



Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon

Delphine Charrière

► To cite this version:

Delphine Charrière. Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon. Sciences agricoles. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2009. Français. ⟨NNT : 2009INPT026G⟩. ⟨tel-04400525⟩

HAL Id: tel-04400525

<https://theses.hal.science/tel-04400525v1>

Submitted on 17 Jan 2024

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.



HAL Authorization



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*

Discipline ou spécialité : *Sciences des Agroressources*

Présentée et soutenue par *Delphine Charrière*

Le *6 octobre 2009*

Titre : *Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons*

Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon

JURY

M. Philippe Behra, Professeur des Universités, LCA-ENSIACET, Toulouse (Directeur de thèse)

M. Florent Bourgeois, Professeur des Universités, LGC-ENSIACET, Toulouse (Examineur)

M. Frédéric Febvre, Ingénieur, Total, Paris (Examineur)

M. Pierre Forbes, Docteur, ANDRA, Bure (Examineur)

M. Zbigniew Pokryszka, Ingénieur, INERIS, Verneuil-en-Halatte (Encadrant de thèse)

M. Pierre Toulhoat, Directeur de recherche CEA, INERIS, Verneuil-en-Halatte (Examineur)

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*

Unité de recherche : *Laboratoire de Chimie-Agroindustrielle*

Directeur(s) de Thèse : *Prof. Philippe Behra*

Rapporteurs : *Prof. Pierre Le Cloirec - Prof. Manuel Lemos de Sousa*

Thèse en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par l'INPT

Discipline ou spécialité : Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par **Delphine Charrière**

Le 6 octobre 2009

Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons
Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans
les veines de charbons

Jury

M. Philippe Behra, Professeur des Universités, LCA-ENSIACET, Toulouse (Directeur de thèse)

M. Florent Bourgeois, Professeur des Universités, LGC-ENSIACET, Toulouse (Examinateur)

M. Frédéric Febvre, Ingénieur, Total, Paris (Examinateur)

M. Pierre Forbes, Docteur, ANDRA, Bure (Examinateur)

M. Pierre Le Cloirec, Professeur des Universités, ENSC, Rennes (Rapporteur)

M. Manuel Lemos de Sousa, Professeur des Universités, Université de Porto (Rapporteur)

M. Zbigniew Pokryszka, Ingénieur, INERIS, Verneuil-en-Halatte (Encadrant de thèse)

M. Pierre Toulhoat, Directeur de recherche CEA, INERIS, Verneuil-en-Halatte (Examinateur)

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'INERIS au sein de la Direction des Risques du Sol et du sous-sol (DRS) dirigée par M. Mehdi Ghoreychi, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie-Agro-industrielle (LCA) dirigé par Mme Elisabeth Borredon de l'INP-ENSIACET de Toulouse. Merci pour leur accueil.

Au cours de ces travaux, j'ai été encadrée par M. Philippe Behra (Professeur des universités à l'INP, directeur de thèse) et M. Zbigniew Pokryzka (INERIS). Je tiens à les remercier pour leur disponibilité et pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques et de leurs conseils. Je remercie également Christophe Didier (INERIS) pour sa participation aux réunions d'avancement.

Je remercie M. Pierre Toulhoat (directeur scientifique de l'INERIS) qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. J'exprime mes profonds remerciements à M. Manuel Lemos de Sousa (Professeur à l'Université de Porto), M. Pierre Le Cloirec (Professeur des universités à l'ENSC de Rennes), M. Florent Bourgeois (Professeur des universités à l'INP de Toulouse), M. Pierre Forbes (ANDRA) et M. Frédéric Febvre (chef de département gaz et carbochimie chez Total) pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie plus particulièrement M. Lemos de Sousa pour les discussions constructives dont il a bien voulu me faire profiter lors de rencontres soit à l'INERIS, soit lors de conférences auxquelles nous avons participé durant ma thèse.

Je tiens également à remercier tout le personnel qui a travaillé avec moi à Verneuil-en-Halatte pour son aide technique ainsi que tous mes collègues qui ont partagé ces trois années... et demie... Et oui le temps a été trop long et parfois trop court et vous avez toujours été là pour m'écouter et m'aider du mieux que vous pouviez.

Je remercie en particulier Arnaud pour son aide quasi-journalière et ses encouragements : « tu vas beaucoup me manquer ». Je remercie également Gaël (et la Guadeloupe !), Emilie (bonne continuation), Tatiana (bon courage, plus que six mois !), Frédéric (et son accent marseillais), Gaëtan (et son côté MacGyver), Matthieu (merci pour l'aide en informatique), ainsi que Dulce, Brigitte et Mireille pour leur bonne humeur communicative... Un grand merci à toutes les autres personnes de la DRS.

Je tiens également à remercier le personnel du laboratoire de Chimie Agroindustrielle, en particulier Grégory, pour leur accueil et leur aide. J'adresse encore mes remerciements à M. Philippe Behra pour m'avoir fait confiance dans les moments difficiles et pour son intégrité à toute épreuve. Merci au soleil toulousain et à mes amis qui m'ont accompagné à la faculté. Merci d'être venus jusqu'à dans le « nord » pour la soutenance.

Je voudrais aussi remercier ma famille, ma mère, mon père et mes deux frères qui m'ont apporté leur soutien à distance.

Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans l'aide et le soutien de la personne avec laquelle je partage ma vie. J'ai donné beaucoup de moi-même et de mon temps dans les derniers six mois pour parachever cette thèse. « Grâce à tes nombreux encouragements, je suis arrivée dans les meilleures conditions le jour de la soutenance. Jamais, je n'ai lu sur ton visage une pointe d'impatience. MERCI à Toi ! »

Table des matières

Symboles	9
Abréviations	11
<hr/>	
Introduction	13
Contexte	15
Problématique	17
Plan de la thèse	20
Bibliographie	22
<hr/>	
Chapitre 1. Le stockage du CO₂ dans les veines de charbon	25
Introduction	27
1.1 Le CO₂ anthropogénique et son stockage	27
1.1.1 Généralités sur le CO₂	29
1.1.1.1 Propriétés physiques et chimiques	29
1.1.1.2 Utilisations industrielles	31
1.1.1.3 Principales sources d'émission anthropiques	32
1.1.2 Vers une réduction des émissions par stockage géologique	33
1.1.2.1 Aquifères salins profonds	33
1.1.2.2 Réservoirs déplétés d'hydrocarbures	34
1.1.2.3 Veines non exploités et non exploitables	34
1.2 Le charbon : un solide hétérogène et poreux	35
1.2.1 Exploitation du charbon	35
1.2.2 Genèse et classification des charbons	36
1.2.3 Composition des charbons	39
1.2.3.1 Matière organique	39
1.2.3.2 Matière minérale	41
1.2.3.3 Teneur en eau	42
1.2.3.4 Phase gazeuse	42
1.2.4 Structure du charbon	43
1.2.4.1 Surface spécifique	43
1.2.4.2 Porosité du charbon	44
1.2.4.3 Masse volumique	46
1.2.4.4 Perméabilité d'un milieu houiller	47
1.3 Propriétés sorbantes des charbons naturels	48

1.3.1 Mécanismes de sorption du gaz sur le charbon	48
1.3.1.1 Adsorption physique	49
1.3.1.2 Adsorption chimique	50
1.3.1.3 Absorption	50
1.3.1.4 Liaison gaz-charbon	51
1.3.2 Transport du gaz dans le charbon	52
1.3.2.1 Migration du gaz dans le charbon	52
1.3.2.2 Modèle de diffusion unipore	54
1.3.2.4 Modèle bidisperse	56
1.3.2.4 Loi d'Arrhenius	57
1.3.3 Théories de l'adsorption	57
1.3.3.1 Isothermes d'adsorption/désorption	57
1.3.3.2 Théorie de Langmuir	59
1.3.3.3 Théorie BET	60
1.3.3.4 Théories de Dubinin	62
1.4 Conclusions	63
1.5 Bibliographie	64
<hr/>	
Chapitre 2. Caractérisation des charbons	71
2.1 Origine et composition des charbons	73
2.1.1 Origines des charbons	73
2.1.2 Analyses immédiate et élémentaire	75
2.1.3 Composition pétrographique	77
2.1.4 Caractéristiques des grains de charbons	78
2.1.4.1 Observation par Microscopie Electronique à Balayage	78
2.1.4.2 Analyse granulométrique	80
2.2 Caractéristiques physiques des charbons	81
2.2.1 Surface spécifique et volume poreux	81
2.2.2 Sorption de différents gaz à basses pressions	83
2.2.3 Masse volumique	84
2.3 Conclusions	88
2.4 Bibliographie	89
<hr/>	
Chapitre 3. Effet de la pression et de la température sur la diffusion du CO₂ et du CH₄ dans un charbon du bassin de Lorraine (France)	91
Sujet et résultats majeurs	93

Abstract	95
3.1 Introduction	96
3.2 Material and methods	97
3.2.1 Origin and characteristics of coal and preparation of sample for experiments	97
3.2.2 Magnetic suspension balance for gravimetric sorption	101
3.2.3 Accuracy of kinetic data	102
3.2.4 Computation of diffusion parameters	103
3.3 Results and Discussion	104
3.3.1 Reproducibility of adsorption and kinetic measurements	104
3.3.2 Rates of adsorption	106
3.3.2.1. Effect of gas species on adsorption kinetics	106
3.3.2.2 Effect of pressure on adsorption kinetics	108
3.3.2.3 Effect of temperature on adsorption kinetics	108
3.3.3. Estimation of D_e , D and E_a from unipore modelling	109
3.4 Conclusions	115
3.5 Acknowledgements	115
3.6 References	116

Chapitre 4. Propriétés thermodynamique de la sorption du CO₂ et du CH₄ sur un charbon bitumineux du bassin de Lorraine

Sujet et résultats majeurs	123
Abstract	125
4.1 Introduction	126
4.2 Concepts	127
4.2.1 Langmuir theory	128
4.2.2 Dubinin theories	128
4.2.3 Isosteric heat of adsorption	129
4.3 Experimental Section	130
4.3.1 Sample characterization	130
4.3.2 Sample preparation	131
4.3.3 Measurement of excess adsorption capacity	131
4.3.4 Parameter estimation from isotherms	133
4.4 Results	133
4.4.1 Reproducibility	133
4.4.2 Nature of gas	134
4.4.3 Moisture	134

4.4.4 Temperature	137
4.4.5 Langmuir fit	137
4.4.6 Dubinin fits	138
4.5 Discussion	141
4.5.1 Effect of nature of gas	141
4.5.2 Effect of moisture	142
4.5.3 Effect of temperature	143
4.5.4 Comparison of fit	144
4.6 Conclusions	145
4.7 Acknowledgement	146
4.8 References	147
4.9 Glossary	154
4.10 Appendix	156
<hr/>	
Chapitre 5. Adsorption de l'eau sur les charbons	159
Sujet et résultats majeurs	161
Abstract	164
5.1 Introduction	165
5.2 Theoretical basis	166
5.2.2 Modified-BET theory	167
5.2.3 Unipore model	168
5.3 Materials and methods	169
5.3.1 Sample characteristics	169
5.3.2 Dynamic vapour sorption (DVS) analyzer	172
5.3.3 Parameter estimation	174
5.4 Results and Discussion	174
5.4.1 Adsorption behaviour	174
5.4.2 Adsorption/desorption hysteresis	181
5.4.3 Kinetics of water adsorption	182
5.4.4 Consequence on coal-water system	185
5.5 Conclusion	187
5.6 Acknowledgement	188
5.7 References	189

Chapitre 6. Résultats complémentaires - Discussion	193
« Si le savoir peut créer des problèmes, ce n'est pas l'ignorance qui les résoudra. » <i>Isaac Asimov (L'univers de la science)</i>	193
Sujet et résultats	194
6.1 Effet de la pétrographie du charbon sur la diffusion/sorption de gaz	196
6.1.1 Cinétique de sorption	196
6.1.2 Thermodynamique de sorption	199
6.2 Influence de la taille des grains sur la diffusion/sorption du gaz	203
6.3 Changement d'échelle	207
6.3.1 Migration à plus grande échelle	207
6.3.1.1 Paramètres influençant le transport de CO ₂	207
6.3.1.2 Méthodes pour une meilleure perméabilité de la veine	210
6.3.1.3 Perspectives d'études en veines exploitées pour un transport facilité du CO ₂	213
6.3.2 Capacité de stockage de CO ₂	214
6.3.2.1 Paramètres influençant la capacité de stockage	214
6.3.2.2 Discussion sur les calculs de la capacité théorique de stockage	217
6.3.2.3 Perspectives pour une meilleure estimation de la capacité de stockage	219
6.4 Bibliographie	221
Conclusion générale et Perspectives	223
Bibliographie générale	231
ANNEXE A. Dispositifs de mesure utilisés	251
A.1 Principe de la balance à suspension magnétique	253
A.2 Principe du porosimètre à gaz	256
A.3 Principe du DVS	257
A.4 Principe du pycnomètre à gaz	257
A.5 Microscope électronique à balayage	258
ANNEXE B. Calcul des incertitudes de mesures de la capacité de sorption d'excès	261
B.1 Incertitudes sur la capacité d'adsorption d'excès	263

**ANNEXE C. Comparaison inter-laboratoire européenne
d'isothermes de sorption du CO₂ à haute pression. I :
Charbon actif** **267**

Abstract **269**

C.1 Introduction **270**

**C.1.1 Previous inter-laboratory comparisons of carbon dioxide sorption on coal at
high pressures** **271**

C.2 Methods and materials **272**

C.2.1 Sample and sample preparation **272**

C.2.2 Sample preparation **275**

C.2.3 Experimental methods **276**

C.2.4 Manometric set-up (RWTH Aachen, TU Delft) **276**

C.2.5 RWTH Aachen University **277**

C.2.6 TU Delft **278**

C.2.7 Gravimetric method (FP Mons, INERIS) **278**

C.3 Results **281**

C.3.1 Parameterization of the experimental results **284**

C.3.2 Comparison with previously published results **287**

C.3.3 Discussion **288**

C.3.4 Effect of moisture content and variability of batch composition **289**

C.3.5 Using Helium as reference gas **291**

C.4 Conclusion **292**

C.5 Acknowledgements **293**

C.6 Notation **294**

C.7 References **295**

Symboles

A	potentiel d'adsorption de Polanyi	J mol^{-1}
A_f	facteur de fréquence	—
b	coefficient thermique	mol K^{-1}
B	surface du secteur d'injection	m^2
C	concentration en gaz	mol m^{-3}
C_{CO_2}	capacité de stockage du CO_2 dans une veine	t
d	diamètre d'une molécule de gaz	m
D	coefficient de diffusion d'un gaz	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_e	diffusivité	s^{-1}
E	énergie caractéristique d'adsorption	J mol^{-1}
E_a	énergie d'activation d'une réaction	J mol^{-1}
E_0	chaleur caractéristique d'adsorption	J mol^{-1}
E_v	énergie caractéristique d'adsorption pour les couches n ($n > 1$)	J mol^{-1}
f_a	teneur en matières minérales	%
f_m	baisse de n^{ex} due à la présence d'eau	%
k_a	constante d'adsorption	—
k_d	constante de désorption	—
H	humidité	%
H_c	épaisseur de la veine de charbon	m
H_t	épaisseur totale de l'horizon houiller	m
k	perméabilité du solide	D
K_i	constante reliée à la chaleur d'adsorption	—
l	distance	m
m_c	masse de charbon	g
m_s	masse calibrée du cylindre	g
$M_{\text{gaz}}/M_{\text{gas}}$	masse molaire du gaz	g mol^{-1}
M^{ex}	masse de sorption d'excès	g
M_t	masse de gaz adsorbé à l'instant t	g
M_{∞}	masse de gaz adsorbé au temps infini	g
M_1	masse apparente mesurée en position 1	g
M_2	masse apparente mesurée en position 2	g

n^{ex}	capacité de sorption d'excès	mol g^{-1}
n_0	capacité d'adsorption à la monocouche	mol g^{-1}
N_A	nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)	$\text{molécules mole}^{-1}$
P	pression	MPa
P_{atm}	pression atmosphérique	MPa
P_c	pression critique	MPa
P_s	pression de saturation du gaz	MPa
Q_1	flux dans les macropores	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Q_2	flux dans les micropores	mol s^{-1}
R	constante universelle des gaz parfaits ($= 8,314472$)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	rayon de la particule de l'adsorbant	m
r_0	rayon moyen de la particule	m
r_p	distance intermoléculaire correspondant à ϵ_0	m
S	section transversale	m^2
t	temps	s
T	température	K
T_b	température d'ébullition	K
T_c	température critique	K
$U(r_p)$	potentiel de Lennard–Jones	-
V	volume du système ($= V_c + V_m$)	cm^3
V_c	volume du charbon	cm^3
V_{cell}	volume de la cellule du porosimètre	cm^3
V_m	volume des parties métalliques de la balance	cm^3
V_p	volume poreux du charbon	cm^3
V_s	volume calibré du cylindre	cm^3
Z	facteur de compressibilité du gaz	-

Lettres grecques

α	paramètre d'hétérogénéité de la surface	-
ϵ	surface spécifique	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
ϵ_0	minimum de l'énergie potentielle	J mol^{-1}
μ	viscosité dynamique du gaz	Pa s

θ	taux de recouvrement	-
ρ	masse volumique du gaz	g cm^{-3}
ρ_c	masse volumique critique	g cm^{-3}
ρ_{charbon}	masse volumique du charbon	g cm^{-3}
σ	surface projetée d'une molécule de gaz	$\text{nm}^2 \text{ molécule}^{-1}$
ΔG	enthalpie libre de Gibbs	J mol^{-1}
ΔH_s	chaleur isostérique d'adsorption	J mol^{-1}

Abréviations

BET	Brunauer, Emmett et Teller
DA	Dubinin-Radushkevich
DR	Dubinin-Astakhov
ECBM	Enhanced Coal Bed Methane
Gt C	milliard de tonnes de carbone
ICCP	International Committee for Coal and organic Petrology
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MV	Matières Volatiles
ppmv	partie par million en volume
VRr	pouvoir réflecteur de la vitrinite

Introduction

Contexte

Une augmentation de la température moyenne de la Terre de + 0,5 °C a été observée depuis les années 1950 (GIEC, 2007). Cette hausse serait très probablement due à l'accroissement de la concentration des gaz à effet de serre anthropiques émis dans l'atmosphère. Le réchauffement climatique provoquerait des changements importants comme la fonte des banquises, l'élévation du niveau de la mer, etc. (GIEC, 2007).

L'effet de serre est un phénomène thermique naturel permettant à la Terre d'avoir actuellement une température moyenne de 15 °C à sa surface. Lorsque le rayonnement solaire atteint l'atmosphère terrestre, une partie (~ 30 %) est directement réfléchi, une partie est absorbée par l'atmosphère (~ 20 %) et/ou par la surface terrestre (~ 50 %). Cette dernière partie du rayonnement absorbée par la surface du sol est restituée en direction de l'atmosphère sous forme de rayons infrarouges. Ce rayonnement est alors partiellement absorbé par les gaz dits à effet de serre, ce qui contribue à réchauffer l'atmosphère. Cette chaleur est ensuite réémise dans toutes les directions. L'ensemble de ces processus constitue l'effet de serre, qui est à l'origine d'un apport supplémentaire de chaleur à la surface terrestre (Mouvier, 1994). Les principaux gaz à effet de serre qui absorbent les rayonnements infrarouges émis par la surface de la Terre sont la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), les oxydes de soufre et d'azote (SO_x et NO_x), l'ozone (O₃) pour les gaz présents naturellement dans l'atmosphère et parmi les gaz d'origine anthropique exclusivement les chlorofluorocarbones (CFC). Excepté l'eau, CO₂ est le gaz qui serait responsable de plus de 50 % de l'effet de serre (Hansen *et al.*, 2000).

Les émissions de CO₂ dans l'atmosphère proviennent principalement de la combustion des combustibles fossiles comme le fioul, le charbon et le gaz naturel. En 1997, une grande partie des pays industriels s'est engagée à stabiliser leurs émissions de CO₂ pour 2012 à 95 % de leurs émissions en 1990 (protocole de Kyoto). Fin 2009, un accord international sur le réchauffement climatique à Copenhague devrait prendre le relais du protocole de Kyoto qui s'achèvera en 2013.

Dans cette perspective, plusieurs projets nationaux et internationaux ont été entrepris dans le but de réduire ou tout au moins stabiliser les rejets anthropiques de ce gaz. Une des options envisagées serait de capturer les molécules de CO₂ à leur source et de les stocker dans des

réservoirs géologiques de manière sûre, pendant plusieurs siècles. La capture du CO₂ se ferait par séparation des éléments constitutifs des fumées des centrales thermiques. Différentes techniques de capture sont aujourd'hui à l'étude : la postcombustion, la précombustion et l'oxycombustion. Dans ces trois cas, le CO₂ est déshydraté et comprimé pour être transporté vers des lieux de stockage (Le Cloirec, 2008). Actuellement, les différentes voies de stockage – dans les anciens réservoirs de pétrole et de gaz, dans les aquifères profonds (Gilfillan *et al.*, 2009) et dans les veines de charbon non exploitées – sont étudiées en termes de capacités de stockage, d'évaluation de risques et de coûts.

Le stockage de CO₂ dans les veines de charbon serait particulièrement attractif car dans ce cas les molécules de CO₂ seraient adsorbées sur la surface du charbon, de manière stable, ce qui assurerait un stockage pour de longues périodes géologiques (White, 2003). De plus, l'injection de CO₂ dans des veines de charbons contenant initialement du CH₄ constitue un élément favorable à l'amélioration de la production de ce gaz (enhanced coalbed methane) et réduirait les coûts globaux de capture-transport-stockage/séquestration de CO₂. Cette option présente aussi un avantage géographique important : de nombreuses centrales thermiques sont situées près de bassins houillers contenant des veines de charbon ce qui réduirait les coûts de transport de ce gaz des lieux de production aux lieux de stockage.

Le stockage de CO₂ dans les veines de charbon représente un grand défi scientifique. La compréhension du fonctionnement de l'ensemble « réservoir », des processus de transferts de masse, des interactions entre le CO₂ injecté, le charbon et le gaz présent initialement est indispensable pour évaluer les capacités de stockage et prévoir les installations adéquates pour une meilleure injectivité. Plusieurs projets en relation avec des sites pilotes ont été entrepris dans le monde. En Europe, dans le cadre du projet RECOPOL (Reduction of CO₂ emission by means of CO₂ storage in coal seams in the Silesian Coal Basin of Poland), un site pilote européen a été mis en place en Haute Silésie (Pologne). Les résultats en termes de capacité de stockage sont encourageants. Néanmoins ce site pilote a montré qu'une meilleure caractérisation des mécanismes de sorption à une échelle plus petite était utile. Aussi l'étude microscopique de la sorption du CO₂ dans les charbons apporterait-elle des données nécessaires pour mieux comprendre l'interaction qu'auraient les molécules de CO₂ avec le charbon qui constitue un solide particulièrement hétérogène.

Problématique

Lors de l'injection de CO₂ dans une veine de charbon, plusieurs phénomènes pourraient se produire en parallèle : l'écoulement du gaz dans les fractures et les macropores, la diffusion du gaz dans le charbon, l'adsorption à la surface microporeuse du charbon, la désorption de molécules pouvant être présentes initialement dans le charbon telles que H₂O et/ou CH₄, la dissolution de CO₂ dans le charbon, le gonflement du charbon et le resserrement des fractures. De plus, si la veine de charbon est chargée en eau ou si le CO₂ injecté contient une part non négligeable de vapeur d'eau, une interaction entre les molécules d'eau et de CO₂ pourrait avoir lieu. La composition des roches encaissantes (carbonatées, argileuses, gréseuses...) est un facteur important qui pourrait contribuer à perturber et modifier les phénomènes cités précédemment.

Au niveau de transport de gaz dans la veine de charbon, les molécules de gaz se déplaceraient à travers les couches de charbon par convection sous forme d'un flux laminaire dans le système de fractures naturelles et par diffusion à travers la matrice de charbon (King *et al.*, 1986). Le flux dans les fractures reposerait sur le gradient de pression et pourrait être estimé à l'aide de la loi de Darcy alors que le flux à travers la matrice serait basé sur le gradient de concentration et pourrait être décrite par la loi de Fick. A l'échelle microscopique, l'étude de la diffusion de CO₂ dans la matrice du charbon se doit d'être réalisée en laboratoire afin de répondre aux questions suivantes :

- quels sont les mécanismes de diffusion du gaz dans le charbon ?
- est-ce une étape déterminante du processus global de diffusion/sorption ?
- quels sont les principaux paramètres contrôlant la diffusion du CO₂ dans le charbon ?

Les charbons sont des solides très compliqués en termes de composition, de porosité et de surface spécifique. Ces deux derniers paramètres dépendent fortement du rang du charbon et de sa composition macérale. Ils sont estimés à l'aide de différentes techniques d'adsorption de gaz. La nature de la microporosité du charbon, en particulier si elle est fermée ou en partie ouverte, a fait l'objet de nombreux débats dans la littérature (Mahajan, 1982 ; Marsh, 1987 ; Larsen et Wernett, 1988 ; Walker et Mahajan, 1993 ; Larsen *et al.*, 1995). Certains auteurs considèrent que le charbon est constitué d'un réseau interconnecté de pores à ouvertures de

dimensions macromoléculaires (Mahajan, 1982 ; Marsh, 1987). D'autres auteurs ont montré que les pores du charbon sont isolés les uns des autres et qu'ils ne sont accessibles que par diffusion à travers la matrice solide du charbon (Larsen et Wernett, 1988 ; Larsen *et al.*, 1995). Ces modèles contradictoires de la structure poreuse du charbon entraînent plusieurs conséquences sur l'interprétation des isothermes d'adsorption sur le charbon. De plus, il s'avère que les conclusions de ces différentes études dépendent aussi du gaz utilisé. Il est reconnu que la surface spécifique estimée avec N_2 à 77 K est inférieure à celle estimée avec CO_2 à 273 K. De même la mesure de la masse volumique par déplacement de He est toujours supérieure à celle mesurée à l'aide de Hg (Toda, 1972). Selon l'affinité entre le gaz et le charbon, les valeurs des caractéristiques reliées au système microporeux du charbon varient. En dessous de sa température de vitrification (~ 600 K), le charbon est considéré comme une roche solide vitreuse très poreuse. Au-dessus de cette température, le réseau macromoléculaire vitreux devient modelable et élastique comme du caoutchouc (Lucht et Peppas, 1987). Ce même phénomène est observé à température ambiante lorsque le charbon est mis en contact avec des solvants ou certains gaz comme le CO_2 (Ceglarska-Stephanska et Czapinski, 1993 ; Shimizu *et al.*, 1998 ; Takanoashi *et al.*, 2000). Dans ce cas, le CO_2 s'absorbe dans la matrice du charbon (Larsen *et al.*, 1995). Le terme de sorption concerne la part d'adsorption sur la surface du charbon et la part d'absorption dans la matrice du charbon, cette part étant considérée comme mineure par rapport à la part d'adsorption.

La détermination précise de la capacité de sorption de gaz à une pression donnée est très importante pour évaluer la capacité de stockage de CO_2 d'un bassin et l'efficacité de la récupération de CH_4 associé. Cette capacité de sorption du gaz dépend fortement des paramètres environnementaux présents *in situ* comme la pression, la température et la teneur en eau du milieu. Généralement, la capacité de sorption de gaz dans un solide est obtenue à partir d'expériences isothermes qui consistent à mesurer la quantité de gaz adsorbé sur la phase solide en fonction de la pression partielle en gaz libre dans le système à l'équilibre et à température constante. Généralement, l'expression « isotherme de sorption » ou « isotherme » est utilisée pour désigner la relation décrivant la quantité sorbée en fonction de la pression partielle à l'équilibre. Les théories d'adsorption de gaz comme celle proposée par Langmuir permettent de décrire les isothermes de sorption et apportent des informations aux questions que nous nous posons :

- le CO_2 possède-t-il une affinité plus forte pour le charbon que CH_4 ?

- comment varie la capacité de sorption des gaz selon les conditions de température et de pression ?
- la composition des charbons, leurs porosités ainsi que leurs teneurs en eau ont-elles un rôle important dans la capacité de sorption des gaz ?

De nombreux auteurs ont montré que la présence d'eau réduisait considérablement la capacité de sorption de CH_4 (Ettinger *et al.*, 1958 ; Joubert *et al.*, 1973 ; 1974 ; Bustin et Clarkson, 1998). Par contre, la capacité de sorption de CO_2 en présence d'eau est moins affectée que celle du CH_4 (Krooss *et al.*, 2002 ; Ozdemir *et al.*, 2009). Cependant, peu d'études font état d'isothermes de sorption de l'eau sur les charbons (McCutcheon *et al.*, 2003). Il est donc indispensable d'étudier et quantifier les phénomènes de transfert d'eau (diffusion et de sorption) sur les charbons, pour mieux comprendre les mécanismes possibles d'interactions entre le CO_2 , l'eau et le charbon afin de pouvoir répondre aux questions suivantes :

- quelle est la nature de la liaison eau-charbon ?
- comment l'eau se diffuse-t-elle à travers la structure du charbon ?
- pourquoi la capacité de sorption de CH_4 est-elle plus influencée par la teneur en eau que celle de CO_2 ?

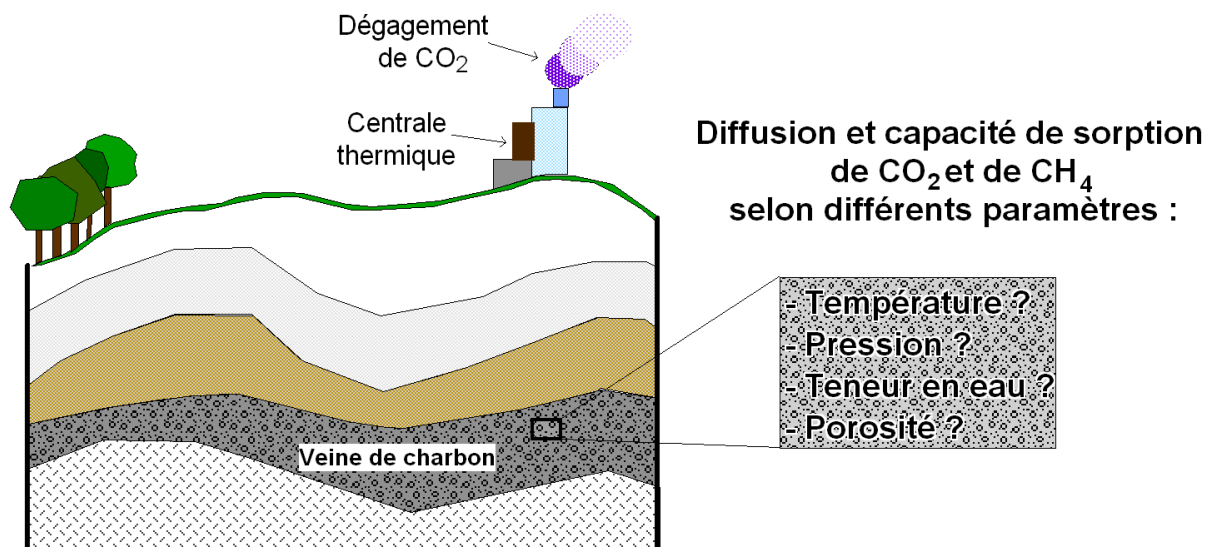


Figure 1 : Quelle est l'influence des paramètres environnementaux et de la porosité des charbons sur la diffusion et la capacité de sorption de gaz dans le charbon ?

Plan de la thèse

L'étude que nous présentons a été menée au sein de l'INERIS (Direction des Risques du Sol et du sous-sol, unité Eaux Souterraines et Emissions Gazeuses, ESEG) en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA, UMR1010 INRA/INPT-ENSIACET) de l'ENSIACET. La thèse s'inscrit dans un programme mis en place par l'INERIS et portant sur l'analyse méthodologique de la faisabilité du stockage souterrain de CO₂ dans des veines de charbons inexploitées. Un travail important a été entrepris par le passé au CERCHAR puis à l'INERIS pour comprendre la liaison CH₄-charbon et les mécanismes du dégagement gazeux dans les mines de charbon. Cependant, très peu d'études ont porté sur la liaison CO₂-charbon. Ce programme a été entrepris pour apporter, dans un premier temps, des données des capacités de sorption des charbons français selon différents paramètres environnementaux et dans une seconde phase pour apporter des informations au niveau des mécanismes de diffusion et de sorption de gaz qui auraient lieu lors d'un potentiel stockage. Ce travail de thèse a pour objet la caractérisation de la diffusion/sorption du CO₂ et du CH₄ sur deux charbons provenant de deux grands bassins houillers français : un charbon bitumineux du bassin de Lorraine et un lignite du bassin de Gardanne.

Pour répondre à l'ensemble des questions posées précédemment (figure 1), cette thèse est organisée en six chapitres.

Le **chapitre 1** introduit le cadre de l'étude. Dans un premier temps, nous y montrons pourquoi la hausse de la concentration en CO₂ atmosphérique est une des principales préoccupations actuelles et comment les pouvoirs publics, les scientifiques et les industriels ont été conduits à envisager le stockage géologique du CO₂. Dans un deuxième temps, nous détaillons les caractéristiques intrinsèques du charbon et les fondements théoriques des processus de sorption et de diffusion de gaz en milieux poreux.

Le **chapitre 2** présente les caractéristiques des deux charbons étudiés au cours de cette étude. Nous caractérisons notamment leur composition et leur structure à travers les grandeurs « surface spécifique », « volume poreux » et « masse volumique ».

Dans les **chapitres 3 et 4**, nous interprétons et mettons en valeur les résultats obtenus sur le charbon du bassin de Lorraine. Dans le **chapitre 3**, nous nous focalisons sur la diffusion du CO₂ et du CH₄ dans ce charbon. Nous y expliquons l'influence de la pression et de la température sur la diffusion de ces gaz. Dans le **chapitre 4**, nous interprétons les isothermes de sorption du CO₂ et du CH₄ en fonction de différents paramètres étudiés comme la température, la pression et la teneur en eau du charbon et nous discutons des valeurs des chaleurs de sorption estimées.

Le **chapitre 5** porte sur la sorption de l'eau sur les deux charbons étudiés, mettant en évidence que la diffusion de l'eau dans les charbons est étroitement liée aux différentes étapes de sorption et à la pression relative de l'eau.

Le **chapitre 6** est composé de deux parties : l'une présentant des résultats complémentaires sur la sorption de gaz sur le charbon et l'autre portant sur une discussion générale du stockage à plus grande échelle. La première partie met en évidence l'effet de la composition du charbon et de la granulométrie sur la sorption du CO₂ et du CH₄ dans les charbons. Fort des conclusions précédentes établies au niveau microscopique, la seconde partie apporte des réflexions concernant la migration de gaz à plus grande échelle et la capacité de stockage d'une veine de charbon *in situ*.

Ce travail se termine par une synthèse des travaux menés et par des mises en perspective.

Remarques : Les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ces travaux ainsi que l'estimation des incertitudes de mesures liées aux méthodes de mesure sont décrits dans les annexes A et B, respectivement. La comparaison des résultats de sorption obtenus sur un charbon actif avec différentes méthodes expérimentales, dont celle utilisée dans ces travaux, sont comparés en annexe C. Les chapitres 3, 4, 5 et l'annexe C sont des parties qui peuvent être lues indépendamment du reste des travaux de thèse.

Bibliographie

- Bustin R.M., Clarkson C.R., 1998. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology* **38**, 3-26.
- Ceglarska-Stefanska G., Czaplinski A., 1993. Correlation between sorption and dilatometric processes in hard coals. *Fuel* **72**, 413-417.
- Ettinger I.L., Lidin G.D., Dmitriev A.M., Zhupakhina E.A., 1958. *Systematic handbook for the determination of the methane content of coal seams from the seam pressure of the gas and the methane capacity of the coal*; National coal board translation No. A1606/SEH: Moscow, 1958.
- GIEC, 2007. Bilan 2007 des changements climatiques : Les éléments scientifiques. Rapport technique, GIEC.
- Gilfillan S.M.V., Lollar B.S., Holland G., Blagburn D., Stevens S., Schoell M., Cassidy M., Ding Z., Zhou Z., Lacrampe-Couloume G., Ballentine C.J., 2009. Solubility trapping in formation water as dominant CO₂ sink in natural gas fields. *Nature* **458**, 614-618.
- Hansen J., Sato M., Ruedy R., Lacis A., Oinas V., 2000. Global warming in the twentyfirst century: An alternative scenario. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **97**, 9875-9880.
- Joubert J.I., Grein C.T., Bienstock D., 1973. Sorption of methane in moist coal. *Fuel* **52**, 181-185.
- Joubert J.I., Grein C.T., Bienstock D., 1974. Effect of moisture on the methane capacity of American coals. *Fuel* **53**, 186-191.
- King G.R., Ertekin T., Schwerer F.C., 1986. Numerical simulation of the transient behaviour of coal-seam degasification wells. *Society of Petroleum Engineers (SPE) Formation Evaluation* **1**, 165-183.
- Krooss B.M., van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H.J.M., David P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* **51**, 69-92.

- Larsen J.W., Wernett P.C., 1988. Pore structure of Illinois No. 6 coal. *Energy & Fuels* **2**, 719-720.
- Larsen J.W., Hall P., Wernett P.C., 1995. The Pore structure of the Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* **9**, 324-330.
- Le Cloirec P., 2008. CO₂ (dioxide de carbone). *Techniques de l'Ingénieur* **G1815**, 1-12.
- Lucht L.K., Peppas N.A., 1987. Macromolecular structure of coals: 2. Molecular weight between crosslinks from pyridine swelling experiments. *Fuel* **66**, 803-809.
- Mahajan O.P., 1982. Coal porosity. In: Meyers R.A., *Coal structure*. Academic Press, New York, 51-86.
- Marsh H., 1987. Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons—a critique. *Carbon* **25**, 49-58.
- McCutcheon A.L., Barton W.A., Wilson M.A., 2003. Characterization of water adsorbed on bituminous coals. *Energy & Fuels* **17**, 107-112.
- Mouvier G., 1994. *La pollution atmosphérique*. Collection Dominos (n° 34). Flammarion, Paris.
- Ozdemir E., Schroeder K., 2009. Effect of moisture on adsorption isotherms and adsorption capacities of CO₂ on coals. *Energy & Fuels* **23**, 2821-2831.
- Shimizu K., Takanohashi T., Iino M., 1998. Sorption behaviors of various organic vapors to Argonne Premium coal samples. *Energy & Fuels* **12**, 891-896.
- Toda Y., 1972. Densities of coals measured with various liquids. *Fuel* **51**, 108-112.
- Takanohashi T., Terao Y., Yoshida T., Iino M., 2000. Adsorption and diffusion of alcohol vapors by Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* **14**, 915-919.
- Walker Jr. P.L., Mahajan O.P., 1993. Pore structure in coals. *Energy & Fuels* **7**, 559-560.
- White C.M., 2003. An initial set of working hypotheses concerning some chemical and physical events when CO₂ is injected into a coalbed. American Chemical Society, Division of Fuel, Preprints 46, 114-116.

Chapitre 1. Le stockage du CO₂ dans les veines de charbon

« L'oeuvre de chaque individu apporte sa contribution à l'ensemble et devient ainsi une partie immortelle du tout. Cette totalité des vies humaines - passées, présentes et à venir - constitue une tapisserie qui existe maintenant depuis des dizaines de milliers d'années, qui est devenue plus élaborée et, dans l'ensemble, plus belle au cours de tout ce temps. [...] Une vie individuelle est un fil de la tapisserie et qu'est-ce qu'un fil en comparaison de l'ensemble ? » *Isaac Asimov (Les robots et l'Empire, Tome I)*

Introduction

La problématique du stockage du CO₂ est récente et les applications industrielles vont se développer rapidement comme en témoignent les nombreux projets de recherche sur le stockage du CO₂ et les sites-pilotes associés. Les recherches autour du stockage du CO₂ dans les veines de charbon reposent sur différents concepts qui sont développés dans ce chapitre : les propriétés physico-chimiques du CO₂, la pollution atmosphérique, les caractéristiques générales des charbons, les mécanismes d'adsorption et de diffusion pouvant avoir lieu dans le cas de l'interaction gaz-charbon.

1.1 Le CO₂ anthropogénique et son stockage

Les travaux les plus récents du GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernementaux sur l'évolution du climat) établissent que la probabilité que le réchauffement climatique observé à la surface du Globe depuis 1950 soit d'origine humaine dépasse les 90 % (IPCC, 2007). Les différents scénarios étudiés, dépendant des politiques engagées par les Etats, montrent que, d'ici 2100, l'élévation moyenne de température à la surface de la Terre pourrait varier entre 1,5 et 6 °C. Une telle élévation de température serait de nature à engendrer des perturbations graves sur l'équilibre climatique qui régit les différentes parties du Globe (modification des précipitations, réchauffement et élévation du niveau des océans, fonte de la banquise, modification des pratiques agricoles, etc.).

La plupart des experts s'accordent désormais à dire que le phénomène de réchauffement climatique peut, pour une large part, être attribué à l'effet de serre résultant de l'accumulation dans l'atmosphère des gaz à effet de serre produits par le développement des activités humaines, notamment liées à l'industrie et au transport (IPCC, 2007). Parmi ces gaz à effet de serre, il est désormais établi que le dioxyde de carbone (CO₂) joue un rôle prépondérant (a priori un peu plus de 50 %) dans le phénomène « d'effet de serre additionnel ».

D'autres gaz présents dans l'atmosphère jouent un rôle dans l'effet de serre : CH₄, NO_x, SO_x, O₃, etc. L'effet de serre est principalement dû à l'absorption du rayonnement infrarouge par un corps. L'absorption du rayonnement infrarouge dépend de la structure de la molécule. Les molécules biatomiques et symétriques (O₂, N₂, H₂...) sont très peu absorbantes dans le

domaine infrarouge terrestre (4 à 40 μm). Les molécules triatomiques, polyatomiques ou non symétriques (H_2O , CO_2 , CH_4 , CO ...) sont beaucoup plus absorbantes. Par ailleurs, CO_2 absorbe plus le rayonnement infrarouge terrestre car sa bande d'absorption correspond au domaine infrarouge où la Terre émet le plus (15 μm).

A titre d'exemple, les teneurs en CO_2 dans l'atmosphère terrestre dépassent aujourd'hui de plus d'un tiers les valeurs présentes durant la période pré-industrielle, le taux d'augmentation des teneurs étant, lui-même, en forte augmentation lors des dernières décennies. La concentration atmosphérique de CO_2 était de l'ordre de 381 ppmv en 2006 (GIEC, 2007), soit la plus haute valeur jamais enregistrée, environ 36 % supérieure à celle du XVIIIème siècle, avant le début de l'ère industrielle (figure 2).

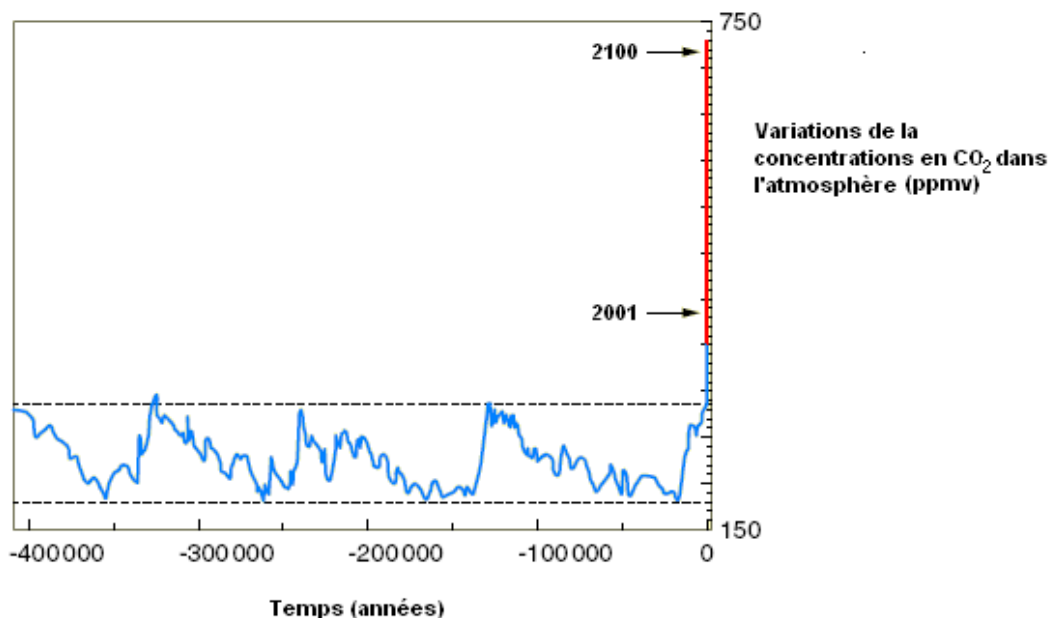


Figure 2 : Evolution de la concentration atmosphérique du CO_2 dans le temps (IPCC, 2001)

Pour lutter contre ce phénomène de réchauffement climatique annoncé, les gouvernements, collectivités et individus cherchent à mettre en place des dispositions visant à limiter le phénomène afin de réduire ses impacts néfastes sur l'environnement et les activités humaines. La convention cadre sur les changements climatiques, entrée en vigueur en 1994, fixe comme objectif de stabiliser la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du climat.

