail réside dans le développement d'un nouveau dispositif de mesure sous haute pression de perméabilité et de courbes de percée de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène. Il permettra d'accéder à une meilleure connaissance des processus de transport et de stockage dynamique de constituants gazeux sous pression (dihydrogène H₂, méthane CH₄, dioxyde de carbone CO₂, ...) dans des milieux poreux. L'originalité de notre approche réside dans la mesure de la perméabilité du dihydrogène d'une roche de couverture et d'un matériau hybride ainsi que de la diffusion de H₂ pur ou mélangé dans la matrice poreuse dans des conditions de haute pression. Ces deux propriétés physiques sont des éléments clés dans la sécurité du stockage des énergies renouvelables sous forme d'H₂ à haute pression.

Un autre objectif concerne l'obtention de courbes de percée théoriques de mélanges gazeux (par exemple H₂/CH₄ ou H₂/N₂) par filtration sur lit fixe de milieux poreux avec prise en compte éventuelle du phénomène de gonflement. Ce volet devrait déboucher sur des données de diffusion et d'adsorption de composés gazeux, utiles pour purifier des biogaz à des fins de valorisation énergétique voire de stockage.

III. Plan de travail

Le programme scientifique comporte cinq parties :

- 1- Développement d'un dispositif expérimental sous haute pression (jusqu'à 60 bar) permettant la mesure en continu de :
 - la perméabilité de matériaux poreux
 - courbes de percée de mélanges gazeux sur des adsorbants
- 2- Validation du dispositif expérimental :
 - perméabilité à l'aide d'une roche granodiorite issue d'un benchmark (KG2B)
 - courbe de percée de mélange de gaz CO₂/CH₄ sur une zéolithe
- 3- Études expérimentales de la perméabilité (H₂) et de courbes de percée de mélanges gazeux (H₂/CH₄, H₂/N₂, CH₄/CO₂) sur les milieux poreux suivants :
 - matériau de stockage géologique type argilite, calcaire
 - matériau hybride de stockage d'H₂ suivant les résultats de l'étude du projet HYGIE II en cours^{[1][2]}
- 4- Modélisation et simulation numérique des courbes de percée intégrant un modèle poromécanique pour introduire la déformation de la structure poreuse de l'adsorbant, en parallèle des parties 2 et 3.
- 5- Exploitation des résultats :
 - comparaison expériences/modèle (analyse des coefficients de diffusion des constituants en milieu poreux)
 - recherche de corrélation entre la perméabilité, la perte de charge du milieu, l'adsorption microporeuse, le gonflement et la porosité.

IV. Références bibliographiques

- [1] Poursaeidesfahani A, Andres-Garcia E, de Lange M, Torres-Knoop A, Rigutto M, Nair N, Kapteijn F, Gascon J, Dubbeldam D, Vlugt TJH. (2019). Prediction of adsorption isotherms from breakthrough curves. *Microporous Mesoporous Mater*, 277: 237 - 44.
- [2] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.

- [3] Perrier, L., Plantier, F., & Grégoire, D. (2017). A novel experimental setup for simultaneous adsorption and induced deformation measurements in microporous materials. *Review of Scientific Instruments*, 88(3), 035104.
- [4] Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., & Grégoire, D. (2018). Extended poromechanics for adsorption-induced swelling prediction in double porosity media: modeling and experimental validation on activated carbon. *International Journal of Solids and Structure*
- [5] Kiliçer, N. and F. Gümrah, 2000, A Numerical Simulation Study on Mixing of Inert Cushion Gas with Working Gas in an Underground Gas Storage Reservoir, in *Energy Sources*, vol 22, pp. 869-879^[L]_[SEP]
- [6] Sáinz-García, Á. (2017). Dynamique de stockage souterrain de gaz. Aperçu à partir de modèles numériques de dioxyde de carbone et d'hydrogène (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [7] Banu A-M, Friedrich D, Brandani S, Düren T. (2013) A Multiscale Study of MOFs as Adsorbents in H₂ PSA Purification. *Ind Eng Chem Res*, 52(29): 9946–57.
- [8] Ma S, Tong L, Ye F, Xiao J, Bénard P, Chahine R. (2019). Hydrogen purification layered bed optimization based on artificial neural network prediction of breakthrough curves. *Int J Hydrogen Energy*, 44(11): 5324–33.

COMPETENCES REQUISES

Le candidat doit posséder soit un Master ou équivalent en Physique, Génie des Procédés ou Génie des Matériaux. De bonnes compétences en modélisation/simulation numérique sont attendues pour étudier la dynamique des fluides en milieux poreux. De bonnes compétences en communication écrite et orale sont requises pour la valorisation de ses travaux de recherche (français et anglais).

CRITERES D'ÉVALUATION DE LA CANDIDATURE

Processus de sélection :

- Constitution d'un Jury de sélection.
- Sélection des candidats sur dossier de candidature.
- Audition des candidats et classement.

Critères d'évaluation de la candidature :

- La motivation, la maturité scientifique et la curiosité du candidat.
- Ses notes et son classement en M1 et en M2.
- Maîtrise de l'anglais.

CONSTITUTION DU DOSSIER DE CANDIDATURE

Envoyer par email un dossier de candidature comprenant:

- CV
- lettre de motivation
- Copie du diplôme
- Master ou diplôme équivalent : relevé détaillé des notes obtenues dans chaque matière et classement
- lettres de recommandation
- coordonnées de personnes du milieu professionnel à contacter (minimum 2)

DATE LIMITE DE DEPOT DU DOSSIER : 30 mai 2021

CONTACTS e-mail : pierre.mocho@univ-pau.fr & laurent.perrier@univ-pau.fr