A ces fins, le protocole de Kyoto établit des engagements de réduction d'émission de gaz à effet de serre, notamment pour ce qui concerne les pays. Les Etats ayant ratifié le protocole se sont ainsi engagés à réduire leurs émissions de six gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O , SF_6 , HFC, PFC) d'un peu plus de 5 % en moyenne, d'ici 2012, comparativement au niveau de 1990. Pour les pays de l'Union Européenne, la réduction est encore plus ambitieuse, puisque l'objectif fixé est de 8 %.

Pour ce faire, outre la réduction des émissions à la source (limitation des transports, maîtrise de l'énergie et développement des énergies renouvelables, optimisation des process industriels, etc.), le stockage géologique du CO_2 est considéré comme une alternative prometteuse pour réduire les rejets de gaz dans l'atmosphère.

1.1.1 Généralités sur le CO_2

1.1.1.1 Propriétés physiques et chimiques

La formule développée de Lewis du dioxyde de carbone est $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ pour un diamètre moléculaire de 0,35-0,51 nm (Air Liquide, 1976). Les propriétés principales du CO_2 sont présentées dans le tableau 1, en comparaison à celles de CH_4 et de H_2O .

Le CO_2 est un gaz incolore, inodore et non inflammable et sensiblement plus lourd que l'air. Il présente une masse molaire de $44,01 \text{ g mol}^{-1}$. Sa solubilité dans l'eau pure, en conditions « classiques » (à $P = 0,1 \text{ MPa}$ et $T = 293,15 \text{ K}$), est de $1,72 \text{ g l}^{-1}$ d'eau (Air liquide, 1976). Il se solidifie à $194,65 \text{ K}$ pour former de la neige carbonique.

Au sens strict de la polarité, la géométrie linéaire et symétrique du CO_2 en fait une molécule strictement apolaire même si les atomes C et O ont des électronégativités différentes (Atkins, 1997). Néanmoins, en termes de comportement chimique, le CO_2 est polarisable et devient polaire en présence d'autres dipôles contrairement au CH_4 qui reste apolaire. Il se comporte comme un solvant polaire face aux composés organiques, comme peut être H_2O face aux composés ioniques (Depovere, 2006).

Comme la plupart des gaz, le CO_2 peut exister sous quatre états différents selon les conditions ambiantes de température et de pression (figure 3). On peut le trouver dans des états liquide, solide, gazeux ou supercritique. Le CO_2 est ainsi dit supercritique dans les conditions de température et de pression plus élevées que celles du point critique ($T_c = 304,14 \text{ K}$ et

$P_c = 7,375$ MPa). Dans ces conditions, le CO_2 présente une viscosité proche de celle d'un gaz et une densité proche de celle d'un fluide ainsi qu'une diffusivité élevée. Ces caractéristiques lui permettent d'être un bon solvant et d'être utilisé dans beaucoup d'applications industrielles.

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques du CO_2 et du CH_4

	CO_2	CH_4	H_2O
	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
Diamètre moléculaire (nm) ^a	0,35-0,51	0,40	0,28 ^c
Surface projetée à 298 K (nm ²) ^{b,c}	0,253	0,160	0,106
Polarité	« apolaire »	apolaire	polaire
Masse molaire (g mol ⁻¹) ^d	44,01	16,04	18,02
Température critique (K) ^d	304,14	190,53	647,14
Pression critique (MPa) ^d	7,375	4,604	22,06
Masse volumique critique (g cm ⁻³) ^d	0,468	0,084	0,322
Température d'ébullition T_b (K) ^d	194,65	111,67	373,2
Masse volumique à T_b (g cm ⁻³) ^d	1,278	0,422	0,9584
Solubilité dans l'eau (298,15 K et 0,1 MPa) (vol/vol) ^d	$6,15 \cdot 10^{-4}$	$2,552 \cdot 10^{-5}$	-
Entropie standard à 298,15 K (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ^d	213,8	186,3	70,0
Enthalpie standard de formation (kJ mol ⁻¹) à 298,15 K ^d	-393,5	-74,4	-285,8
Énergie standard de Gibbs à 298,15 K (kJ mol ⁻¹) ^d	-394,4	-50,3	-237,1
Coefficient de diffusion dans l'air (0,1 MPa et 293,15 K) (10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹) ^d	0,160	0,106	0,242

^aAir Liquide (1976) ^bMedek (1977) ^cNandi et Walker (1975) ^dCRC Handbook (2007) ^eSakka (2002)

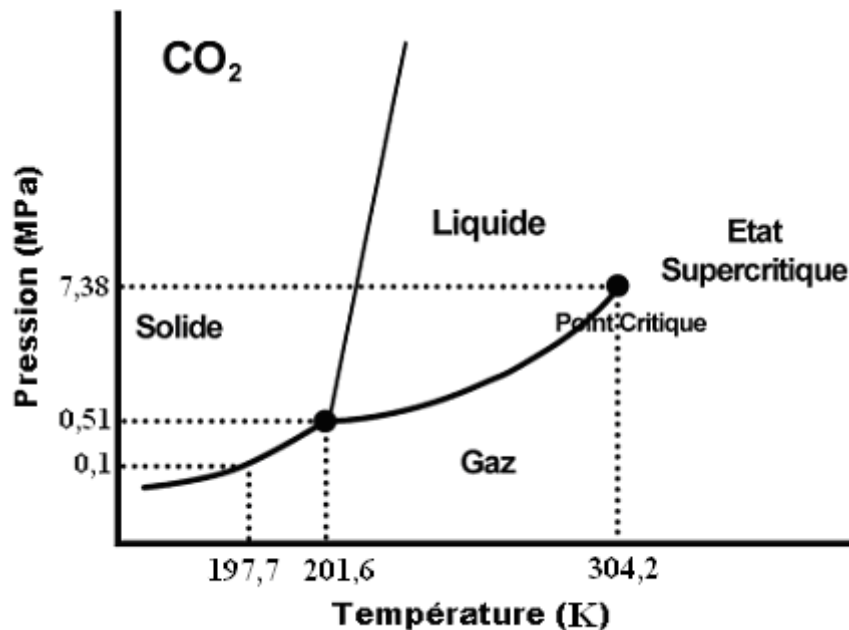


Figure 3 : Diagramme de phase du CO₂ à l'état pur (Atkins, 1997)

1.1.1.2 Utilisations industrielles

Le CO₂ est utilisé dans de très nombreux procédés industriels sous ses différents états. Dans l'industrie chimique, le CO₂ est utilisé en chimie de synthèse ou pour le contrôle de la température des réacteurs. Le CO₂ est également mis en œuvre pour la neutralisation des effluents alcalins. Il est aussi utilisé à l'état supercritique pour réaliser des purifications ou des opérations de teintures de fibres polymères ou végétales ou animales.

Le CO₂ est employé dans *le secteur alimentaire* dans ces principaux domaines :

- la carbonatation des boissons gazeuses,
- le conditionnement des denrées alimentaires, ses propriétés d'inertage et bactériostatiques se combinent bien avec celles de l'azote et augmentent la durée de vie des aliments ;
- comme fluide cryogénique dans les opérations de refroidissement ou de congélation ou comme glace carbonique pour la régulation des températures pendant la distribution des denrées alimentaires.
- le retrait de la caféine du café à l'aide de CO₂ supercritique.

Dans *le domaine de la santé*, le CO₂ produit une atmosphère proche des conditions physiologiques lors de la manipulation d'organes artificiels. Il sert aussi pour la dilatation chirurgicale par insufflation intra-abdominale.

Dans *le secteur électronique*, le CO₂ est généralement employé dans le traitement des eaux usées ou en tant que milieu de refroidissement durant les essais climatiques des composants électroniques.

1.1.1.3 Principales sources d'émission anthropiques

Les rejets d'origine naturelle trouvent principalement leur origine dans l'activité volcanique, les feux de forêts, l'activité animale, végétale et des organismes présents dans le sol. A l'exception de l'activité volcanique imprévisible, ces sources d'émissions s'avèrent relativement stables dans le temps, au contraire de celles d'origine anthropique.

Cette dernière est en régulière augmentation depuis quelques décennies. Les rejets annuels d'origine anthropique ont ainsi doublé au cours des trente dernières années. Le total des émissions de CO₂ dans l'atmosphère peut être estimé à environ 35 Gt. Sachant qu'aujourd'hui la capacité d'absorption de CO₂ par le globe terrestre est voisine de 10 Gt, il en résulte un excédent dans l'atmosphère d'environ 25 Gt pour la seule année 2007.

Le lien fort entre le développement de l'ère industrielle et l'augmentation de la teneur en CO₂ dans l'atmosphère, pourrait encourager à un raccourci simpliste consistant à imputer à « l'activité industrielle », au sens strict du terme, la part majeure de la responsabilité du problème aujourd'hui rencontré. Dans les faits, c'est plus à la notion de « civilisation industrielle » qu'il convient d'imputer le dérèglement de l'équilibre atmosphérique. L'utilisation de véhicules personnels ou le recours à des installations de chauffage central contribuent en effet étroitement à l'accroissement des rejets en CO₂.

Si on regarde une répartition, par activité, des émissions anthropiques de CO₂ dans le monde en 2004, on remarque ainsi que la première source mondiale est la production d'énergie et notamment d'électricité (IPCC, 2004). Viennent ensuite les procédés industriels, les conséquences de la déforestation puis les transports et, enfin les émissions liées aux bâtiments (moins de 10 %).

1.1.2 Vers une réduction des émissions par stockage géologique

Pour réduire les émissions anthropiques de CO₂, la solution la plus simple serait de baisser la consommation d'énergies polluantes en modifiant les habitudes de chacun (covoiturage, baisse de la température des foyers, diminution de la vitesse de circulation...). Ces « principes citoyens » ne peuvent toutefois pas suffire au regard de demande croissante en énergie, notamment de la part des pays en voie de développement. Le développement d'énergies renouvelables (ou, pour le moins, moins polluantes) pourrait aussi contribuer à réduire les volumes d'émission de gaz à effet de serre dans l'atmosphère (Drescher, 2005). Toutefois, ces perspectives réelles ne constituent pas encore aujourd'hui une solution opérationnelle et réaliste pour faire face au problème.

L'idée du stockage géologique du CO₂ est donc considérée avec beaucoup d'attention par la communauté scientifique internationale. Cette perspective est d'ailleurs confortée par l'existence de nombreux gisements naturels de CO₂, par exemple le site de Montmiral en France (Pauwels *et al.*, 2007) qui confirme la faisabilité du stockage à long terme, tout au moins théorique, de la démarche. Trois possibilités principales du stockage en milieu souterrain sont en cours d'étude :

- dans les aquifères profonds, notamment salins ;
- au sein de réservoirs déplétés d'hydrocarbures (gaz et pétrole) ;
- au sein de gisements de charbon non exploitables ou non exploités.

1.1.2.1 Aquifères salins profonds

Les aquifères salins profonds contiennent pour leur part des eaux fortement salées, ce qui les rend impropres à la consommation humaine et à l'irrigation. Ces environnements de stockage possèderaient une capacité potentielle de stockage de dix fois supérieure à celle des gisements d'hydrocarbures (GIEC, 2005), soit environ 60000 Gt. Cette solution présente, qui plus est, l'avantage d'être répartie de façon relativement homogène sur la surface du Globe. Ce type d'environnement de stockage est déjà utilisé par la Norvège depuis fin 1996 et permet de stocker 1 Mt de CO₂ par an (Site de Sleipner sous la mer du Nord). Toutefois, le stockage sous le fond de la mer reste onéreux.

1.1.2.2 Réservoirs déplétés d'hydrocarbures

La séquestration dans les réservoirs pétroliers et gaziers constitue la suite logique d'un procédé régulièrement mis en œuvre et qui consiste à améliorer la production de pétrole ou de gaz en injectant du CO₂ au sein du réservoir de manière à « chasser » les hydrocarbures présents (EOR : Enhanced Oil Recovery – production améliorée de pétrole). L'injection de CO₂ permet en effet de réduire la viscosité du pétrole, d'améliorer sa mobilité en augmentant la pression du gisement et ainsi d'augmenter son taux de récupération. Les capacités mondiales de stockage pour les gisements d'hydrocarbures sont de l'ordre de 6000 Gt de CO₂ (Christensen, 2005).

1.1.2.3 Veines non exploités et non exploitables

A ces deux types de stockage, s'ajoute la possibilité de stocker le CO₂ dans des veines de charbon non exploitées. Ce type d'environnement est, lui aussi, très répandue à la surface du Globe. Les capacités d'accessibilité et de rétention du charbon méritent toutefois d'être étudiées plus avant afin de pouvoir se prononcer sur la faisabilité et la pertinence de la démarche.

Le principe du stockage géologique du CO₂ dans les gisements de charbon présente des caractéristiques intéressantes en raison de la capacité des charbons à adsorber le CO₂. L'affinité du charbon pour le CO₂ est encore plus importante que pour le CH₄, gaz souvent présent dans les veines de charbon (grisou). De fait, un peu similairement à ce qui est mis en œuvre pour optimiser l'exploitation de certains gisements d'hydrocarbure, la technique dite de « ECBM : Enhanced Coal Bed Methane » consiste à injecter du CO₂ dans les couches de charbon pour récupérer et valoriser le CH₄ initialement présent dans les veines de charbon. Le ratio entre la sorption du CO₂ et celle du CH₄ est très variable suivant le gisement d'origine, le type de charbon et la pression des gaz. Toutefois, dans une première approche, il est généralement considéré voisin de 2 pour 1 (Gentzis *et al.*, 2001 ; Smith, 1999).

La capacité mondiale « théorique » de stockage de CO₂ dans les veines de charbon non exploitables serait d'une quarantaine de milliards de tonnes (Castello et Bouchi-Lamontagne, 2005). Cette valeur n'a toutefois qu'un intérêt limité puisqu'elle ne préfigure en rien les capacités « réelles » de stockage accessibles au sein d'environnements houillers. De nombreux problèmes techniques et scientifiques restent en effet à résoudre. L'un des points

critiques concerne la perméabilité relativement faible de la plupart de ce type de formations. Cette perméabilité, habituellement plus faible que dans le cas de gisements d'hydrocarbures ou d'aquifères, est de nature à réduire très sensiblement le volume accessible de charbon si on ne veut pas multiplier les points d'injection et, de fait, le coût de l'opération.

Les connaissances et les acquis technologiques relatifs au stockage de CO₂ dans les veines de charbon sont encore en phase de développement. Différents projets européens se sont consacrés, ces dernières années, à la problématique (projets GESTCO, 2000-2003 et RECOPOL, 2001-2005). Ils se sont notamment intéressés à une estimation approchée des capacités de stockage pour les différentes options envisagées (GESTCO), ainsi qu'à l'aspect technique de l'injectivité des gaz (RECOPOL).

1.2 Le charbon : un solide hétérogène et poreux

Depuis deux siècles, les charbons ont été étudiés avec détails dans le but d'une meilleure exploitation (rendement, risque, pollution). De ce fait, nous héritons d'un grand nombre d'études sur les caractéristiques pétrographiques et physico-chimiques des charbons. Depuis une dizaine d'années, un certain nombre de recherches a débuté dans le but d'étudier la faisabilité d'utiliser les veines de charbon en sites de stockage de CO₂. En effet, les charbons sont des matériaux poreux pouvant adsorber du gaz sur leur surface. Cependant, ce sont des matériaux carbonés complexes au niveau structural, et hétérogènes au niveau de leurs compositions. Dans les veines de charbons, la partie carbonée est accompagnée d'une matière minérale et de phases aqueuse et gazeuse. Dans la partie suivante, les caractéristiques, nécessaires pour pouvoir apprécier le charbon dans son ensemble et ainsi mieux appréhender le phénomène de la sorption du CO₂ dans une veine de charbon, seront décrites.

1.2.1 Exploitation du charbon

Le charbon a été le combustible quasi unique de la révolution industrielle du 19^{ème} siècle avec le développement du moteur à vapeur et l'accroissement des besoins de l'industrie sidérurgique. Depuis, le pétrole, puis le nucléaire et le gaz naturel sont venus compléter l'arsenal énergétique disponible et, aujourd'hui, le charbon ne représente plus que 25 % de l'approvisionnement en énergie primaire de la planète.

La production de charbon mondiale est de 3,5 milliards de tonnes auxquelles s'ajoutent 900 millions de tonnes de lignite. La moitié du charbon produit sert à la production d'électricité, 16 % à la sidérurgie, 5 % aux cimenteries et 29 % au chauffage et aux autres industries, dont la carbochimie.

Les réserves de charbon sont considérables, de l'ordre de 1000 milliards de tonnes, soit 250 ans de consommation au rythme actuel, mais leur exploitation future pourrait être fortement concurrencée par l'existence d'autres sources d'énergie moins gourmandes en main d'œuvre et donc peut-être moins onéreuses à terme, ainsi que par les limites imposées aux émissions de gaz à effet de serre. De plus, il faut considérer le fait que l'extraction souterraine de charbon est souvent techniquement très complexe et dangereuse, notamment à cause de la présence de gaz (grisou) dans la plupart des gisements.

Il reste que le charbon demeure irremplaçable pour certaines de ses applications comme pour la réduction du minerai de fer en hauts fourneaux ou la carbochimie par exemple. Le charbon reste le premier vecteur de la production d'électricité malgré le handicap constitué par une teneur en hydrogène de 4 % inférieure à celui des produits pétroliers, ce qui a pour conséquence une émission de CO₂ plus importante pour un même pouvoir calorifique. Des solutions existent et sont progressivement mises en œuvre pour réduire de façon très significative les rejets polluants comme les rejets de soufre et de métaux lourds.

1.2.2 Genèse et classification des charbons

Selon la théorie de Hutton et de Link, publiée vers 1835, les charbons se sont formés à partir de matériaux végétaux, partiellement décomposés sous l'action de phénomènes divers, à la fois physiques et chimiques. Cette lente transformation de débris végétaux en charbon fossile s'est opérée, au cours des âges géologiques, en deux étapes (Lyons et Alpern, 1989) :

- étape biologique : elle conduit à la formation de tourbe par lente décomposition bactérienne anaérobie de la matière organique (principalement des débris végétaux) dans les eaux stagnantes peu aérées. Les débris végétaux se sont accumulés sur place dans des dépressions (sédiments autochtones) ou ont pu être transportés par des cours d'eau qui les ont déposés au fond de grands bassins sédimentaires (dépôts allochtones) ;
- étape géologique : le recouvrement du dépôt organique par des sédiments argileux ou sableux plus jeunes le soumet à de fortes pressions et à une élévation de la température qui

provoque une lente transformation en lignite puis en bitumineux puis en anthracite. Ces débris végétaux ont fermenté et se sont enrichis lentement en carbone, et inversement leur teneur en hydrogène et oxygène s'est réduite progressivement.

Le degré de houillification ne dépend pas seulement du temps d'enfouissement mais aussi de l'intensité des facteurs locaux : température et force de compression tectonique. Les principaux gisements de charbon datent du Carbonifère, il y a 360 à 295 millions d'années. Mais des quantités moindres de charbon ont continué à se former à certains endroits de la Terre, à toutes les époques qui ont suivi : au Permien (295-245 millions d'années) et pendant toute l'ère secondaire (Mésozoïque, 245 à 65 millions d'années). Les accumulations végétales enfouies à l'ère tertiaire (Cénozoïque), c'est-à-dire il y a moins de 65 millions d'années, sont en général moins évoluées (lignites). Mais on trouve aussi des charbons du Tertiaire, mûris prématurément dans des conditions de température et de pression particulières dues aux mouvements tectoniques : charbons paléocènes (65 à 55 millions d'années) de Colombie et du Venezuela, ou charbons miocènes (20 millions d'années) d'Indonésie.

Selon la classification ISO 11760 (tableau 2), il existe dix degrés différents appelé rangs. On distingue les charbons de bas rangs (tourbe/lignite B et C et subbitumineux A) les charbons de rang moyen (bitumineux A, B, C et D) et les charbons de haut rang (anthracite A, B et C). Les différents degrés de houillification sont définis par la teneur en vitrinite et surtout son pouvoir réflecteur (Alpern, 1969). La teneur en cendres (ash) et l'humidité de la couche (bed moisture) permettent aussi de caractériser le rang du charbon. Les valeurs de carbone données ci-dessous sont juste indicatives du degré de carbonification (houillification).

La tourbe (brown coal) constitue le premier rang et la première étape de la carbonification, elle ne peut pas être qualifiée de charbon. Elle commence à peine à se carboniser c'est-à-dire qu'elle contient seulement 60 % de carbone. Le pouvoir réflecteur moyen de la vitrinite est inférieur à 0,3.

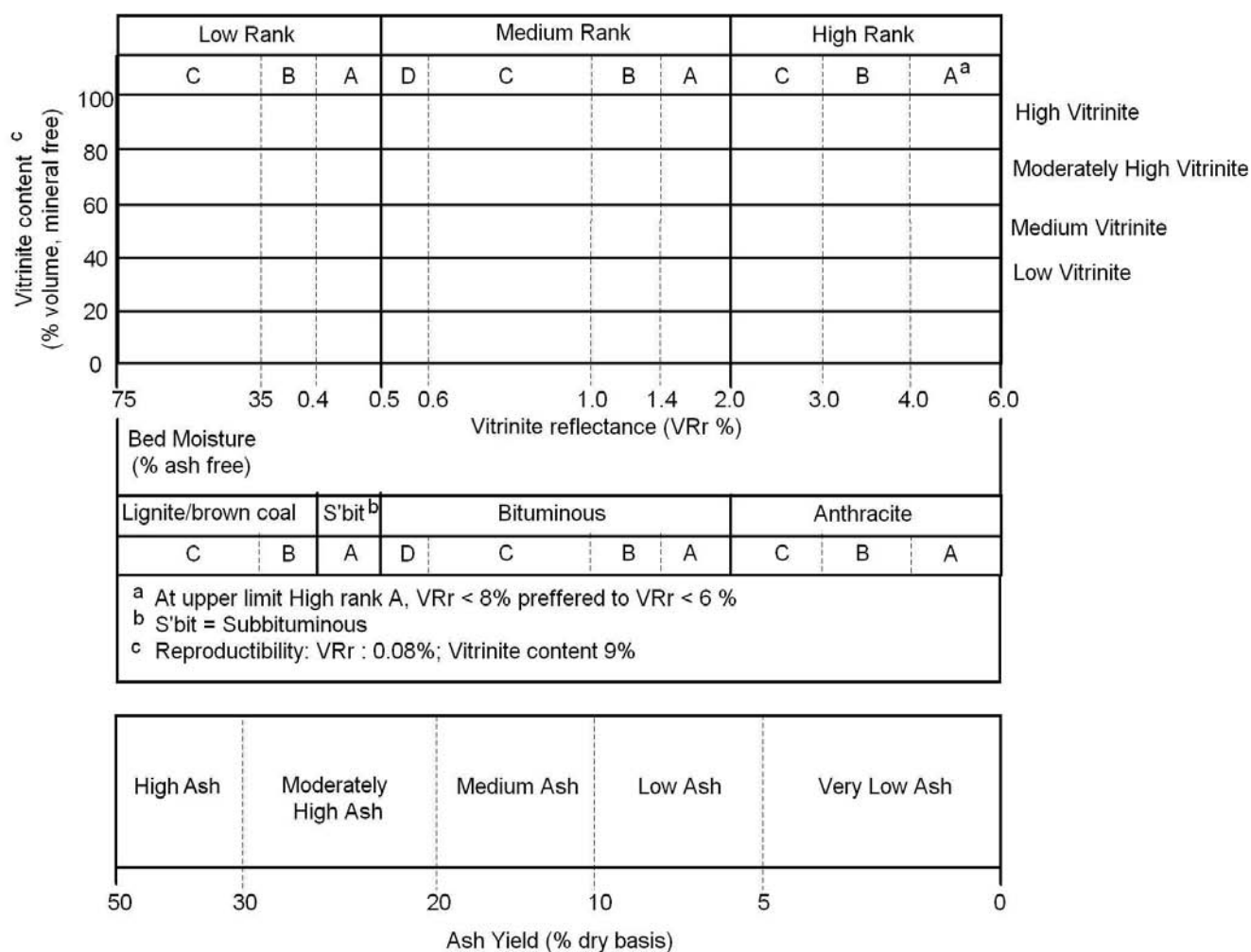
Le lignite est un charbon fossile qui n'est pas encore arrivé à maturation. Pour la plupart des gisements, il a commencé à se former il y a 60 millions d'années environ et contient seulement 65 à 70 % de carbone. Son pouvoir réflecteur moyen est compris entre 0,3 et 0,4.

La houille contient entre 70 et 90 % de carbone. La houille désigne divers rangs de charbon (subbitumineux, bitumineux). Le pouvoir réflecteur de la vitrinite est compris entre 0,4 pour les subbitumineux A et 2 pour les charbons bitumineux A.

L'anthracite est plus évolué que la houille et contient plus de 92 % de carbone. Il provient le plus souvent des dépôts les plus anciens, mais cette règle n'est pas générale. Massif, homogène, son pouvoir réflecteur moyen est élevé et compris entre 2,0 et 8.

En dernier, vient le graphite qui en est l'ultime évolution ou le diamant qui se forme dans certaines conditions de température et de pression, très particulières et rares.

Tableau 2 : Classification des charbons (ISO 11760)



1.2.3 Composition des charbons

Le charbon est un terme générique qui désigne un ensemble de combustibles solides de compositions très variées d'origine végétale. Ces combustibles ont en commun quatre composants en proportion variable : une matière carbonée, une phase minérale, une phase aqueuse et une phase gazeuse.

1.2.3.1 Matière organique

Le charbon a été formé à partir d'éléments végétaux, majoritairement de la cellulose, de la lignine et des protéines (Van Krevelen, 1993). Ces composants se sont cristallisés au fur à mesure du temps et des conditions géologiques appliquées. De part cette origine, la matière organique du charbon peut être qualifiée de solide polymère vitreux (Heymans *et al.*, 2001) composé de longues macromolécules polycycliques et hétérocycliques. Ces macromolécules sont composées essentiellement de carbone, hydrogène et oxygène en proportions variables selon la nature des matériaux de départ et surtout selon le degré de houillification. Elles contiennent également une petite quantité d'azote et de soufre. Un modèle de la structure moléculaire d'un charbon bitumineux est représenté sur la figure 4.

Les macromolécules des polymères sont liées dans leur axe central par des liaisons covalentes fortes tandis que la cohésion latérale entre les segments moléculaires est assurée par des liaisons secondaires faibles de type van der Waals (Heymans *et al.*, 2001). L'élasticité du charbon en tant que polymère va dépendre des possibles rotations de ces segments moléculaires autour des liaisons covalentes. Cette caractéristique importante peut induire des changements structuraux du charbon qui peuvent se produire en contact avec des solvants (Milewska-Duda *et al.*, 2000) et qui seront discutés par la suite.

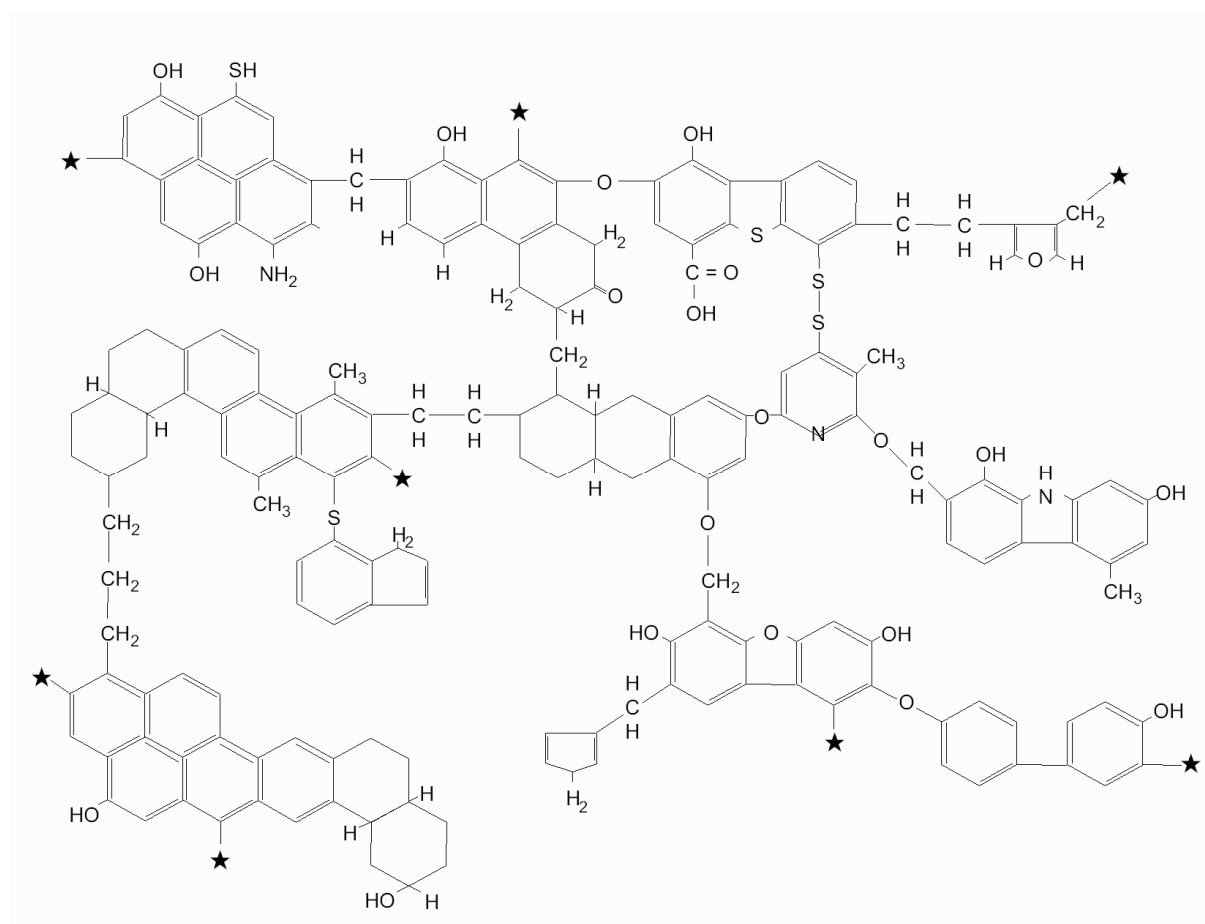


Figure 4 : Modèle proposé pour la structure moléculaire d'un charbon bitumineux ; les étoiles indiquent les possibles liaisons pour la formation de macromolécules (d'après Wiser, 1973)

Les divers constituants microscopiques du charbon peuvent être identifiés par analyse microscopique. Ces composants sont appelés des « macéraux » par analogie au terme « minéraux » utilisé dans les roches inorganiques. C'est Stopes (1935) qui a utilisé le premier le terme « macéral » pour les constituants du charbon isolés par macération (du latin « macerare » : adoucir). L'analyse macérale détermine, en poids et en volume, les teneurs des différents macéraux considérés séparément ou groupés, selon leur affinité respective. Les macéraux sont au nombre de 14 mais ils sont regroupés en trois grandes familles :

- la liptinite (matière hétérogène formée des restes fossilisés de spores, algues,...) se distingue par sa faible densité. Il est le plus riche en MV et en hydrogène, mais le moins riche en carbone ;

- l'inertinite (masse où subsistent des cavités provenant des vaisseaux ligneux des plantes) est le plus dense, le moins riche en MV et hydrogène et le plus riche en carbone des trois groupes de macéraux ;
- la vitrinite (matière homogène formant un ciment englobant les autres constituants) a une composition intermédiaire entre la liptinite et l'inertinite.

A ces différences de composition correspondent des différences de propriétés : la liptinite présente une bonne cohésion ; lors du broyage du charbon, elle présente une tendance à se concentrer dans les fractions les plus grosses. A l'inverse l'inertinite se concentre par broyage dans les fractions les plus fines.

Dans les houilles de l'hémisphère Nord, la vitrinite est généralement le constituant le plus abondant contrairement aux houilles du Gondwana (ancien supercontinent formé il y a 600 millions d'années, constituant aujourd'hui les continents de l'hémisphère sud) dans lesquelles l'inertinite est le plus abondante des macéraux. Optiquement, la vitrinite est le constituant pétrographique le plus homogène et son pouvoir réflecteur s'accroît avec son degré d'évolution. De ce fait, elle est le constituant le plus approprié à l'étude du pouvoir réflecteur des houilles (Alpern, 1969).

En outre, le rôle des propriétés physiques des charbons peut être important lors de l'étude de mécanismes physico-chimiques comme la granulométrie ou l'indice de gonflement.

1.2.3.2 Matière minérale

Les éléments inorganiques sont généralement en proportion mineure dans le charbon. Cependant, ils peuvent avoir une influence sur l'interaction entre le CO₂ et le charbon pur. Cette influence est encore assez méconnue à ce jour.

Les matières minérales (après combustion du charbon, elles constituent les cendres) peuvent être de deux types. D'une part, elles peuvent être internes à la matière organique. Il faut alors distinguer les matières de constitution, c'est-à-dire présentes dans les tissus végétaux d'origine et les matières minérales de dépôt provenant de squelettes d'animaux et autres sédiments déposés au cours de la formation du charbon. D'autre part, elles peuvent être externes et provenir d'intercalaires rocheux dans les veines de charbon.

Selon le contexte sédimentaire, elles sont constituées d'inclusions minérales visibles à l'analyse microscopique où dominent les minéraux argileux (aluminosilicates) et les

carbonates (principalement calcite, sidérite, dolomite) avec des sulfures (pyrite, marcasite, galène), sulfates (principalement des sulfates de fer) et de la silice sous forme des quartz. En petite quantité, on trouve des oxy-hydroxydes de fer, de manganèse et mélangés aux matières organique et inorganique des éléments traces comme l'arsenic, le béryllium, le plomb, etc. (Deul *et al.*, 1956).

1.2.3.3 Teneur en eau

L'eau contenue dans le charbon est de deux types. Elle peut être externe (superficielle) pour l'eau se trouvant à l'extérieur des grains de charbon sous forme d'un film adhérent aux grains par les forces de tension superficielle. Sous cette forme, l'eau est présente en quantité très variable. Elle peut se présenter aussi sous forme interne (hygroscopique ou de rétention) se référant à l'eau retenue dans la porosité des grains de charbon par les forces d'adsorption (0,01 à 0,04 %). Faible pour les charbons très houillifiés à forte teneur en carbone, cette eau de rétention peut atteindre des teneurs de l'ordre de 5 à 6 % pour les charbons de type flambant et de plus de 30 % pour certains lignites. (Scott, 2002) a montré la liaison entre la teneur en eau et l'indice de réflexion de vitrinite, ce dernier représentant le degré de l'évolution des charbons. Plus le charbon est évolué, plus la teneur en eau diminue. Au cours de son évolution, 75 % de l'eau du charbon est perdu avant que le rang des flambants gras soit atteint.

1.2.3.4 Phase gazeuse

Lors de la fermentation de la matière organique, une quantité très importante de gaz est créée. Celui-ci est composé essentiellement de CH_4 cependant on peut trouver en teneurs variables du CO_2 , du N_2 , du C_2H_6 , etc. Au cours de l'évolution des charbons, ce gaz s'est peu à peu échappé mais dans la plupart des gisements, une partie de ce gaz est restée piégée dans le charbon. Certaines veines de charbon peuvent contenir uniquement du CO_2 dont l'origine serait probablement volcanique (Jeger et Liabeuf, 1976). Dans une veine de charbon non exploitée, ce gaz est encore sous pression et il y a équilibre entre la phase libre et la phase sorbée (Jeger et Liabeuf, 1976). Lors de l'exploitation des mines, la détente mécanique et la fracturation du massif rocheux engendrent des dégagements de ce gaz vers les ouvrages miniers.

Les gaz contenus dans le système poreux du charbon peuvent être divisée en une partie sorbée dans le volume poreux, une partie sous forme de gaz libre mobile dans l'espace non rempli des pores, et une partie mineure dissoute dans l'eau. La somme de ces volumes partiels, déterminés séparément est égale au volume total de gaz dans le charbon *in situ*. Ce dernier peut être mesuré directement *in situ* ou encore estimé lors de la réalisation d'isotherme d'adsorption jusqu'à la même pression que la pression *in situ*, sur un échantillon de charbon de la veine étudiée (Gunther, 1965 ; Weishauptová et Medek, 1998).

1.2.4 Structure du charbon

1.2.4.1 Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température (Ar, N₂) ou à température ambiante (CO₂, Xe). Ce type de procédé repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique basée sur plusieurs hypothèses :

- la surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles ;
- l'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième ;
- l'existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

Pour déterminer la surface spécifique, on s'attache à déterminer la valeur de la capacité d'adsorption à la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La deuxième est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores.

Selon les travaux de Marsh (1965), la surface spécifique ε des charbons est comprise habituellement entre 200 et 300 m² g⁻¹. Elle est calculée à partir de la capacité d'adsorption du gaz à la monocouche :

$$\varepsilon = n_0 N_A \sigma \quad (1)$$

avec ε (m² g⁻¹), n_0 le nombre de moles adsorbées à la monocouche (mol g⁻¹), N_A le nombre d'Avogadro (6,022.10²³ molécules mole⁻¹) et σ la surface projetée d'une molécule de gaz (m²).

1.2.4.2 Porosité du charbon

La porosité d'une roche est exprimée par le rapport du volume des pores au volume apparent total. La détermination de ce paramètre est intéressante mais insuffisante pour caractériser un solide poreux car, elle ne prend pas en considération la forme des pores et les connexions entre les pores. Le volume des pores du charbon peut être mesuré par un fluide particulier (He, Hg...) mais le résultat obtenu varie selon le fluide utilisé (Marsh, 1965).

Aucune relation nette entre degré de houillification et porosité du charbon n'a été mise en évidence. C'est la répartition du volume de pore en fonction des dimensions des pores qui joue un rôle prépondérant pour la fixation du méthane (Vandeloise, 1970). Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972), les pores sont classés selon leur rayon moyen :

- nanopores ($r_{\text{moy}} < 0,8 \text{ nm}$) ;
- micropores ($0,8 \text{ nm} < r_{\text{moy}} < 2 \text{ nm}$) ;
- pores intermédiaires ou mésopores ($2 \text{ nm} < r_{\text{moy}} < 50 \text{ nm}$) ;
- macropores ($r_{\text{moy}} > 50 \text{ nm}$).

La macroporosité représente des ouvertures trop grandes pour faire partie de la structure moléculaire. Elle est constituée des fissures et des fractures. Celles-ci tendent à être parallèles au plan de clivage de la veine de charbon (Rojey *et al.*, 1997).

L'espace microporeux représente au moins 85 % de la porosité totale du charbon *in situ*. La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption. De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois

des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores/micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores/macropores. La structure poreuse d'un charbon joue donc un rôle important. Elle est définie par la taille et la forme des pores ainsi que leur nombre. Les pores dans le charbon peuvent être divisés en deux classes (Gregg *et al.*, 1982 ; Harpalani *et al.*, 1990) : les pores reliés à la surface du solide et ceux fermés, non reliés à la surface (figure 5). Selon Alexeev *et al.* (1999), la porosité fermée peut atteindre 60 % du volume poreux pour les charbons à 40 % de matières volatiles. Ces pores sont difficilement accessibles, seuls les fluides ayant une forte interaction avec le charbon, peuvent pénétrer dans la matrice solide et atteindre ces pores (Larsen *et al.*, 1995).

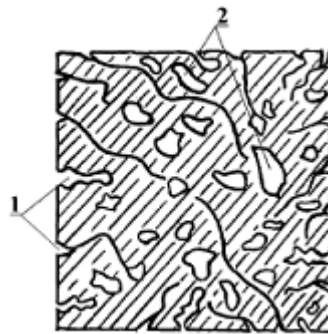


Figure 5 : Représentation schématique d'une particule de charbon : (1) fractures et pores ouverts, (2) pores fermés (Gregg *et al.*, 1982)

De plus, le volume des différents types de porosité changerait selon le degré de métamorphisme du charbon (Crosdale *et al.*, 1998 ; Faulon *et al.*, 1994) :

- * pour les charbons contenant moins de 75 % de carbone, la porosité est liée au volume de macropores ;
- * pour les charbons avec une teneur en carbone de 75-86 %, la porosité est principalement attribuable à la présence des pores de transition (mésopores) et des macropores ;
- * pour les charbons avec un degré moyen de métamorphisme (85-91 %C), la microporosité semble être prédominante ;
- * pour les anthracites (%C > 91 %), la microporosité prédomine.

1.2.4.3 Masse volumique

Il existe trois types de masses volumiques pour les charbons estimées par différentes méthodes (Mahajan, 1984).

La *masse volumique réelle* est la masse d'une unité de volume d'un solide pour une taille de grains donnée. La « molécule sonde » idéale utilisée pour déterminer ce paramètre doit être ni adsorbée, ni absorbée, et doit pouvoir accéder à toute la porosité. Néanmoins aucun fluide ne peut répondre parfaitement à ces trois demandes. La masse volumique des charbons est généralement mesurée par déplacement de He. Les méthodes expérimentales de mesures de masses volumiques à He sont décrites en détails dans Mahajan et Walker (1978). Bien que He soit la plus petite molécule disponible et doit donc accéder à l'ensemble des pores des charbons, une étude aux rayons X a notamment démontré qu'un volume significatif lui était inaccessible (Kotlensky et Walker, 1960). Les travaux de Walker *et al.* (1966) ont estimé que la molécule de He pouvait accéder à des pores d'un diamètre supérieur à 0,42 nm, à température ambiante. Néanmoins, He peut être adsorbé sur les charbons (Romanov et Soong, 2009). Cependant, la quantité adsorbée est généralement faible, ce qui n'induit pas d'erreur significative dans la mesure de masse volumique réelle (Mahajan et Walker, 1978 ; Maggs *et al.*, 1960).

La *masse volumique particulaire* est la masse d'une unité de volume du solide incluant les pores et les fractures accessibles à un fluide donné. Elle est généralement mesurée par déplacement du mercure (Mahajan et Walker, 1978). Pour obtenir une masse volumique cohérente d'un échantillon de charbon, il est essentiel de déterminer la pression minimale à appliquer au mercure pour remplir le volume de vide interparticulaire. Cody et Davis (1991) ont montré que cette méthode générait de nouvelles fractures de l'échantillon. La masse volumique particulaire est souvent plus faible que la masse volumique réelle car le mercure accède à un volume poreux plus important. Par différence entre ces deux masses volumiques, il est possible d'estimer le volume microporeux du solide étudié.

La *masse volumique apparente* est généralement mesurée à l'aide d'un solvant organique avec un pycnomètre. Le fluide utilisé induit des changements structuraux du solide. Comme les autres méthodes, elle dépend de la taille des particules de charbon, du diamètre des pores, des dimensions moléculaires du solvant, du temps de pénétration du fluide mais surtout de l'affinité entre le solvant et le charbon. Les différents solvants utilisés sont par exemple

l'hydrogène, le méthanol et le CO₂. Dans tous les cas, elle est supérieure à la masse volumique mesurée par l'hélium (He *et al.*, 1995 ; Toda, 1972 ; Walker *et al.*, 1988) car ces solvants pénètrent par imbibation (absorption) dans la matrice solide du charbon qui induit généralement un gonflement de celui-ci.

Les masses volumiques réelle et particulaire sont proches dans leur principe de mesure. Dans les deux cas, on mesure le volume de fluide déplacé. Pour la masse volumique réelle, un gaz est utilisé, généralement He ; pour la masse volumique particulaire, Hg est utilisé. Dans ce cas, une pression supérieure à la pression atmosphérique doit être appliquée car Hg ne pénètre pas spontanément dans les pores en l'absence de pression (Lynch J., 2001). D'autre part, la masse volumique apparente d'un solide peut être mesurée avec un fluide qui engendre des changements structuraux du solide.

1.2.4.4 Perméabilité d'un milieu houiller

La perméabilité d'un milieu est l'aptitude de ce milieu à se laisser traverser par les fluides. La loi de Darcy (relation (3)) introduit le terme de perméabilité pour relier le débit d'un fluide au gradient de pression. L'unité SI de la perméabilité est le m² mais l'unité la plus couramment utilisée est le darcy (1 D = 0,987 10⁻¹² m²). Dans le cas des aquifères formés par des matériaux non consolidés (graviers, sables), la perméabilité peut être très supérieure au Darcy et atteindre 10³ D (De Marsily, 1981). Dans les matériaux consolidés, les roches les plus poreuses sont les grès qui peuvent avoir des perméabilités de l'ordre du Darcy. Les matériaux les moins perméables sont les argilites avec des perméabilités de 10⁻⁴-10⁻⁸ D. Une roche est considérée comme imperméable du point de vue pratique pour une valeur du coefficient de perméabilité inférieure à 10⁻⁴ D ou 0,1 mD (De Marsily, 1981).

La perméabilité dans des couches de charbon est déterminée par son système de fractures, qui résulte en grande partie du passé tectonique du gisement. Les fractures et les fissures sont les voies préférentielles pour la migration de gaz et d'eau. La perméabilité est théoriquement indépendante de la nature du fluide dans la mesure où il n'y a pas d'interaction entre le fluide et le solide. La perméabilité au gaz des charbons est fortement variable dans des couches de charbon s'étendant dans une gamme variant des microdarcys aux darcys pour les plus perméables. La perméabilité à l'air des charbons de rangs différents, étudiée par Gentzis *et al.* (2007), est faible, entre 0,2 et 30 mD. Les charbons les plus perméables ont une perméabilité entre 0,5 et 100 mD (Scott, 2002). La perméabilité diminue généralement avec l'augmentation

de la profondeur. De manière générale, plus le charbon sera évolué et aura une faible fraction minérale, plus il aura développé un système important de fractures et plus sa perméabilité sera grande mais hétérogène (Doyle, 2001).

1.3 Propriétés sorbantes des charbons naturels

Les propriétés adsorbantes d'un solide microporeux sont créées par la résultante des forces existantes entre deux molécules, les forces de Van der Waals. Ce phénomène, qui se produit spontanément pour réduire la tension superficielle à la surface d'un solide, est l'adsorption. On distingue deux types de phénomène, selon la nature de la fixation. Si l'adsorption conduit à la création d'une véritable liaison chimique entre le fluide et le solide, ce phénomène est nommé chimisorption ou absorption. Si la fixation est purement la résultante de forces d'interaction physique, on emploiera le terme de physisorption, les énergies mises en jeu lors de cette dernière étant généralement beaucoup plus faibles que la chimisorption et plus facilement réversibles. Par ailleurs, les principales méthodes de mesure de surface spécifique des solides, sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique, c'est-à-dire sur la détermination de la capacité d'adsorption en fonction de la pression à l'équilibre. Les différentes théories permettant d'interpréter les isothermes d'adsorption seront décrites dans cette partie.

1.3.1 Mécanismes de sorption du gaz sur le charbon

L'adsorption est l'augmentation de la concentration des molécules de gaz à la surface du solide par rapport à la quantité totale de gaz présente. Par conséquent, l'adsorption est un phénomène de surface, à distinguer du phénomène d'absorption qui indique que le sorbé pénètre dans le solide. Les molécules de gaz sont fortement immobilisées à la surface du solide (figure 6). La désorption est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la quantité totale du gaz.

La cinétique d'adsorption est proportionnelle à la surface libre et à la pression, la cinétique de désorption est proportionnelle à la surface couverte par les molécules de gaz. Deux types de forces peuvent lier l'adsorbant au fluide sorbable : la physisorption (adsorption physique) et la chimisorption (adsorption chimique).

Historiquement, l'adsorption du CO₂ sur le charbon était utilisée pour estimer la surface spécifique et la structure des micropores des charbons (Anderson *et al.*, 1965). Ces mesures étaient réalisées à basses pressions ($< 0,1$ MPa) et à basse température de l'ordre de 195,15 K (Walker et Kini, 1965).

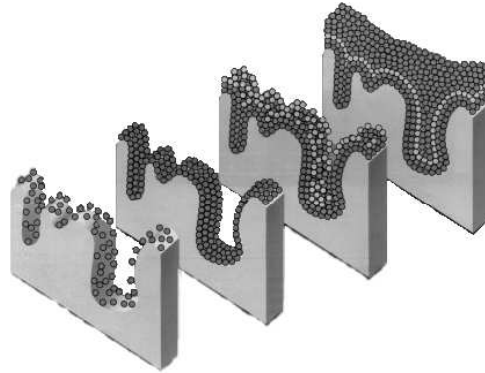


Figure 6 : Représentation de l'adsorption de molécules de gaz à la surface d'un solide

1.3.1.1 Adsorption physique

L'adsorption est dite « physique » lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz. Les énergies d'adsorption pour l'adsorption physique peuvent être de l'ordre de 20 kJ mol^{-1} .

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz.

L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire $U(r_p)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identiques ou non. Pour le cas des molécules simples de diamètre d , il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones (Papon et Leblond, 1990) :

$$U(r_p) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{d}{r_p} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r_p} \right)^6 \right] \quad (2)$$

avec ϵ_0 le minimum de l'énergie potentielle, r_p la distance intermoléculaire correspondant à ϵ_0 .

Ce potentiel comprend deux termes : un terme global attractif ($1/r_p^6$), dominant aux distances relativement grandes (interaction du type Van der Waals), et un terme répulsif ($1/r_p^{12}$) devenant important aux faibles distances.

Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface.

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

1.3.1.2 Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption pour l'adsorption chimique sont de l'ordre de 200 kJ mol^{-1} . Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- soit une liaison covalente.

1.3.1.3 Absorption

L'absorption dans un solide poreux est basée sur un phénomène volumique, ce qui le différencie du phénomène surfacique qu'est l'adsorption. La capacité d'absorption d'un

matériau est liée à sa nature et sa porosité. L'absorption de gaz sur un solide est plutôt apparentée à une dissolution. Le gaz piégé va changer la structure du solide. La technique d'absorption est souvent utilisée pour le traitement de l'air chargé en polluants mais l'interface gaz-liquide est privilégiée à l'interface gaz-solide (Roustan, 2004).

1.3.1.4 Liaison gaz-charbon

Dans un gisement houiller, le gaz est sous pression et il y a un équilibre entre la phase libre et la phase adsorbée dans le charbon (Gunther, 1965). Généralement, plus de 95 % du gaz est stocké dans les micropores (Gray, 1987) dont les diamètres sont estimés entre 0,5 et 1 nm (Van Krevelen, 1993).

Certains travaux ont montré que pour CH_4 , la liaison gaz-charbon résulte d'une adsorption physique monomoléculaire, réalisée par les liaisons de Van der Waals et obéissant à la loi de Langmuir. Dans cette hypothèse, l'adsorption de CH_4 se limite au recouvrement des surfaces internes par une couche monomoléculaire même pour les pressions à l'équilibre élevées de l'ordre de 5 MPa ou plus (Vandeloise, 1970).

Néanmoins, le cas de la sorption de CO_2 sur le charbon peut-être différent comme le montre l'affinité plus grande du charbon pour CO_2 par rapport à CH_4 (capacité de sorption plus élevée pour CO_2).

Au contact du charbon, les gaz, comme CO_2 et CH_4 , viennent s'adsorber sur la surface. Néanmoins, une partie de ce gaz peut partiellement s'absorber tel un solvant dans la structure organique du charbon. Les molécules de gaz se trouvent logées à l'intérieur des molécules aromatiques, entre les feuillets qui constituent les cristallites de charbon. La liaison entre le gaz et le charbon n'est donc pas une simple relation d'adsorption, et s'apparente plutôt à une dissolution (Larsen, 2004 ; Day *et al.*, 2005). Un gonflement du charbon en résulte qui est plus ou moins réversible selon le gaz et la taille des grains (Cody *et al.*, 1988). Le CO_2 se révèle être un meilleur solvant vis-à-vis du charbon que le CH_4 (Milewska-Duda *et al.*, 2000).

1.3.2 Transport du gaz dans le charbon

Le transport du gaz dans un milieu poreux comprend l'écoulement de ce gaz dans les fissures et la diffusion du gaz dans le volume poreux du solide. L'écoulement du gaz dans les fissures est régi par la loi de Darcy. Ce phénomène assez bien connu n'a pas été étudié dans le cadre de nos travaux. Nous nous concentrerons d'avantage sur la diffusion du gaz dans le charbon.

1.3.2.1 Migration du gaz dans le charbon

La migration du gaz dans un solide poreux et fracturé (figure 7) se fait selon le gradient de pression (écoulement ou convection) et le gradient de concentration (diffusion). Lors de sa migration à travers une particule de charbon, la molécule de gaz peut effectuer successivement divers types de mouvement (Vandeloise, 1970) :

- un écoulement turbulent dans la zone de fissures grossières ;
- un écoulement laminaire dans la zone de fissures moins grosses ;
- un écoulement visqueux dans la zone des fines fissures ;
- une diffusion libre dans la zone des macropores ;
- une diffusion solide dans la zone des micropores.

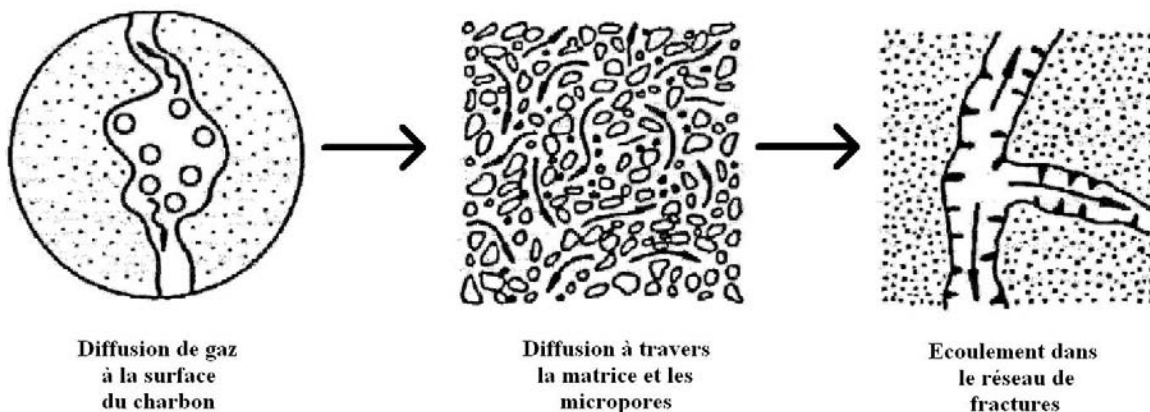


Figure 7 : Modèle de migration du CH_4 à travers le charbon : désorption, diffusion et écoulement de Darcy (Gamson *et al.*, 1996)

- Le flux convectif dans les fissures est principalement régi par la loi de Darcy (relation(5)) qui est définie pour des conditions d'écoulement laminaire dans un milieu homogène, isotrope et continu, le fluide n'interagissant pas avec le milieu :

$$Q_1 = k \frac{S}{\mu} * \frac{\partial P}{\partial l} \quad (3)$$

avec Q_1 le flux convectif laminaire dans les fissures ($m^3 s^{-1}$), k la perméabilité (D), μ la viscosité dynamique du gaz (poise), S la section transversale (m^2), ∂P la pression ($\times 10^5$ Pa), ∂l la distance (m).

La mesure de la perméabilité d'un solide peu perméable comme le charbon consiste à injecter un fluide sous pression P_1 à l'entrée d'un cylindre contenant le charbon massif et à mesurer la pression P_2 et le flux Q en sortie de l'éprouvette. Le gradient de pression correspond à $(P_1 - P_2)/l$ et connaissant le rayon de ce cylindre, la perméabilité peut être estimée.

- Le flux diffusif dans les polymères à l'état vitreux comme le charbon peut être classée en trois comportements différents selon le fluide et la mobilité des segments du polymère (Crank, 1975) :
- Cas I ou diffusion fickienne. La diffusion est plus lente que la mobilité des segments du polymère. L'équilibre est donc atteint plus rapidement et les conditions aux limites ne dépendent ni du temps ni de la cinétique de gonflement ;
- Cas II. La diffusion du fluide est grande devant les autres phénomènes de relaxation. Les processus de sorption sont alors liés à la cinétique de gonflement.
- Diffusion anormale ou diffusion non fickienne. Cette diffusion correspond à un cas intermédiaire : la mobilité du polymère et la diffusion du fluide sont du même ordre de grandeur.

Nous ne développerons ci-après que la loi de diffusion de Fick qui peut décrire les phénomènes de sorption de gaz dans les conditions de pression et température de nos travaux. Les équations régissant le processus de diffusion ont été établies par Fick en 1855. Elles sont analogues aux équations décrivant les transferts de chaleur ou de quantité de mouvement. Le flux diffusif (mouvement lent) dans les micropores est régi par la loi de Fick :

$$Q_2 = DS^* \frac{\partial C}{\partial l} \quad (4)$$

avec Q_2 le flux diffusif dans les micropores (mol s^{-1}), D le coefficient de diffusion d'un gaz en milieu poreux (à la température ambiante $D = 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour CH_4 et $D = 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour CO_2 (Vandeloise, 1970)), S la section transversale (m^2), C la concentration en gaz (mol m^{-3}), l la distance (m).

Au niveau microscopique, le coefficient de diffusion D peut être estimé à partir des données de cinétique de sorption. La cinétique de sorption d'un gaz dans un milieu caractérise la vitesse avec laquelle les molécules de ce gaz sont aptes à atteindre leurs sites de sorption. Cette grandeur est donc en lien direct avec la notion de « temps d'équilibre » qui décrit la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre de la réaction. Des modèles basés sur la structure du charbon permettent d'estimer la diffusion du gaz dans les micropores comme le modèle unipore (pore homogène de même rayon) ou le modèle bidisperse ou bipore (deux types de pores aux rayons différents).

1.3.2.2 Modèle de diffusion unipore

Cas I

Le modèle unipore a été développé par Crank (1975). L'approche conventionnelle pour modéliser la diffusion de gaz dans un solide poreux est l'utilisation du modèle unipore. Ce modèle (Clarkson et Bustin, 1999) prend en compte une concentration en gaz constante dans tout le processus de sorption. Ce modèle implique une diffusion dans des particules sphériques homogènes (Crank, 1975) qui est régie par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial \left(r^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right)}{\partial r} \quad (5)$$

avec r le rayon des particules de l'adsorbant (m), C la concentration de gaz adsorbé (mol m^{-3}), D le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) et t le temps (s).

Différents travaux (Smith et William, 1984 ; Clarkson et Bustin, 1999b) utilisent le modèle unipore pour ajuster les données cinétiques d'adsorption de gaz sur le charbon. Dans

l'approche expérimentale utilisée dans cette étude, la concentration en gaz n'est pas constante au cours du temps dû à l'adsorption du gaz sur le charbon. Ce modèle fournit une forme simple pour la comparaison des données de diffusion :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2t}{r_0^2}\right) \quad (6)$$

où M_t est la masse de gaz adsorbé ou désorbé au temps t (g), M_∞ est la masse totale de gaz adsorbé ou désorbé (g), r_0 le rayon moyen des particules (m) et t le temps (s). Dans la relation (6), le terme r_0 devrait être remplacé par la distance de diffusion dans le solide mais celle-ci est difficilement mesurable (Nandi et Walker, 1975).

Pour déterminer le paramètre de diffusion D ou la diffusion efficace $D_e = D/r_0^2$, il suffit de tracer la fraction de gaz adsorbé ou désorbé (relation (8)) en fonction de la racine carrée du temps. Pour $M_t/M_\infty < 0,5$ (partie linéaire), la relation (6) peut s'écrire :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6\sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \quad (7)$$

où D_e représente la diffusivité efficace (s^{-1}).

Cas II

Dans le cas d'une diffusion cas II, le phénomène déterminant est le mouvement (relaxation), des chaînes macromoléculaires du charbon. Il y a une frontière nette entre le charbon subissant le gonflement et le charbon non encore affecté par le fluide. La fraction de gaz sorbé est linéaire en fonction du temps et suit la relation suivante avec $n = 1$:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6\sqrt{\frac{D_e}{\pi}} t^n \quad (8)$$

Dans le cas intermédiaire, la diffusion anormale est caractérisé par $0,5 < n < 1$. Pour la diffusion fickienne (cas I), la relation (7) est égale à la relation (8), avec $n = 0,5$.

Les différents travaux portant sur la diffusion de solvant (pyridine, CO_2 , etc.) dans le charbon ont montré une diffusion anormale de ces solvants (Peppas et Lucht, 1985 ; Barr-Howell *et al.*, 1986 ; Ritger et Peppas, 1987 ; Larsen et Lee, 2006).

1.3.2.4 Modèle bidisperse

Ce modèle implique que le solide possède deux tailles de pores. Dans le modèle bidisperse, le transport et la sorption successive sur les macropores et micropores se produisent à différentes échelles de temps. Smith et Williams (1984) ont adapté le modèle de diffusion bidisperse développé par Ruckenstein *et al.* (1971). Ce modèle considère l'adsorbant comme étant constitué de particules sphériques (macrosphères) formées d'un réseau de microsphères de même taille (figure 8). Le gaz se diffuse dans les macropores et s'adsorbe à leurs surfaces ; cette étape dans les macropores se retrouve en concurrence avec la diffusion et la sorption dans les micropores. Le modèle de Ruckenstein prend en considération les isothermes linéaires ainsi qu'un changement de concentration de gaz de la surface externe. Les équations de ce modèle sont relatées dans Ruckenstein *et al.* (1971).

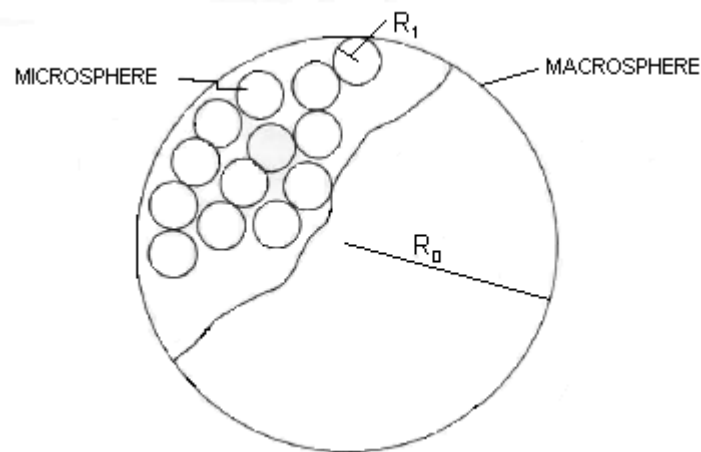


Figure 8 : Schéma d'une particule de solide poreux (Ruckenstein *et al.*, 1971)

Les travaux de Smith et Williams (1984) mettent en évidence que la cinétique de désorption de CH₄ sur plusieurs charbons est mieux décrite par le modèle bidisperse que par le modèle unipore. Bhatia (1987) compare différents modèles de cinétique de sorption basés sur différentes interprétations de la structure poreuse du charbon. Les travaux de Bhatia (1987) et de Nandi et Walker (1970) concluent que le modèle bidisperse permet de bien décrire les données d'adsorption mais il est à noter une déviation du modèle due à l'hypothèse de Ruckenstein portant que les isothermes linéaires. En effet, l'adsorption de CO₂ et CH₄ sur les charbons est connue pour être non linéaire.

1.3.2.4 Loi d'Arrhenius

Il est bien connu que la température a une forte influence sur la vitesse de réaction. Alors que l'influence des concentrations des réactifs sur la vitesse n'obéit à aucune relation générale, la température agit quasiment sans exception (phénomène d'activation). De ce fait, la diffusivité efficace D_e ne dépend que de la température et obéit à la loi proposée par Arrhenius (1889) :

$$D_e = A_f \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

avec E_a l'énergie d'activation de la réaction considérée (J mol^{-1}), R la constante universelle des gaz ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T la température (K) et A_f le facteur de fréquence (s^{-1}).

Afin de déterminer l'énergie d'activation E_a d'une réaction, il suffit de connaître les valeurs expérimentales de D_e pour deux températures ou plus.

1.3.3 Théories de l'adsorption

1.3.3.1 Isothermes d'adsorption/désorption

La présentation la plus utilisée de l'équilibre entre le gaz et le solide est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La quantité de gaz adsorbée par un adsorbant est fonction de la masse de l'échantillon, de la température, de la pression, et de la nature du solide et du gaz (Brunauer, 1945). L'adsorption d'un gaz donné sur un solide particulier peut être représentée par une isotherme d'adsorption, qui représente la variation de la concentration du composé sorbé sur la phase solide (mol m^{-2} ou mol g^{-1}), en fonction de la pression à l'équilibre et à température constante. La forme des isothermes d'adsorption peut fournir des informations sur le processus d'adsorption, et donc sur la porosité aussi bien que sur la surface spécifique de l'adsorbant. Selon la classification de l'IUPAC (1972), il existe six isothermes d'adsorption sensiblement différentes décrivant l'adsorption physique (figure 9).

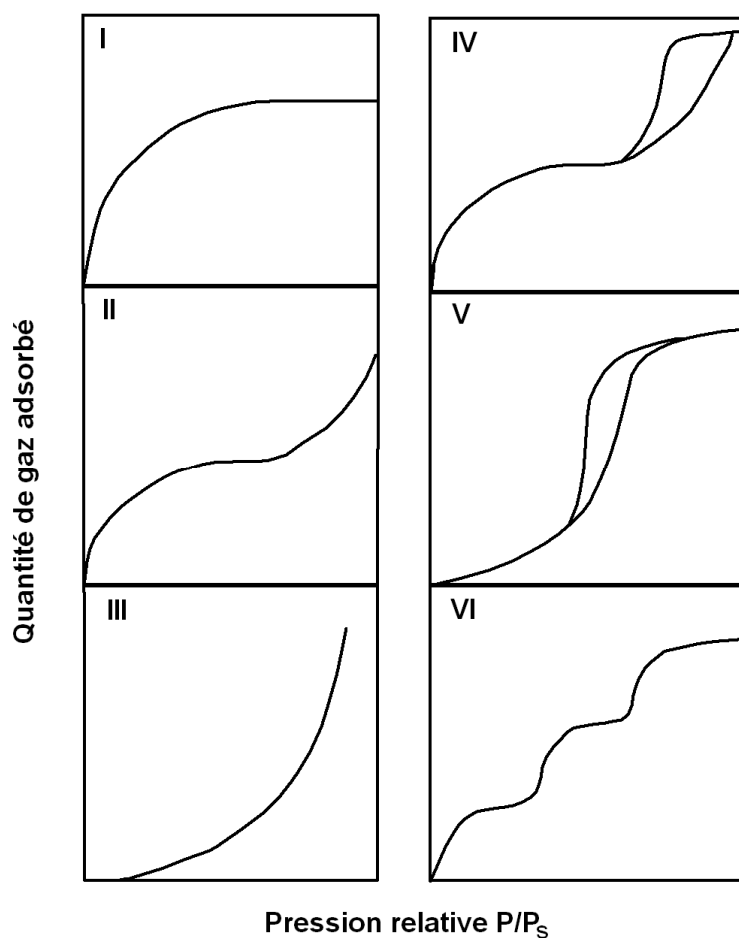


Figure 9 : Les différents types d'isothermes d'adsorption. P_s est la pression de vapeur saturante du gaz (IUPAC, 1972)

Les isothermes de type I se produisent généralement quand une monocouche de molécules de gaz est adsorbée sur un solide non poreux ou quand l'adsorption est dominée par un processus de remplissage des micropores. Ce type d'isotherme s'appelle souvent une isotherme de Langmuir et est caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II représentent au contraire l'adsorption bicouche d'un gaz sur des surfaces ouvertes. Cette isotherme est caractérisée par un point d'inflexion, qui représente l'accomplissement de la monocouche (type I) et le commencement de la formation de la seconde couche (type II).

Le type III est typique d'un adsorbant non poreux ou macroporeux. Cette isotherme implique des interactions faibles entre adsorbant et adsorbé. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes comme le graphite.

Le type IV, qui est semblable au type I pour les basses pressions, est typique d'un adsorbant mésoporeux. L'isotherme montre une capacité d'adsorption maximale à une certaine pression et une boucle d'hystérèse due à la condensation capillaire.

Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. Aussi, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores.

L'isotherme de type VI forme différents paliers (adsorption multicouche). Elle s'observe dans le cas de formations successives de couches adsorbées formées l'une sur l'autre sur une surface non poreuse et homogène.

Après avoir atteint la saturation, en déterminant les quantités de gaz restant adsorbées sur le solide pour des valeurs de pressions décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. La désorption est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz présent. Dans certains cas, l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de gaz restant adsorbée après désorption pour une pression donnée est supérieure à celle présente avant l'essai d'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III.

1.3.3.2 Théorie de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle repose sur différentes hypothèses :

- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- un site adsorbe une seule molécule ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et les sites voisins.

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche. L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le taux de recouvrement θ du gaz sur le solide est donné par (Ruthven, 1984) :

$$\theta = \frac{n^{\text{ex}}}{n_0} \quad (10)$$

avec n^{ex} et n_0 respectivement la quantité de gaz adsorbé et la quantité maximale de gaz adsorbable sur le solide (mol g^{-1}).

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P n^{\text{ex}} (1 - \theta) \quad (11)$$

et,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d n^{\text{ex}} \theta \quad (12)$$

avec k_a et k_d les constantes respectives de l'adsorption et de la désorption.

A l'équilibre, le taux d'adsorption et de désorption est égal :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} P = K_L P \quad (13)$$

avec K_L la constante d'équilibre d'adsorption.

L'isotherme de Langmuir (type I) peut également se présenter sous la forme :

$$\theta = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (14)$$

avec θ la fraction de sites d'adsorption occupés par rapport au nombre de sites d'adsorption disponibles, P la pression d'équilibre (MPa), K_L le paramètre de Langmuir (MPa^{-1}) déterminé à l'aide des données expérimentales.

1.3.3.3 Théorie BET

L'isotherme BET (Brunauer, Emmett et Teller) correspond à une adsorption multicouche. Cette méthode est utilisée pour l'évaluation de la surface spécifique en utilisant l'adsorption

d'un gaz inerte tel que l'azote. Dans leur relation exprimant la quantité adsorbée en fonction de la pression, Brunauer, Emmett et Teller font intervenir l'énergie caractéristique d'adsorption E , qui est aussi la quantité de chaleur qui doit être fournie à une mole de gaz pour en provoquer la désorption. Ils admettent qu'une molécule ne peut se désorber qu'à la condition d'avoir une énergie suffisante. Du nombre de moles adsorbées, seule sera désorbable une fraction égale à $\exp(-E/RT)$.

Brunauer, Emmett et Teller (1938) ont étendu la théorie de Langmuir à l'adsorption des gaz et des vapeurs en couches multimoléculaires (Brunauer, 1945). Ils ont notamment donné l'interprétation théorique des isothermes de type II. Cette isotherme se présente entre autres dans le cas d'adsorption réalisée à basse température et à des pressions pouvant atteindre la pression saturante du gaz liquéfié. L'équation (15) se base sur les hypothèses suivantes :

- dans toutes les couches adsorbées, sauf la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de condensation ;
- à la pression de saturation, l'adsorbat se condense en phase liquide à la surface du solide, c'est-à-dire que le nombre de couches peut devenir infini.

$$\frac{P}{n_0(P_s - P)} = \frac{1}{n^{ex} - K} + \frac{K - 1}{K} \frac{P}{n^{ex} P_s} \quad (15)$$

avec n^{ex} le nombre de moles adsorbé (mol g^{-1}) à la pression P , n_0 le nombre de moles adsorbé sur une monocouche (mol g^{-1}), P la pression d'équilibre (MPa) et P_s la pression de saturation du gaz (MPa) à la température d'essai et $K = \exp((E - E_v)/RT)$ avec E l'énergie caractéristique d'adsorption de la première couche (J mol^{-1}) et E_v celle de chacune des couches à partir de la deuxième (J mol^{-1}).

L'équation BET donne une courbe de type II, dans le cas où $K > 1$; en réalité dans la plupart des cas, la valeur de c est bien supérieure à 1. Quand $K < 1$, c'est-à-dire quand $E < E_v$, l'équation BET conduit à des courbes de type III (Coppens, 1967).

Grâce à la relation (10) et en traçant les valeurs de $(P/(P_s - P))$ en fonction de P (pour des valeurs de P/P_s inférieures à 0,35 = partie linéaire), on obtient la valeur de c , de n_0 et donc le nombre de molécules présentes sur une monocouche ainsi que l'aire spécifique de l'adsorbant. Cette relation permet également de calculer les chaleurs d'adsorption en admettant que E_v a pour valeur la chaleur molaire de condensation de l'adsorbat.

1.3.3.4 Théories de Dubinin

La théorie du remplissage des micropores, développée par Dubinin dans les années 1940, a contribué à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre les pressions d'équilibre et de saturation et le potentiel d'adsorption de Polanyi A (Dubinin, 1960) :

$$A = RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) = - \Delta G \quad (16)$$

Ce potentiel représente le changement d'enthalpie libre ΔG entre la phase liquide (à température T et à pression de saturation P_s) et l'état adsorbé (à température T et à pression d'équilibre P).

La théorie de Dubinin, essentiellement applicable dans le cas du remplissage des micropores, peut aussi être utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses (équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer). Dubinin a montré que, pour un système adsorbat-adsorbant donné, on obtient une seule courbe, appelée courbe caractéristique, si l'on représente le taux de recouvrement θ en fonction de A.

En 1947, ils proposent l'équation Dubinin-Radushkevich qui s'écrit sous sa forme moderne (Dubinin, 1947) :

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad (17)$$

avec θ le taux de recouvrement et E l'énergie caractéristique d'adsorption (J mol^{-1}).

Par la suite, vient la corrélation de Dubinin-Astakhov qui introduit un exposant α variable liée à la distribution de la taille des pores (Dubinin et Astakhov, 1971) :

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^\alpha \right] \quad (18)$$

Plus l'exposant α est élevé, plus la surface du solide étudié est homogène.

Cependant, l'approche de Dubinin-Astakhov possède trois désavantages majeurs (Ruthven, 1984) :

- pour les basses concentrations, l'expression de la courbe caractéristique ne se réduit pas toujours à la loi de Henry ;
- l'estimation du volume molaire de l'adsorbant grâce à la lecture de l'isotherme (saturation à la monocouche) apporte une grande incertitude ;
- l'hypothèse d'une courbe caractéristique indépendante de la température n'est pas valable pour tous les systèmes notamment quand il s'agit de fluides polaires comme l'eau.

1.4 Conclusions

Le stockage géologique du CO₂ dans les veines de charbon apparaît comme une solution intéressante à court et moyen terme pour répondre à la réduction des concentrations du CO₂ de l'atmosphère. De par son origine et la nature de ses différents constituants, le charbon est un matériau très complexe au niveau de sa composition organique et minérale, de sa structure poreuse et de son comportement vis-à-vis des fluides. L'étude microscopique de la sorption de CO₂ sur les charbons et l'application des différents concepts explicités dans la partie 1.3 apporteraient des réponses quant aux processus de diffusion du gaz dans le charbon, à la surface réactive au gaz et à la stabilité de la liaison CO₂-charbon.

1.5 Bibliographie

- Air Liquide, 1976. *Encyclopédie des gaz*. Elsevier, Amsterdam.
- Alexeev A.D., Feldman E.P., Vasilenko T.A., 1999. Alteration of methane pressure in the closed pores of fossil coals. *Fuel* **79**, 939-943.
- Alpern B, 1969. Le pouvoir réflecteur des charbons français. Application et répercussions sur la théorie de A. Duparque. *Annales de la Société Géologique du Nord* **2**, 143-166.
- Anderson R.B., Bayer J., Hofer L.J.E., 1965. Determining surface areas from CO₂ isotherms. *Fuel* **44**, 443-452.
- Arrhenius S., 1889. Über die Reaktionngeschwindigkeit bei des Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeit. Phys. Chem* **4**, 226-248.
- Atkins P.W., 1997. Physical Chemistry. Oxford University Press.
- Barr-Howell B.D., Peppas N.A., Winslow D.N., 1986. Transport of penetrants in the macromolecular structure of coals. II. Effect of porous structure on pyridine transport mechanisms. *Chemical Engineering Communications* **43**, 301-315.
- Bhatia S.K., 1987. Modeling the pore structure of coal. *American Institute of Chemical Engineers* **33**, 1707-1718.
- Brunauer S., 1945. *The adsorption of gas and vapours*. Clarendon Press, Oxford and Princeton University Press, Princeton.
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319.
- Castello M., Bouchi-Lamontagne M., 2005. *La capture et le stockage géologique du CO₂*. Collection BRGM. Les enjeux des Géosciences, septembre.
- Christensen N., 2005. *Les capacités de stockage géologique*. Colloque international : La réduction des émissions et le stockage géologique du CO₂ : innovation et enjeux industriels, Paris, 15 septembre.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions. *Fuel* **78**, 1333-1344.

- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999b. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling. *Fuel* **78**, 1345-1362.
- Cody Jr. G.D., Larsen J.W., Siskin M. 1988. Anisotropic solvent swelling of coals. *Energy & Fuels* **2**, 340-344.
- Cody Jr. G.D., Davis A., 1991. Direct imaging of coal pore space accessible to liquid metal. *Energy & Fuels* **5**, 776-781.
- Coppens P.L., 1967. Synthèse des propriétés chimiques et physiques des houilles — Les houilles belges. Rapport de l'Institut National de l'Industrie Charbonnière, Inichar.
- Crank J., 1975. *The mathematics of diffusion*. 2nd édition. Oxford University Press, 414 pp.
- CRC Handbook of chemistry and physics, 88th ed; Lide, D.R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2007; 6-203.
- Crosdale P.J., Beamish B.B., Valix M., 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology* **35**, 147-158.
- Day D.J., Duffy G.J., Saghaifi A., Sakurovs R., 2005. Factors controlling CO₂ absorption in Australian coals. *Greenhouse Gas Control Technologies* **7**, 2221-2224.
- Depovere P., 2006. *Chimie Générale*, 3ed. De Boeck Université, 112 pp.
- Deul M., Annell C.S., 1956. Occurrence of minor elements in ash of low-rank coal from Texas, Colorado, North Dakota, and South Dakota. *Geol. Surv. Bull.* **1036**, 155-172.
- Diessel C.F.K., 1992. *Coal-Bearing Depositional Systems*. Springer-Verlag, Berlin, 667 pp.
- Drescher I., 2005. *L'apport des biocarburants et des carburants alternatifs dans la réduction des émissions de CO₂ du secteur des transports*. Colloque international : La réduction des émissions et le stockage géologique du CO₂ : innovation et enjeux industriels, Paris, 15 septembre.
- Doyle B.R., 2001. *Hazardous gases underground: Applications to tunnel engineering*. CRC Press, 375 pp.
- Dubinin M.M., Zaverina E.D., 1947. *Zh. Fiz. Khim.* **21**, 1373-1376.
- Dubinin M.M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Review* **60**, 235-241.

- Dubinin M.M., Astakhov ., 1971. *Izvest. Akad. Nauk SSSR (ser. khim.)* **11**, 4-5.
- Faulon, J.L., Mathews, J.P., Carlson, G.A., Hatcher, P.G., 1994. Correlation between microporosity and fractal dimension of bituminous coal based on computer-generated models. *Energy & Fuels* **8**, 408-414.
- Gamson P., Beamish B., Johnson D., 1996. Coal microstructure and secondary mineralization: their effect on methane recovery. Dans Gayer R., Harris I. (Eds.), Coalbed Methane and Coal Geology. *Geological Society Special Publication* **109**, 165-179.
- Gentzis T., 2001. Subsurface sequestration of carbon dioxide—an overview from an Alberta (Canada) perspective. *International Journal of Coal Geology* **43**, 287-305.
- Gentzis T., Deisman N., Chalaturnyk R.J., 2007. Geomechanical properties and permeability of coals from Foothills and Mountain regions of western Canada. *International Journal of Coal Geology* **69**, 153-164.
- GIEC, 2005. Bilan 2005 des changements climatiques : Les éléments scientifiques. Rapport technique, GIEC.
- GIEC, 2007. Bilan 2007 des changements climatiques : Les éléments scientifiques. Rapport technique, GIEC.
- Gray I., 1987. Reservoir engineering in coal seams, Part 1 – The physical process of gas storage and movement in coal seams. *Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering* **2**, 28-34.
- Gregg S.J., Sink K.S.W., 1982. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic press, N.Y.
- Gunther J., 1965. Etude de la liaison gaz-charbon. *Revue de l'industrie minière* **47**, 693-708.
- Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990. Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact of permeability of coal. *Fuel* **69**, 551-556.
- He H., Keyu W., Bodily D.M., Hucka V.J., 1995. Density measurements of Argonne Premium coal samples. *Energy & Fuels* **9**, 20-24.
- Heymans N., von Schmeling H.-H.K.-B., Kausch H.-H., Plummer C.-J., Decroly P., 2001. *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*. PPUR presses polytechniques, 657 pp.

- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2007. Climate change, 2007: the scientific basis.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2004. Climate change, 2004: the scientific basis.
- International Union of pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1972. *Manuals of symbols and terminology for physico chemical quantities and units*. Butterworth, London, U.K.
- Jeger C., Liabeuf J.J., 1976. Gisement et dégagement de grisou. *Revue de l'Industrie Minérale N° Spécial Mine* **2/76**, 1-29.
- Kotlensky W.V., Walker Jr. P.L., 1960. Proceedings of 4th Conference on Carbon. Pergamon, Oxford, 423-442.
- Larsen J.W., Hall P., Wernett P.C., 1995. The Pore structure of the Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* **9**, 324-330.
- Larsen J.W., 2004. The effects of dissolved CO₂ on coal structure and properties. *International Journal of Coal Geology* **57**, 63-70.
- Larsen J.W., Lee D., 2006. Steric effects on diffusion into bituminous coals. *Energy & Fuels* **20**, 257-261.
- Langmuir I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **40**, 1361-1403.
- Lynch J., 2001. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*. Editions Technip.
- Lyons P.C., Alpern B., 1989. *Coal*. Elsevier, 678 pp.
- Maggs F.A.P., Schwabe P.H., Williams J.H., 1960. Adsorption of Helium on Carbons: Influence on Measurement of Density. *Nature* **186**, 956-958.
- Mahajan O.P., Walker Jr. P.L., 1978. Porosity of coals and coal products. University Park, PA, Pennsylvanian State University – Coal research section.
- Mahajan O.P., 1984. Physical characterization of coal. *Powder Technology* **40**, 1-15.
- Marsh H., 1965. The determination of surface area of coals – some physicochemical considerations. *Fuel* **44**, 253-268.

- Maggs F.A.P., Schwabe P.H., Williams J.H., 1960. Adsorption of helium on carbons: influence on measurement of density. *Nature* **186**, 956–958.
- De Marsily G., 1981. *Hydrogéologie quantitative*. Collection Sciences de la Terre. Masson ed., Paris, 215 pp.
- Medek, J., 1977. Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm. *Fuel* **56**, 131-133.
- Milewska-Duda J., Duda J., Nodzenski A., Lakatos J., 2000. Absorption and adsorption of methane and carbon dioxide in hard coal and active carbon. *Langmuir* **16**, 5458-5466.
- Nandi S.P., Walker Jr P.L., 1975. Activated diffusion of methane from coals at elevated pressures. *Fuel* **54**, 81-86.
- Papon P., Leblond J., 1990. *Thermodynamique de la matière*. Hermann, Paris.
- Pauwels H., Gaus I., le Nindre Y.M., Pearce J., Czernichowski-Lauriol I., 2007. Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO₂ storage site (Montmiral, France): Lessons of CO₂-water-rock interaction assessment and monitoring. *Applied Geochemistry* **22**, 2817-2833.
- Peppas N.A., Lucht L.M., 1985. Transport of penetrants in the macromolecular structure of coals. I. Anomalous transport in untreated and pyridine-extracted coals. *Chemical Engineering Communications* **37**, 333-354.
- Ritger P.L., Peppas N.A., 1987. Transport of penetrants in the macromolecular structure of coals 7. Transport in thin coal sections. *Fuel* **66**, 1379-1388.
- Rojey A., Jaffrey C., Cornot-Gandolphe S., Durand B., Jullian S., Vallais M., 1997. *Natural Gas: Production, Processing, Transport*. Editions Technip, Paris, 429 pp.
- Romanov V.N., Soong Y., 2009. Helium-volume dynamics of Upper Freeport coal powder and lumps. *International Journal of Coal Geology* **77**, 10-15.
- Roustan M., 2004. Absorption en traitement d'air. *Techniques de l'Ingénieur* **G1750**, 1-15.
- Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R., 1971. Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chemical Engineering Science* **26**, 1305-1318.
- Ruthven D.M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley Interscience, New York, 433 pp.

- Sakka S., 2002. *Sol-gel science and technology: topics in fundamental research and applications. Volume 4 Sol-gel processing of porous materials: applications to catalysts, enzymes, chemical analysis, sensors, and membranes*. Kluwer Academic Publishers, 453 pp.
- Scott A.R., 2002. Hydrogeologic factors affecting gas content distribution in coal beds. *International Journal of Coal Geology* **50**, 363-387.
- Shieh J-J, Chung T.S., 1999. Gas permeability, diffusivity, and solubility of poly(4-vinylpyridine) film. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **37**, 2851-2861.
- Smith I.M., 1999. *CO₂ reduction-prospects for coal*. IEA Coal Research, CCC/26. IEA Coal Research, London. 84 pp.
- Smith D.M., Williams F.L., 1984. Diffusion models for gas production from coals. *Fuel* **63**, 251-255.
- Stopes M.C., 1935. On the petrology of banded bituminous coals. *Fuel in Science and Practice* **14**, 4-13.
- Toda Y., 1972. Densities of coals measured with various liquids. *Fuel* **51**, 108-112.
- Van Krevelen D.W., 1993. *Coal typology, chemistry, physics, constitution*, 3rd ed. Elsevier, Amsterdam.
- Vandeloise R., 1970. *Adsorption et désorption du méthane. Application au contrôle du dégagement du grisou dans les travaux souterrains*. Communication présentée aux journées d'information : "Recherche Charbonnière – Applications à la technique minière – Base pour nouveaux produits" organisées par la CEE (Luxembourg), 8-9 décembre.
- Walker Jr. P.L., Kini K.A., 1965. Measurement of the ultrafine surface area of coals. *Fuel* **44**, 453-459.
- Walker Jr. P.L., Austin L.G., Nandi S.P., 1966. *Chemistry and Physics of Carbon*. In: M. Dekker. New York 257- 371.
- Walker Jr. P.L., Verma S.K., Rivera-Utrilla J., Khan R., 1988. A direct measurement of expansion in coals and macerals induced by carbon dioxide and methanol. *Fuel* **67**, 719-726.

Weishauptová Z., Medek J., 1998. Bound forms of methane in the porous system of coal. *Fuel* **77**, 71-76.

Wiser W.H., 1973. Chemical aspects of the conversion of coal to liquid and gaseous fuel. Electric Power Research Institute Conference on Coal Catalysis. Santa Monica, Californie, 24-25 septembre 1973.

Chapitre 2. Caractérisation des charbons

« Why discrimination in the world?
God made the world for men to live
And he said one world one people
Yes he said one world one people
But I can see black and white fighting every day »
Tiken Jah Fakoly (Discrimination)

2.1 Origine et composition des charbons

Les travaux de recherche ont porté sur l'étude de deux charbons : le charbon du bassin de Lorraine et le charbon du bassin de Gardanne. Le choix de ces deux charbons a été guidé par une étude antérieure portant sur les bassins houillers français. Cette étude a montré que ces deux bassins sont les mieux référencés et qu'ils présentent les caractéristiques géologiques et structurales nécessaires pour une étude plus approfondie du stockage géologique du CO₂ (Bonijoly *et al.*, 2006). De plus, des extractions de blocs de charbon de ces bassins ont pu être possibles dans la dernière phase de l'exploitation des mines opérant dans ces bassins avant leurs fermetures. Avant le début des expérimentations, fin 2005, les blocs de charbon d'environ 20-30 cm étaient stockés sous film plastique pour les protéger des poussières, de l'humidité et à moindre mesure de l'air. Les blocs de charbons ont pu être oxydés au contact de l'oxygène de l'air pendant leur stockage. L'oxydation peut causer des changements structuraux par absorption de l'oxygène dans le charbon et/ou gazéification de la matière organique du charbon. Ces deux processus ont généralement lieu à hautes températures (> 373 K) (Bruening et Cohen, 2005 ; Grzybek *et al.*, 2006). Néanmoins même si la cinétique de l'oxydation est lente à basse température, la structure du charbon peut être modifiée. Ainsi, les échantillons utilisés pour les expériences de sorption ont été prélevés au cœur des blocs de charbon, où *a priori* l'oxydation y est moins importante. Ces échantillons ont ensuite été broyés à l'air libre à l'aide d'un broyeur à boulets et mélangés pour uniformiser l'échantillon à chaque granulométrie. Des échantillons broyés ont ensuite été analysés par différentes techniques pour connaître la composition et la structure des charbons. Les résultats de ces analyses sont présentés dans ce chapitre.

2.1.1 Origines des charbons

- Le charbon Albert provient du bassin houiller de Lorraine (figure 10). La partie connue du bassin de Lorraine s'étend sur environ 500 km². Formé lors du Carbonifère, il compte environ 75 couches dans les étages du Westphalien et du Stéphalien. Bien que variable selon le secteur, l'épaisseur cumulée de la houille est de 100 m environ. La structure géologique du gisement est compliquée. Ce gisement est le prolongement, en France, de celui exploité depuis le XVI^{ème} siècle en Sarre où il affleure.

L'inclinaison des veines de charbon varie d'une configuration de plateaux (entre 0 et 30° d'inclinaison) jusqu'à une configuration de dressants (inclinaison > 65 °), en passant par les « semi-dressants ». Les différentes veines de charbon de ce bassin sont intercalées avec des séries *a priori* perméables (séries gréseuses et conglomérats) et des séries moins perméables voire très peu perméables, principalement argileuses (Bonijoly *et al.*, 2006). Le charbon étudié provient de la veine Albert exploitée dans la partie centre du bassin par la mine de La Houve (figure 10).

- Le charbon Grande Mine provient du bassin houiller de Gardanne (figure 11). Le gisement de Gardanne (ou de l'Arc) s'est développé dans la période du Crétacé au sein d'une formation marno-calcaire. La partie connue du bassin s'étend sur 1500 km² environ et se présente comme un synclinal dissymétrique. La faille d'Aix, accident géologique majeur, sépare le bassin en deux compartiments. Le bassin est recouvert d'une épaisse couverture imperméable (entre 100 et 200 m) composée d'argiles et de gypse. Des dépôts de calcaires lacustres sont intercalés entre les différentes veines du bassin. La couche de charbon la plus importante du dépôt houiller est la veine Grande Mine. Cette veine est la plus profonde du gisement et son épaisseur est au maximum de 5 m. Cette veine affleure au sud et à l'est et elle plonge régulièrement vers le nord ou vers l'ouest. La veine Grande Mine a fait l'objet des principales exploitations dans le bassin. Le charbon étudié provient de cette couche principale du bassin.

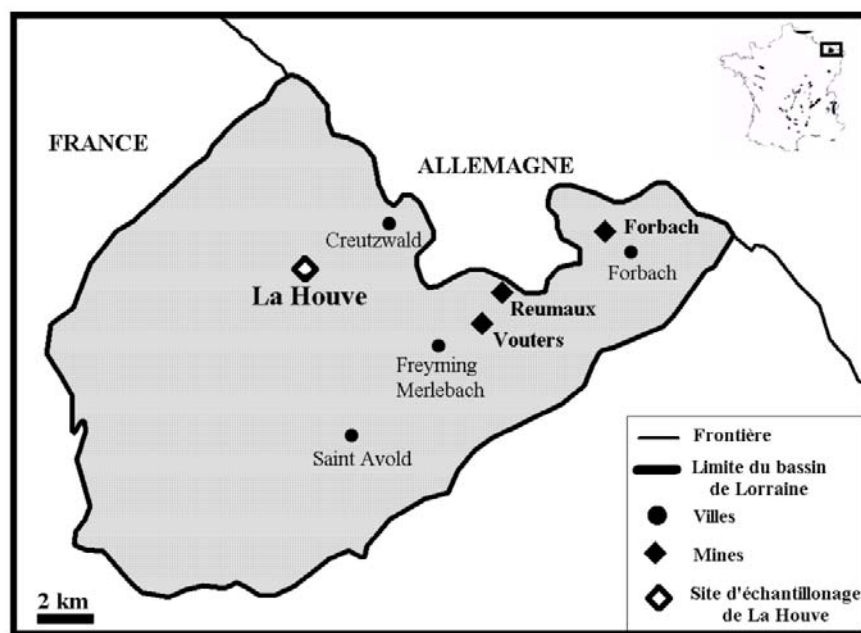


Figure 10 : Gisement du bassin de Lorraine et localisation du site de La Houve

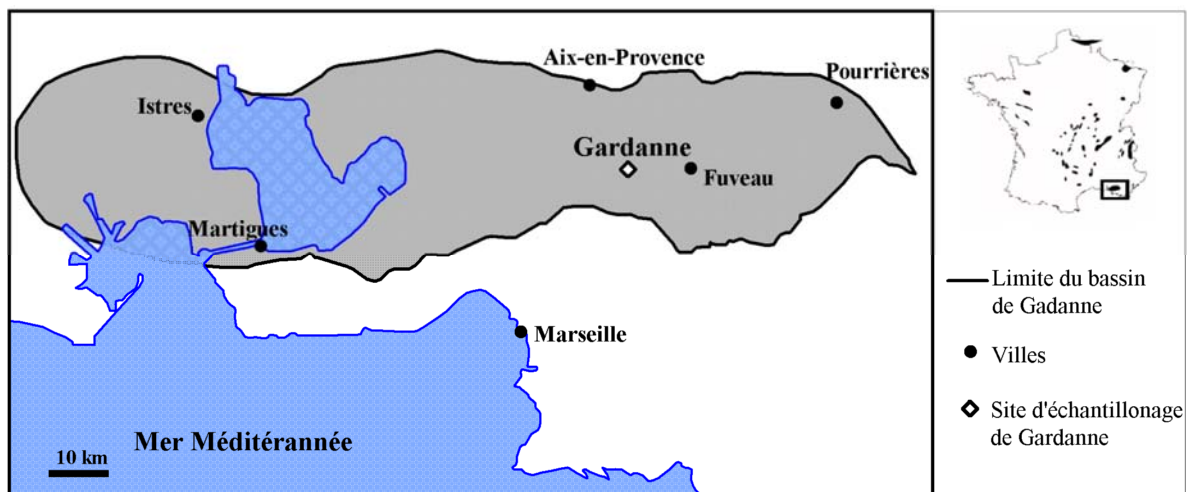


Figure 11 : Gisement du bassin de Gardanne et localisation du site de La Houve

2.1.2 Analyses immédiate et élémentaire

L'analyse immédiate d'un solide carboné couvre la détermination des paramètres suivants : humidité, taux de cendres, indice de matières volatiles et calcul du carbone fixé (ASTM D 3172, 1989). La détermination de ce dernier est surtout utile pour déterminer le rapport de combustible dans un but énergétique et ne sera pas déterminée dans notre étude. L'analyse immédiate permet de classer un charbon selon son rang par des méthodes simples et rapides. L'analyse élémentaire comprend la détermination des concentrations massiques en éléments carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre (CHONS) et dans certains cas en éléments chlore et phosphore. Les analyses immédiate et élémentaire (tableau 3) ont été réalisées par le laboratoire ASCAL (Forbach, France) selon les normes ISO et françaises (ISO/TS 12902; NF M 03-003; NF M 03-004; AFNOR, 1994, 2003) pour les deux charbons, à une granulométrie de 0,5-1,0 mm. La teneur en carbone du charbon Albert est plus forte que celle du charbon Grande Mine. Ceci indique que ce dernier est moins évolué que le charbon Albert. Le charbon Grande Mine se caractérise aussi par une humidité plus importante (6,7 %) que celle du charbon Albert (3,3 %). Le pouvoir réflecteur de la vitrinite a été estimé selon des procédures standards recommandés par le Comité International du Charbon et de la Pétrologie du charbon ICCP (ISO 7404-2 ; ICCP, 1963 ; 1971). Le pouvoir réflecteur de la vitrinite du charbon Albert indique que ce charbon est un charbon de rang bitumineux moyen (high volatile bituminous B coal) selon la classification ISO (Tableau 2). Le pouvoir

réflecteur de la vitrinite du charbon Grande Mine indique que ce charbon est un charbon de rang lignite.

Les résultats des analyses présentés dans les tableaux 3 à 5 ont été obtenus à partir d'un charbon broyé et tamisé pour une granulométrie comprise entre 0,5 et 1,0 mm. Les résultats varient légèrement selon la granulométrie utilisée. Les résultats pour la granulométrie 0,04-0,25 mm sont donnés dans le chapitre 5 (tableau 17). Selon la granulométrie des échantillons analysés, la composition élémentaire et les teneurs en eau et cendres peuvent changer car les différents constituants du charbon ne se comportent pas de la même manière au broyage. Ces différences peuvent aussi influencer sur la capacité de sorption des gaz et sont à prendre en compte lors d'études à différentes tailles de grains.

Concernant la matière minérale, les analyses ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 11885. La proportion en sulfates a été mesurée selon la norme EN 196-2. Les résultats sont présentés dans le tableau 4. Le charbon Albert possède une forte proportion en Fe (exprimé en Fe_2O_3) et en Si (exprimé en SiO_2). La matière minérale de ce charbon est constituée majoritairement de carbonates (près de 60 %). Le charbon Grande Mine se distingue par sa forte teneur en matière minérale (26,3 %), ce qui lui confère un caractère finement détritique : c'est un lignite terrigène. L'analyse du microfaciès réalisée à l'aide d'un microscope Leica DMRX-MPV SP au laboratoire LAOP (Tübingen, Allemagne) a mis en évidence des restes de feuilles, d'algues, des fragments de coquilles et d'écailles de poisson. Sur la figure 12, le passage progressif du charbon pur aux faciès argilo-carbonatés est mis en évidence.

Tableau 3 : Analyses immédiate et élémentaire des charbons (0,5-1,0 mm)

	Analyse immédiate (masse %)				Analyse élémentaire (masse %)					
	VRr ^b (%)	H (%)	cendres ^c	MV ^a	C ^a	H ^a	N ^a	O ^a	S ^{c,d}	Cl ^c
Albert	0,75	3,3	5,3	38,1	79,8	5,1	1,2	12,9	0,6	0,4
Grande Mine	0,43	6,7	26,3	43,5	68,9	5,1	1,8	19,8	4,4	-

^a base sèche sans cendres; ^b VRr : pouvoir réflecteur moyen de la vitrinite, ^c base sèche, ^dS : soufre total

Tableau 4 : Analyses de la matière minérale des charbons (0,5-1,0 mm)

	Fe (%) (Fe ₂ O ₃)	Si (%) (SiO ₂)	Al (%) (Al ₂ O ₃)	Ca (%) (CaO)	Mg (%) (MgO)	K (%) (K ₂ O)	Na (%) (Na ₂ O)	Sulfates (%)
Albert	37,3	17,4	1,7	9,5	14,0	1,2	0,4	0,08
Grande Mine	5,8	25,3	5,4	58,3	0,6	0,4	0,2	2,4

Tableau 5 : Compositions macérales des charbons (0,5-1,0 mm)

Analyse macérale ^a (vol. %)			
	Vitrinite	Liptinite	Inertinite
Albert	79,2	13,3	7,5
Grande Mine	72,7	19,6	7,7

^a sans cendres

2.1.3 Composition pétrographique

L'analyse pétrographique des deux échantillons a été réalisée au laboratoire LAOP (Tübingen, Allemagne) selon les normes ISO 7404-3; ISO 7404-5 (ICCP, 1963 ; 1971). Le charbon Albert est riche en vitrinite (79,2 %). Les proportions de liptinite et d'inertinite sont assez faibles (Tableau 5). Le charbon Grande Mine présente des proportions similaires en macéraux. Les deux charbons possèdent les caractéristiques macérales des charbons du bassin de Lorraine et du bassin de Gardanne, respectivement. En effet, plusieurs travaux ont porté sur l'étude pétrographique de ces charbons et de leur pouvoir réflecteur de la vitrinite (Alpern, 1966 ; Durand *et al.*, 1980 ; Gonzalez, 1980). Leurs auteurs ont reporté des compositions macérales similaires en tenant compte du fait que le VRr d'une même couche est relativement dispersé et que cette dispersion peut se retrouver à l'intérieur d'un même échantillon (Alpern, 1966).

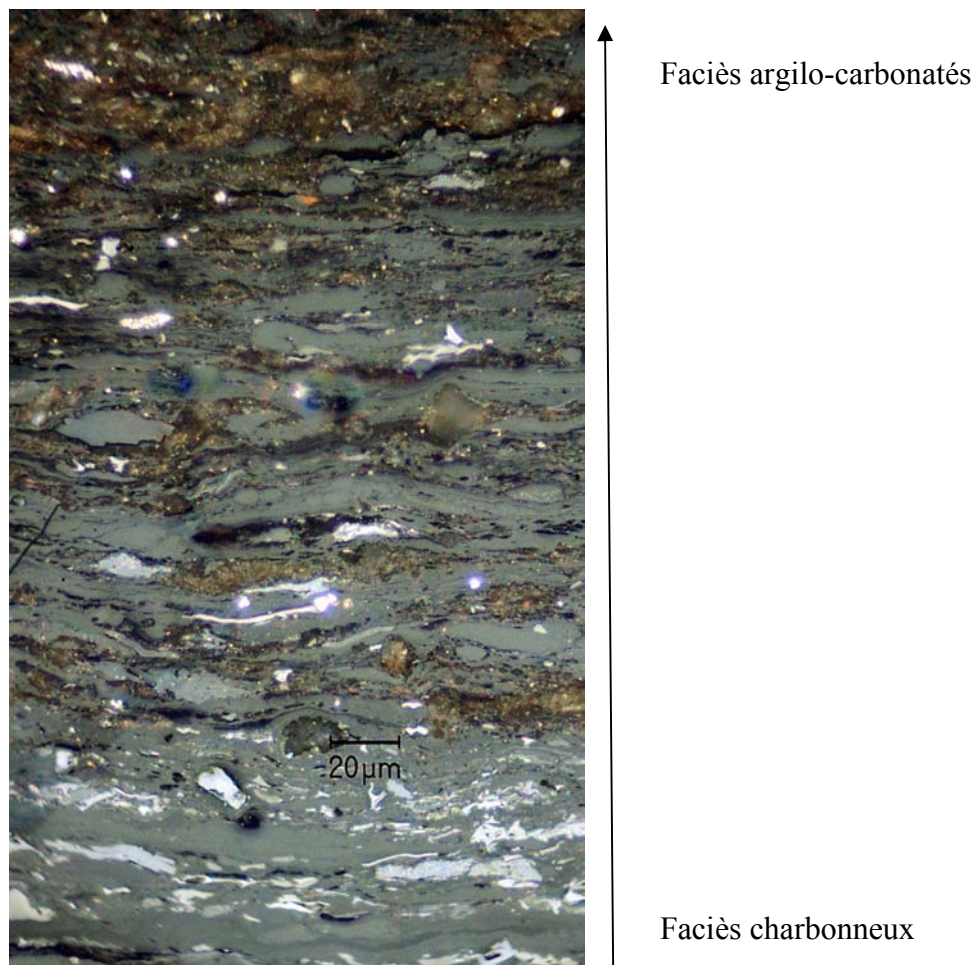


Figure 12 : Faciès charbonneux passant progressivement au faciès argilo-calcaire du charbon Grande Mine (section polie en grain en lumière blanche réfléchie, sous immersion d'huile réalisée avec un microscope Leica DMRX-MPV SP)

2.1.4 Caractéristiques des grains de charbons

2.1.4.1 Observation par Microscopie Electronique à Balayage

Les échantillons broyés de charbon ont été analysés à l'aide d'un microscope électronique à balayage à dispersion d'énergie MEB-EDS (Jeol 6360LV, PGT Sahara) au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG, Toulouse, France)). Le principe du MEB-EDS est donné en Annexe A.

Le charbon Albert est présenté sous deux granulométries 0,5-1,0 mm et 0,04-0,25 mm (figure 13). Les grains présentent des cassures abruptes dues au broyage. La forme des grains de

charbon n'est pas homogène. La matière minérale se distingue par une couleur blanche ou gris clair par rapport à la matière organique de couleur gris foncé.

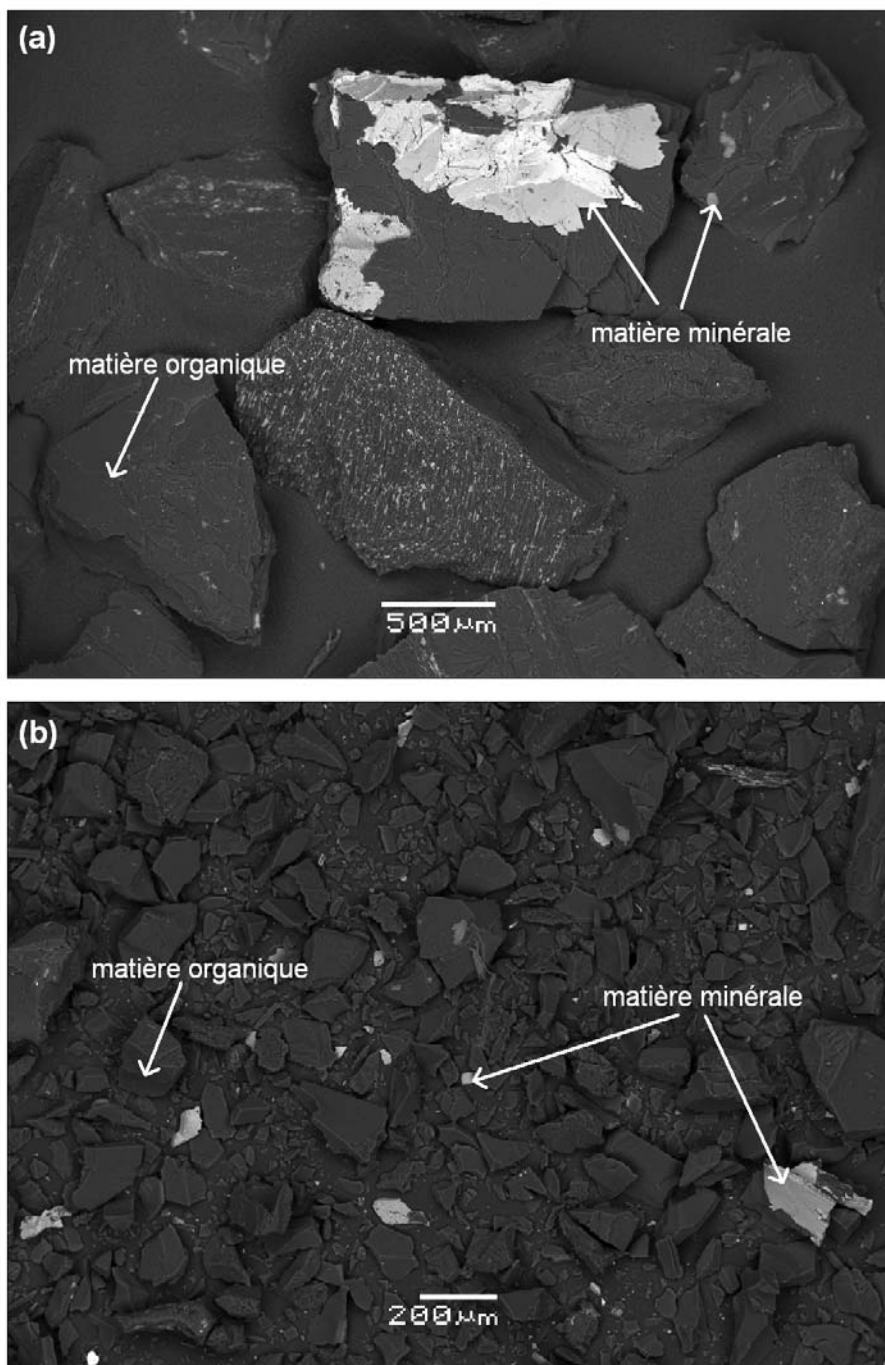


Figure 13 : Grains du charbon Albert séché broyé à la granulométrie (a) 0,5-1,0 mm et (b) 0,04-0,25 mm (Images BEC, 25 kV)

2.1.4.2 Analyse granulométrique

Au vu des observations précédentes, une analyse de la distribution en taille de particules a été réalisée pour estimer le rayon moyen des grains de charbons, r_0 , nécessaires lors des calculs de coefficient de diffusion (cf. chapitres 3, 5 et 6). Les échantillons ont été broyés et séparés en trois classes distinctes, 0,04-0,25 mm, 0,5-1,0 mm et 5-10 mm, à l'aide de tamis normalisés (ISO 3310-1 : 2000, AFNOR NF X 11-504). Les rayons moyens des deux premières classes ont été vérifiés à l'aide d'un analyseur de particules Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd) au laboratoire des Sciences de la Terre de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. La distribution en taille de particules est représentée sur la figure 14 pour les charbons Albert et Grande Mine. Même si les échantillons ont été broyés puis tamisés, la taille des particules s'étend au-delà des limites des tamis, surtout pour la granulométrie 0,5-1,0 mm.

Pour la granulométrie 0,04-0,25 mm, le rayon moyen des grains a été estimé à 0,1 mm et 0,08 mm, pour les charbons Albert et Grande Mine, respectivement. Pour la granulométrie 0,5-1,0 mm, il a été estimé à 0,48 mm et 0,54 mm, pour les charbons Albert et Grande Mine, respectivement. L'écart entre la taille des grains estimée et les tamis utilisés est probablement dû à la forme des grains de charbon. En effet, les mailles des tamis peuvent laisser passer des grains sous leur forme allongée de longueur supérieure aux mailles (figure 14).

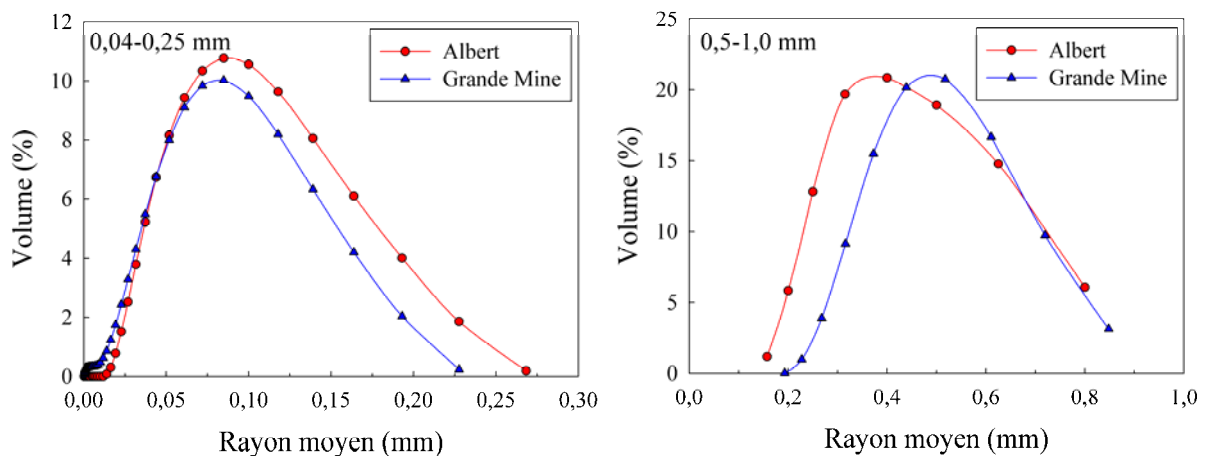


Figure 14 : Distribution de la taille des particules pour les charbons étudiés pour les granulométries (a) 0,04-0,25 mm et (b) 0,5-1,0 mm

Pour la granulométrie 5-10 mm, la distribution de la taille des particules n'a pu être mesurée par l'analyseur Mastersizer 2000. La taille des particules a été estimée manuellement sur 50 grains, à l'aide d'un pied à coulisse. Pour la granulométrie 5-10 mm, Le rayon moyen est de l'ordre de 6,0 mm et 5,4 mm, pour les charbons Albert et Grande Mine, respectivement.

2.2 Caractéristiques physiques des charbons

Les résultats des analyses présentés dans cette partie et dans la thèse sont donnés sur la base d'un charbon « brut », c'est-à-dire en incluant la matière minérale. En effet, l'absence d'interaction entre la matière minérale et certains gaz étudiés n'a pas été prouvée, autant au niveau cinétique qu'au niveau de la capacité de sorption. La comparaison des données sur la base d'un charbon sans matière minérale sera signalée par l'expression « base sans cendres » ou « ash free basis ». Rodrigues *et al.* (2008) ont étudié l'adsorption d'un mélange gazeux (principalement CH₄) sur des charbons avec matière minérale et ces mêmes charbons traités avec une teneur inférieure en matière minérale. La variation de capacité d'adsorption entre ces charbons traités et non traités était assez faible (< 6 %). Malheureusement, seule la proportion des matières minérales est rapportée dans ces travaux et non la nature de ces matières minérales. Par exemple, l'adsorption de CO₂ dans des argiles ou sur des oxydes de fer comme la goethite, éléments parfois contenues dans les charbons, n'est pas négligeable (Almore, 1974 ; Fripiat *et al.*, 1974 ; Molina-Sabio *et al.*, 2001), la surface spécifique de certaines smectites pouvant atteindre 700 m² g⁻¹.

2.2.1 Surface spécifique et volume poreux

La surface spécifique et le volume poreux des charbons Albert et Grande Mine ont été étudiés au porosimètre à gaz (Belsorp-Mini, BelJapan) jusqu'à une pression de 0,1 MPa avec CO₂ à 273 K et 298 K, Xe à 273 K et N₂ à 77 K. La surface spécifique a été estimée à partir de la théorie BET et le volume poreux à partir de la théorie de Dubinin-Astakhov. Les résultats sont reportés dans le tableau 6 et le principe du porosimètre à gaz est présenté en Annexe A.

La surface spécifique estimée avec N₂ à 77 K (méthode BET à un point) est très faible comparée aux surfaces spécifiques mesurées avec les autres gaz (0,6 et 0,7 m² g⁻¹). Dû à la faible énergie cinétique du N₂ à 77 K et à la diminution de la taille des pores à faibles températures, cette surface spécifique correspond uniquement à la part de macroporosité. Des

résultats similaires sur les charbons sont généralement rencontrés dans la littérature (Lamond et Marsh, 1964 ; Mahajan, 1984). Le CO₂ à 298 K et le Xe à 273 K présentent une surface projetée à peu près égale, pour autant les surfaces spécifiques ne sont pas similaires. La forme de la molécule ainsi que l'affinité entre le gaz et le charbon sont à prendre en compte. Les valeurs obtenues avec Xe sont environ deux fois moins importantes que celles avec CO₂ à 273 K. De nombreux travaux ont comparé les différentes surfaces spécifiques obtenues avec différents gaz et différentes températures (Walker *et al.*, 1988 ; Walker *et al.*, 1968 ; Walker et Kini, 1965 ; Marsh et Siemieniowska, 1965 ; Kini, 1963). Les travaux de Walker et Kini (1965) ont montré que pour les charbons de bas rang (%C < 80 %), les surfaces spécifiques estimées avec Xe à 273 K sont inférieures à celles mesurées avec CO₂ à 273 K. Par contre, pour les charbons de haut rang, les surfaces spécifiques estimées avec ces deux gaz sont à peu près égales. De ce fait, l'utilisation du Xe à 273 K est controversée et ne peut être utilisée lors de comparaison sur plusieurs charbons. Les surfaces spécifiques qui représenteraient au mieux la surface globale du charbon seraient celles réalisées avec CO₂ à 298 K bien que les molécules de CO₂ s'absorbent sur la surface du charbon (Larsen *et al.*, 1995). La surface spécifique estimée avec CO₂ à 273 K est aussi utilisée pour caractériser la surface des charbons. Néanmoins, une température plus élevée au cours de l'analyse confère aux molécules de gaz une énergie cinétique plus forte qui leur permettrait d'accéder plus facilement dans le réseau poreux. Mêmes si les valeurs de surfaces spécifiques et de volume poreux estimés avec CO₂ à 298 K restent discutables dues à leurs surestimations du fait de la possible absorption du CO₂, elles serviront dans nos travaux à titre de comparaison.

Tableau 6 : Surface spécifique et volume poreux des charbons Albert et Grande Mine

Gaz, température	Surface projetée de la molécule σ (nm ²)	Surface spécifique ϵ (m ² g ⁻¹)		Volume poreux V_p (cm ³ g ⁻¹)	
		Albert	Grande Mine	Albert	Grande Mine
CO ₂ , 298 K	0,253	94	55	0,027	0,020
CO ₂ , 273 K	0,204 ^a	108	66	0,025	0,017
Xe, 273 K	0,249 ^b	44	37	0,011	0,009
N ₂ , 77 K	0,162	0,7	0,6	-	-

^a Marsh (1965) ; ^b Kini (1963)

2.2.2 Sorption de différents gaz à basses pressions

La sorption à basses pressions de He, N₂, Ar, CH₄ et CO₂ a été estimée à l'aide d'un porosimètre à gaz (Belsorp-Mini, BelJapan) pour évaluer la part de sorption potentielle durant les mesures de masses volumiques mesurées auparavant à 298 K et à 0,1 MPa. Les isothermes de sorption des gaz étudiés sont représentées dans la figure 15 pour les charbons séchés Albert et Grande Mine, respectivement. Les capacités de sorption d'excès des gaz, à 0,1 MPa et 298 K, sont reportées dans le tableau 6. Pour les deux charbons, le CO₂ est le gaz dont la capacité de sorption est la plus élevée par rapport aux autres gaz étudiés (0,36 et 0,25 mmol g⁻¹, pour Albert et Grande Mine, respectivement).

Pour le charbon Albert, He est le gaz le moins sorbé avec 0,01 mmol g⁻¹ à 0,1 MPa et 298 K suivi du N₂ (0,015 mmol g⁻¹). Pour le charbon Grande Mine, la capacité de sorption de He est plus importante (0,01 mmol g⁻¹) que pour N₂ et Ar (0,007 et 0,009 mmol g⁻¹, respectivement). Malgré cette différence, la capacité de sorption de ces trois gaz reste du même ordre de grandeur. La capacité de sorption de He sur les deux charbons est similaire (0,01 mmol g⁻¹).

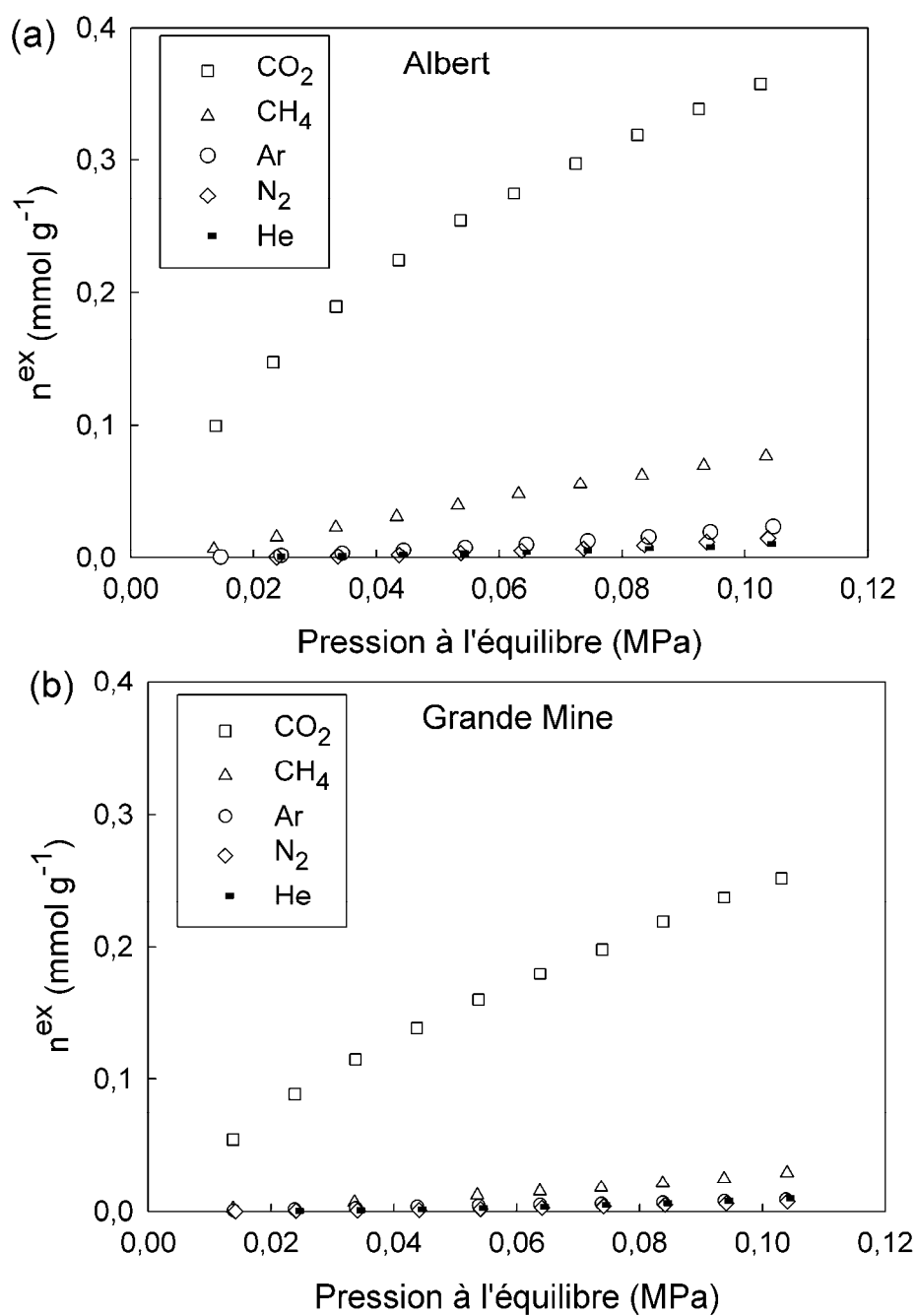


Figure 15 : Comparaison des isothermes de sorption de différents gaz sur les charbons (a) Albert et (b) Grande Mine séchés à 298 K (0,5-1,0 mm)

2.2.3 Masse volumique

La masse volumique des charbons est un paramètre intrinsèque important. Sa détermination a été d'autant plus étudiée qu'elle est utile pour les calculs des capacités de sorption de gaz (cf. Annexe A). Les masses volumiques ont été réalisées au pycnomètre avec He, N_2 , Ar, CH_4 et

CO₂, à température ambiante et à 0,1 MPa. Au cours d'un essai, cinq mesures de masses volumiques ont été faites, l'essai étant répété une fois. Les moyennes de ces 10 mesures sont reportées pour chaque gaz associé à son diamètre moléculaire (Air Liquide, 1976) dans le tableau 7. La variation entre 10 mesures réalisées sur le même charbon est d'environ 0,06 %, égale à l'erreur associée au pycnomètre. L'erreur associée à la masse de charbon introduite est de $\pm 0,1$ mg.

Les essais ont été réalisés d'une part avec des charbons séchés, et d'autre part avec des charbons non séchés présentant 3,3 % et 4,4 % d'humidité pour les charbons Albert et Grande Mine, respectivement. Les masses volumiques des charbons séchés et non séchés ne varient pas de plus de 0,01 g cm⁻³. L'influence des molécules d'eau sur les mesures de masses volumiques réalisées au pycnomètre est négligeable, dans nos conditions expérimentales.

Tableau 7 : Masses volumiques moyennes des charbons Albert et Grande Mine (0,5-1,0 mm) et capacités de sorption d'excès obtenues au porosimètre à gaz à 0,1 MPa et 298 K sur les charbons séchés (0,04-0,25 mm)

Gaz utilisé	Diamètre moléculaire (nm)	Masse volumique (g cm ⁻³)		Capacité de sorption d'excès n ^{ex} (mmol g ⁻¹)	
		Albert	Grande Mine	Albert	Grande Mine
He	0,186	1,3074	1,6785	0,010	0,010
N ₂	0,30-0,41	1,3089	1,6677	0,015	0,015
Ar	0,38	1,3273	1,7135	0,023	0,009
CH ₄	0,40	1,3535	1,8067	0,08	0,03
CO ₂	0,51-0,35	-	-	0,36	0,25

Comme la sorption du CO₂ sur le charbon est trop importante dans les premiers instants, le volume de CO₂ injecté dans le pycnomètre ne reste pas à l'équilibre au cours des analyses. Par conséquent, les masses volumiques n'ont pu être estimées correctement. Par contre pour CH₄, la baisse due à la sorption n'est pas assez importante dans les premiers instants et la masse volumique a donc pu être évaluée. La masse volumique mesurée avec CH₄ est plus élevée que pour les gaz qui sont très peu adsorbés sur le charbon (tableau 7). Les masses volumiques mesurées avec N₂, Ar et He restent du même ordre de grandeur. Les masses volumiques obtenues avec des trois gaz pour les deux charbons sont telles que : $\rho(\text{He}) \sim \rho(\text{N}_2) < \rho(\text{Ar})$.

La forte teneur en matière minérale du charbon Grande Mine permet d'expliquer sa masse volumique bien plus importante que celle du charbon Albert. En effet, la masse volumique moyenne de la matière minérale des charbons, admise et fréquemment utilisée, est de $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ (Gan *et al.*, 1972 ; Walker *et al.*, 1988 ; Saha *et al.*, 2007).

Lors de mesures de masse volumique, de porosité et de surface spécifique, la taille de la « molécule sonde » doit être prise en compte ainsi que l'affinité de cette molécule de gaz avec le solide. Rodrigues et Lemos de Sousa (2002) ont estimé la porosité de charbons à l'aide de différents gaz : He, N₂, CH₄ et CO₂. Ils ont montré que He avait une affinité avec le charbon plus faible que N₂, CH₄, CO₂. Dans le cas des charbons, la mesure du volume avec He permet une meilleure précision de la structure totale du charbon du fait de sa faible interaction avec celui-ci.

Tableau 8 : Masses volumiques des charbons Albert et Grande Mine estimées avec He

Granulométrie des charbons	Masse volumique réelle $\rho_{\text{charbon}} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	
	Albert	Grande Mine
< 0,02 mm	1,45	1,98
0,04-0,25 mm	1,39	1,72
0,5-1,0 mm	1,31	1,68
5-10 mm	1,30	1,61

A partir de l'ensemble de ces considérations et des capacités de sorption des gaz à basse pression, la masse volumique estimée avec He a été utilisée au cours de nos travaux car elle se rapprocherait le mieux de la masse volumique « réelle » car la sorption de He sur les charbons est la plus faible par rapport aux autres gaz étudiés. Pour une granulométrie de 0,5-1,0 mm, les charbons Albert et Grande Mine possèdent une masse volumique de $1,31 \text{ g cm}^{-3}$ et de $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, respectivement. Les masses volumiques des charbons pour les trois granulométries, étudiées pendant ces travaux, sont reportées dans le tableau 8. Plus la taille des grains est faible, plus la masse volumique est importante. En effet, le broyage plus important conduit à la destruction progressive d'une partie de la microporosité et des vides. Après un broyage du charbon de 24 h, les analyses par déplacement de He ont permis d'estimer la masse

volumique à $1,45 \text{ g cm}^{-3}$ et $1,98 \text{ g cm}^{-3}$ pour les charbons Albert et Grande Mine, respectivement.

La masse volumique particulière des charbons a été estimée à partir d'un porosimètre à Hg pouvant aller jusqu'à une pression de 200 MPa (PASCAL240, Thermo Scientific). Pour la granulométrie 0,5-1,0 mm, les masses volumiques particulières sont de $1,08 \text{ g cm}^{-3}$ pour le charbon Albert et de $1,45 \text{ g cm}^{-3}$ pour le charbon Grande Mine. Le volume poreux a été mesuré à $0,029 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour les deux charbons. Pour le charbon Albert, cette valeur est proche de celle obtenue par sorption de CO_2 à 298 K ($0,027 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) contrairement au charbon Grande Mine ($0,020 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Les résultats obtenus avec Hg sont d'autant plus discutables que les analyses étaient difficilement reproductibles pour le charbon Grande Mine. De plus, l'utilisation d'une pression maximale de 200 MPa ne permet pas l'accès au volume poreux total. Une partie de la porosité des charbons de rayon moyen inférieur à 4 nm n'est pas caractérisée et seule la distribution des mésopores a été estimée (figure 16). Le charbon Albert possède un grand volume de mésopores ($\sim 50 \%$) pour un rayon moyen de pores de 5 nm. Pour le charbon Grande Mine, les mésopores compris entre 2 et 50 nm ont tous les mêmes proportions ($< 2 \%$ du volume).

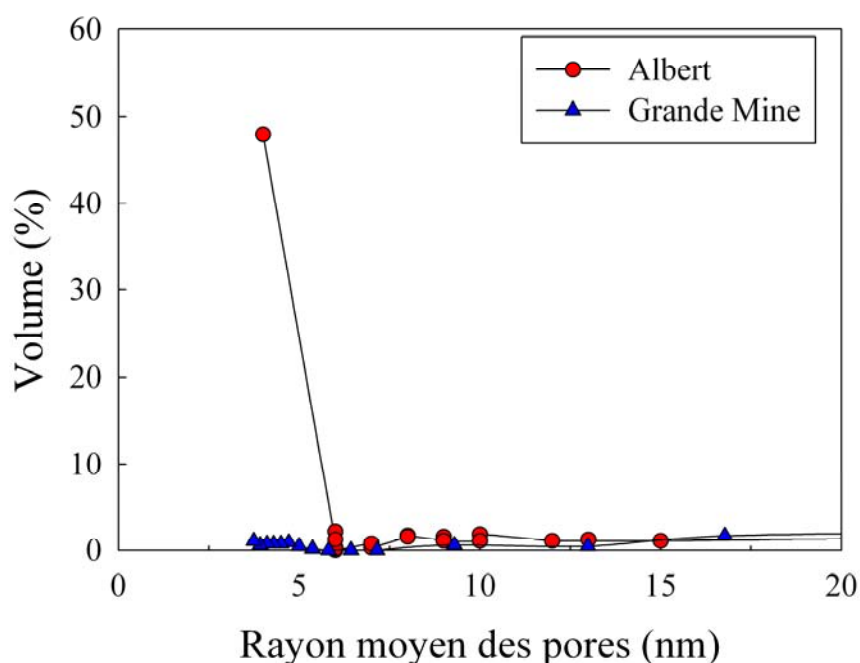


Figure 16 : Distribution mésoporeuse des charbons (0,5-1,0 mm) estimée au porosimètre à Hg

2.3 Conclusions

Les caractéristiques principales utilisées dans les travaux sont résumées dans le tableau 9 dans le cas de la granulométrie de 0,5-1,0 mm. Les capacités de sorption des différents gaz sur le charbon Albert sont supérieures à celles du charbon Grande Mine, jusqu'à une pression de 0,1 MPa. Le charbon Albert possède une surface spécifique et un volume poreux plus important que le charbon Grande Mine. Les caractéristiques de sorption des deux charbons sont comparées et discutées dans le chapitre 5 pour la sorption de l'eau et dans la partie 6.1 pour la sorption du CO₂ et du CH₄.

Tableau 9 : Valeurs des caractéristiques principales des charbons (0,5-1,0 mm) utilisées dans les travaux

	Albert	Grande Mine
Teneur en carbone ^a (masse %)	79,8	68,9
Teneur en vitrinite (vol. %)	79,2	72,7
Teneur en cendres ^b (%)	5,3	26,3
Rayon moyen des grains r_0 (mm)	0,48	0,54
Surface spécifique ε (m ² g ⁻¹)	94	57
(CO ₂ , 298 K)		
Volume poreux V_p (cm ³ g ⁻¹)	0,027	0,020
(CO ₂ , 298 K)		
Masse volumique ρ_{charbon} (g cm ⁻³)	1,31	1,68
(He, 298 K)		

^a base sèche sans cendres ; ^b base sèche

2.4 Bibliographie

- Air Liquide, 1976. *Encyclopédie des gaz*. Elsevier, Amsterdam.
- Almore L.A.G., 1974. Gas sorption in clay mineral systems. *Clays and Clay Mineral* **22**, 175-183.
- Alpern B., 1966. Un exemple intéressant de houillification dans le bassin Lorrain et ses prolongements. In: Hobson, G.D. (Ed.), *Advances in organic geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 129-145.
- Bonijoly D., Pokryszka Z., Brunello J., 2006. Storage-capacity assessment for CO₂ captured from FCB power plants in France – Aquifer storage vs. ECBM RECOVERY. Proceedings of International Symposium on Site Characterization for CO₂ Geological Storage, Berkeley, USA, 21-22 Mars, 71-72.
- Durand J.P., Gaviglio P., Gonzalès G., Vetter P., 1980. Le gisement de Gardanne. *Industrie Minérale* **62**, 413-419.
- Fripiat J.J., Cruz M.I., Bohor B.F., Thomas Jr. J., 1974. Interlamellar adsorption of carbon dioxide by smectites. *Clays and Clay Minerals* **22**, 23-30.
- Gan H., Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1972. Nature of the porosity in American coals. *Fuel* **51**, 272-277.
- Kini K.A., 1963. Surface-area measurement of coals and cokes by xenon adsorption under pressure at 0 °C. *Fuel* **42**, 103-104.
- Lamond T.G., Marsh H., 1964. The surface properties of carbon II, III. *Carbon* **1**, 281-307.
- Larsen J.W., Hall P., Wernett P.C., 1995. Pore structure of the Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* **9**, 324-330.
- Mahajan O.P., 1984. Physical characterization of coal. *Powder technology* **40**, 1-15.
- Marsh H., 1965. The determination of surface area of coals – Some physicochemical considerations. *Fuel* **44**, 253-268.
- Marsh H., Siemieniowska T., 1965. The surfaces areas of coals as evaluated from the adsorption isotherms of carbon dioxide using Dubinin-Polanyi equation. *Fuel* **44**, 355-367.

- Molina-Sabio M., Caturla F., Rodriguez-Reinoso F., Kharitonova G.V., 2001. Porous structure of a sepiolite as deduced from the adsorption of N₂, CO₂, NH₃ and H₂O. *Microporous and Mesoporous Materials* **47**, 389-396.
- Rodrigues C.F., Lemos de Sousa M.J., 2002. The measurements of coal porosity with different gases. *International Journal of Coal Geology* **48**, 245-251.
- Saha S., Sharma B.K., Kumar S., Sahu G., Badhe Y.P., Tambe S.S., Kulkarni B.D., 2007. Density measurements of coal samples by different probe gases and their interrelation. *Fuel* **86**, 1594-1600.
- Walker Jr. P.L., Kini K.A., 1965. Measurement of the ultrafine surface area of coals. *Fuel* **44**, 453-459.
- Walker Jr. P.L., Cariaso O., Patel R.L., 1968. Surface areas of coals. *Fuel* **47**, 322-324.
- Walker Jr. P.L., Verma S.K., Rivera-Utrilla J., Davis A., 1988. Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel* **67**, 1615-1623.

Chapitre 3. Effet de la pression et de la température sur la diffusion du CO₂ et du CH₄ dans un charbon du bassin de Lorraine (France)

Delphine Charrière, Zbigniew Pokryszka, Philippe Behra

International Journal of Coal Geology, 2009, sous presse

doi:10.1016/j.coal.2009.03.007

« — Supposez que des explosions nucléaires se soient produites sur Terre... »

« — A la surface de la Terre ? Impossible. Il n'y a pas d'exemple dans toute l'histoire de la Galaxie d'une société assez stupide pour employer les explosions nucléaires comme une arme de guerre. »
Isaac Asimov (Fondation foudroyée)

Sujet et résultats majeurs

La cinétique de sorption d'un gaz dans un milieu caractérise la vitesse avec laquelle les molécules de ce gaz sont aptes à atteindre leurs sites de sorption. Cette grandeur est donc dépendante de la notion de « temps d'équilibre » qui décrit la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre de la réaction chimique.

L'étude de la cinétique de sorption d'un gaz sur un solide constitue un élément essentiel dans la démarche d'estimation des coefficients de diffusion de ce gaz au sein du solide. Lors de l'injection de gaz dans un bassin houiller, le gaz va s'écouler dans les fractures et va ensuite se diffuser dans le volume poreux du charbon. Il est important d'identifier l'étape « limitante » dans le transport du gaz dans le charbon. La diffusion dans la matrice poreuse va dépendre de la porosité du charbon mais aussi de la nature du gaz injecté et des paramètres environnementaux. Cette diffusion peut être quantifiée, à petite échelle, en laboratoire pour CO_2 et CH_4 dans différentes conditions expérimentales. L'étude de la cinétique de sorption permet également de fournir des informations sur la structure du solide. Plusieurs modèles ont ainsi été utilisés dans le passé pour mieux comprendre la diffusion du CH_4 ou du CO_2 dans le charbon : les plus étudiés sont le modèle unipore (Crank, 1975 ; Nandi et Walker, 1970 ; Busch *et al.*, 2004) et le modèle bidisperse (Ruckenstein *et al.*, 1971).

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la cinétique de sorption de CO_2 et CH_4 dans un charbon bitumineux du bassin de Lorraine (nord-est de la France), à des pressions de 0,1 MPa et 5,0 MPa dans une gamme de températures de 283,15 K à 333,15 K. Les résultats sont obtenus sur le charbon broyé à une granulométrie 0,5-1,0 mm. L'influence de la granulométrie des charbons sur la cinétique et la capacité de sorption est discutée dans la partie 6.2. La taille de grain 0,5-1,0 mm permet une cinétique suffisante pour l'étude de sorption du CO_2 et du CH_4 , la capacité de sorption étant similaire pour les trois granulométries étudiées dans ces travaux (cf. partie 6.2). Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une balance à suspension magnétique dont le principe est donné en Annexe A et les calculs d'erreur associée à la mesure sont détaillés en Annexe B.

L'équilibre de sorption est atteint plus rapidement pour la sorption du CO_2 que pour celle du CH_4 . Les différences sont principalement dues aux paramètres physico-chimiques des molécules de gaz et à leurs interactions avec le charbon. Les paramètres de diffusion dans les

charbons dépendent de la pression du gaz et de la température. Le temps d'équilibre de sorption diminue avec l'augmentation de la pression du gaz. Par exemple, le temps d'équilibre du CO₂ était d'environ 15 h, à 5 MPa et d'environ 40 h, à 0,1 MPa.

La diffusion effective, D_e , et le coefficient de diffusion, D , estimée à partir de la modélisation des données expérimentales en supposant une diffusion fickienne et uniporale, augmentent avec l'élévation de la température. Le coefficient de diffusion a été estimé à environ $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces résultats sont cohérents avec les travaux passés de Busch *et al.* (2004) qui ont estimé la diffusion du CH₄ dans le charbon à $8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 318 K et à 0,7 MPa.

D'après la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation pour la sorption du CO₂ a été estimée à environ 18 kJ mol^{-1} et celle du CH₄ à environ 34 kJ mol^{-1} . L'énergie nécessaire pour sorber une molécule de CO₂ est deux fois moins importante que celle du CH₄.

Abstract

Adsorption kinetics of CO₂ and CH₄ from a high volatile bituminous coal of the Lorraine basin (north-east of France) were studied at 0.1 MPa and 5.0 MPa in a range of temperatures from about 283.15 K to 333.15 K. Kinetic measurements were performed using a gravimetric experimental set-up, which allows measurement of gas density. Sorption equilibrium is reached faster for CO₂ than CH₄. The differences are mainly due to the physico-chemical parameters of both gas molecules and their coal-interactions. The pressure-dependence of diffusion parameters in coals was shown. Increasing gas pressure decreases the equilibrium time. For example, the CO₂ equilibrium time is about 15 h at 5 MPa and about 40 h for 0.1 MPa. The study of kinetic sorption at different temperatures suggested that the diffusion of gases into coal is activated for CO₂ and CH₄. The effective diffusion, D_e , and the diffusion coefficient, D , estimated from modelling experimental data by assuming Fickian and unipore diffusion, increased with increasing temperature. The diffusion coefficient was estimated at about $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Assuming Arrhenius' law, the activation energy of CO₂ adsorption was rather low, about 18 kJ mol^{-1} compared to the one of CH₄, about 34 kJ mol^{-1} .

Keywords: CO₂ sequestration; Coal; Unipore model; Energy of activation

3.1 Introduction

Climate change, which is one of critical global challenges of our time, is assumed to be mainly due to the increase in atmospheric emissions of greenhouse gases such as CO₂, CH₄, SO_x, NO_x. Of those gases, CO₂ contributes more than 50 % of the anthropogenic greenhouse effect. Several studies throughout the world deal with the geological storage of CO₂ in porous rock formations to reduce CO₂ atmospheric emissions. Different methods of underground CO₂ storage are being studied. Among them, storage in unminable coal seams, in combination with Enhanced Coal Bed Methane (ECBM), is also being investigated. For example, the RECOPOL project, started in 2001, has aimed to study the adsorption of CO₂ onto coals from different locations (Busch *et al.*, 2003, 2004) and to develop a pilot in the Silesian coal basin in Poland (van Bergen *et al.*, 2006).

With respect to ECBM, knowledge of the gas transport properties of coal is important for CH₄ production and recovery by CO₂ injection from coal seams. It is commonly assumed that gas transport in coal may be understood as superimposition of two hydrodynamic mechanisms by taking two types of porosity into account: laminar flow through the macroscopic cleat (Darcy's law) and diffusion through the coal matrix bounded by cleat (Fick's law) (King *et al.*, 1986). Gas storage by physical adsorption occurs mainly in the coal matrix (Harpalani and Chen, 1997). Carbon solids contain pores of molecular widths sometimes only a few Angstrom-units wide (Bond, 1967). Understanding the nature of diffusion in microporous solids is very important in predicting simultaneous diffusion and reaction rates.

Sorption kinetic data may be obtained by monitoring the rate of mass of adsorbed gas after pressure steps during gravimetric or volumetric sorption experiments. The conventional approach for modelling matrix gas transport is the application of the unipore diffusion model, based on second Fick's law, to adsorption or desorption data (Crosdale and Beamish, 1995). This approach gives a first approximation of diffusion parameters. Smith and Williams (1984) and Mavor *et al.* (1990) have used the unipore model to estimate the effective diffusivity and the diffusion coefficient, respectively.

CH₄ diffusion into coal has been studied since 1950, because of desorption of CH₄ during coal extraction (Nandi and Walker, 1970; 1975). Some authors (Busch *et al.*, 2004; Clarkson and

Bustin, 1999; Marecka and Mianowski, 1998) have also studied the CO₂ sorption rate onto coal. As shown by Clarkson and Bustin (1999), the kinetics of adsorption, at low and high pressures, depends on the nature of the gas, the moisture content, and the temperature. One of these results shows that the diffusion of CO₂ in coal is larger than CH₄. This difference is probably related to physico-chemical properties of molecules such as size and polarity but also to gas interaction on coal. On the other hand, CO₂, which is greater than CH₄, can be partly soluble in coals (Milewska-Duda *et al.*, 2000; Larsen, 2004). Clarkson and Bustin (1999) have also modelled gas transport through coal reservoirs by assuming either a unipore or bidisperse pore size distribution to estimate diffusion parameters. From the unipore model, the effective diffusivities were estimated between 10⁻³ and 10⁻⁴ s⁻¹ for CO₂ adsorption on dry coals for a pressure range of 0.3 to 0.6 MPa (Clarkson and Bustin 1999). By assuming a unipore model, Busch *et al.* (2004) have estimated the best-fit diffusion coefficient for their CH₄ data at about 78.8 10⁻¹² m² s⁻¹.

A study on CO₂ storage in French coal seams has been focused on basins which have favourable storage properties such as depth, permeability and gas content (Bonijoly *et al.*, 2006). For our work, the Lorraine basin (NE France) was selected to study the feasibility of CO₂ storage in coal seams (figure 17). The main objective of this study was to characterise the kinetics of pure gases (CO₂ and CH₄) and the CO₂ transport taking the following parameters into account: gas pressure and temperature. In this work, gravimetric adsorption experiments were performed at various temperatures for estimating the effective diffusivity, D_e, and diffusion coefficient, D, with Albert coal sampled from the Lorraine basin. By assuming a unipore model, activation energies for the adsorption rate of CO₂ and CH₄ on coal were calculated.

3.2 Material and methods

3.2.1 Origin and characteristics of coal and preparation of sample for experiments

A coal sample originating from the Lorraine basin (figure 17) was selected in such a way that it represents major coalbeds of the Lorraine coal basin. The Lorraine basin contains 75 coalbeds in the Pennsylvanian stages. The cover rock is composed primarily of sandstones

and shales (Donsimoni, 1981). The place of extraction of the sample is located at a depth of 1000 m in the Albert coalbed. To obtain a grain size fraction of 0.5-1.0 mm, coal was ground mechanically in air with a steel ball mill. Each grinding step time was less than 30 s to avoid the coal temperature rising and possible structural and surface reactivity changes. Before measurements, the sample was dried at 353.15 K for 36 h. After homogenization of sample, the characterization of Albert coal was carried out.

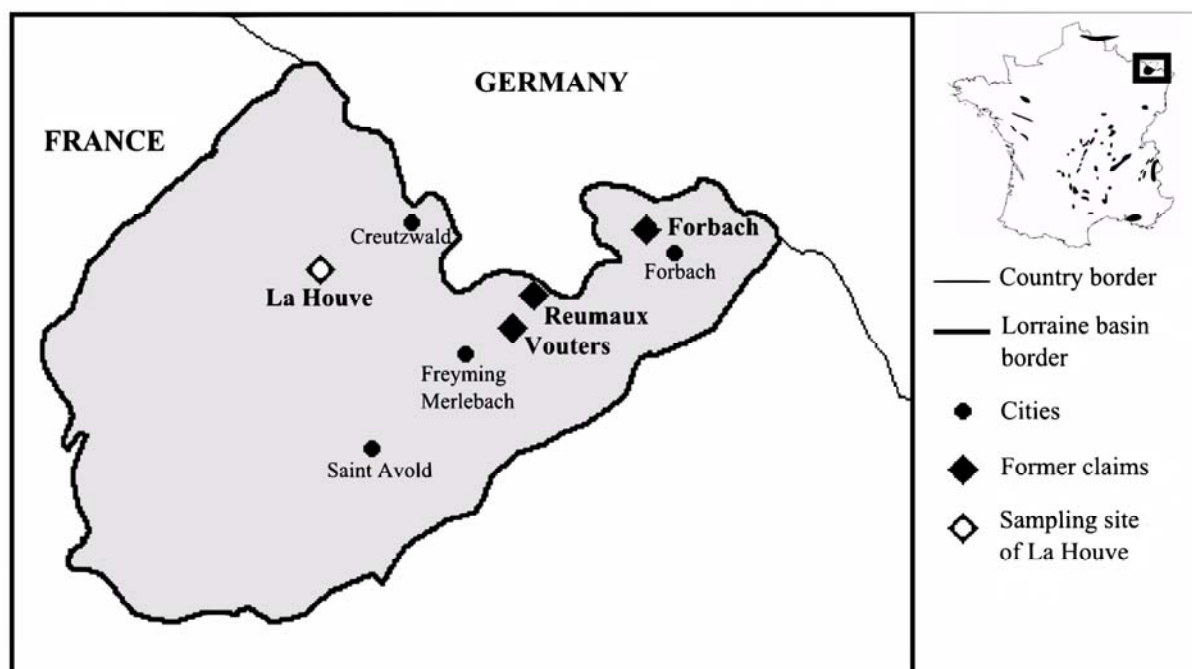


Figure 17: Maps showing location of the Lorraine basin and the extraction area of La Houve

The analyses reported in this paragraph were performed by the laboratory ASCAL (Forbach, France). Proximate and ultimate analyses were determined following ISO and French standard methods (ISO/TS 12902; NF M 03-003; NF M 03-004; AFNOR, 1994; 2003). For ultimate analysis, the oxygen content was calculated by difference. Total sulphur on coal was analysed by IR detection (NF M 03-038; AFNOR, 1996). In addition, chlorine, on dry basis, was measured according to ASTM norms (NF M 03-009; AFNOR, 1990). Vitrinite reflectance and maceral composition were estimated following standard procedures as well as ICCP recommendations (ISO 7404-2; ISO 7404-3; ISO 7404-5; ICCP, 1963, 1971). The characterisation of the coal sample (0.5-1.0 mm) and the maceral composition are reported in Tables 10 and 11, respectively. The Albert coal sample has a high vol. bit. B rank, as indicated by the vitrinite reflectance value (0.75 %) and volatile matter (37.1 %). For

petrographic composition, performed by LAOP (Tübingen, Germany) on a mineral matter-free basis (mmf), the Albert coal sample has a high content in vitrinite (79.2 %) and a relatively low one in liptinite and inertinite like humic coals of the northern hemisphere (Alpern *et al.*, 1970). The mineral matter of the Albert coal, analysed by ICP-AES according to ISO standards (NF EN ISO 11885; AFNOR, 1998), is mostly composed of Fe (37.3 %, expressed as Fe₂O₃), Si (17.4 %, expressed as SiO₂), Mg (14 %, expressed as MgO) and Al (11.4 %, expressed as Al₂O₃).

Table 10: Proximate and ultimate analyses of Albert coal sample used for sorption experiments

rank	Proximate analysis (wt %)					Ultimate analysis (wt %)				
	VR _r ^b (%)	Moisture (%)	Ash ^c	VM ^a	C ^a	H ^a	N ^a	O ^a	S ^{c,d}	Cl ^c
high vol. bit. B	0.75	3.3	5.3	37.1	79.8	5.1	1.2	12.9	0.6	0.4

^adaf: dry ash free basis; ^bVR_r: mean random vitrinite reflectance; ^cdry basis; ^dS: total sulphur

Table 11: Maceral composition of Albert coal

Maceral analysis (vol.%, mmf ^a)		
Vitrinite	Liptinite	Inertinite
79.2	13.3	7.5

^ammf: mineral matter-free

Qualitative analyses of coal element content were performed with a Scanning Electron Microscope (Jeol 6360LV) equipped with an Energy-Dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX). As shown in figure 18, the dark grey part of the grain of the coal corresponds to organic fraction. White and light grey parts correspond to mineral matter. SEM-EDX analyses highlighted Fe and Mg (hydr)oxides, clays (among them mainly kaolinite), carbonates and few crystals of pyrite.

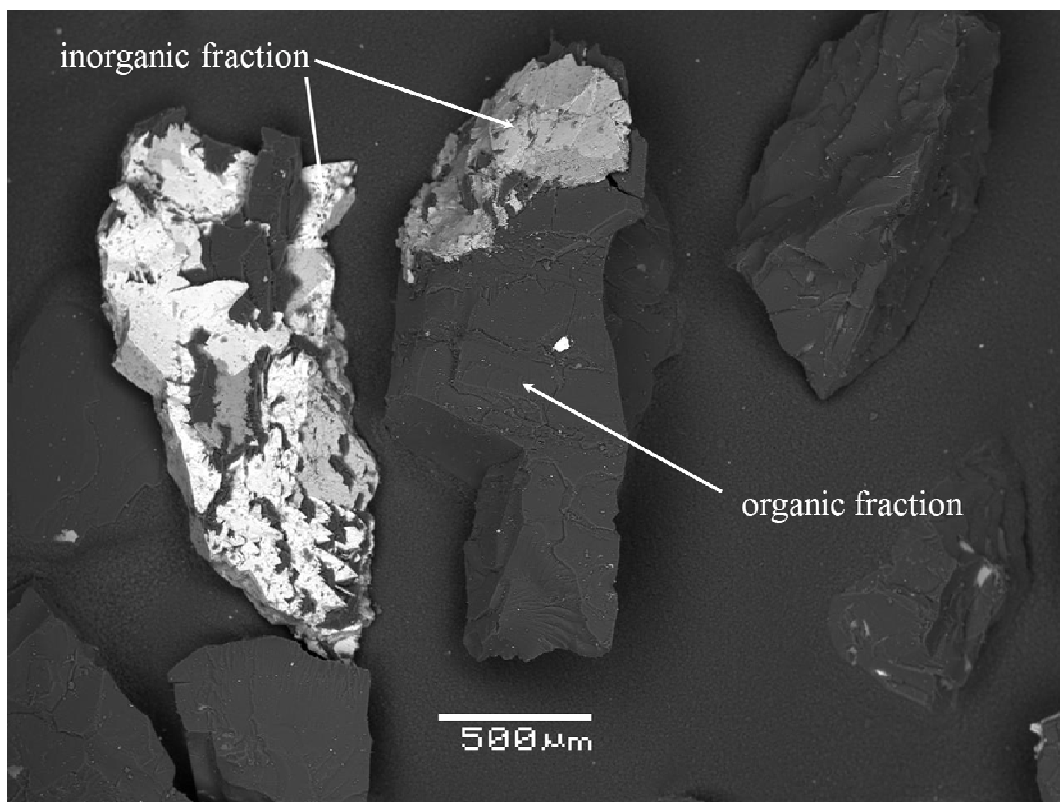


Figure 18: SEM Image of Albert coal grains dried and crushed at 0.5-1.0 mm (BEC, 25 kV)

The AccuPyc 1340 (Micromeritics, Inc.) is used to estimate helium coal density by measuring the change of pressure in a calibrated volume. The experimental method used is the same procedure used by Huang *et al.* (1995) for He and H₂ coal densities on AccuPyc 1330. The He molecule is the smallest spherical molecule. Its adsorption on coals was assumed to be nonexistent or negligible. The measured density of Albert coal is about 1.3 g cm⁻³. Its specific surface area was measured by gas porosimetry with CO₂ at 298 K (Belsorp Mini by BelJapan). Taking a value of 0.253 nm² (Medek, 1977) for the area occupied by a CO₂ molecule on the surface at 298.15 K, a surface area of 94 m² g⁻¹ was calculated for dried Albert coal from BET isotherm. On the other hand, the CO₂-accessible porosity at 298.15 K was estimated at ~ 2 % by the Dubinin-Astakhov relationship (Hu and Ruckenstein, 2006).

The gases used for the adsorption study were supplied by Air Liquide and had the following purities: 99.998 % for CO₂ and 99.995 % for CH₄.

3.2.2 Magnetic suspension balance for gravimetric sorption

To determine sorption kinetic parameters, experiments were carried out using a gravimetric sorption system (Rubotherm, Bochum, Germany), which allows the *in situ* measurement of the density of the fluid. With this microbalance, adsorption measurements were performed for a pressure up to 15 MPa and a temperature range between 283.00 and 373.00 ± 0.05 K.

The mass of the adsorbed gas can be monitored as a function of time for kinetic purposes and as a function of pressure for estimation of adsorption capacity at equilibrium. A schematic representation of the magnetic suspension balance is shown in figure 19. The basket, containing the sample (~ 2-3 g of coal), was not connected to the balance directly but rather by a magnetic force coupling, consisting of an electromagnet and a permanent magnet. For density measurements, the experimental set-up was equipped with a titanium sinker, the volume of which was calibrated.

In the balance, three masses can be weighed: the permanent magnet, the basket and the titanium sinker (figure 17). In a first step, the balance was tarred and calibrated automatically by monitoring the mass of the permanent magnet. Then, buoyancy correction was calculated from mass measurements from the gas density ρ measured with the balance and the volume of the system V , which corresponds to additional volumes of metal parts and of the sample (Dreisbach and Lösch, 2000).

For fixed pressure and temperature, and at time t , the real mass of adsorbed gas M_t is:

$$(M_t)_{P,T} = M_t = (m_t)_{P,T} - \rho V - M_0 \quad (19)$$

where m_t is the rough mass of the sample at time t (g), ρ the gas density in the cell (g cm^{-3}), V the volume of the system (cm^3) and M_0 the mass of the sample at vacuum (g). At equilibrium, *i.e.* t tends to ∞ , $(M_\infty)_{P,T} = M_\infty$. For comparison of all of the adsorption kinetic curves, the rates of adsorption were plotted as:

$$\frac{(M_\infty - M_t)_{P,T}}{(M_\infty)_{P,T}} = \frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = f(t)_{P,T} \quad (20)$$

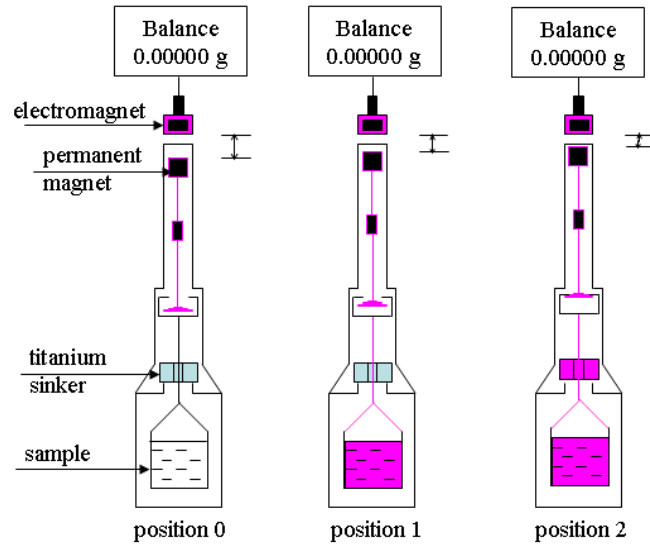


Figure 19: Suspension magnetic balance with the three measuring positions (pink items corresponding to weighed parts). At position 0, only the permanent magnet is suspended and weighed. At position 1, the basket containing the sample is also lifted while the sinker is at rest. At position 2, both basket and titanium sinker are lifted in order to measure the total mass of the system.

3.2.3 Accuracy of kinetic data

The accuracy of the adsorption rates, denoted $f(t)_{P,T}$ in this work, depends on the error associated with each measured variable, as well as on the validity of excess adsorption capacity. At time t , the real mass of adsorbed gas, M_t , depends m_t , M_0 , ρ , and V .

All of the masses, including m_t and M_0 , which were measured directly with the balance, have an accuracy of $\pm 10 \mu\text{g}$. ρ was calculated from the known volume V_s and mass m_s of the sinker and the mass $m_{s(P,T)}$ measured by the balance at a given pressure and temperature:

$$\rho = \frac{m_s - (m_s)_{P,T}}{V_s} \quad (21)$$

where the mass $(m_s)_{P,T}$ is the difference between the mass weighed at position 2 and the one at position 1. So the gas density has an accuracy of 2 %.

As defined previously, V is the volume of the metal parts and of the adsorbent. The volume of the adsorbent is determined by the density of the coal and the coal mass. The volume of the

metal parts has to be determined experimentally using He as the adsorptive gas onto the balance wall. By increasing He pressure in the cell, the change of weighed mass is due only to the buoyancy effect considering He as a non-adsorbable gas. Experiments were performed at 303.15 K and at different steps of He pressure up to 7 MPa. To plot the gas density vs. mass of metal parts at each pressure step, the volume of the metal parts was estimated as the slope of the straight line.

The calculated absolute accuracy of M_t is about 5 %.

3.2.4 Computation of diffusion parameters

From kinetic data, diffusion parameters can be estimated from various models, such as the unipore model (Carslaw and Jaeger, 1959; Nandi and Walker, 1964; Smith and Williams, 1984). The gas concentration at the coal surface can be considered constant due to the small change in total pressure. With a constant surface concentration, the diffusion equation is the solution of the second Fick's Law for homogeneous spherical particles and isothermal conditions (Crank, 1975).

For very small values of t , the relationship between the effective diffusivity D_e (s^{-1}), time t (s), gas uptake M_t (g) and total gas uptake M_∞ (g) can be approximated to (Carslaw and Jaeger, 1959):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} (D_e t)^{1/2} \quad (22)$$

For small times, a plot of M_t/M_∞ vs. $t^{1/2}$ will have a slope of $6(D_e/\pi)^{1/2}$. The problem with using this approach is that the experimental data obtained in the initial uptake period are less accurate due to experimental limitations and the Joule-Thompson effect due to gas injection especially for CO_2 than CH_4 .

The effective diffusivity is related to the diffusion coefficient D , according to Smith and Williams (1984):

$$D_e = \frac{D}{r_0^2} \quad (23)$$

with D the diffusion coefficient ($m^2 s^{-1}$) and r_0 the diffusion path length (m). If the average particle radius is substituted for r_0 , the diffusion coefficient can be calculated. The average

particle radius was estimated from analyses performed with a Mastersizer 2000 particle size analyzer. The radius is about 0.48 mm for the grain size fraction 0.5-1.0 mm.

From the classical Arrhenius' law, the activation energy, E_a , depends directly on the heat of adsorption:

$$D_e = A_f \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (24)$$

with A_f the pre-exponential factor, R the universal gas constant ($8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) and T the temperature (K).

By plotting $\ln(D_e)$ vs. $1/T$ after logarithmic transformation of the equation (24), E_a can be estimated as the slope of the obtained straight line for a set of values of D_e at various temperatures:

$$\ln(D_e) = \ln(A_f) - \frac{1}{T} \frac{E_a}{R} \quad (25)$$

3.3 Results and Discussion

3.3.1 Reproducibility of adsorption and kinetic measurements

In order to determine the reproducibility of the kinetic experiments obtained through the gravimetric method, three adsorption measurements were performed at about 0.1 MPa and 298.15 K. A sample of Albert coal was first mixed after grinding and was then divided into three aliquots before sorption experiments. As shown in figure 20, among the three experiments, the two curves obtained with the same pressure, 0.09 MPa, are superimposed. For the third one obtained at a higher pressure, 0.10 MPa, the adsorption rate is approximately 10 % higher. Thus, the reproducibility of the adsorption kinetic data for CO_2 on the dried Albert coal sample is good and depends on the applied pressure, which has to be well controlled. The same equilibrium state for the different experiments is reached after about 40 h for dried coal with a CO_2 excess adsorption capacity around 0.35 mmol g^{-1} at around 0.10 MPa (Table 12).

Table 12: Parameters for equilibrium state of CO₂ and CH₄ adsorption experiments performed with dried Albert coal for the given temperature and equilibrium pressure (0.5-1.0 mm)

Nature of gas	Temperature (K)	Equilibrium pressure (MPa)	Equilibrium time (h)	Total gas uptake M _∞ (mg)	Adsorption capacity (mmol g ⁻¹)
CO ₂	298.15	0.085	40	45	0.34
CO ₂	298.15	0.089	40	47	0.37
CO ₂	298.15	0.096	40	46	0.35
CO ₂	283.15	0.120	60	57	0.51
CO ₂	308.15	0.092	40	36	0.27
CO ₂	318.15	0.121	16	23	0.20
CO ₂	333.15	0.117	15	22	0.16
CO ₂	298.15	5.15	15	193	1.55
CH ₄	298.15	0.105	178	5	0.10
CH ₄	318.15	0.131	95	3	0.07
CH ₄	333.15	0.142	25	2	0.05
CH ₄	298.15	5.03	69	30	0.70

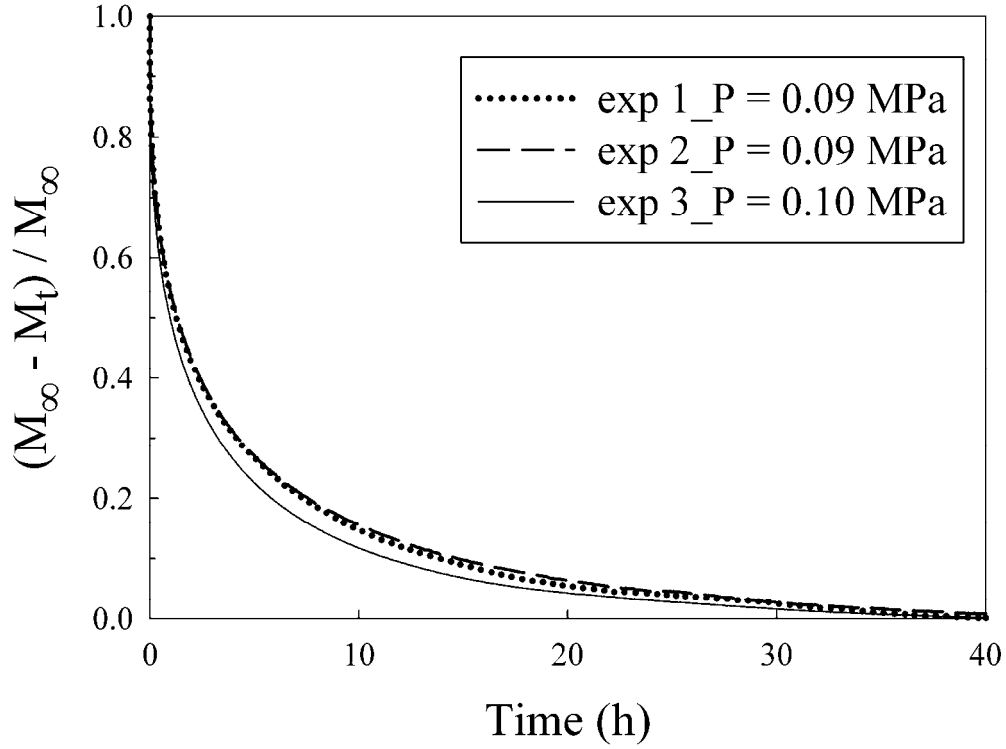


Figure 20: Reproducibility of kinetic measurements for adsorption of CO₂ (0.1 MPa) onto dried Albert coal sample (0.5-1.0 mm) at 298.15 K

3.3.2 Rates of adsorption

3.3.2.1. Effect of gas species on adsorption kinetics

Experimental data for the sorption kinetics of CO₂ and CH₄ on dried Albert coal, at 0.1 MPa, are shown in figure 21. Sorption equilibrium is reached faster for CO₂ than for CH₄. Equilibration is reached after about 40 h for CO₂ and 180 h for CH₄ although the sorption capacity of CO₂ is higher than that of CH₄ (Table 12).

The fact, that the diffusivity of CO₂ in coal is larger than that of CH₄, has already been cited by Busch *et al.* (2004) and Clarkson and Bustin (1999). Our results are primarily due to the fact that CH₄ molecules can be blocked in some pores which are only accessible to CO₂ molecules because of the different sizes of their two kinetic diameters (Cui *et al.*, 2004). The kinetic diameter, which is close to the molecular sieving dimension of a gas, is a sensitive measure of ability to move in highly restrictive environments. In our case, the experimental

data are consistent with the kinetic diameters of CO₂ and CH₄, which are 0.33 nm and 0.38 nm respectively (Nandi and Walker, 1975; Shieh and Chung, 1999).

The relative difference of diffusion of both gases can be related to the different behaviour of CO₂ and CH₄ vis-à-vis coal. The CH₄ is considered as mainly adsorbed on the coal surface and its transport is Fickian. The part of absorption of CH₄ in coal is much lower than in than of CO₂ (Milewska-Duda *et al.*, 2000). Furthermore, the dissolution of CO₂ caused a significant swelling of coal (Reucroft and Patel, 1986; Reucroft and Sethuraman, 1987). The solvent sorption process may play an important role in CO₂ transport on coal. Peppas and Lucht (1985) and Ritger and Peppas (1987), who studied the transport of pyridine vapour in coal, have shown that its transport is not Fickian in the range of carbon content and size studied but is greatly influenced by the chain relaxational mechanism. Like for pyridine, the kinetics of CO₂ swelling has been interpreted as anomalous diffusion (Case-II transport) (Karacan, 2003) but the main interpretation of CO₂ adsorption-desorption on coals is Fickian diffusion (Nandi and Walker, 1975; Smith and Williams, 1984; Clarkson and Bustin, 1999; Busch *et al.*, 2004).

Larsen (2004) has proposed another theory which may explain the favourable interaction of CO₂ in coal. Since the isosteric enthalpy of CO₂ adsorption is greater than that of nonpolar hydrocarbons such as CH₄, Larsen (2004) has concluded that this factor enables CO₂ to diffuse more rapidly in coals.

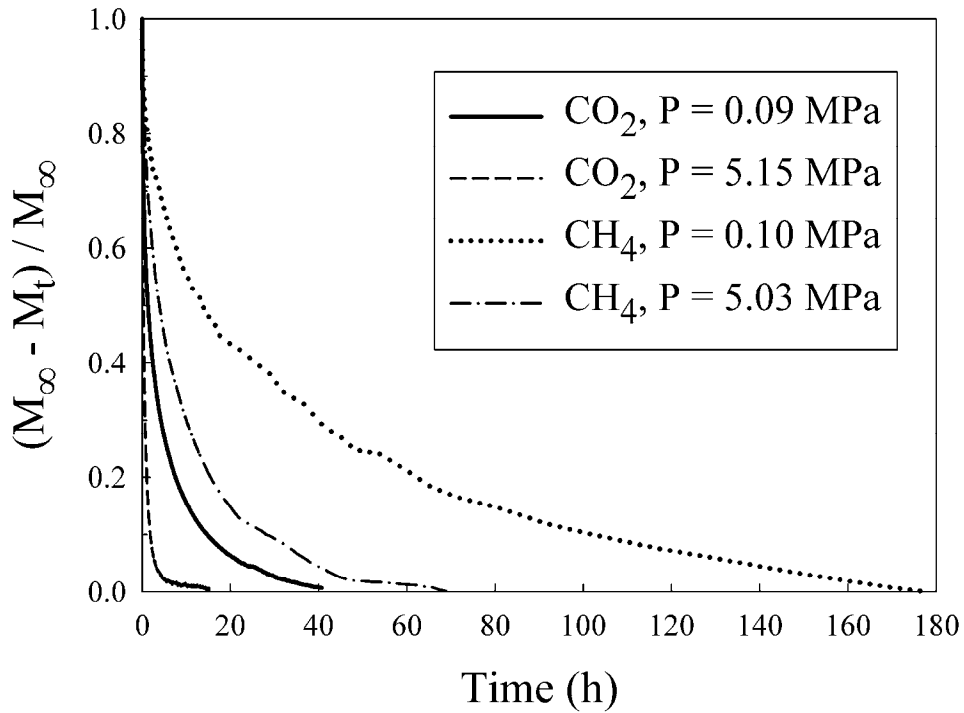


Figure 21: Effect of nature of gas and pressure on adsorption kinetics onto dried Albert coal sample (0.5-1.0 mm) at 298.15 K

3.3.2.2 Effect of pressure on adsorption kinetics

Experiments on the sorption of pure CO₂ or pure CH₄ were conducted at 298.15 K and at two pressures, 0.1 MPa and 5.0 MPa. As shown in figure 21, the sorption rate of CO₂ or CH₄ depends strongly on pressure. The time to reach equilibration is approximately 40 h at 0.1 MPa and 15 h at 5 MPa for CO₂, and 178 h at 0.1 MPa and 69 h at 5 MPa for CH₄. For both gases, this equilibrium time at 5 MPa is about 2.5 times smaller than the time at 0.1 MPa.

3.3.2.3 Effect of temperature on adsorption kinetics

Experiments on CO₂ sorption kinetics, performed for dried coal at the same equilibrium pressure (~ 0.1 MPa) for five different temperatures between 283.15 and 333.15 K, show that the sorption rate increases with increasing temperature (figure 22). The equilibrium is reached after about 60 h at 283.15 K and 15 h at 333.15 K. On the other hand, decreasing temperature has an important positive effect on adsorption capacity (Table 12). Experiments on CH₄ sorption kinetics (data not shown), performed at three temperatures between 298.15 and

333.15 K, showed the same trend in the sorption rate and adsorption capacities as CO₂ experiments. These two clear dependences of adsorption capacity and adsorption rate vs. temperature, which are in agreement with literature data (Levy *et al.*, 1997; Krooss *et al.*, 2002; Busch *et al.*, 2004), can be explained by the decrease in diffusion rates with temperature.

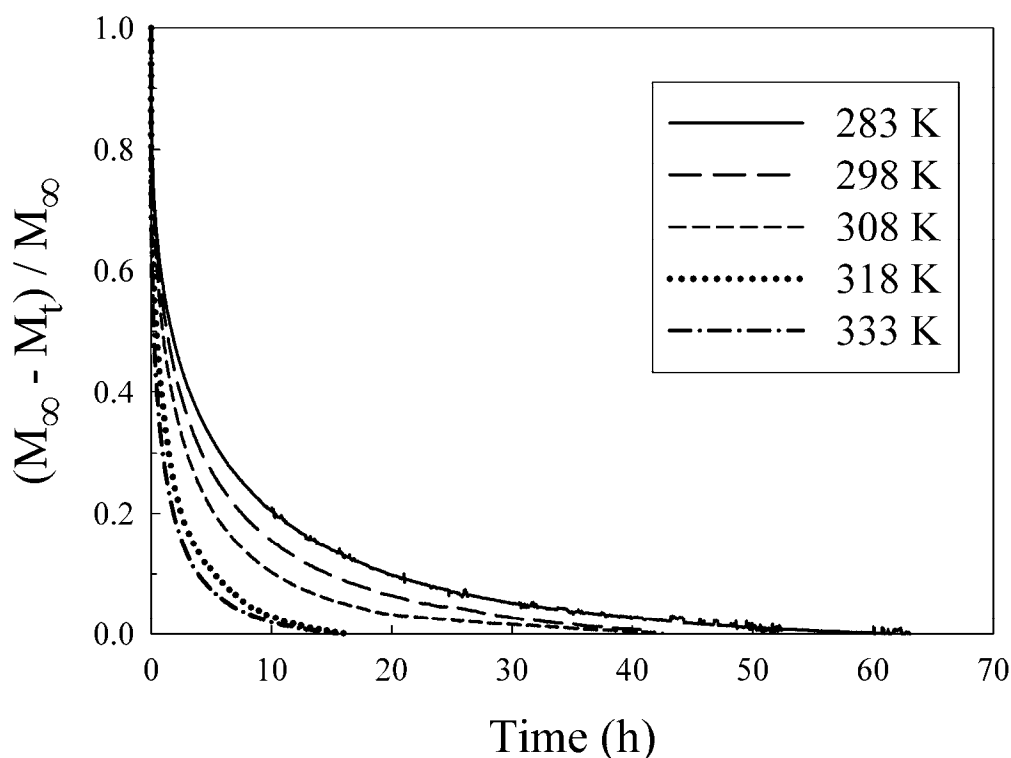


Figure 20: Effect of temperature on CO₂ adsorption kinetics onto dried Albert coal sample (0.5-1.0 mm)

3.3.3. Estimation of D_e , D and E_a from unipore modelling

As discussed earlier, diffusion appears to be an important factor which controls sorption rates. In a first approach, the unipore diffusion model was used to fit the adsorption data, M_t/M_∞ , vs. $t^{1/2}$. From the slope of straight lines, the effective diffusivity, D_e , and diffusion, D , were estimated.

The estimation of diffusion parameters for pure CO₂ and pure CH₄ is reported in Table 10 for 0.1 and 5.0 MPa at the temperature of 298.15 K (data not shown). Above, the CO₂ adsorption capacity and the diffusion of CO₂ on Albert coal were shown to be better than CH₄ (figure 22). The estimation of D, from the unipore model, shows that the diffusion coefficient for CO₂ is four times higher than that of CH₄ at 0.1 MPa and twice as high at 5.0 MPa. These results are in good agreement with others works (Marecka, 2007; Clarkson and Bustin, 1999), in which the ratio of CO₂ D_e and CH₄ D_e varies between 6 and 28 by using the unipore model. In these works, this ratio depends on coal rank, temperature (273 to 303 K) and pressure (up to 0.6 MPa). In the work of Saghafi *et al.* (2007), the diffusion of CO₂ ($\sim 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) takes place twice as quickly than for CH₄. The higher diffusion of CO₂ is attributed to the characteristics of CO₂ such as kinetic diameter, polarity and elongated shape. As previously discussed, kinetic diameters, gas-coal behaviour and adsorption enthalpy of these two molecules can explain this difference in diffusion parameters for CO₂ and CH₄ (Nandi and Walker, 1975; Larsen, 2004).

On the other hand, it is important to note the pressure-dependence or surface coverage-dependence of D for both gases (Table 13). For CO₂, D is twice as high at 5 MPa than at 0.1 MPa. For CH₄, the difference is more significant, as D is ten times higher at 5 MPa than at 0.1 MPa. Few studies have focused on the transport processes into coal with respect to the change of pressure. Nandi and Walker (1975), for pressures < 2 MPa, and Sevenster (1959), for pressures < 0.1 MPa, have found that pressure is not directly related to the rate of adsorption or desorption into coals. Nevertheless, Nandi and Walker (1975) have shown that the diffusion parameter increases with average CH₄ concentration at high surface coverage. A pressure-dependence of CH₄ effective diffusivities has been shown by Bielicki *et al.* (1972). Recently, Busch *et al.* (2004) and Cui *et al.* (2004) studied the diffusion-adsorption of gases such as CO₂ at different pressures with a bidisperse model. According to Cui *et al.* (2004), diffusivities of gases through coal decrease with increasing pressure lower than 3.6 MPa; this effect has been assumed to be due to intensive gas molecule-molecule collision and the strong coal matrix adsorption swelling. These conclusions appear to be in opposition with our results. Busch *et al.* (2004) reported that the effect of swelling on the sorption rate is only significant at high pressures or high surface coverage. Under the experimental conditions presented here, in which the pressure was always lower than 5 MPa and the surface coverage

below a gas monolayer, the effect of pressure on the sorption rate could be mainly controlled by both diffusion and adsorption of CO₂ or CH₄ into coal bulk (Larsen *et al.*, 1995).

Table 13: Diffusion parameters for CO₂ and CH₄ adsorption onto dried Albert coal (0.5-1.0 mm) at different temperatures and pressures

Nature of gas	Temperature (K)	Equilibrium pressure (MPa)	D _e (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	D ^a (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)
CO ₂	283.15	0.120	2.3	0.54
CO ₂	298.15	0.096	3.9	0.91
CO ₂	308.15	0.092	5.0	1.2
CO ₂	318.15	0.121	5.9	1.4
CO ₂	333.15	0.117	7.4	1.7
CO ₂	298.15	5.15	8.1	1.9
CH ₄	298.15	0.105	0.73	0.17
CH ₄	318.15	0.131	1.8	0.41
CH ₄	333.15	0.142	3.0	0.70
CH ₄	298.15	5.03	3.1	0.90

^a Calculated with r_0 the average particle radius (Nandi and Walker, 1975)

As shown in figure 23 for CO₂ adsorption at different temperatures, the normalised gas uptake depends linearly on $t^{1/2}$, for small times corresponding to $M_t/M_\infty < 0.5$. The higher the temperature, the higher both the effective diffusivity and the diffusion coefficient. The diffusion parameter is three times smaller at 283.15 K than at 333.15 K. D_e is approximately 10⁻⁶ s⁻¹. Since the value of the diffusion path length, r_0 , cannot be measured, the diffusion coefficient, D, was calculated by substituting the average particle radius for r_0 (Nandi and Walker, 1975). For CO₂ at 0.1 MPa, D values are about 0.5 10⁻¹² and 1.7 10⁻¹² m² s⁻¹ at 283 K and 333 K, respectively. These values are lower than that obtained by Busch *et al.* (2004), who have estimated a D value of 78.8.10⁻¹² m² s⁻¹ by fitting their CH₄ data at 318 K and at around 0.7 MPa with a unipore model. In a recent paper, Siemons *et al.* (2007) have assumed superimposition of fast and slow processes and estimated coefficients which are between 10⁻⁸ and 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ for the fast process, and 10⁻⁹ and 10⁻¹² m² s⁻¹ for the slow one. By

comparison, our low diffusion coefficients would be consistent with a slow diffusion process control of the gas uptake by the coal.

The apparent activation energy, E_a , of the diffusion process can be calculated by applying Arrhenius' law to the values of effective diffusivity, D_e , estimated at different temperatures in the case of the adsorption of CO_2 . Since a pressure-dependence was shown, E_a was estimated from data of D_e calculated at the same pressure of approximately 0.1 MPa. This is in agreement with Nandi and Walker (1975), who have used Arrhenius' law for estimating values of D_e at the same CH_4 concentration, because D_e was shown to depend on gas concentration. From figure 24 and by using equation (25), the best estimated value of E_a is about 18 kJ mol^{-1} for CO_2 sorption and 34 kJ mol^{-1} for CH_4 . This value shows that CO_2 adsorption onto Albert coal has low activation energy and the diffusion is activated. At 0.1 MPa, CH_4 requires energy twice as high as is needed for CO_2 . This difference may explain the higher sorption/diffusion of CO_2 onto coal than that of CH_4 . For comparison, Nandi and Walker (1964) have reported values of E_a between 4 and 16 kJ mol^{-1} for CO_2 sorption onto coals having a rank between anthracite and high volatile bituminous. As discussed by Kington and Laing (1955) for zeolite, the activation energy increases with an increase in kinetic diameter when this size approaches the size of the aperture of the pores. From our results and literature data, it appears that the activation energy depends on the kinetic diameter of the molecules, the size of the pores, and the pressure or surface coverage. We can estimate the pore radius by assuming the pores to be long cylindrical tubes from specific surface area and the accessible porosity. For a sample having a mass of 0.2 g, the developed surface area is about 19 m^2 and the pore volume is $6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$, meaning a pore size of approximately 0.3 nm, which is close to the dynamic diameter of CO_2 . D calculated by taking the latter value would become approximately $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, close to $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, which is the value of D for CO_2 in excess of air at 293.15 K (Lide, 1993).

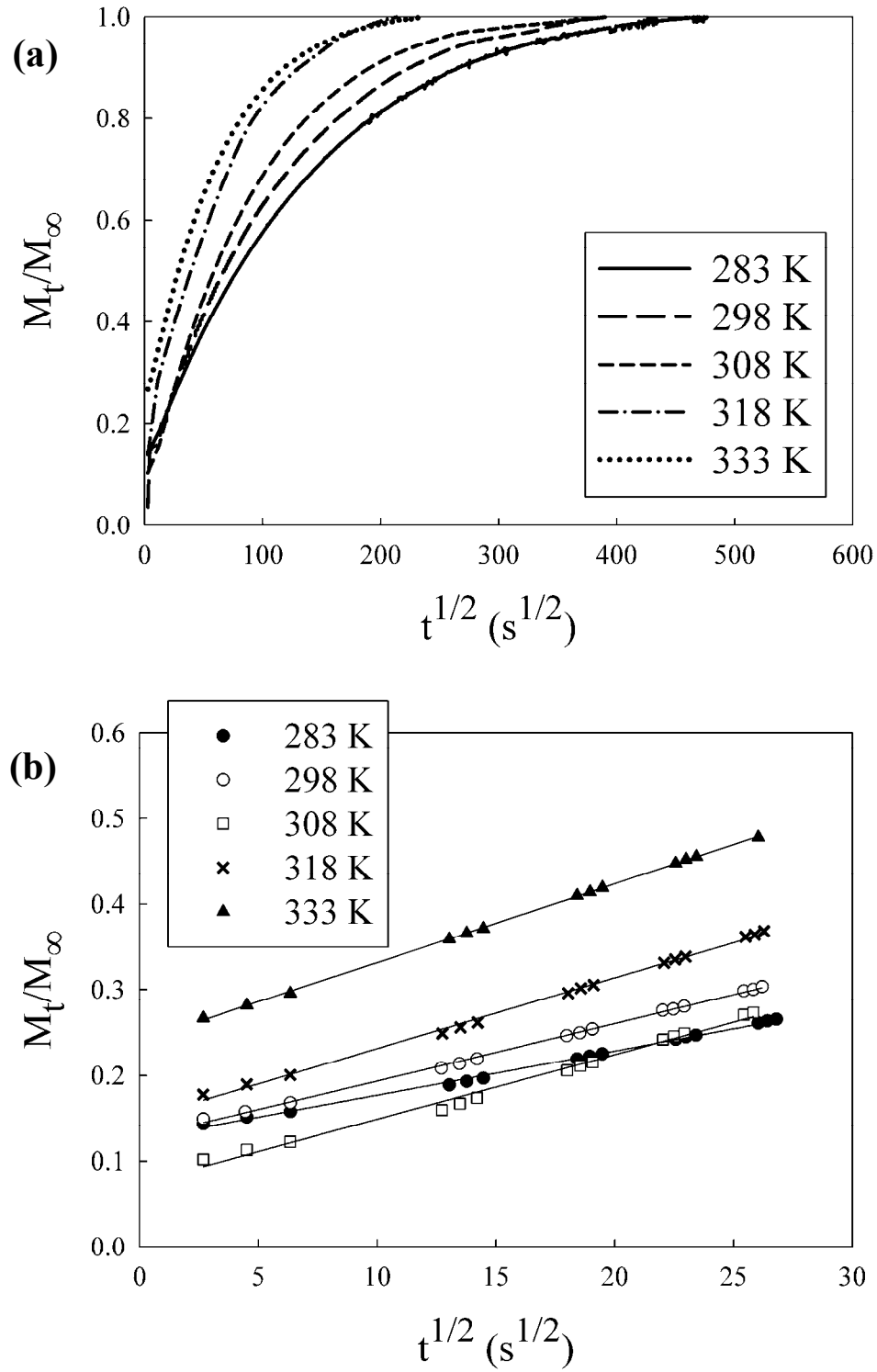


Figure 23: CO₂ adsorption rate-plots for dried Albert coal (0.5-1.0 mm) at 0.1 MPa for different temperatures: (a) up to equilibrium time, and (b) for small times corresponding to $M_t/M_\infty < 0.5$

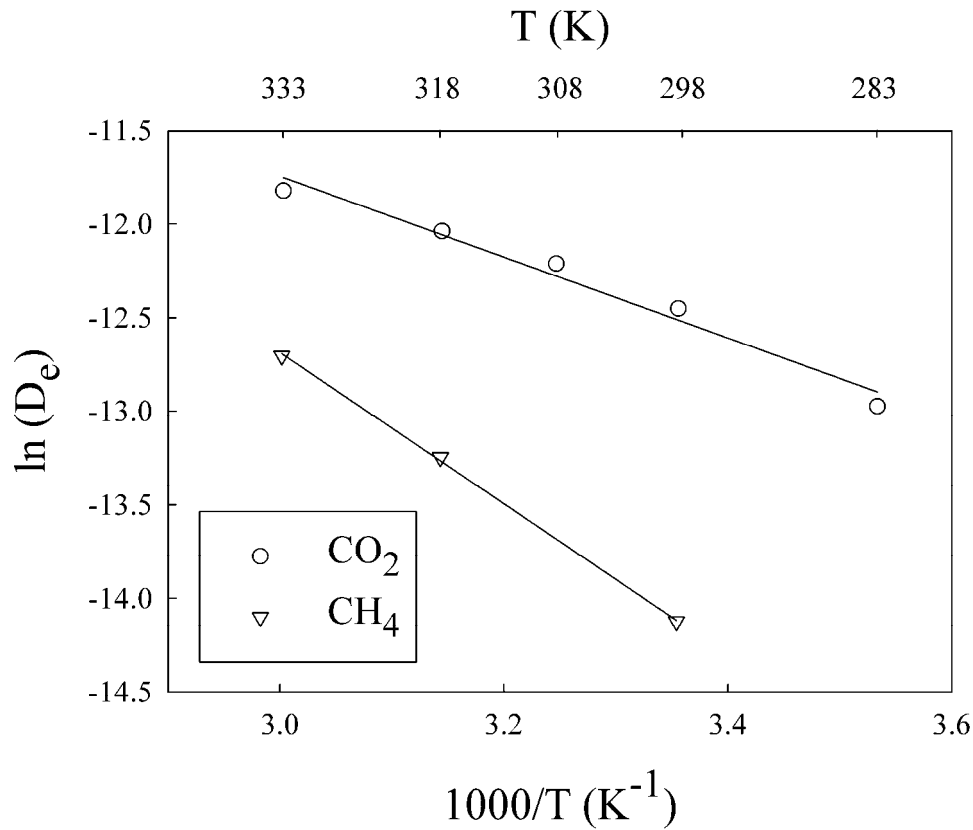


Figure 24: Arrhenius' plot of the diffusion parameter for CO₂ and CH₄

Theoretical diffusion parameters have been estimated from the consideration of a mathematical description of kinetic data (Crank, 1975). One assumption of this model is the isothermal condition during the diffusion-adsorption processes. Smith and Keller (1985) studied the effect of nonlinearity of adsorption upon the estimation of diffusion parameters. They have shown that the magnitude of diffusion parameters is different for the cases of linear and nonlinear adsorption. Nandi and Walker (1975) suggested that the concentration dependence of D obtained from the unipore model is due to the nonlinearity of the isotherm. Another point of this model is the assumption that the pores have a spherical and homogeneous structure (Smith and Williams, 1984). This first attempt at modelling the internal structure of coal will have to be improved by taking into account a better description of the heterogeneous structure of coal and by considering a bidisperse model such as the one developed by Ruckenstein *et al.* (1971).

3.4 Conclusions

As shown in this study, the kinetic rate of CO₂ was generally one or two orders of magnitude larger than that of CH₄ due to its difference in kinetic diameter and in interactions with coal. The dissolution of CO₂ into coal can play a role in the transport of CO₂ whereas CH₄ is mainly adsorbed. We showed that (i) the rate of adsorption of CO₂ and CH₄ strongly depends on the pressure and temperature: an increase in pressure or temperature causes a decrease in equilibrium time; (ii) the calculated diffusion coefficient from the unipore model for both pure CO₂ and pure CH₄ is pressure-dependent; (iii) the adsorption capacity of CO₂ is about two to three times larger than that of CH₄ in dried Albert coal.

From experimental data for CO₂ adsorption onto Albert coal and by assuming a unipore model, diffusion parameters were estimated at different temperatures. The best-fit effective diffusivity, D_e , and diffusion coefficient, D , are approximately $5.9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and $1.4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively, at 318.15 K. For CH₄, the diffusion is slower ($0.41 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). The D value is consistent with the diffusion coefficients of the literature. The activation energies of the adsorption of CO₂ and CH₄ were estimated through Arrhenius' plot and are approximately 18 kJ mol^{-1} and 34 kJ mol^{-1} , respectively, at 0.1 MPa. These values are in favour of CO₂ storage with respect to CH₄ in coal beds.

3.5 Acknowledgements

This work is supported by a grant from INERIS to Delphine Charrière. Thierry Aigouy (Laboratoire des Mécanismes et Transfert en Géologie, Université Paul Sabatier, CNRS, IRD, OMP, Toulouse, France) is thanked for performing SEM-EDX analyses, and Access Europe for improving the English language. We also thank the anonymous reviewers for helpful suggestions.

3.6 References

- AFNOR, 1990. Combustibles minéraux solides – Dosage du chlore total par combustion à la bombe à oxygène. AFNOR MO1A, NF M 03-009, 1-8.
- AFNOR, 1994. Combustibles minéraux solides – Détermination du taux de cendres. AFNOR MO1B, NF M 03-003, 1-5.
- AFNOR, 1996. Combustibles minéraux solides – Détermination du soufre total par combustion à haute température. AFNOR MO1B, NF M 03-038, 1-10.
- AFNOR, 1998. Combustibles minéraux solides – Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction. AFNOR T91F, NF EN ISO 11885, 1-13.
- AFNOR, 2003. Combustibles minéraux solides – Détermination de l'indice de matières volatiles du charbon et du coke. AFNOR MO1B, NF M 03-004, 1-9.
- Alpern B., Bouroz A., Delattre Ch., Dollé P., Mériaux E., Noël R., Quinot B., 1970. Pétrologie des charbons. *Annales de la Société Géologique du Nord* **XC**, 4, 203-222.
- Bielicki R.J., Perkins J.H., Kissel F.N., 1972. Methane diffusion parameters for sized coal particles. *US Bureau of Mines Report of Investigations* **7697**, 1-12.
- Bond R.L., 1967. *Porous carbon solids*. Academic Press, London-New York, 311 pp.
- Bonijoly D., Pokryszka Z., Brunello J., 2006. *Storage-capacity assessment for CO₂ captured from FCB power plants in France – Aquifer storage vs. ECBM RECOVERY*. Proceedings of International Symposium on Site Characterization for CO₂ Geological Storage, 71-72, 21-22 March 2006.
- Busch A., Krooss B.M., Gensterblum Y., 2003. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne Premium coals: Pure components and mixtures. *International Journal of Coal Geology* **55**, 205-224.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Littke R., 2004. Methane and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: upscaling and modeling. *International Journal of Coal Geology* **60**, 151-168.
- Carslaw H.S., Jaeger J.C., 1959. *Conduction of heat in solids*, second ed. Clarendon Press, 510 pp.

- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling. *Fuel* **78**, 1345-1362.
- Crank J., 1975. *The mathematics of diffusion*, second ed. Oxford University Press, London, 414 pp.
- Crosdale P.J., Beamish B.B., 1995. *Methane diffusivity at South Bulli (NSW) and central (Qld) collieries in relation to coal maceral composition*. In Proceedings of the International Symposium-cum-Workshop on Management and Control of High Gas Emissions and Outbursts (ed. Lama, R. D.), Wollongong, March 20-24, 363-367.
- Cui X.J., Bustin R.M., Dipple G., 2004. Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data. *Fuel* **83**, 293-303.
- Donsimoni M., 1981. Le bassin houiller lorrain. Mémoire BRGM n°117, 102 pp.
- Dreisbach F., Lösch H.W., 2000. Magnetic suspension balance for simultaneous measurement of a sample and the density of the measuring fluid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **62**, 515-520.
- Harpalani S., Chen G., 1997. Estimation of changes in fracture porosity of coal with gas emission. *Fuel* **74**, 1491-1498.
- Hu Y.H., Ruckenstein E., 2006. Applicability of Dubinin-Astakhov equation to CO₂ adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **425**, 306-310.
- Huang H., Wang K., Bodily D.M., Hucka V.J., 1995. Density measurements of Argonne Premium coal samples. *Energy & Fuels* **9**, 20-24.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1963. *International Handbook of Coal Petrography*. 2nd ed., Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1971. *International Handbook of Coal Petrography*. Supplement to the 2nd ed., Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow.
- Karacan C.O., 2003. Heterogeneous sorption and swelling in a confined and stressed coal during CO₂ injection. *Energy & Fuels* **17**, 1595-1608.

- King G.R., Ertekin T., Schwerer F.C., 1986. Numerical simulation of the transient behaviour of coal-seam degasification wells. *Society of Petroleum Engineers (SPE) Formation Evaluation* **1**, 165-183.
- Kington G.L., Laing W., 1955. The crystal structure of chabazite and its sorptive properties. *Transactions of the Faraday Society* **51**, 287-298.
- Krooss B.M., Van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H.J.M., David P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* **51**, 69-92.
- Larsen J.W., Hall P., Wernett P.C., 1995. Pore structure of the Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* **9**, 324-330.
- Larsen J.W., 2004. The effects of dissolved CO₂ on coal structure and properties. *International Journal of Coal Geology* **57**, 63-70.
- Levy J.H., Day S.J., Killingley J.S., 1997. Methane capacities of Bowen basin coals related to coal properties. *Fuel* **76**, 813-819.
- Lide D.R. (ed), 1993. *Handbook of chemistry and physics*, 74th ed. CRC Press, Boca Raton, 6-203.
- Marecka A., Mianowski A., 1998. Kinetics of CO₂ and CH₄ sorption on high rank coal at ambient temperatures. *Fuel* **77**, 1691-1696.
- Marecka A., 2007. Sorption and diffusion investigations of gases on coals in the aspect of carbon dioxide sequestration and methane recovery. *Mineral Resources Management* **23**, 129-137.
- Mavor M.J., Owen L.B., Pratt T.J., 1990. Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. Paper SPE 20728, presented at the 65th Annual Technical Conference of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, Louisiana (USA), Sept. 23-26, 1-14.
- Medek J., 1977. Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm. *Fuel* **56**, 131-133.
- Milewska-Duda J., Duda J., Nodzenski A., Lakatos J., 2000. Absorption and adsorption of methane and carbon dioxide in hard coal and active carbon. *Langmuir* **16**, 5458-5466.
- Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1964. The diffusion of nitrogen and carbon dioxide from coals of various rank. *Fuel* **43**, 385-393.
- Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1970. Activated diffusion of methane in coal. *Fuel* **49**, 309-323.

- Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1975. Activated diffusion of methane from coals at elevated pressures. *Fuel* **54**, 81-86.
- Peppas N.A., Lucht L.M., 1985. Transport of penetrants in the macromolecular structure of coals. I. Anomalous transport in untreated and pyridine-extracted coals. *Chemical Engineering Communications* **37**, 333-354.
- Reucroft P.J., Patel R.L., 1986. Gas-induced swelling in coal. *Fuel* **65**, 816-820.
- Reucroft P.J., Sethuraman A.R., 1987. Effect of pressure on carbon dioxide induced coal swelling. *Energy & Fuels* **1**, 72-75.
- Ritger P.L., Peppas N.A., 1987. Transport of penetrants in the macromolecular structure of coals. 7. Transport in thin coal sections. *Fuel* **66**, 1379-1388.
- Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R., 1971. Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chemical Engineering Science* **26**, 1305-1318.
- Saghafi A., Faiz M., Roberts D., 2007. CO₂ storage and gas diffusivity properties of coals from Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology* **70**, 240-254.
- Sevenster P.G., 1959. Diffusion of gases from coal. *Fuel* **38**, 403-418.
- Shieh J.-J., Chung T.S., 1999. Gas permeability, diffusivity and solubility of poly(4-vinylpyridine) film. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **27**, 2851-2861.
- Siemons N., Wolf K.-H.A.A., Bruining J., 2007. Interpretation of carbon dioxide diffusion behavior in coals. *International Journal of Coal Geology* **72**, 315-324.
- Smith D.M., Williams F.L., 1984. Diffusion models for gas production from coals. Application to methane content determination. *Fuel* **63**, 251-255.
- Smith D.M., Keller J.F., 1985. Nonlinear sorption effects on the determination of diffusion/sorption parameters. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **24**, 497-499.
- Van Bergen F., Pagnier H., Krzystolik P., 2006. Field experiment of enhanced coalbed methane-CO₂ in the upper Silesian basin of Poland. *Environmental Geoscience* **13**, 201-224.

Chapitre 4. Propriétés thermodynamique de la sorption du CO₂ et du CH₄ sur un charbon bitumineux du bassin de Lorraine

Delphine Charrière, Zbigniew Pokryszka, Philippe Behra

Soumis à la revue *Energy & Fuels*

« Dans ce monde où le système a rendu le pauvre impuissant et muet
Oui partout dans ce monde, la loi décidée par les hors la loi
Ce monde de capital où la moralité n'est plus capitale
J'ai le sentiment de prêcher nuit et jour dans un désert
J'ai boycotté, on a marché, on a dénoncé, ça n'a rien changé
Nous étions optimistes, on a rêvé, on a espéré, mais rien n'a changé »
Tiken Jah Fakoly (Délivrance)

Sujet et résultats majeurs

L'évaluation précise des capacités de sorption de gaz dans le charbon, dans les conditions de stockage *in situ*, est importante pour estimer la quantité de CO₂ qui serait envisageable de stocker dans une veine de charbon et pour évaluer la teneur en CH₄ qui pourrait être présente *in situ* et valorisable. Pour modéliser les capacités de stockage d'une veine de charbon, des isothermes de sorption sur des échantillons de charbon sont nécessaires à des températures élevées comprises entre 273 et 333 K et des pressions élevées allant jusqu'à 15 MPa. La sorption du CH₄, largement étudiée dans le passé, serait due à une adsorption physique de type liaison de van der Waals (Gregg et Sing, 1982). Les isothermes de sorption du CH₄ sont généralement de type I et modélisées à l'aide de la théorie de Langmuir (Ruppel *et al.*, 1974). La sorption du CO₂ sur le charbon a été moins étudiée et serait plus complexe que celle du CH₄ due notamment à la possible absorption du CO₂ dans la matrice du charbon (Larsen, 1995).

Dans le présent chapitre, les résultats de sorption du CO₂ et de CH₄ sur le charbon Albert du bassin de Lorraine sont présentés jusqu'à une pression de 5 MPa et à des températures de 283 à 333 K. Dans ces conditions de pression et de température, l'étude s'est intéressée à la sorption du gaz sur le charbon avant l'atteinte de la phase supercritique du CO₂. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une méthode gravimétrique permettant une mesure précise de la masse adsorbée à l'équilibre et de la masse volumique du gaz *in situ*. Les annexes A et B rapportent le principe de la méthode expérimentale utilisée. Les résultats sont obtenus sur le charbon broyé à une granulométrie 0,5-1,0 mm. L'influence de la granulométrie sur la capacité et la cinétique de sorption est discutée dans la partie 6.1.2. La sorption de gaz est estimée en fonction de la pression, de la température et de l'humidité. La capacité de sorption augmente en fonction de la pression appliquée jusqu'à la formation d'un palier. La capacité de sorption d'excès du CO₂ est d'environ 1,6 mmol g⁻¹, à 5 MPa et 298,15 K. Les résultats montrent que, pour les mêmes conditions de température et de pression, le charbon a une plus grande affinité pour CO₂ que pour CH₄. Le CO₂ est sorbé deux fois plus que le CH₄, à 5 MPa et 298,15 K. Bien que la présence d'eau influence la capacité de sorption du charbon pour les deux gaz, la capacité de sorption d'excès de CO₂ est moins affectée par l'eau que celle de CH₄. La température influence aussi la capacité de sorption de gaz. Plus la température augmente, plus la capacité de sorption d'excès diminue.

Différentes théories, basées sur des phénomènes surfaciques ou volumiques, sont applicables à la sorption de gaz sur le charbon (chapitre 1). Les différentes relations de Langmuir, Dubinin-Radushkevich et Dubinin-Astakhov ont été utilisées pour l'estimation des paramètres de sorption. Ces théories décrivent convenablement le comportement de sorption de gaz sur le charbon. L'énergie libre de Gibbs est d'environ -34 kJ mol^{-1} pour la sorption du CO_2 et du CH_4 . La chaleur isostérique d'adsorption a été estimée, par la théorie de Dubinin-Radushkevich, à environ $79,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $105,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, pour la valeur de sorption maximale du CO_2 et du CH_4 respectivement, à $298,15 \text{ K}$ sur le charbon séché (figure 25). Ces valeurs élevées traduisent une liaison forte entre le gaz et le charbon qui ne se limiterait pas à l'adsorption du gaz dans le charbon mais à une absorption de celui-ci dans la matrice du charbon.

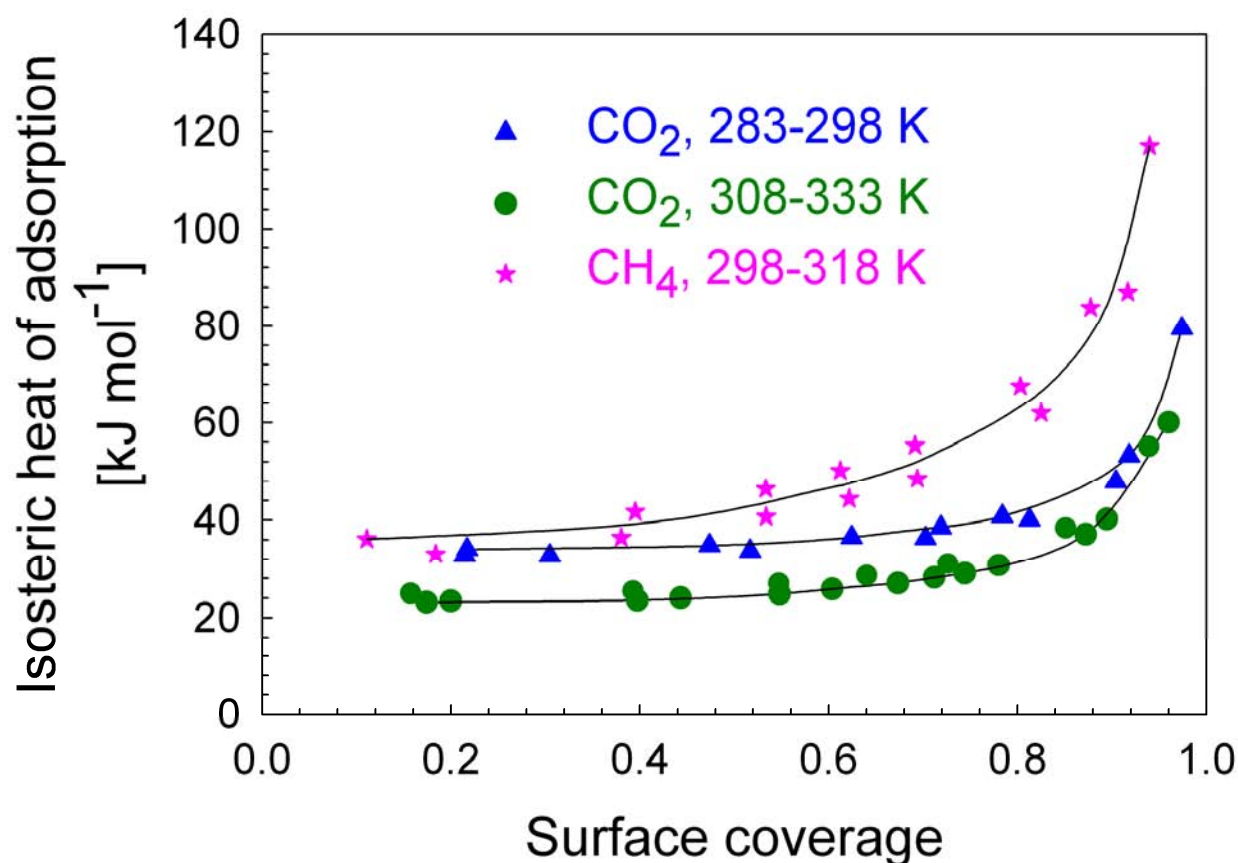


Figure 25: Chaleurs isostériques d'adsorption du CO_2 et du CH_4 à différentes températures en fonction du taux de recouvrement

Abstract

The sorption of CO₂ and CH₄ on high volatile bituminous B coal was studied with a gravimetric method with in situ density measurement at pressure steps up to 5 MPa and at different temperatures from 283 to 333 K. The sorption capacity is discussed with respect to temperature and moisture. The excess sorption capacity of CO₂ is about 1.6 mmol g⁻¹, at 5 MPa and 298.15 K. The results show that, in similar temperature and pressure conditions, coal has higher affinity for CO₂ than CH₄. CO₂ is adsorbed twice as much as CH₄ at 5 MPa and 298.15 K. While the presence of moisture negatively affects the sorption capacity of coal for both gases, CO₂ excess sorption capacity is less affected by moisture than that of CH₄. Moreover, as temperature increases, excess sorption capacity decreases. Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) and Dubinin-Astakhov (D-A) isotherm relationships are used for estimating parameters. Those theories describe the behavior of gas sorption on coal quite well. Gibbs free energy is about -34 kJ mol⁻¹ for both CO₂ and CH₄ sorption. The Dubinin parameters were not shown clearly as temperature dependent. The isosteric heat of adsorption was estimated by D-R theory at about 79.5 kJ mol⁻¹ and 105.5 kJ mol⁻¹ for the maximal value of sorption of CO₂ and CH₄ respectively, at 298.15 K on dried coal.

Keywords: sorption, coal, Dubinin, isosteric heat of adsorption

4.1 Introduction

CO₂ is considered to be one of the gas that might enhance the anthropogenic greenhouse effect and contribute to global warming. Currently, one available option is to reduce CO₂ emissions into the atmosphere (IPCC, 2007). Among all the means for preventing excessive releases, several works in the world deal with the geological storage of CO₂. The possible sites of underground CO₂ storage include three main possibilities: depleted oil and gas reservoirs, deep aquifers (Gilfillan *et al.*, 2009) and coal deposits. The storage in unmineable coal seams would have two main advantages: decreased CO₂ emissions from industrial processes and possible enhancement of coalbed methane recovery (ECBM). This option has environmental and economic advantages because of CH₄ production (Litynski *et al.*, 2008).

A better understanding of the chemistry of coal-CO₂ interactions is thus needed in order to determine whether coal might be a good adsorbent and reservoir. Experiments on CH₄ sorption on coals have been studied in the past to estimate amounts of gas released from seams and to prevent gas accidents (Gunter, 1965). On the other hand, CO₂ sorption on coals is generally used to characterize the microstructure of coal at low pressures (< 0.1 MPa) and at 273 or 298 K (Marsh, 1965; Medek, 1977).

For several years now, various European and international projects have been focused on the study of CO₂ storage in coals at high pressures for investigating its potential storage in unmineable coal seams eg. European projects like RECOPOL, GESTCO, CO₂TRAP (Krooss *et al.*, 2002; Busch *et al.*, 2003; Wolf *et al.*, 2002; Piessens and Dusar, 2002; Pagnier *et al.*, 2003; Meyer *et al.*, 2007). As CH₄ could have been present in coal seams, it has been shown that CO₂ adsorbed more strongly on the coal surface than CH₄. Depending on coal type, between two and ten molecules of CO₂ are reported to adsorb for every molecule of CH₄ released (Stanton *et al.*, 2001). The experimental outcomes of these studies have shown that the sorption capacity and stability of adsorbed CO₂ on coals can be affected by the nature of coal and the environmental conditions, such as gas pressure, temperature, and moisture of coal. However, each coal with its original organic and inorganic matter is a heterogeneous material in terms of its physico-chemical and physical properties like pore structure, surface reactivity and specific surface area (Clarkson and Bustin, 1999; Ozdemir *et al.*, 2004; Busch *et al.*, 2004). Coal may be assumed to behave as a submicroporous copolymer containing a significant fraction of elastic polymer-like chains and some fraction of crystal-like arene

domains (Lucht and Peppas, 1987; Milewska-Duda, 1993). Indeed, adsorption and a part of absorption of gas occur onto micropores and coal matrix (Milewska-Duda, 1993; Milewska-Duda *et al.*, 2000).

The physical or physico-chemical interaction of gases within microporous solids can be modeled from adsorption theories such as Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) and Dubinin-Astakhov (D-A). Langmuir's basic or extended monolayer adsorption theory proposed to describe the dependence between the gas surface coverage and its partial pressure on a solid surface at a constant temperature (Langmuir, 1918). The D-R and D-A theories are based on the theory of pore filling of sub-critical vapors in microporous solids based on the Polanyi potential theory of adsorption (Polanyi, 1932). The D-R isotherm considers adsorption/condensation on a single type of uniform size of pores. On the other hand, the D-A theory is applied to solids with heterogeneous porosity. Several studies have shown a better fit for CO₂ sorption isotherms on coals by the D-A relationship as compared to the Langmuir or D-R models (Clarkson and Bustin, 1999; Harpalini *et al.*, 2006).

The purpose of this paper is to investigate the role of pressure, temperature and moisture for CO₂ or CH₄ in the sorption capacity of coal from the Lorraine basin (north east of France). Sorption isotherms were performed with a gravimetric method at a pressure up to 5 MPa, at constant temperatures in a range from 283 to 333 K and with two moisture states of the coal, dried and as-received. The Langmuir, D-R and D-A theories were applied to describe the measured CO₂ and CH₄ sorption isotherms. Sorption capacities, specific surface areas, degree of heterogeneity of the micropore network and isosteric heats of adsorption were estimated from these theories.

4.2 Concepts

The study of adsorption of a gas on a solid is generally designed to provide information on the surface reactivity and affinity of the solid with respect to the gas in order to better understand sorption mechanisms. The amount of gas adsorbed on a given sample depends on the temperature T , the pressure of the gas P , the nature of the gas and the nature of the solid. At a given temperature, the excess sorption capacity depends on the pressure. Adsorption of gas on a solid can be different due to heterogeneity of the adsorbent and to adsorption mechanisms: monolayer/multilayer surface adsorption and/or pore filling. Three different models, such as

those of Langmuir, Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov, have been used to estimate our experimental equilibrium data.

4.2.1 Langmuir theory

The most common theoretical model for monolayer adsorption is the Langmuir model (Langmuir, 1918). The model is based on various assumptions, such as the adsorbent surface is energetically homogeneous with respect to adsorption of one gas (Ruthven, 1984). In addition, a dynamic equilibrium is assumed between adsorbed and non-adsorbed molecules as well as formation of a single monolayer of molecules at constant temperature T and pressure P . The Langmuir model can be written in the following form:

$$n^{\text{ex}} = n_0 \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (26)$$

where P is the equilibrium gas pressure [Pa], K_L the Langmuir constant [Pa^{-1}], and n_0 the monolayer capacity of adsorption [mol g^{-1} or mol m^{-2}].

According to Langmuir theory, Gibbs free energy can be estimated as (Sigg *et al.*, 2006):

$$\Delta G = - RT \ln(K_L) \quad (27)$$

where ΔG is the Gibbs free energy [J mol^{-1}], R the universal gas constant [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] and T the temperature [K]. The Langmuir theory can be extended to heterogeneous surfaces and/or presence of a mixture of competitive gases (Ottiger *et al.*, 2008).

4.2.2 Dubinin theories

The micropore filling theory was proposed for adsorption/condensation of subcritical gases/vapors, after the Polanyi potential theory (Polanyi, 1932; Dubinin *et al.*, 1975). In the D-R model, the solid phase is assumed to be structurally homogeneous. The D-R isotherm is an analogue of Langmuir-like local isotherms in the case of gas adsorption on energetically heterogeneous solids. The D-A model extends the D-R model to gas adsorption on structurally heterogeneous solids (Dubinin, 1989; Carrasci-Marin *et al.*, 1993). The Dubinin isotherm relationships can be expressed as eqs 28 and 29:

$$n^{ex} = n_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^\alpha \right] \quad (28)$$

$$A = RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \quad (29)$$

where A is the Polanyi adsorption potential [J mol^{-1}], E is the local characteristic energy [J mol^{-1}] and P_s is the saturation pressure (*i.e.* the equilibrium vapor pressure of the sorptive) [Pa] at T . The exponent α is linked to the degree of heterogeneity of the micropore network and reflects the width of the energy distribution (Dubinin, 1966). The D-A isotherm can provide information about the pore size distribution of porous solids. Indeed, values of $2 < \alpha < 3$ have been found for carbon adsorbents with very homogeneous structure and values of $1 < \alpha < 2$ have been estimated for heterogeneous carbons (Finger and Bulow, 1979). Eq 28 reduces to the D-R relationship when $\alpha = 2$.

According to Dubinin theory, K_i term, which depends on both the heat of adsorption and the affinity of the gas for the adsorbent, is described according to the expression:

$$K_i = \frac{A}{E \ln \left(\frac{P_s}{P} \right)} = \frac{RT}{E} \quad (30)$$

where K_i is a constant with i indicates D-R or D-A relationship.

4.2.3 Isosteric heat of adsorption

The heat of adsorption, ΔH_s , which is an important thermodynamic property in the study of gas-solid adsorption, can be calculated at equilibrium from the Dubinin and Clausius-Clapeyron relationships (Adamson, 1982). The Dubinin relationship (eq 28) can be rewritten to express A as a function of surface coverage θ ($\theta = n^{ex}/n_0$):

$$A = E \ln \left(\frac{1}{\theta} \right)^{1/\alpha} \quad (31)$$

The analytical relationship between ΔH_s and the surface coverage is defined as (Ramirez *et al.*, 2005):

$$\Delta H_s = \frac{RT^2}{P_s} \frac{dP_s}{dT} + \frac{bTE}{\alpha} \left(\ln \frac{1}{\theta} \right)^{1/(\alpha-1)} + A \quad (32)$$

where ΔH_s is in J mol^{-1} and b is the thermal coefficient of limiting amount adsorbed [mol K^{-1}]. Ramirez *et al.* (2005) have discussed the limits of ΔH_s when θ tends to 0 and 1. The evaluation of b and dP_s/P is described in Appendix.

4.3 Experimental Section

4.3.1 Sample characterization

A coal sample was obtained from the Albert coal seam of La Houve coal mine (Pennsylvanian stages) at a depth of 900 m (Lorraine basin, north east of France). This basin, which contains numerous thick seams, has approximately 75% high volatile bituminous coal and 25% subbituminous coal. General characteristics of coal such as proximate and ultimate analyses, maceral and inorganic compositions have been presented elsewhere (Charrière *et al.*, 2009). Albert coal is high volatile bituminous B rank, as indicated by its volatile matter value (37.1%) and vitrinite reflectance value (0.75%). Vitrinite is the predominant maceral with 75.3%.

Albert coal contains about 5.3% inorganic matter. The main minerals, determined by SEM-EDX analyses, are Fe and Mg (hydr)oxides, clays (mainly kaolinite), carbonates and few crystals of pyrite.

Structural characteristics of the coal are summarized in table 14. Density is estimated by He pycnometry. The specific surface area and pore volume were measured by low-pressure gas sorption (Belsorp Mini by BelJapan) with CO_2 at a pressure up to 0.1 MPa and at 298.15 K. A value of 0.253 nm^2 for the occupied surface area was taken for one CO_2 molecule on the surface at 298.15 K (Medek, 1977). The average pore radius and pore volume were estimated by Hg porosimetry (Pascal 240, ThermoFisher Scientific) at a pressure of 200 MPa.

Table 14: Albert coal characteristics

Density	Specific surface area	Pore volume	Average pore radius
He pycnometry	BET isotherm (CO ₂ , 298 K)	Hg porosimetry ^a	Hg porosimetry
[g cm ⁻³]	[m ² g ⁻¹]	BET isotherm ^b (CO ₂ , 273 K)	[nm]
		[cm ³ g ⁻¹]	
1.3	94	0.029 ^a -0.025 ^b	4.3-5.9

4.3.2 Sample preparation

The grinding and sieving was careful enough to guarantee that the small amount of coal used for measurements was representative of the whole sample. To obtain a grain size of coal of about 0.5-1.0 mm, coal was ground mechanically with a steel ball mill. Grinding intervals were less than 30 s to avoid coal temperature rising and possible structural and surface reactivity changes. Before measurements, a mass of 2.5-3.0 g was dried at a temperature of 353.15 K for 36 h. This method of coal drying is usually used for removing all the water content of coal since possible changes of the coal structure may occur at higher temperatures (Norinaga *et al.*, 1998). The as-received coals moisture content of the coal samples was 3.3%.

The gases used for the adsorption study were supplied by Air Liquide and had the following purities: 99.998% for CO₂ and 99.995% for CH₄.

4.3.3 Measurement of excess adsorption capacity

The sorption isotherm experiments reported in this study were carried out using a gravimetric sorption system (Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH, Bochum, Germany). Details about this experimental method can be found elsewhere (Charrière *et al.*, 2009; Di Giovanni *et al.*, 2001; Dreisbach *et al.*, 1996).

The balance allows performance of mass measurements with an absolute accuracy of 10 µg, at pressure up to 15 MPa and temperature between 278.15 and 373.15 K ± 0.05 K. The pressure could not exceed 4 MPa so as to avoid H₂O condensation on balance walls for temperature below 288.15 K. For density measurements, the experimental set-up is equipped with a titanium sinker, the volume of which is calibrated. In this balance, three elements can be weighed: the permanent magnet, the sample basket and the sinker. As a result, three

positions are allowed. In measuring position 0 (M_0), only the permanent magnet is suspended and weighed. In measuring point 1 (M_1), the sample basket containing the sample is also lifted while the sinker is at rest. In measuring position 2 (M_2), both the basket and the titanium sinker are lifted and the balance measures the total mass of the system. This device can be tarred and calibrated automatically with monitoring of M_0 .

In this system, the measurable sorption parameter is the excess adsorption mass, M^{ex} , at a given temperature T , with the buoyancy correction due to Archimedes forces:

$$M^{\text{ex}}(\rho, T) = M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho(V_m + V_c) \quad (33)$$

where $M_1(0, T)$ is the mass of the sample basket under vacuum [g], $M_1(\rho, T)$ the mass of the sample basket and of adsorbed molecules [g] at a given temperature T and at a gas density ρ [g cm^{-3}]. V_m and V_c are the volumes of the weighed metal parts and the coal sample [cm^3], respectively.

The estimation of absolute accuracy of $M^{\text{ex}}(\rho, T)$, which has been described elsewhere, is about 5%.

The volume of metal parts, V_m , was estimated from a He experiment. The gas density is calculated as:

$$\rho = \frac{M_2(\rho, T) - M_1(\rho, T) - m_s}{V_s} \quad (34)$$

where m_s and V_s are the mass [g] and the volume of the sinker [cm^3], respectively.

The excess adsorption capacity, n^{ex} , is given by:

$$n^{\text{ex}}(\rho, T) = \frac{M^{\text{ex}}(\rho, T)}{m_c \times M_{\text{gas}}} \quad (35)$$

where m_c is the mass of coal [g] and M_{gas} the molar mass of gas used for the adsorption experiment [g mol^{-1}].

Measurements made with the magnetic suspension balance provide the excess adsorption capacity, n^{ex} . The volumetric changes of the sample due to deposition of the sorbed phase or swelling cannot be determined with this method. As observed in many works, CO_2 acts as

a plasticizer and allows a re-arrangement of the coal structure (Larsen, 2004). The swelling of coals studied does not exceed the value of 4% and the importance of swelling is different according to carbon content and different macerals (Larsen, 2004; Reucroft and Sethuraman, 1987; Reucroft and Patel, 1983; 1986).

The excess adsorption data are given with respect to the coal mass and not with respect to an ash-free basis.

4.3.4 Parameter estimation from isotherms

The experimental excess adsorption isotherms of CO₂ and CH₄ on Albert coal were fitted using the Langmuir, D-R and D-A relationships by non-linear regression.

4.4 Results

4.4.1 Reproducibility

For testing reproducibility, CO₂ adsorption experiments were performed at 298.15 K with three dried Albert coal samples (0.5-1.0 mm). The CO₂ density values, ρ_b , are reported for the three experiments as a function of pressure in figure 26. For comparison, densities calculated from the equation of state given by the Span and Wagner (Span and Wagner, 1996) are also plotted in this diagram. They show good agreement with three experiments. The reproducibility of the CO₂ adsorption isotherms is within 5% for these three experiments, the maximum difference being observed for the highest pressure values. On the other hand, CO₂ adsorption followed by CO₂ desorption from dried Albert coal showed that CO₂ sorption is reversible in our experimental conditions (data not shown). The set of maximum excess adsorption capacities measured on coal is reported in table 17 (Appendix).

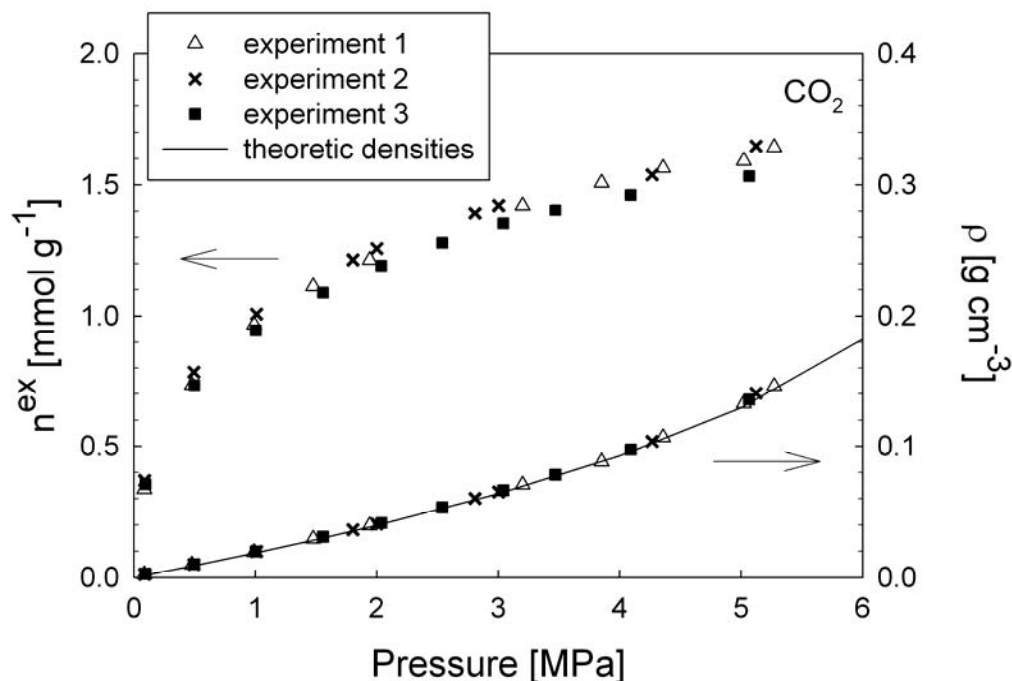


Figure 26: Repeatability of CO₂ adsorption isotherms on dried Albert coal (0.5-1.0 mm) at 298.15 K and gas density measurements vs. CO₂ pressure: comparison between experimental densities and densities calculated with the Span and Wagner EOS

4.4.2 Nature of gas

Adsorption isotherms of both CO₂ and CH₄ (figure 27) have a relatively steep slope at pressures lower than 0.2 MPa. After formation of a monolayer of gas, isotherms look like a type I isotherm of IUPAC classification (IUPAC, 1972). The CO₂ excess adsorption capacity of dried Albert coal is about 1.6 mmol g⁻¹, at 5 MPa and 298.15 K. CH₄, the excess sorption capacity of which is about 0.82 mmol g⁻¹ at 5 MPa, is always less adsorbed on dried coal than CO₂. The molar CO₂/CH₄ ratio is about 2.0 and 1.8 at 298.15 and 318.15 K, respectively, at 5 MPa.

4.4.3 Moisture

Adsorption isotherms of CO₂ and CH₄ at 298.15 K were carried out on as-received and dried coals (figure 27). Albert coal has 3.3% of moisture, at ambient air. For both gases, the shape of adsorption isotherms is the same for as-received and dried coals. On as-received coal, CH₄ excess adsorption capacity is lower by about 48% compared to that measured on dried coal.

The decrease is more significant for CH₄ than CO₂. At 5 MPa of CO₂, as-received coal adsorbs 33% less than dried coal.

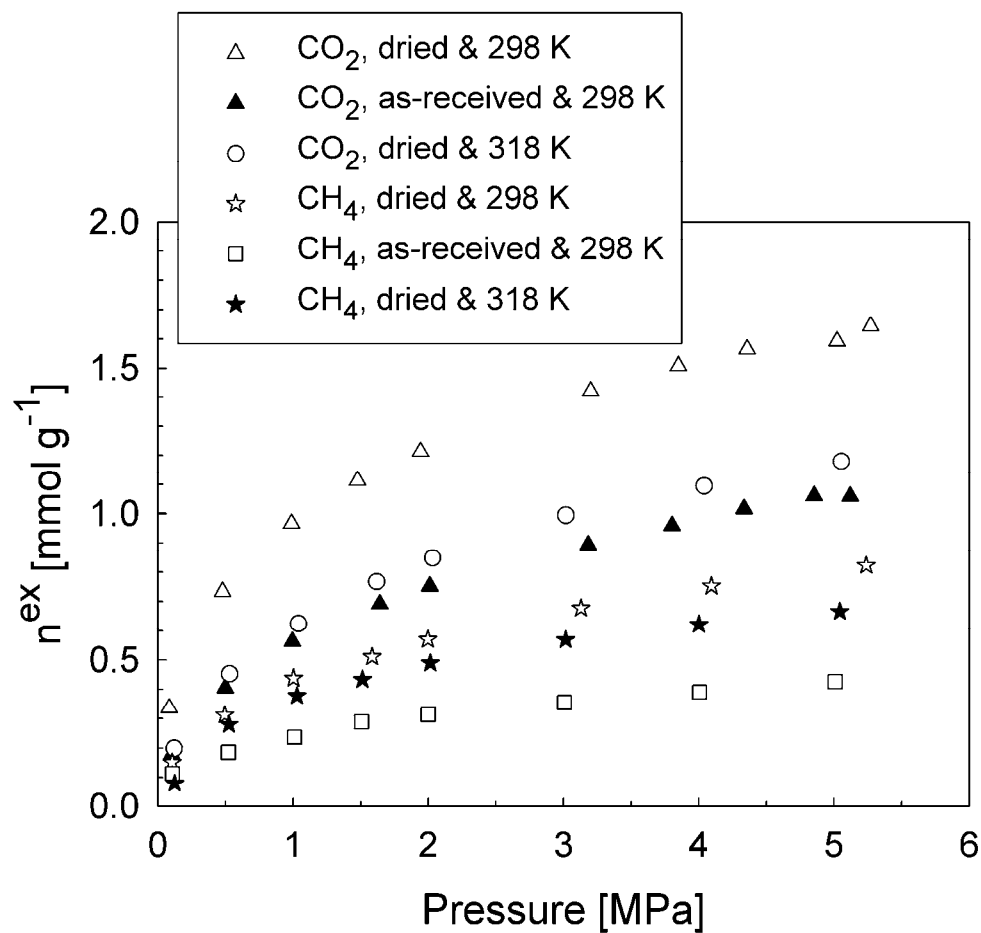


Figure 27: Adsorption isotherms of CO₂ and of CH₄ at 298.15 K and at 318.15 K on as-received and dried Albert coal (0.5-1.0 mm).

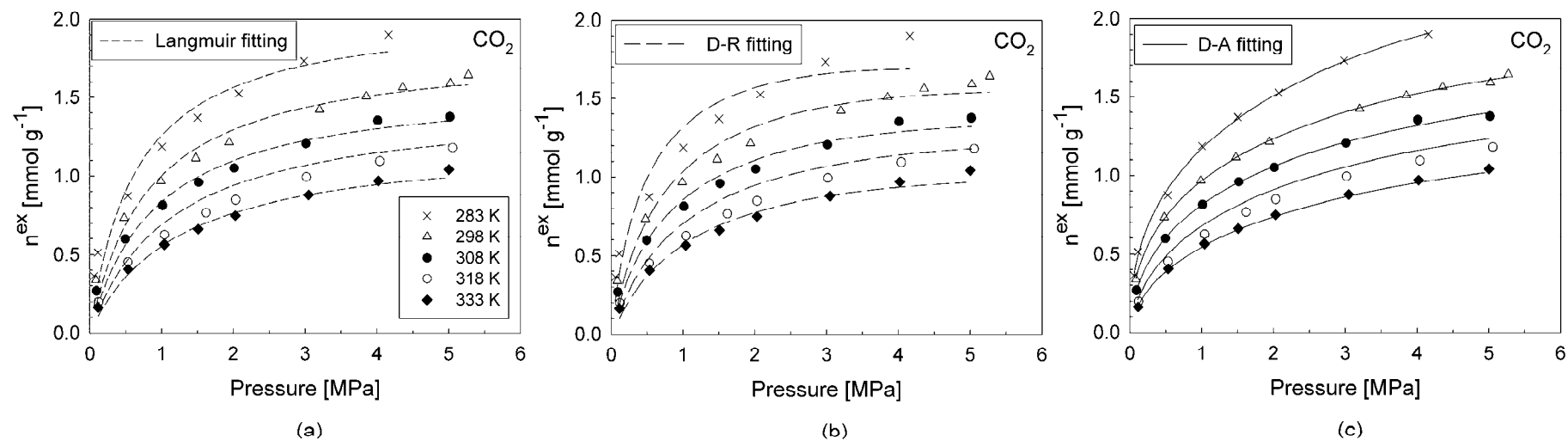


Figure 28: Comparison between experimental CO₂ adsorption data and different sorption models on dried Albert coal (0.5-1.0 mm) at different temperatures: (a) Langmuir, (b) D-R, and (c) D-A

4.4.4 Temperature

The sorption isotherms of CO₂ were performed at a temperature range between 283.15 K and 333.15 K for dried Albert coal at a pressure up to 5 MPa (figure 28). The excess adsorption isotherms show similar shapes at each temperature. The excess sorption capacity of CO₂ on Albert coal tends to decrease with increasing temperature. Between 283.15 K and 333.15 K, excess adsorption capacities decrease from about 1.9 mmol g⁻¹ to 0.97 mmol g⁻¹ at 4 MPa. For CH₄, experiments were performed at 298.15 and 318.15 K (figure 27). The decrease in CH₄ adsorption is less (19%) than the CO₂ decrease for this same temperature range (26%). To summarize, the average decrease in CO₂ (CH₄) capacity is 0.02 mmol g⁻¹ (about 0.007 mmol g⁻¹) for each Kelvin rise in temperature.

4.4.5 Langmuir fit

In table 14, lists the fitted values: monolayer adsorption n_0 and Langmuir constant K_L . The range of correlation coefficient, R , is from 0.974 to 0.996. Experimental data and parameter estimation show that the monolayer capacity of coal changes with variation of temperature: 2.07 mmol g⁻¹ at 283.15 K and 1.27 mmol g⁻¹ at 333.15 K for CO₂ adsorption on dried coal. Comparisons between experimental data and fitted curves for CO₂ at different temperatures are shown in figure 28. The Langmuir model fit provides a reasonable approximation of the experimental data and can be used to estimate Gibbs free energy (eq 26) and specific surface area. For temperature between 283.15 K and 333.15 K, values of ΔG are about -33-38 kJ mol⁻¹ (table 16), meaning that adsorption of CO₂ and CH₄ on coals is spontaneous. The specific surface area is estimated at 280 m² g⁻¹ for CO₂ adsorption at 298.15 K on dried Albert coal (surface of CO₂: 0.253 nm² (Medek, 1977)). This value is greater than the value obtained by the CO₂ isotherm performed by gas porosimetry at 298.15 K and low pressure (94 m² g⁻¹). This discrepancy is due to the fact that monolayer coverage is far from achieved at low pressures. Taking a value of 0.16 nm² for the surface of a molecule of CH₄ (Nandi and Walker, 1975), the specific surface area is estimated at about 93 m² g⁻¹ at 298.15 K and high pressure, three times less than the CO₂ estimation.

4.4.6 Dubinin fits

The Dubinin fits of equilibrium CH₄ and CO₂ adsorption data are globally rather good (figure 28), the correlation coefficient of D-A isotherms being a little better than the D-R isotherm ones (table 15). The estimated n_0 values are greater with the D-A fit than the D-R ones. In both cases, they depend on temperature. The specific surface area is estimated at about 236 and 256 m² g⁻¹, for D-R and D-A fits, respectively, at 298.15 K. The parameters of the Dubinin fits are not the same for gas adsorption at different temperatures (table 12). The D-A exponent, α , is between 1.12 to 1.37 for CO₂, which are values less than 2, indicating the presence of heterogeneous porosities. α tends to increase with temperature except for CO₂ at 308.15 and 318.15 K. α is about 1.8 for CH₄ at 318.15 K.

The parameter K_i does not depend on temperature or gas molecule in our experimental conditions. The average values are about 0.34 and 0.36, for D-R and D-A models, respectively. K_i is directly related to the local characteristic energy, E . The E parameters estimated with Dubinin models (eq 27) for the adsorption of CO₂ and CH₄ on coal are about 7-9 kJ mol⁻¹, for all temperatures (table 16). These values are consistent with those reported by Ottiger *et al.* (2006) who found 9.35 kJ mol⁻¹, for characteristic CO₂ adsorption energy at 273 K.

Isosteric enthalpies of adsorption are estimated from D-R fits because there is no change in α . The isosteric enthalpies of adsorption are calculated from eq 31 with D-R parameters (E , n_0 and $\alpha = 2$). In table 13, the minimal and maximal values of ΔH_s are calculated for the minimum and maximum surface coverage estimated from the fitted isotherms. The ΔH_s values are then plotted as a function of the surface coverage, at each temperature (figure 29). The isosteric enthalpies of adsorption of CO₂ and CH₄ on Albert coal increase with an increase in the amount of adsorbed gas. ΔH_s values vary between 23.2 and 79.5 kJ mol⁻¹ for CO₂, and between 33.1 and 117.1 kJ mol⁻¹ for CH₄, at 318.15 K and 5 MPa.

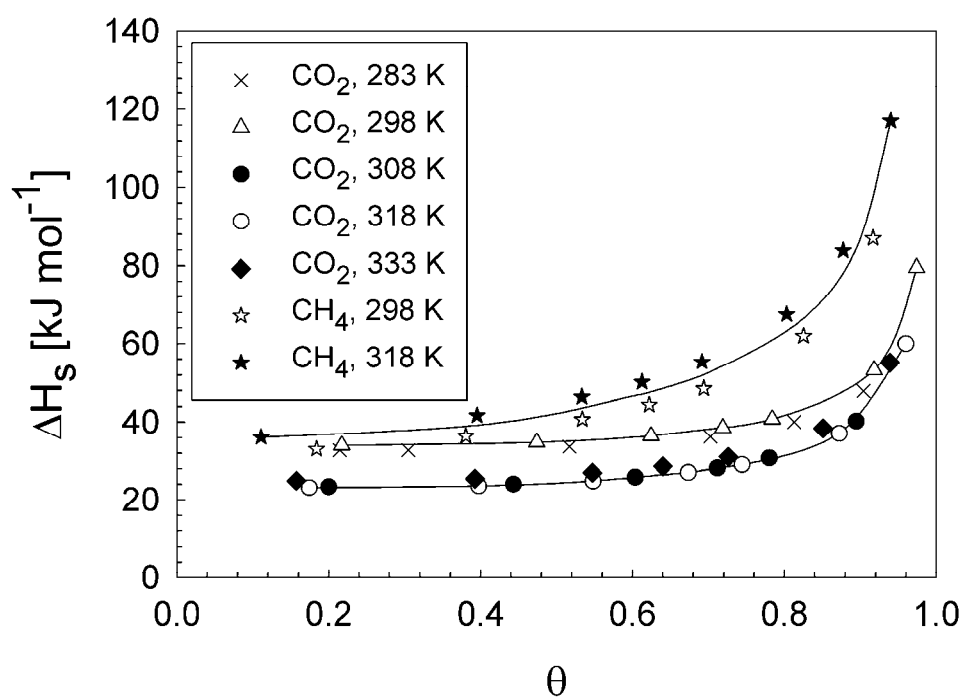


Figure 29: Isosteric heat of adsorption of CO_2 and of CH_4 on dried Albert coal (0.5-1.0 mm) estimated with D-R theory at different temperatures (lines represent average trends)

Table 15: Estimated Langmuir, D-R and D-A parameters

Gas	T [K]	State of coal	Langmuir parameters			D-R parameters			D-A parameters			
			n_0 [mmol g ⁻¹]	K_L [MPa ⁻¹]	R [-]	n_0 [mmol g ⁻¹]	K_{D-R} [-]	R [-]	n_0 [mmol g ⁻¹]	K_{D-A} [-]	α [-]	R [-]
CO ₂	283.15	dried	2.07	1.54	0.974	1.69	0.33	0.966	1.95	0.36	1.12	0.999
CO ₂	298.15	dried	1.83	1.21	0.986	1.55	0.34	0.980	1.68	0.34	1.24	0.999
CO ₂	308.15	dried	1.60	1.10	0.988	1.35	0.33	0.986	1.51	0.34	1.33	0.999
CO ₂	318.15	dried	1.44	0.76	0.993	1.14	0.36	0.988	1.31	0.39	1.32	0.999
CO ₂	333.15	dried	1.27	0.78	0.993	1.03	0.35	0.991	1.17	0.37	1.37	0.999
CO ₂	298.15	as-received	1.30	0.77	0.991	1.01	0.39	0.980	1.13	0.40	1.18	0.999
CH ₄	298.15	dried	0.97	0.82	0.985	0.82	0.32	0.986	1.03	0.37	1.17	0.999
CH ₄	318.15	dried	0.80	0.87	0.996	0.71	0.32	0.997	0.74	0.32	1.80	0.999
CH ₄	298.15	as-received	0.47	1.15	0.967	0.42	0.29	0.976	0.56	0.35	1.03	0.999

Table 16: Estimation of ΔG , E , and ΔH_s for sorption of CO_2 and CH_4

Gas	T [K]	State of coal	ΔG^a [kJ mol ⁻¹]	E^b [kJ mol ⁻¹]	Sorption capacities ^c [mmol g ⁻¹]	$\Delta H_{s,\min}^b$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta H_{s,\max}^b$ [kJ mol ⁻¹]
CO_2	283.15	dried	-33.5	7.1	0.36-1.52	32.8	47.9
CO_2	298.15	dried	-34.7	7.3	0.34-1.51	34.1	79.5
CO_2	308.15	dried	-35.6	7.7	0.27-1.21	23.4	40.2
CO_2	318.15	dried	-35.8	7.4	0.20-1.09	23.2	60.1
CO_2	333.15	dried	-37.6	7.8	0.16-0.97	25.0	55.1
CO_2	298.15	as-received	-33.6	6.3	0.18-0.96	31.8	55.9
CH_4	298.15	dried	-33.7	7.7	0.15-0.75	33.1	87.0
CH_4	318.15	dried	-36.2	8.4	0.08-0.67	36.1	117.1
CH_4	298.15	as-received	-36.9	8.6	0.11-0.39	37.6	105.5

^a calculated with Langmuir parameters; ^b calculated with D-R parameters ($\alpha = 2$); ^c minimum and maximum values of sorption capacity used to calculate $\Delta H_{s,\min}$ and $\Delta H_{s,\max}$, respectively

4.5 Discussion

4.5.1 Effect of nature of gas

The fact that the adsorption affinity of CO_2 toward coals is greater than that of CH_4 , is in agreement with other studies (Busch *et al.*, 2003; Mastarlerz *et al.*, 2004). However, the reason for this affinity is not yet well understood. As reported in literature, the molar ratio of sorbed CO_2 versus sorbed CH_4 is generally about two, taking into account that depending on the nature of the coal, the ratio may vary. In a first approximation, this difference in affinity would be due to the molecular size of the two gases. CO_2 has a smaller half-width of an exclusive pore (0.289 nm) than CH_4 (0.310 nm), and therefore can reach not only macro- and micropores but also nanopores (Cui *et al.*, 2004).

The solvate property of gases vis-à-vis coal behavior can also explain the difference in the gas sorption capacity. Milewska-Duda *et al.* (2000) have used a multiple sorption model (adsorption and absorption processes) for CO₂ and CH₄ isotherms at 298 K. They have shown that the share of absorption of CH₄ in coal is much lower than that of CO₂ (Milewska-Duda *et al.*, 2000). CO₂ absorption may cause swelling in the coal matrix (Larsen, 2004). Microporosity, nanoporosity and adsorption sites would therefore be more accessible during CO₂ experiments than those of CH₄.

Sakurovs *et al.* (2008) suggested that the difference in CO₂ and CH₄ capacity on coal can be influenced by the critical temperature of gases. The critical temperature of CH₄ is so low (190.53 K (CRC Handbook, 1993)); thus, access to the coal structure is limited by the low kinetic energy of the molecules for a temperature range of 298-358 K. Unlike CO₂ which is near its critical temperature (304.14 K (CRC Handbook, 1993)), CH₄ sorption would be underestimated.

4.5.2 Effect of moisture

The effect of humidity on CH₄ adsorption capacity has been investigated in the past by several authors (Ettinger *et al.*, 1958; Joubert *et al.*, 1973; 1974; Bustin and Clarkson, 1998; Krooss *et al.*, 2002). They have reported that CH₄ adsorption capacity decreases with increasing moisture content. 1% moisture may reduce the CH₄ adsorption capacity by 25%, and 4-5% moisture is sufficient to reduce the CH₄ adsorption capacity by 50% or even up to 65% (Belin, 1971), which is consistent with our results. Joubert *et al.* (1974) shows that a relationship exists between the CH₄ adsorption capacity and moisture content up to a critical value which is probably the adsorption capacity of H₂O on a given coal. As outlined by Bustin and Clarkson (1998), the role of moisture during adsorption/desorption of coal gas is more than that of a simple contaminant that can be corrected for by calculating the results on a dry basis. H₂O molecules bind preferentially to specific hydrophilic and/or amphiphilic sites in coal, mainly exposed oxygen atoms, due to H₂O polarity (Allardice and Evans, 1971). The decrease in CO₂ capacity can be due to the competition between gas and H₂O for the adsorption sites. H₂O molecules can also block gas access to the micropore network (Laxminarayana and Crosdale, 1999). Assuming that each H₂O molecule occupies one site of sorption, 3.3% moisture represents an adsorption capacity of

1.8 mmol g⁻¹, which is in the same order of magnitude as the adsorption capacity of CO₂ at 298.15 K.

Probably due to its smaller size, CO₂ is less affected than CH₄ by the presence of moisture. For CH₄ molecules, which have no affinity with water compared to CO₂ molecules, the surface of coal seems to be more heterogeneous. This fact is consistent with the value of α estimated with D-A theories. The value of α on as-received coal (1.18 for CO₂ and 1.03 for CH₄) is less than that on dried coal for CO₂ (1.24) and particularly for CH₄ (1.17), which means that the presence of H₂O on coal induces more heterogeneity on the surface. CO₂ may thus adsorb at the pore interface in the presence of H₂O adsorbed on the pore walls.

The difference between the coal decreases in adsorption capacity can be due to a possible interaction between H₂O and CO₂. The solubility of CO₂ is about 1 mmol g⁻¹ of H₂O at 298 K and 5 MPa (Wiebe and Gaddy, 1940). According to 3.3% moisture, the dissolution of CO₂ in H₂O may be estimated at about 0.1 mmol g⁻¹ of coal, meaning that the CO₂ dissolution would be negligible with respect to the total sorption. Thus, the interaction between H₂O and CO₂ can be neglected when the moisture is lower than that of Albert coal. Scott (1993) has suggested that CO₂ is dissolved in H₂O and subsequently transported away from the coal basin. The dissolution of CO₂ in wet coal can lead to increased H₂O acidity and carbonate reactivity, which could affect the stability of the minerals present.

4.5.3 Effect of temperature

As outlined by different authors (Levy *et al.*, 1997; Krooss *et al.*, 2002), temperature has a negative effect on gas adsorption capacity. This phenomenon is not clearly explained. Hence, a straightforward explanation for the temperature dependence on sorption capacity is that the total amount of molecules in cell of the balance decreases as temperature increases. The average decrease in the amount of available CO₂ molecules was ~ 0.45 mmol g⁻¹ for each degree of temperature increase and about 0.35 mmol g⁻¹ for available CH₄ molecules.

Sakurovs *et al.* (2008), who have focused on gas adsorption on coal in supercritical conditions and based on pore filling process, have proposed that the effect of temperature can be explained by the width of the pores. There is a maximum pore width below which pores can be filled in by

adsorbed gas under supercritical conditions. The maximum pore width depends on temperature and increases as temperature decreases.

4.5.4 Comparison of fit

As shown in figure 28, none of the three theoretical models fit the experimental data better even if the correlation coefficient is better for the D-A model fit. Normally, the Langmuir model is based on the hypothesis that the maximum sorption capacity, n_0 , should not depend on the temperature (Sakurovs *et al.*, 2008). As outlined by Koresh (1982), this model, as applied to physisorption within microporous adsorbents, has been criticized for the following reasons:

- the slope of the linearized Langmuir isotherm and the intercept are not constant in various ranges of adsorption. This behavior has been attributed to surface heterogeneity.
- the monolayer amount varies with temperature

In that condition, the adsorption of gas within Albert coal would be assumed to be more a volume filling process and a heterogeneous surface process than a homogeneous surface process. However, the sorption capacity dependence vs. temperature also conflicts with Dubinin theories. It is thus inconsistent to use the monolayer coverage, n_0 , to calculate specific surface area. Marsh (1987) has proposed that coal surface area is not an absolute value and is dependent of the measurement technique. Nevertheless, the estimation of the latter is available when the temperature of the experiment and the gas used are known. Since 1965, the measurement of CO₂ at 298 K is treated as the standard technique because CO₂ molecules may fill the entire pore volume of coal at this temperature (Nandi and Walker, 1964; Mahajan, 1991).

The high values of isosteric heat of adsorption are also inconsistent with homogeneous process. Indeed, this indicates that CO₂ and CH₄ are not only adsorbed on the coal microporosity, but also absorbed by the coal matrix. Molecules penetrate the coal structure by dissolution process. This absorption mechanism is due to a higher energy effect than adsorption process. In the same trend, Nodzenski (1998) has reported 58.8 and 53.8 kJ mol⁻¹ for isosteric heat of adsorption of CO₂ and CH₄ on hard coal, respectively.

The values of condensation heats for CO₂ and CH₄ are about 16.7 and 8.8 kJ mol⁻¹, respectively (Nodzenski, 1998). The calculated ΔH_s values do not reach condensation heats, even at the

highest sorption coverages. The nearest value is $\Delta H_{s,\min}$ for CO_2 , at 318 K, but this may be explained by the complex structure of coal and the interactions with gas. The increase in ΔH_s with surface coverage suggests that lateral interactions between adsorbed molecules are becoming more significant and/or the dissolution of gas in coal is greater at high pressures. The fact that the ΔH_s values of CH_4 are higher than those of CO_2 may be justified by strong interactions between coal and hydrocarbon and by the dissolution of CH_4 into coal (Nodzenski, 1998).

The temperature invariance for ΔH_s is not clearly shown. For CO_2 , values of ΔH_s , for a temperature range of 308-333 K, below are those estimated for a range of 283-298 K, for $0.1 < \theta < 0.9$. At high surface coverage, the difference is less pronounced. Calculated ΔH_s values can be affected by the method chosen for estimating saturation pressure with respect to temperature. Indeed, the saturation pressure is used in Dubinin models (eq 29) and also in ΔH_s relationship (eq 33). In the present work, the Dubinin's method (Dubinin, 1960), based on volume filling of micropores, was used to estimate pseudo-saturation pressure of CO_2 and CH_4 above the critical temperature. Clarkson *et al.* (1997) have compared various methods for estimating the pseudo-saturation pressure used in eq 30. They have shown that the deviation of the estimated vapor pressure from the Dubinin's method (4%) is larger than that calculated from the extrapolated vapor pressure or from Kirchhoff equations (less than 2%), for their temperature range of 298 to 323 K. Thus, this deviation can explain the variation of ΔH_s for CO_2 . On the contrary, the Dubinin's method is consistent for CH_4 , as shown by figure 29 and by Amankwah and Schwarz (1995) even though this approach does not take both adsorbate-adsorbate and adsorbate-solid interactions into account.

4.6 Conclusions

CO_2 and CH_4 adsorption isotherms on Albert coal samples were performed up to 5 MPa with respect to temperature and moisture, with a gravimetric set-up which allows good repeatability of measurement. The main conclusions are: (i) CO_2 is adsorbed twice as much as CH_4 ; (ii) the moisture of coal is a parameter that negatively influences the adsorption capacity of gases, CO_2

being less affected than CH₄ by the presence of H₂O; (iii) the sorption capacity of CO₂ and CH₄ on coal decreases as with temperature increases.

As shown, the Langmuir, D-R and D-A theories may be applied and provide a reasonable interpretation of the experimental data. The interaction process between gas and coal seems to be controlled by both volume and surface fillings. The D-A exponent, α , is less than 2 for CO₂ adsorption, indicating heterogeneous porosities on Albert coal. The presence of water would decrease α values, due to an increase in the heterogeneity of the coal surface. The isosteric heats of adsorption were estimated using D-R theory at about 20-40 kJ mol⁻¹ for CO₂ and 40-60 kJ mol⁻¹ for CH₄, for a surface coverage up to 0.8. When $0.8 < \theta < 1$, the isosteric heats of adsorption increase strongly. This suggests that CO₂ and CH₄ are not only adsorbed on micropores and on coal wall surface but also absorbed in the coal matrix.

4.7 Acknowledgement

This work is supported by a grant from INERIS to Delphine Charrière. We thank Dr. Arnaud Charmoille (INERIS) for helpful input.

4.8 References

- Adamson A.W., 1982. *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York.
- Allardice D.J., Evans D.G., 1971. The-brown coal/water system: Part 2. Water sorption isotherms on bed-moist Yallourn brown coal. *Fuel* **50**, 236-253.
- Amankwah K.A.G., Schwarz J.A., 1995. A modified approach for estimating pseudo-vapor pressures in the application of the Dubinin-Astakhov equation. *Carbon* **33**, 1313-1319.
- Belin J., 1971. Mesure de la concentration en gaz des couches de charbon. Méthode directe. Maîtrise du dégagement grisouteux. Amélioration du climat dans les mines. Journées d'information, Luxembourg, 24-25 février.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., 2003. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals: pure components and mixtures. *International Journal of Coal Geology* **55**, 205-224.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Littke R., 2004. Methane and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: upscaling and modeling. *International Journal of Coal Geology* **60**, 151-168.
- Bustin R.M., Clarkson C.R., 1998. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology* **38**, 3-26.
- Carrasco-Marín F., López-Ramón M.V., Moreno-Castilla C., 1993. Applicability of the Dubinin-Radushkevich equation to coal adsorption on activated carbons. *Langmuir* **9**, 2758-2760.
- Charrière D., Pokryszka Z., Behra P., 2009. Effect of pressure and temperature on diffusion of CO₂ and CH₄ into coal from the Lorraine basin (France). *International Journal of Coal Geology* doi: 10.1016/j.coal.2009.03.007 (in press).
- Clarkson C.R., Bustin R.M., Levy J.H., 1997. Application of the mono/multilayer and adsorption potential theories to coal methane adsorption isotherms at elevated temperature and pressure. *Carbon* **35**, 1689-1705.

- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions. *Fuel* **78**, 1333-1344.
- CRC Handbook of chemistry and physics, 1993. 74th ed. Lide D.R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 6-203.
- Cui X.J., Bustin R.M., Dipple G., 2004. Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data. *Fuel* **83**, 293-303.
- Di Giovanni O., Dörfler W., Mazzotti M., Morbidelli M., 2001. Adsorption of supercritical carbon dioxide on silica. *Langmuir* **17**, 4316-4321.
- Dreisbach F., Staudt R., Tomalla M., Keller J.U., 1996. In: *Fundamentals of Adsorption*; Meunier, F., Ed.; Elsevier: Paris; Vol. FoA6, p 1219.
- Dubinin M.M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, **60**, 234-241.
- Dubinin M.M., 1966. In: *Chemistry and Physics of carbon*. Walker Jr, P.L., Edward Arnold, Ltd: New York, 51-120.
- Dubinin M.M., Astakhov V.A., Radushkevich L.V., 1975. In: *Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, Progress and Membrane Science*. Cadenhead, D.A., Danielli, J.F.; Rosenberg, M.D., Eds. Academic Press: New York, Vol. 9, 1-70.
- Dubinin M.M., 1989. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* **27**, 457-467.
- Ettinger I.L., Lidin G.D., Dmitriev A.M., Zhupakhina E.A., 1958. *Systematic handbook for the determination of the methane content of coal seams from the seam pressure of the gas and the methane capacity of the coal*; National coal board translation No. A1606/SEH: Moscow, 1958.
- Finger G., Bulow M., 1979. The applicability of the Dubinin-Astakhov equation in the sorption systems *n*-heptane/Saran carbon and benzene/Saran carbon. *Carbon* **17**, 87-91.

- Gilfillan S.M.V., Lollar B.S., Holland G., Blagburn D., Stevens S., Schoell M., Cassidy M., Ding Z., Zhou Z., Lacrampe-Couloume G., Ballentine C.J., 2009. Solubility trapping in formation water as dominant CO₂ sink in natural gas fields. *Nature* **458**, 614-618.
- Gunter J., 1965. Etude de la liaison gaz-charbon. *Revue de l'industrie minérale* **47**, 693-708.
- Harpalani S., Prusty B.K., Dutta P., 2006. Methane/CO₂ sorption modeling for coalbed methane production and CO₂ sequestration. *Energy & Fuels* **20**, 1591-1609.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1972. *Manuals of symbols and terminology for physico chemical quantities and units*; Butterworth: London (UK).
- IPCC, Climate Change 2007: Synthesis Report. Summary for Policymakers. Intergovernmental Panel on Climate Change Fourth Assessment Report; available online at <http://www.ipcc.ch>, 2007.
- Joubert J.I., Grein C.T., Bienstock D., 1973. Sorption of methane in moist coal. *Fuel* **52**, 181-185.
- Joubert J.I., Grein C.T., Bienstock D., 1974. Effect of moisture on the methane capacity of American coals. *Fuel* **53**, 186-191.
- Kamiuto K., Ermalina, Ihara K., 2001. CO₂ adsorption equilibria of the honeycomb zeolite beds. *Applied Energy* **69**, 285-292.
- Koresh J., 1982. Study of molecular sieve carbons: The Langmuir model in ultramicroporous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* **88**, 398-406.
- Krooss B.M., van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H.J.M., David P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* **51**, 69-92.
- Langmuir I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, micas and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **40**, 1361-1403.
- Larsen J.W., 2004. The effects of dissolved CO₂ on coal structure and properties. *International Journal of Coal Geology* **57**, 63-70.

- Laxminarayana C., Crosdale P.J., 1999. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals. *International Journal of Coal Geology* **40**, 309-325.
- Levy J.H., Day S.J., Killingley J.S., 1997. Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties. *Fuel* **76**, 813-819.
- Litynski J.T., Plasynski S., McIlvried H.G., Mahoney C., Srivastava R.D., 2008. The United States Department of Energy's Regional Carbon Sequestration Partnerships Program Validation Phase. *Environment International* **34**, 127-138.
- Lucht L.K., Peppas N.A., 1987. Macromolecular structure of coals: 2. Molecular weight between crosslinks from pyridine swelling experiments. *Fuel* **66**, 803-809.
- Mahajan O.P., 1991. CO₂ surface area of coals: The 25-year paradox. *Carbon* **29**, 735-742.
- Marsh H., 1965. The determination of surface area of coals – some physicochemical considerations. *Fuel* **44**, 253-268.
- Marsh H., 1987. Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons—a critique. *Carbon* **25**, 49-58.
- Mastalerz M., Gluskoter H., Rupp J., 2004. Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology* **60**, 43-55.
- Medek J., 1977. Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm. *Fuel* **56**, 131-133.
- Meyer R., Azzam R., Back M., Bielinski A., Busch A., Class H., Clauser C., Dogan O., Fernandez-Steeger T.M., Helmig R., Kempka T., Krooss B.M., Kühn M., Littke R., Peiffer S., Stanjek H., Waschbüsch M., 2007. CO₂TRAP - Development and Evaluation of Innovative Strategies for Mineral and Physical Trapping of CO₂ in Geological Formations and of Long-Term Cap Rock Integrity. *American Association of Petroleum Geologists – European Region Newsletter*, December, 4-5.
- Milewska-Duda J., 1993. The coal-sorbate system in the light of the theory of polymer solutions. *Fuel* **72**, 419-425.

- Milewska-Duda J., Duda J., Nodzenski A., Lakatos J., 2000. Absorption and adsorption of methane and carbon dioxide in hard coal and active carbon. *Langmuir* **16**, 5458-5466.
- Nandi S. P., Walker P.L. Jr., 1964. The diffusion of nitrogen and carbon dioxide from coals of various rank. *Fuel* **43**, 385-393.
- Nandi S. P., Walker P. L. Jr., 1975. Activated diffusion of methane from coals at elevated pressures. *Fuel* **54**, 81-86.
- Nodzenski A., 1998. Sorption and desorption of gases (CH₄, CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures. *Fuel* **77**, 1243-1246.
- Norinaga K., Kumagai H., Hayashi J., Chiba T., 1998. Classification of water sorbed in coal on the basis of congelation characteristics. *Energy & Fuels* **12**, 574-579.
- Ottiger S., Pini R., Storti G., Mazzotti M., Bencini R., Quattrocchi F., Sardu G., Deriu G., 2006. Adsorption of pure carbon dioxide and methane on dry coal from the Sulcis coal province (SW Sardinia, Italy). *Environmental Progress* **25**, 355-364.
- Ottiger S., Pini R., Storti G., Mazzotti M., 2008. Measuring and modeling the competitive adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on a dry coal. *Langmuir* **24**, 9531-9540.
- Ozdemir E., Morsi B.I., Schroeder K., 2004. CO₂ adsorption capacity of Argonne premium coals. *Fuel* **83**, 1085-1094.
- Pagnier H.J.M., van Bergen F., van der Meer L.G.H., 2003. Field experiment of ECBM in the Silesian Coal Basin of Poland (RECOPOL). International Coalbed Methane Symposium Proceedings. Tuscaloosa, Alabama (USA), 5-9 mai,
- Piessens K., Dusaer M., 2002. *Feasibility of CO₂ sequestration in coal mines*. Report Geological Survey of Belgium, Geological Storage of CO₂ from Fossil Fuel Combustion (GESTCO); 50 pp.
- Polanyi M., 1932. Section III.—Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. *Transactions of the Faraday Society* **28**, 316-333.

- Ramirez D., Qi S., Rood M.J., 2005. Equilibrium and heat of adsorption for organic vapors and activated carbons. *Environmental Science & Technology* **39**, 5864-5871.
- Ruthven D.M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley Interscience, New York, 433 pp.
- Reucroft P.J., Patel K.B., 1983. Surface area and swellability of coal. *Fuel* **62**, 279-284.
- Reucroft P.J., Patel H., 1986. Gas-induced swelling in coal. *Fuel* **65**, 816-820.
- Reucroft P.J., Sethuraman A.R., 1987. Effect of pressure on carbon dioxide induced coal swelling. *Energy & Fuels* **1**, 72-75.
- Ruthven D.M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley Interscience, New York, 433 pp.
- Sakurovs R., Day S., Weir S., Duffy, G., 2008. Temperature dependence of sorption of gases by coals and charcoals. *International Journal of Coal Geology* **73**, 250-258.
- Scott A.R., 1993. Composition and origin of coalbed gases from selected basins in the United States. International Coalbed Methane Symposium Proceedings. Tuscaloosa, Alabama, 5-9 mai, 207-222.
- Sigg L., Behra P., Stumm W., 2006. *Chimie des milieux aquatiques*, 4th ed. Dunod, Paris.
- Span R., Wagner W., 1996. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **25**, 1509-1596.
- Stanton R., Flores R., Warwick P.D., Gluskoter H., Stricker G.D., 2001. First National Conference on Carbon Sequestration, US Department of Energy, DOE/NETL-2001/1144 (CD-Rom), Washington, DC.
- Wiebe R., Gaddy V.L., 1940. The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40° and at pressures to 500 Atmospheres. Critical phenomena. *Journal of American Chemical Society* **62**, 815-817.

Wolf K.H.A.A., Siemons N., Ephraim R., 2002. Laboratory research as a backing to CO₂-sequestration improved coalbed methane production. Proceedings JCOAL International Workshop; Tokyo, 5-6 septembre, 1-11.

4.9 Glossary

A	Polanyi adsorption potential [J mol^{-1}]
E	characteristic energy [J mol^{-1}]
K_L	Langmuir constant [Pa^{-1}]
K_i	D-R or D-A constant [-]
m_c	mass of coal sample [g]
m_s	mass of the sinker [g]
M^{ex}	excess adsorption mass [mol g^{-1}]
M_{gas}	molar mass of gas [g mol^{-1}]
M_0	rough mass in measuring position 0 [g]
M_1	rough mass in measuring position 1 [g]
M_2	rough mass in measuring position 2 [g]
n_{cell}	total moles of gas in the sample cell [mol]
n^{ex}	excess adsorption capacity [mol g^{-1}]
n_0	monolayer capacity [mol g^{-1}]
P	pressure [Pa]
P_c	critical pressure [Pa]
P_s	saturation pressure [Pa]
R	universal gas constant [$8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
T	temperature [K]
T_b	normal boiling temperature [K]
T_c	critical temperature [K]
V_{cell}	volume of the sample cell [m^3]
V_m	volume of metal parts [m^3]
V_c	volume of the coal sample [m^3]
V_s	volume of the sinker [m^3]
Z	compressibility factor [-]
α	constant linked to the degree of heterogeneity of solid [-]
θ	surface coverage [-]
ρ	bulk density [g cm^{-3}]

ρ_b	density at the normal boiling temperature [g cm^{-3}]
ρ_c	density at the critical temperature [g cm^{-3}]
ΔG	Gibbs free energy [J mol^{-1}]
ΔH_s	isosteric heat of adsorption [J mol^{-1}]

4.10 Appendix

Table 17: Maximum excess adsorption capacities measured for experiments conducted on Albert coal (0.5-1.0 mm)

Experimental condition	Maximal equilibrium pressure [MPa]	Maximal excess adsorption capacity measured [mmol g ⁻¹]
CO ₂		
Dried coal, 283 K	4.16	1.90
Dried coal, 298 K	5.27	1.64
	5.12	1.65
	5.07	1.53
Dried coal, 308 K	5.02	1.38
Dried coal, 318 K	5.05	1.18
Dried coal, 333 K	5.00	1.04
As-received coal, 298 K	5.12	1.06
CH ₄		
Dried coal, 298 K	5.24	0.82
Dried coal, 318 K	5.04	0.67
As-received coal, 298 K	5.01	0.43

Determination of physical parameters used in eq 32:

For a given temperature and pressure, the isosteric heat of adsorption, ΔH_s , estimated with eq 32, depends on the surface coverage, θ , the thermal coefficient of limiting adsorption, b , the characteristic energy, E , the exponent, α , the saturation pressure, P_s and the temperature, T . The parameters E and α are estimated using non-linear regression analysis of experimental data with

Sigmaplot® spreadsheet. The physical properties of CO₂ and CH₄ at critical point and boiling point are reported in table 18.

Table 18: Physical properties of CH₄ and CO₂ (CRC Handbook, 1993)

Adsorbate	T _c [K]	P _c [MPa]	ρ _c [g cm ⁻³]	T _b [K]	ρ _b [g cm ⁻³]
CO ₂	304.14	7.375	0.468	194.65	1.278
CH ₄	190.53	4.604	0.084	111.67	0.422

Assuming that the pore volume of coal is independent of temperature, b is expressed analytically as:

$$b = - \frac{\int_{\rho_b}^{\rho_c} d[\ln(\rho n_0)]}{\int_{T_b}^{T_c} dT} = \frac{1}{T_c - T_b} \ln\left(\frac{\rho_b}{\rho_c}\right) \quad (36)$$

where b is in K⁻¹, ρ_b and ρ_c the densities at the normal boiling temperature [g cm⁻³], T_b [K], and at the critical temperature, T_c [K], respectively (Dubinin *et al.*, 1975).

The saturation pressure P_s used for fit CO₂ adsorption data can be defined as a function of temperature below the critical temperature T_c:

$$P_s = -155.4953 + 1.75862 \times T - 6.829149 \times 10^{-3} T^2 + 9.231018 \times 10^{-6} T^3 \quad (37)$$

where P_s is in MPa and T the temperature in K (Kamiuto *et al.*, 2001).

Although the saturation pressure does not have a physical meaning at temperatures above the critical temperature, different relationships can be used for interpretation purposes. One of them (Dubinin *et al.*, 1975), based on volume filling of micropores, is used for this work, for CO₂ and CH₄ adsorption data at T > T_c:

$$P_s = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (38)$$

where P_c is the critical pressure in MPa.

The term dP_s/dT is calculated for CO_2 and CH_4 by differentiating eq 37 for $T < T_c$ and eq 38 for $T > T_c$ as:

$$\frac{dP_s}{dT} = 1.75862 - 1.3658298 \times 10^{-2}T + 2.7693054 \times 10^{-5}T^2 \quad (39)$$

$$\frac{dP_s}{dT} = 2 \frac{P_c}{T_c^2} T \quad (40)$$

Chapitre 5. Adsorption de l'eau sur les charbons

Delphine Charrière, Philippe Behra

Journal of Colloid and Interface Science

accepté avec révision mineure

« Nous piétinerons éternellement aux frontières de l'Inconnu, cherchant à comprendre ce qui restera toujours incompréhensible. Et c'est précisément cela qui fait de nous des hommes. » *Isaac Asimov (Les Cavernes de l'acier)*

Sujet et résultats majeurs

Les veines de charbon peuvent contenir une teneur en eau non négligeable qui pourrait influencer la capacité de stockage de CO₂. L'étude de la sorption de gaz en présence d'eau a montré une baisse importante de la capacité de sorption de CO₂ et de CH₄ (cf. chapitre 4). De plus, le CO₂ qui sera injecté à partir du puits d'injection pourrait contenir des impuretés comme de l'eau. Par conséquence, l'étude de la sorption de l'eau sur le charbon considéré comme hydrophobe, devient indispensable. Peu de travaux rapportent l'étude d'isothermes d'adsorption de l'eau sur les charbons. Cependant, McCutcheon *et al.* (2001) rapportent que la sorption de l'eau dépendrait de la teneur en oxygène du charbon et donc de la composition du charbon. L'objectif de cette partie du travail était de répondre aux questions suivantes : Quelle est la capacité d'adsorption de l'eau des charbons Albert et Grande Mine ? Sous quelle forme se trouve l'eau selon la pression relative de l'eau ? Quelle est la diffusion de l'eau dans le charbon ?

Les isothermes d'adsorption/désorption de la vapeur d'eau ont été effectuées sur les charbons Albert et Grande Mine pour étudier le comportement de l'eau sur le charbon. L'étude s'est portée sur la cinétique de sorption ainsi que sur la capacité d'adsorption jusqu'à une pression relative de l'eau de 0,95 et à une température de 298 K. Les expériences ont été réalisées sur un charbon de faible granulométrie 0,04-0,25 mm pour atteindre un équilibre plus rapidement étant donné que l'eau se diffuserait *a priori* lentement dans le charbon. Un appareil gravimétrique de mesure dynamique (DVS) a été utilisé pour réaliser les isothermes d'adsorption de l'eau. Le principe de cet appareil est donné en Annexe A.

Les isothermes d'adsorption de l'eau sur les charbons présentent une forme sigmoïde de type II obéissant au modèle BET dans la gamme de pression relative 0,05-0,35. Un second modèle basé sur le modèle BET et prenant en compte la présence de deux sites de sorption a été utilisé pour estimer l'eau adsorbée sur les sites primaires et secondaires, respectivement. La capacité de sorption d'eau à la monocouche est similaire à celle du CO₂. Les isothermes d'adsorption/désorption de l'eau forment une hystérésis différente pour les deux charbons car sa forme dépend de la porosité intrinsèque du charbon. D'autre part, le coefficient de diffusion de l'eau dans les charbons a été estimé à environ $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, à partir du modèle unipore. La diffusion est plus faible que celle du CO₂ et CH₄ alors que la taille d'une molécule d'eau est plus

faible que celle de ces deux gaz. Ce fait montre le caractère partiellement hydrophobe du charbon même si la capacité d'adsorption de l'eau reste élevée. Le coefficient de diffusion de l'eau varie avec l'augmentation de la pression relative et selon le comportement de l'eau dans le charbon. Les travaux ont montré que les molécules d'eau s'adsorbent d'abord sur les sites primaires qui vont eux-mêmes former par la suite des sites d'adsorption secondaires. La pression relative augmentant, s'ensuivra la formation d'agrégats d'eau (cluster) qui rempliront au fur à mesure le volume microporeux (figure 30). Cette dernière étape est un processus très lent.

La présence d'eau adsorbée sur la surface des pores du charbon affecte la capacité de sorption de CO_2 et de CH_4 sur les charbons. Cependant, l'influence est plus forte dans le cas de CH_4 que dans le cas de CO_2 . Lors de l'injection de CO_2 ou de CH_4 dans la cellule de sorption, les gaz vont entrer en compétition pour les sites de sorption, et les molécules d'eau peuvent se désorber de la surface du charbon et une molécule de gaz peut venir s'adsorber sur la surface. Le fait que la capacité de sorption du CO_2 soit moins influencée par la teneur en eau que celle de CH_4 s'explique par le caractère hydrophile/hydrophobe des molécules de gaz. Après sorption de l'eau, une partie de la surface du charbon est recouverte de molécules d'eau. Les molécules de CH_4 étant très hydrophobes, ne s'adsorbent pas sur cette surface alors que les molécules de CO_2 sont hydrophiles et peuvent venir se sorber sur des sites de sorption proches des molécules d'eau adsorbées.

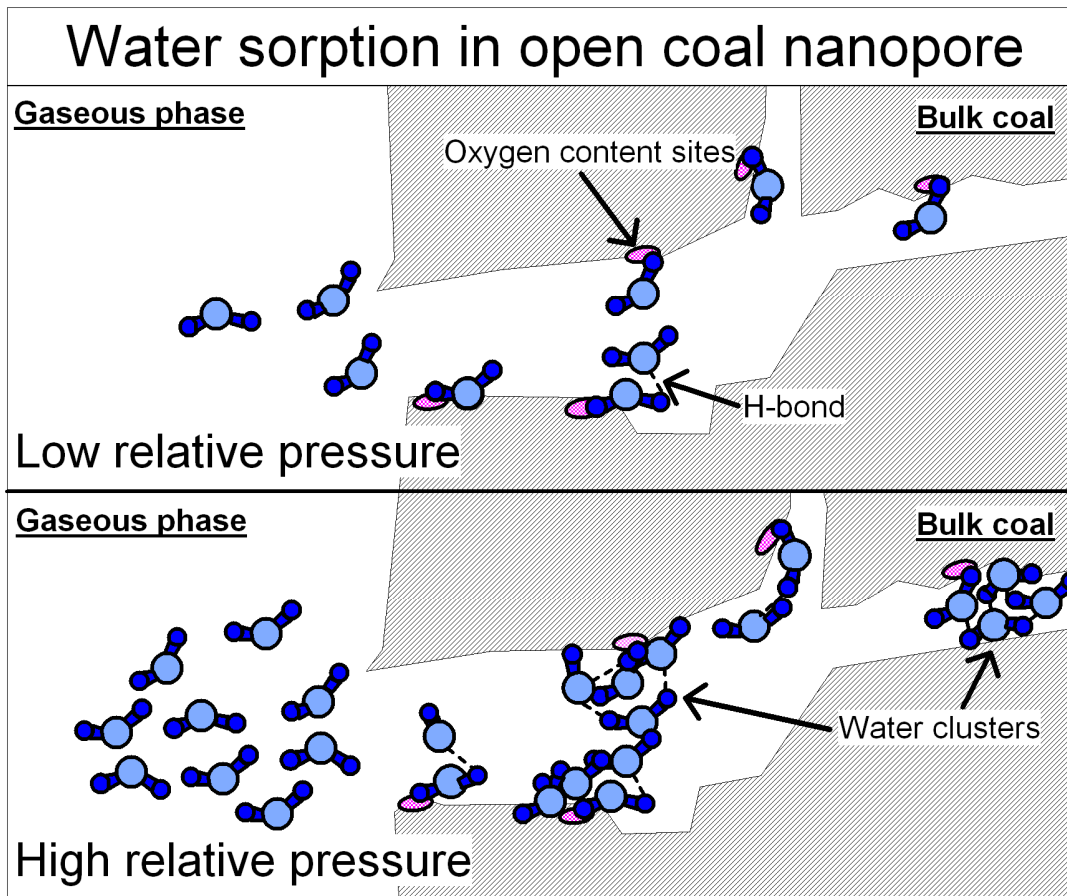


Figure 30 : Processus d'adsorption de l'eau dans un micropore ouvert de charbon

Abstract

Water vapor adsorption/desorption isotherms were performed on high volatile bituminous B coal and lignite to investigate the behavior of water on coal. The characterization of water sorption was studied by kinetic and equilibrium data, at a temperature of 298 K and a relative vapor pressure up to 0.95. Water isotherms on coals have the standard type II sigmoid shape obeying the BET model in the relative pressure range 0.05-0.35. A Modified-BET model was used to estimate the water adsorbed on primary and secondary sites, respectively. The specific surface areas estimated with water and CO₂ were similar. The adsorption capacity of water and CO₂ was related to the oxygen content of coal and to proportion of inorganic matter. The water adsorption and desorption isotherm produces a different hysteresis loop for the two coals. On the other hand, diffusion coefficient of water adsorption on two coals was estimated at about $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, by unipore model. From the diffusion coefficient of water, which varied with increase in relative pressure, it is shown that water adsorbs firstly on primary sites, before formation of water clusters and their micropore filling which was a slow process.

Keywords: water sorption, BET, hysteresis, diffusion, coal

5.1 Introduction

It has been very often assumed that the presence of water in coals decreases the sorption capacity of CO₂ or CH₄, gases used for CO₂ storage studies in coal seams (Krooss *et al.*, 2002; Ozdemir and Schroeder, 2009). The adsorption of water on coal has been assumed to be quite different from other gases usually studied such as CO₂, CH₄, N₂... due to strong water-water interactions vis-à-vis weak water-coal interactions. It is thus necessary to perform water adsorption-desorption isotherms for identifying of possible water sorption mechanisms. Moreover modelling CO₂ storage need a better understanding the influence of water molecules on a decrease in CH₄ and CO₂ sorption capacity of coals in *in situ* conditions of coals seams (depth: 500-1000 m).

Coal is a complex material containing both organic and inorganic matter, with micropores smaller than 1 µm which are filled in with gases. By studying H₂O-coal contact angles, Gutierrez-Rodriguez *et al.* (1984) have shown that coal consists in three kinds of sites: strongly hydrophobic, weakly hydrophobic and hydrophilic. Three main types of water-coal bond occur: adsorbed water by physicochemical forces, free water held by physicommechanical forces and chemically bonded water (Arisoy and Agkun, 1994). The former process may induce changes in coal structure. Adsorbed water molecules bind on the coal surface by hydrogen bonds with oxygen-containing functional groups (Allardice and Evans, 1971). Indeed, adsorption occurs mainly on carboxyl and hydroxyl groups. Nishino (2001) has studied the adsorption of water (up to 0.1 MPa for a temperature range of 283-307 K) and CO₂ (at 0.1 MPa and 293 K) on coals with various concentrations on carboxyl groups. He has shown that a good correlation exists between carboxyl groups and CO₂ and water amounts adsorbed and that adsorption mechanisms of both adsorbates are the same, in his studied conditions (Nishino, 2001).

Investigating water adsorption/desorption isotherms with hysteresis gives qualitative information about the chemistry and the structure of solids. Previous studies have shown that the hysteresis loop depends on both the concentration on primary sites and the coal rank (Allardice and Evans, 1971; McCutcheon *et al.*, 2003; Ceglarska-Stefanska and Czaplinski, 1993). The low rank coals usually show two types of hysteresis contrary to high rank coals.

As reported by McCutcheon *et al.* (2001), few studies have reported characteristics of water diffusion into coals. Sevenster (1959) and Kawecka and Lason (1968) applied Fickian diffusion

models to the kinetic experimental data of water sorption. Sevenster (1959) have found a diffusion coefficient of water at about 10^{-15} - 10^{-17} m² s⁻¹, for a grain size of coal about 250 µm. Recently, McCutcheon *et al.* (2001) have investigated adsorption/desorption kinetics on different bituminous coals with an empirical kinetic model which has provided good fits in the entire equilibration process and at all relative pressures. They have argued that in a low relative pressure range, primary adsorption site and thus coal oxygen content influence the diffusion. Moreover, the model based on a specific geometry of particles affects the estimation of diffusion coefficient.

The aim of this study was to investigate the process of diffusion-sorption of water vapour into coals. Water adsorption capacity at monolayer was estimated with a BET model and a Modified-BET model. The latter takes into account the presence of secondary sites which have a lower energy than the primary sites. Water diffusion was estimated by unipore model at each relative pressure for characterizing the different steps of water adsorption.

5.2 Theoretical basis

5.2.1 BET theory

Water adsorption at 298 K corresponds to adsorption from a vapour phase under its critical temperature. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) model is the most commonly used for vapour adsorption (Brunauer *et al.*, 1938; Brunauer, 1945). The BET isotherm, assuming Langmuir mechanisms at low surface coverage, has been derived for multilayer adsorption: already adsorbed molecules provide new sites for added molecules resulting in the formation of at least a second layer of adsorbed molecules. The molecules adsorbed at the solid surface are assumed to condensate as liquid phase. The interaction energy between water-water molecules is set as equal to the heat of liquefaction. The monolayer adsorption capacity and the specific surface area of solids can be estimated by assuming a fixed number of sites on the coal surface and from the inflection point corresponding to the beginning of formation of the second layer. The amount of adsorbed gas or vapours is linked to the saturation pressure, as follows:

$$\frac{n^{\text{exp}}}{n_0} = \frac{K \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 + K \frac{P}{P_s} - \frac{P}{P_s}\right)} \quad (41)$$

with n^{exp} the adsorption capacity (mol g^{-1}) at pressure P (Pa), n_0 the monolayer adsorption capacity (mol g^{-1}), P_s the saturation pressure of water at 298 K (Pa), P/P_s the relative pressure. The constant K is equal to $A \exp((E - E_L)/RT)$ with E the energy of adsorption at the first layer (J mol^{-1}) and E_L the latter at the other layers (J mol^{-1}) equal to the heat of water liquefaction, T the temperature (K) and R the gas constant. The parameter A , related to kinetic constants, is usually taken to have the approximate value of unity (Bond, 1967). The heat of water liquefaction is about $43.990 \text{ kJ mol}^{-1}$, at 298 K (CRC Handbook, 2007).

Assuming eq 41 and plotting $(P/n^{\text{exp}}(P_s - P))$ vs. P/P_s ($0.05 < P/P_s < 0.35$), the monolayer adsorption capacity n_0 and the constant K can be estimated.

5.2.2 Modified-BET theory

Dannenbergh and Opie (1958) have suggested that the condensation of water in the capillaries probably starts before monomolecular coverage is achieved in the case of porous carbon blacks. In addition to the BET model, the Modified-BET model (Skaar, 1988), taking two sorption sites into account, was used. This model allows a better fitting with all experimental data compared to the BET model which only fits the data for $P/P_s < 0.35$. Water vapour is presumed to be adsorbed on two types of surface sites: (i) water molecules adsorbed directly on primary adsorption sites of the surface, and (ii) water molecules adsorbed on secondary sites. The primary sites, such as carboxyl and hydroxyl groups, have high binding energy with respect to water molecules. The secondary sites exhibit lower binding energies and may be considered as either binding between water molecule and first water occupied primary sites or water sorption on previous formed secondary sites (Skaar, 1988; Cases and Villieras, 1992). In the latter case, water aggregates or clusters can be formed within the porous system. Assuming the BET theory and the presence of two sorption sites, the BET model (eq 41) can be modified to:

$$\frac{n^{\text{exp}}}{n_0'} = \frac{K_1 P/P_s}{\left(1 - K_2 P/P_s\right) \left(1 - K_2 P/P_s + K_1 P/P_s\right)} \quad (42)$$

For primary and secondary sites, relationships have the following forms:

$$\frac{n_1^{\text{exp}}}{n_0'} = \frac{K_1 P/P_s}{\left(1 - K_2 P/P_s + K_1 P/P_s\right)} \quad (43)$$

$$\frac{n_2^{\text{exp}}}{n_0'} = \frac{K_1 K_2 \left(P/P_s\right)^2}{\left(1 - K_2 P/P_s\right) \left(1 - K_2 P/P_s + K_1 P/P_s\right)} \quad (44)$$

with n_1^{exp} and n_2^{exp} the adsorption capacities (mol g^{-1}) in the primary and secondary sites, respectively, n_0' the monolayer adsorption capacity (mol g^{-1}). The sum of n_1^{exp} and n_2^{exp} corresponds to the total amount adsorbed n^{exp} (mol g^{-1}). K_1 and K_2 are the constants related to adsorption energies of primary and secondary sites, respectively.

5.2.3 Unipore model

From kinetic data, diffusion parameters can be estimated from various models, such as the linear driving force mass transfer (LDF) model (Harding *et al.*, 1998, Cossarutto *et al.*, 2001), the unipore model (Nandi and Walker, 1964; Smith and Williams, 1984) and bidisperse models [Ruckenstein *et al.*, 1971; Busch *et al.*, 2004]. For estimating the water diffusion coefficient in coal, the unipore model, developed by Crank (1975), was used. This simple model allows a first approximation of diffusion coefficient for gas in coal. The gas concentration at the coal surface can be considered constant due to the small change in total pressure. With a constant surface concentration, the diffusion equation is the solution of the second Fick's law for homogeneous spherical particles and isothermal conditions (Crank, 1975).

For very small values of t , the relationship between the effective diffusivity D_e (s^{-1}), time t (s), the gas uptake M_t (g) and the total gas uptake M_∞ (g) can be approximated to:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} (D_e t)^{1/2} \quad (45)$$

For small times, *i.e.* $M_t/M_\infty < 0.50$, a plot of M_t/M_∞ vs. $t^{1/2}$ will have a slope of $6(D_e/\pi)^{1/2}$.

The effective diffusivity is related to the diffusion coefficient D , according to Smith and Williams (1984):

$$D_e = \frac{D}{r_0^2} \quad (46)$$

with D the diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) and r_0 the diffusion path length (m). If the average particle radius is substituted for r_0 , the diffusion coefficient can be then calculated.

5.3 Materials and methods

5.3.1 Sample characteristics

Two French coals were used for this study (figure 31). The Albert coal sample was extracted in the area of La Houve, in the so-called Albert coal seam (Lorraine basin, NE France). Grande Mine coal was sampled from the Gardanne basin (SE France). To obtain a grain size of coal of about 0.04-0.25 mm, coal was grounded mechanically with a steel ball mill. Each grinding step time was less than 30 s to avoid coal temperature rising and possible structural and surface reactivity changes.

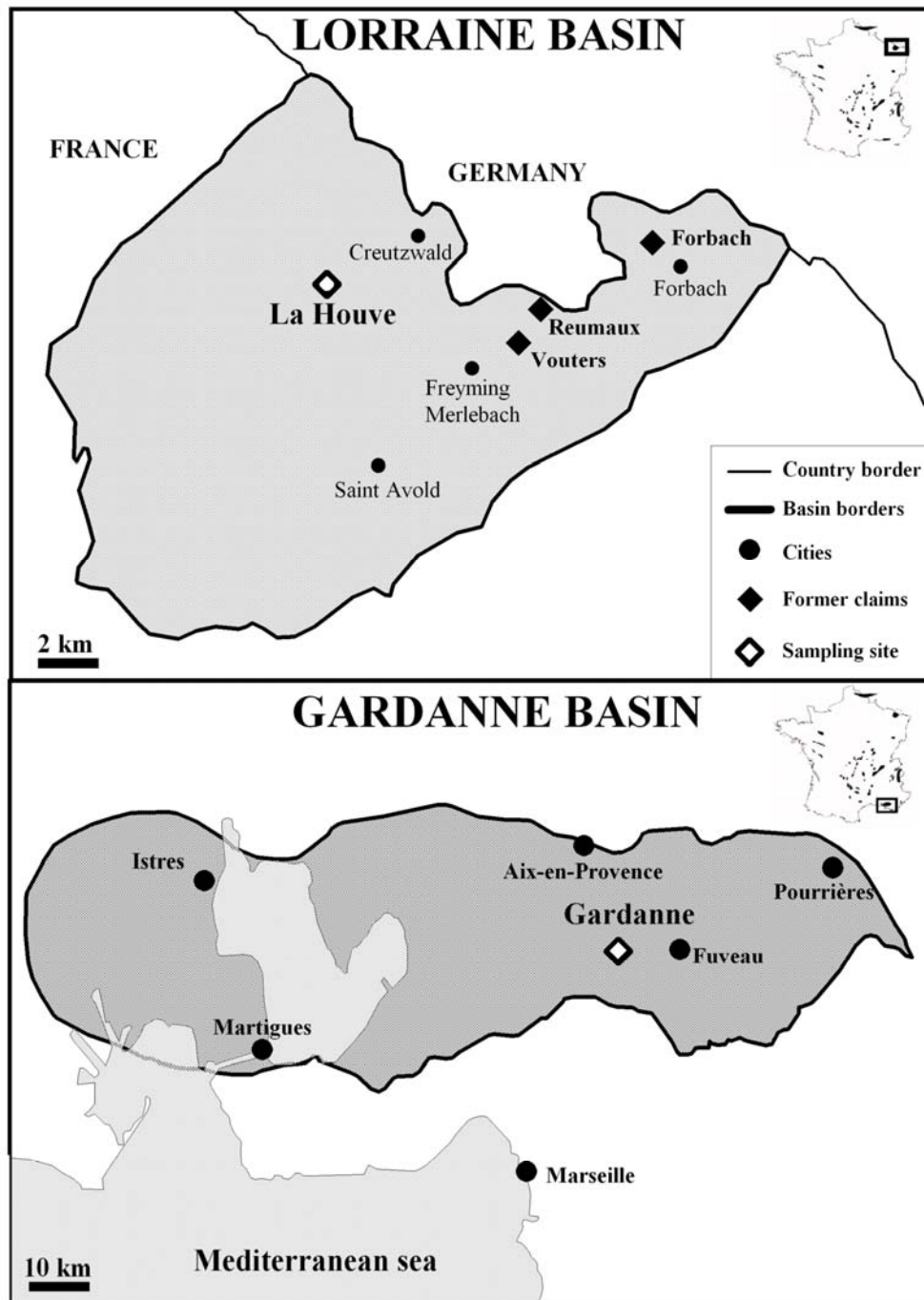


Figure 31: Maps showing location of the Lorraine and Gardanne basins

Properties of the crushed coal samples, measured by the laboratory ASCAL (Forbach, France), are summarized in Table 17. Albert coal sample is high volatile bituminous B rank and contains about 6.3% inorganic matter. Grande Mine coal sample is lignite with 33.8% inorganic matter. The evaluated moisture (AFNOR, 1999) is about 3.6% and 2.4% for Albert and Grande Mine coals, respectively.

The inorganic content, analyzed by the LAOP laboratory (Tubingen, Germany) and according ICCP recommendations (ICCP, 1963; 1971), is composed mainly of clays and carbonates for both coals.

Table 17: Proximate and ultimate analyses of coal samples at 0.04-0.25 mm (ASCAL analyses)

Coal sample	rank	VR _r ^a	Proximate analysis (wt.%)			Ultimate analysis (wt.%)				
			Moisture (%)	Ash ^c	VM ^b	C ^b	H ^b	N ^b	O ^b	S ^{c,d}
Albert	High vol. bit. B	0.75	3.6	6.3	38.2	82.4	5.2	1.2	10.7	0.6
Grande Mine	Lignite	0.43	2.4	33.8	44.6	63.9	4.7	1.5	25.1	4.9

^a VR_r: mean random vitrinite reflectance; ^b dry basis; ^c daf: dry ash free basis; ^d S: total sulfur

Density is estimated by He pycnometry with an AccuPyc 1340 (Micromeritics, Inc.). The relative higher density of Grande Mine coal is due to its very high value of inorganic matter (33.8%). The specific surface area (BET method) and pore volume (Dubinin-Astakhov method) were measured by gas porosimetry (Belsorp Mini by BelJapan) with CO₂ at a pressure up to 0.1 MPa and at 273.15 K (Table 18). A value of 0.253 nm² for the surface area occupied was taken for one CO₂ molecule on the surface at 298.15 K (Medek, 1977).

The average particle radius was estimated from analyses performed with a Mastersizer 2000 particle size analyzer (Malvern Instruments Ltd). The average radius is about 0.10 mm for Albert coal and 0.08 mm for Grande Mine coal, for the grain size fraction 0.04-0.25 mm.

Table 18: Structure characteristics of coal samples at 0.04-0.25 mm

Coal sample	Density (g cm ⁻³)	Specific surface area ^a (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)
Albert	1.30	94	0.027
Grande Mine	1.68	55	0.020

^a estimated from BET isotherm of CO₂ at 298.15 K

5.3.2 Dynamic vapour sorption (DVS) analyzer

The apparatus used for both water vapour adsorption and sorption kinetic studies was a DVS Advantage supplied by Surface Measurement System, Ltd., UK. This instrument allows the adsorption and desorption isotherms and the corresponding kinetics of adsorption or desorption at each pressure step to be determined. The system consists of a fully computerized microbalance, which automatically measures the mass of the sample as a function of time, with a high resolution (0.1 µg ± 1%). Water vapour isotherms were obtained by setting relative pressure intervals (± 1.5%) to the saturation vapour pressure (P/P_s) at 298 K (± 0.1 K).

The sample is put in the sample holder and suspended to the one side of the balance while a reference holder is suspended to the other side. This reference holder, which is empty, is used for checking when water condenses on the sample and for correcting measuring mass. Prior to the measurements, about 20 mg of grounded coal sample (0.04-0.25 mm) was dried *in situ* at a temperature of 378 K for 3 h. This method of coal drying is usually used for removing all of the water content of coal, since possible changes in the coal structure may occur at higher temperatures. Two types of N₂ gases were mixed in given proportions to obtain the desired relative humidities: dry N₂ gas and a wet N₂ gas. The latter one was first bubbled through the test liquid, i.e. pure water, and humidified. The flow of N₂ was constant and the N₂ pressure was fixed at 0.12 MPa. The relative mass equilibrium as a function of time, dm/dt, expressed as a percentage of initial mass (% min⁻¹) was imposed to be lower than 4 · 10⁻⁴% min⁻¹. It is calculated by fitting a linear regression to a default time window of the last five minutes of data. After reaching mass equilibrium, the relative humidity increased step by step during adsorption and decreased during desorption as shown for water sorption on coals at 298 K in figure 32. The mass

of water adsorbed on coal at any particular step of relative humidity can be then calculated by taking the difference between the mass of dried coal and the mass of humidified coal.

The N_2 adsorption capacity on dried coals, which was measured by gas porosimeter, is about 0.015 and 0.007 mmol g^{-1} , at 0.10 MPa and 298 K, for Albert and Grande Mine coals, respectively. The studied coals present a low affinity with N_2 . In those measurements, N_2 adsorption on coals can be considered negligible with respect to water adsorption. Nevertheless, Vorres and Kolman (1988) have reported that the presence of N_2 in coal can affect the rates of coal rehydration and deshydration. In our experimental conditions, there is no change in partial pressure because of N_2 or water sorption due to dynamic character of the apparatus. The presence of N_2 could affect the water diffusion but this effect is in the same order of magnitude during all the experiments. So, data are comparative, at different relative pressures.

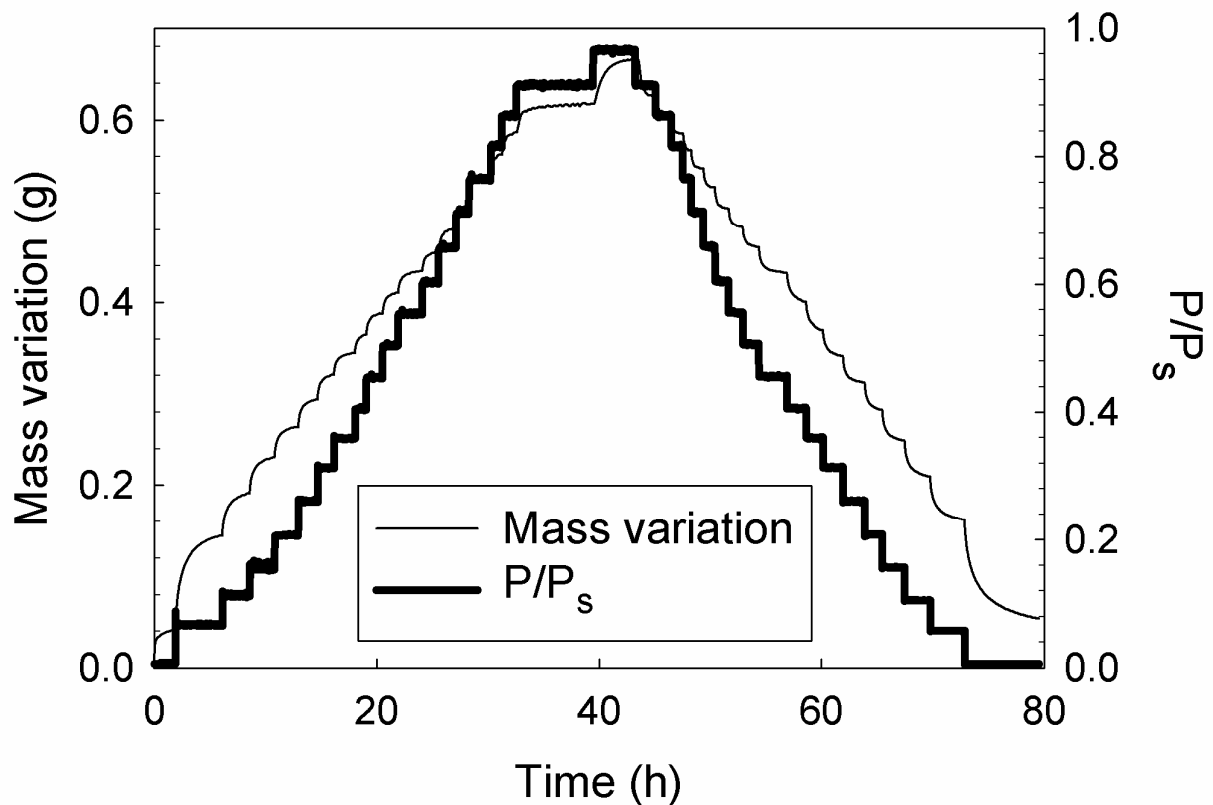


Figure 32: Example of water sorption and desorption kinetics on coal obtained by DVS analysis

5.3.3 Parameter estimation

The experimental adsorption data of H₂O on coals were fitted from the BET and Modified-BET models. Sets of parameters of the two models were estimated using Sigmaplot® spreadsheet non-linear regression data analysis. For Modified-BET fitting, eq 42 was re-expressed, to evaluate the parameters, like the method of Rawat and Khali (1999).

5.4 Results and Discussion

5.4.1 Adsorption behaviour

In the case of adsorption, type II isotherms, according to the IUPAC classification (IUPAC, 1972), were obtained for both coals (figure 33). The adsorption capacities and isotherm shapes are different for the two coals. The beginning of the formation of a second layer of adsorbed water molecules was less pronounced for Albert coal than Grande Mine coal. The BET plots give straight lines in the relative pressure range 0.05-0.35 (figure 34). The BET surface areas, calculated from water isotherms by taking 0.106 nm² for the cross sectional area of water molecules (Mahajan and Walker, 1971), were about 68 and 45 m² g⁻¹ for Albert and Grande Mine coals, respectively.

Various studies have shown that water sorption on coals is influenced by the rank of coal (Mahajan and Walker, 1971; Gutierrez-Rodriguez *et al.*, 1984). Measuring the contact angle for the air-water-coal system, Gutierrez-Rodriguez *et al.* (1984) have shown that the hydrophobicity of coal decreases with decreasing rank, fixed carbon and total carbon, and with increasing oxygen and hydroxyl content. The water specific surface area of coal can be related to the concentration of oxygen-containing functional groups. Albert and Grande Mine coals have 10.7% and 25.1% of oxygen content, respectively. In dry ash free basis and assuming that inorganic matter has no interaction with water, the adsorption capacity on Grande Mine coal would be higher than that of Albert coal. This is consistent with the Nishino's work (2001), who has studied the water and CO₂ sorption on several bituminous coals and has shown that the adsorption capacity of both adsorbates increased when the carboxyl groups and the oxygen content in the coal was in excess of 6 wt%.

Water adsorption shape in other microporous carbons like activated carbons is mostly like S-shaped isotherm classified as Type V isotherm (IUPAC, 1972; Bansal *et al.*, 1988; McCallum *et al.*, 1999). At low relative pressure, activated carbons adsorb a low amount of water. Then isotherms show a steep part corresponding to water clusters formations (Cossarutto *et al.*, 2001). For coals, at low relative pressure, the shape of water isotherm is like type I. This difference between these two solids corresponds to their arrangement of sorption sites (McCallum *et al.*, 1999). Indeed, when sorption sites are spaced well apart in the surface of coal, the energy of surface adsorption is higher than the energy for water-hydrogen bonding. Each water molecule adsorbs on sorption site. In contrary, if sorption sites are placed randomly at the surface, sites are either isolated from each other or grouped. In this case, the energy of surface adsorption is lower than the energy for water-hydrogen bonding and then the formation of water clusters occurs at very low relative pressure (McCallum *et al.*, 1999). According to the shape of studied coals, the sorption sites are located regularly at the surface.

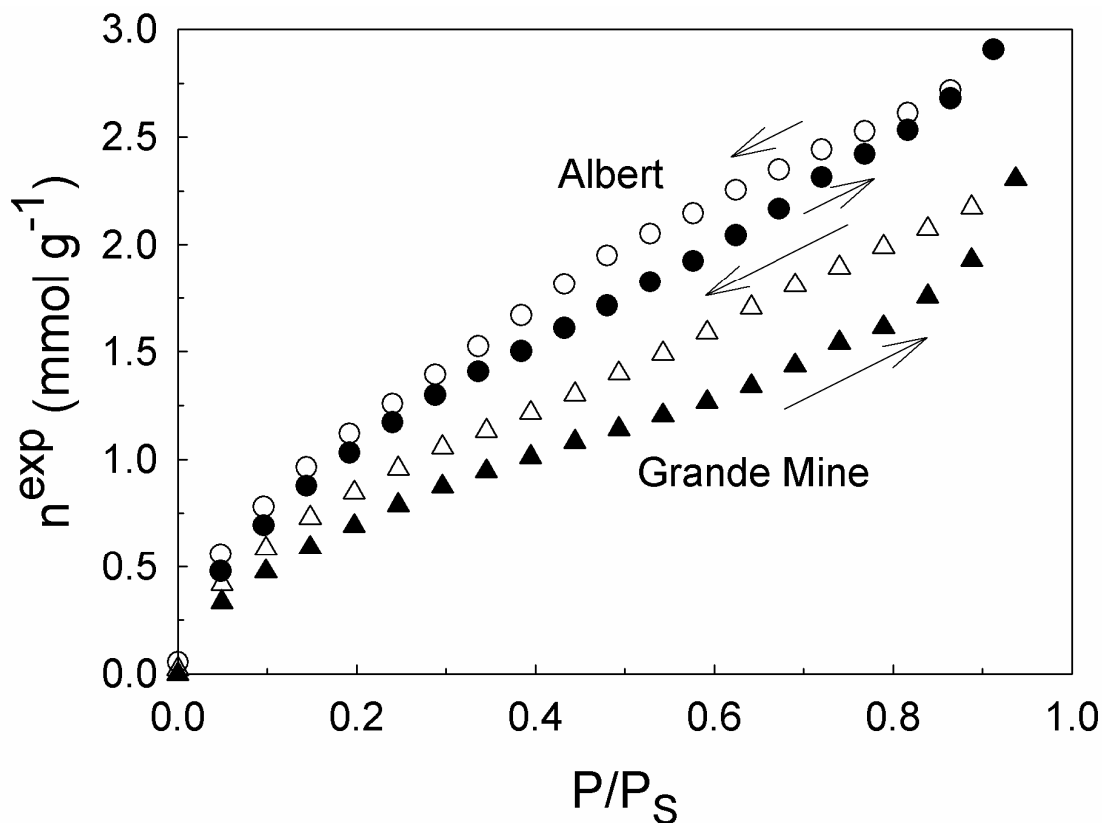


Figure 33: Adsorption/desorption isotherms for water vapor on Albert and Grande Mine coals at 298 K. Closed and open symbols denote adsorption and desorption, respectively.

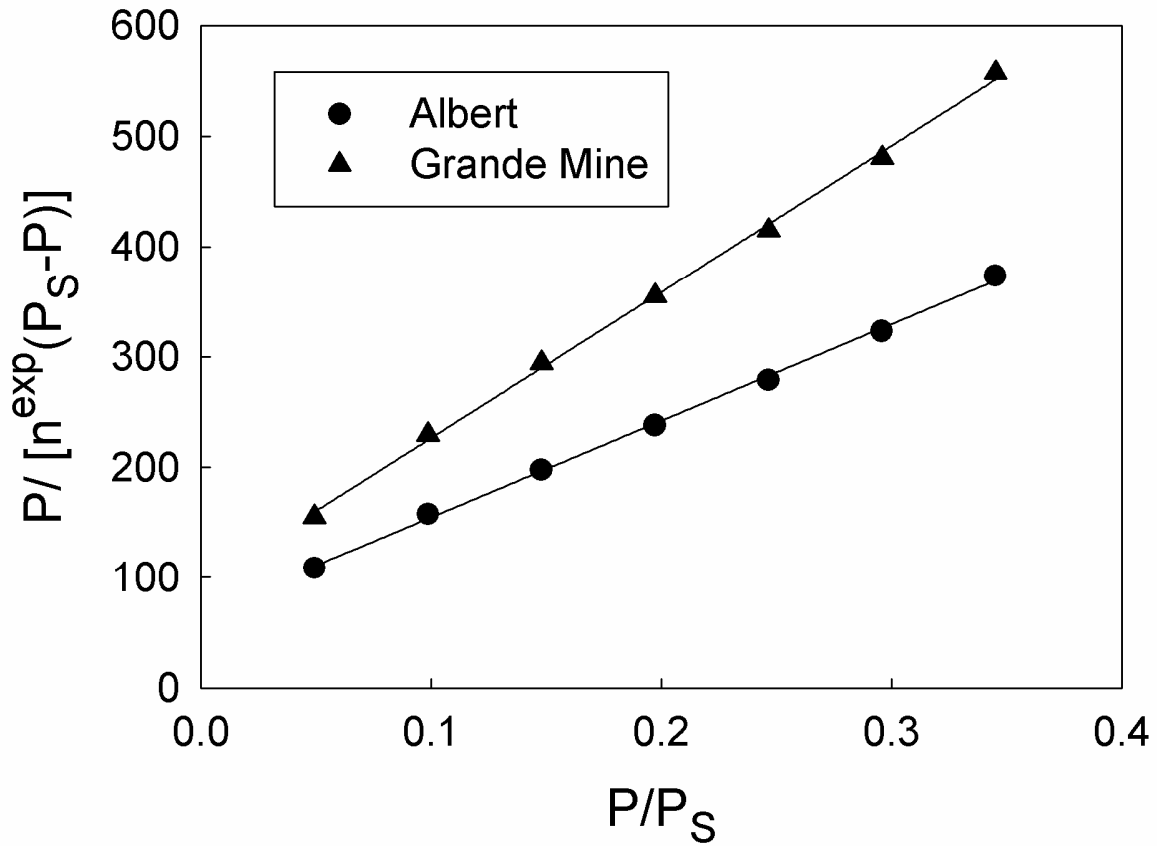


Figure 34: BET plot of the water sorption isotherms on Albert and Grande Mine coals

A comparison between experimental isotherm data and fitted data from the Modified-BET method is reported in figure 35. The specific surface areas estimated with this method are higher than those estimated with the classical BET method (Table 19), due to the application limit of the BET method at $P/P_s < 0.35$. The specific surface area estimated with Modified-BET model are similar than those obtained from CO_2 adsorption isotherms (Tables 18 and 19), for both coals. This fact shows that CO_2 and water have probably the same sorption sites in coal which seems to be carboxyl groups (Nishino, 2001).

Indeed, all primary sites are not occupied at this relative pressure range, especially for Albert coal. The sorption on secondary sites begins at $P/P_s = 0.10$, for both coals. For $P/P_s > 0.10$, the behavior of water sorption on the two coals is clearly different. The water adsorption capacity on secondary sites in the Grande Mine coal is greater than that of primary sites, for $P/P_s > 0.80$. At

this relative pressure, the primary sites are all occupied by adsorbed water molecules, and both adsorption on secondary sites and formation of water clusters could occur on Grande Mine coal.

The shape of the water adsorption isotherms on coals has been interpreted by different authors (Allardice and Evans, 1971; Mahajan and Walker, 1971). They have proposed that water adsorption occurs at primary sites, in the first part of the isotherm. Afterwards, the sorbed water molecules play the role of secondary sites due to high molecular forces between them. This low energetic phenomenon induces the formation of water clusters. The water amount adsorbed on primary sites is estimated at 50% and 35% of the total sorption for Albert and Grande Mine coals, respectively. The amount of sorbed water as water clusters in Grande Mine coal was higher than in Albert coal. This difference can be correlated to the oxygen content of coal. Indeed, the hydrogen bonding patterns for water molecule bonds vary with density of oxygen functional groups on the surface of the coal. Huang and Bodily (1993) have shown that, for high oxygen content of coals, the oxygen functional groups are in close proximity to one other, enabling the formation of water clusters more easily. Water clusters may have different sizes and geometries. Klier and Zettlemoyer (1977) have studied water cluster stabilities for the adsorption of water at silica and silicate surfaces. They have shown that cyclic tetramer was energetically more stable ($-44.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) than dimmers ($-12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$), for example.

The estimated values of K , K_1 and K_2 are reported for both coals in Table 19. K_1 and K_2 values are in agreement with the work of McCutcheon *et al.* (2003) which has found between 11 and 26 for the adsorption constant on primary sites and between 0.3 and 0.8 for adsorption constant on secondary sites. With K values, adsorption energies of the first layer were estimated. E , estimated from the BET model is in the same order of magnitude for both coals (about 50 kJ mol^{-1}). The E_1 value from Modified-BET is different compared to E , for Albert coal, due to the limit of application of the BET model. The values of E_2 , related to the second layer, are about ten or twenty times less than the E_1 values. This is consistent with the fact that the strong interactions of water-water molecules need less energy than that of the weak interaction of coal-water molecules. As the heat of liquefaction has the value of $43.99 \text{ kJ mol}^{-1}$, we conclude that the surface is weakly hydrophilic, after the sorption of water on functional groups. McCutcheon *et al.* (2003) have studied the net heat of the adsorption of water into coals. They have shown that the change of the net heat of adsorption is a function of surface coverage. Indeed, the heat decreased

during the first layer coverage and stabilized during the formation of the second and the subsequent layers.

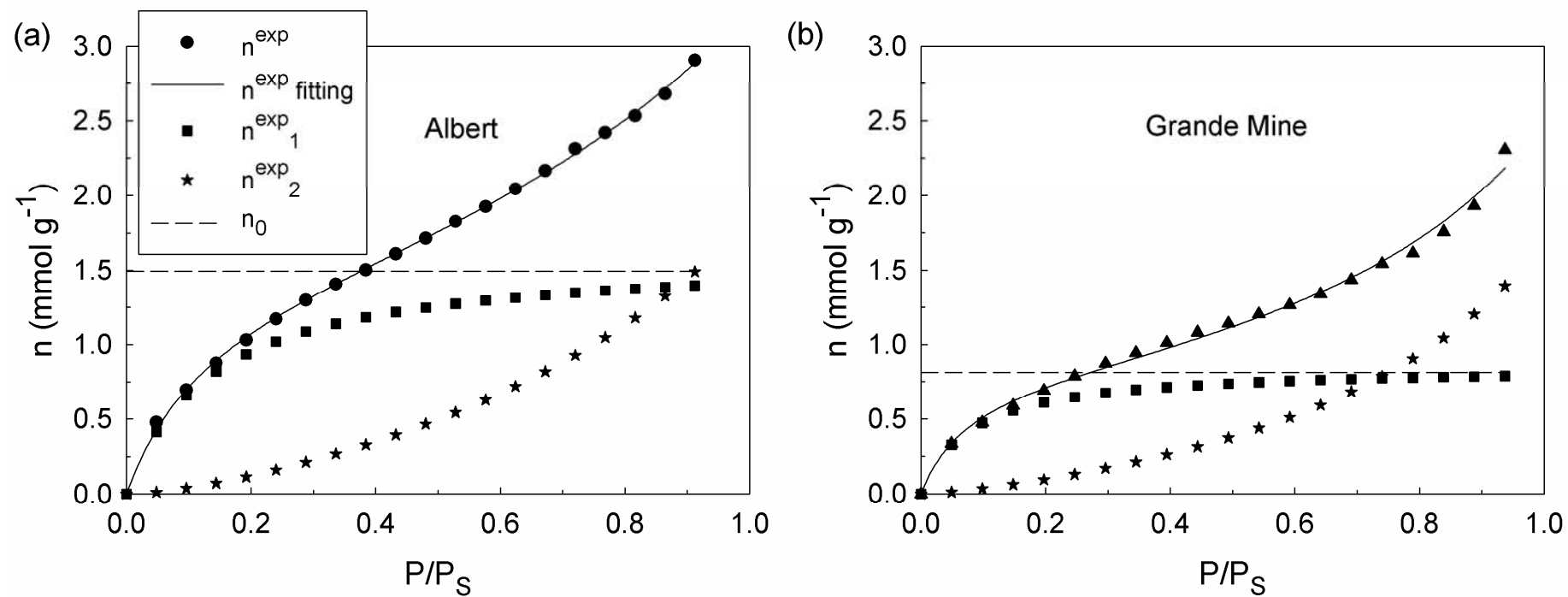


Figure 35: Modified-BET fitting plots for adsorption isotherms of water vapor on (a) Albert coal and (b) Grande Mine coal at 298 K

Table 19: Specific surface areas of coals estimated by water isotherms at 298 K

Coal sample	BET method					Modified-BET method						
	n_0 (mmol g ⁻¹)	K (-)	R (-)	ε (m ² g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	n'_0 (mmol g ⁻¹)	K ₁ (-)	K ₂ (-)	R (-)	ε (m ² g ⁻¹)	E ₁ (kJ mol ⁻¹)	E ₂ (kJ mol ⁻¹)
Albert	1.06	14	0.9993	68	50.5	1.49	8	0.6	0.9997	95	49.1	42.7
Grande Mine	0.70	15	0.9993	45	50.7	0.80	13	0.7	0.9969	52	50.3	43.1

5.4.2 Adsorption/desorption hysteresis

As shown in figure 33, the behavior of water was not the same during the adsorption/desorption experiments for both coals. Albert coal had a marked hysteresis for relative pressure range 0.30-0.80. The hysteresis loop closed at a relative pressure of 0.30, as is usual for porous inorganic materials. In contrast to Albert coal, Grande Mine coal shows a hysteresis at low pressures ($P/P_s > 0.10$) and a second type of hysteresis from $P/P_s = 0.50$ up to the end of the isotherm. In both cases, the hysteresis behavior could be due to swelling of coal and water capillary condensation.

Previous studies on water adsorption/desorption have shown a hysteresis for several coals of different ranks (Anderson *et al.*, 1956; Mahajan and Walker, 1971; Ceglarska-Stefanska and Czaplinski, 1993; McCutcheon *et al.*, 2003). Low pressure hysteresis was assumed to be due to the variation of coal structure due to the presence of water in porous network. The pressure exerted by water clusters causes coal swelling, at high relative pressure (Ceglarska-Stefanska and Czaplinski, 1993). The greater extent of low pressure hysteresis for Grande Mine coal than that of Albert coal can be explained by assuming that water cluster concentration is directly related to the density of oxygen-containing functional groups. Coal in contact with a fluid could swell through two main processes: adsorption of a liquid-like layer on the surface of the pores which correspond to capillary condensation and/or imbibition of the fluid into the structure itself (Walker *et al.*, 1988; Larsen *et al.*, 1995). The swelling of coal macerals in the presence of water has been studied in the past by Walker *et al.* (1988). The main cause of swelling in coals has been attributed to the water-hydrogen bonding with carboxyl and phenolic hydroxyl groups. Results have shown that swelling of coal macerals in water increased with decreasing rank and that the extent of swelling changed with the nature of the macerals.

The presence of low and high pressure hystereses has been studied by McCutcheon *et al.* (2003) in the case of water sorption on coals with different ranks. Low and high pressure hystereses have occurred for lower rank bituminous coals. They suggest that the high pressure hysteresis was due to the ink-bottle effect (Katz, 1949): some pores in coals are not fully open in the neck which allows pore filling but makes more difficult desorption due to capillary forces. These narrow pores are present in low rank coals, but during coalification processes, these apertures are closed off and inaccessible to gas and vapors in higher rank coals such as Albert coal (Larsen *et al.*, 1995).

5.4.3 Kinetics of water adsorption

Kinetic data were plotted as function of square of time for $M_t/M_\infty < 0.5$, from eq 45. For water uptake, kinetic data show a slight delay at the beginning of water adsorption at each relative pressure, as already observed by McCutcheon *et al.* (2001). Experimental data were therefore fitted in the water uptake range of $0.05 < M_t/M_\infty < 0.50$.

The effective diffusivity, D_e , estimated with the unipore model, is about 10^{-4} to 10^{-5} s^{-1} . Constant rates on water diffusion on activated carbons have been estimated at about 10^{-3} s^{-1} , from the LDF model (Cossarutto *et al.*, 2001; Harding *et al.*, 1998; Foley *et al.*, 1997). Moreover, McCutcheon *et al.* (2001), using an empirical kinetic model, have calculated constant rates of about 10^{-2} to 10^{-3} s^{-1} for bituminous coals. This difference may be due to the experimental method and the fitting model used in this study which could affect the kinetics of water sorption. The diffusion coefficient, D , is estimated at about $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, for both coals. In a previous study (Charrière *et al.*, 2009), the diffusion coefficient of CO_2 and CH_4 has been estimated at about $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, for Albert coal at grain size of 0.5-1.0 mm. This gap between water and gas diffusion coefficients showed the complexity and hydrophobicity of coals.

Diffusion coefficients of water vs. relative pressure are plotted in figure 36. For increasing relative pressure, four distinct regions of water diffusion corresponding to different processes are observed, for Albert coal. In the first part, up to $P/P_s \sim 0.35$, water molecules are mainly adsorbed on the carboxyl and hydroxyl groups. Then, the slight decrease in the diffusion coefficient corresponds to water adsorption on secondary sites. At $P/P_s \sim 0.70$, the diffusion coefficient reached its highest value: water molecules are high enough to form water clusters. In the last part, where the diffusion coefficient decreases ($P/P_s \geq 0.75$), the water adsorption rate is lower than at P/P_s lower, indicating micropore filling by water clusters. Cossarutto *et al.* (2001) have shown that, at this stage, the water concentration around functional groups is high enough to form water clusters and induce adsorption in the micropore of activated carbon. Moreover, for pore walls with several functional groups, capillary condensation may occur.

The diffusion behavior of water was different for sorption on Grande Mine coal. The formation of water clusters began at $P/P_s \sim 0.50$, *i.e.* at P/P_s lower than for Albert coal (~ 0.70). This would be due to a lower concentration of primary, and thus secondary sites in Grande Mine coal than in Albert coal. This can be related to the porous volume, smaller for

Grande Mine coal than for Albert coal (Table 18). Moreover, before reaching the formation of water clusters, two steps of diffusion occurred more clearly than in the case of Albert coal. Probably, the low concentration of primary sites induces a low diffusion into coal, less than the diffusion in secondary sites, in Grande Mine coal. In contrast, water has a diffusion coefficient which increased more for the adsorption on primary sites and reached the diffusion coefficient of secondary sites in Albert coal. The inorganic matter in Grande Mine coal may play a role in the diffusion-sorption of water inducing more heterogeneity at the surface of coals and more complex diffusion in pores. The four main processes of water adsorption related to water diffusion on both coals are summarized in Table 20 and Figure 37. In Figure 37, slopes of each point are represented in the diagram. In the interval of the second process, the slope is similar.

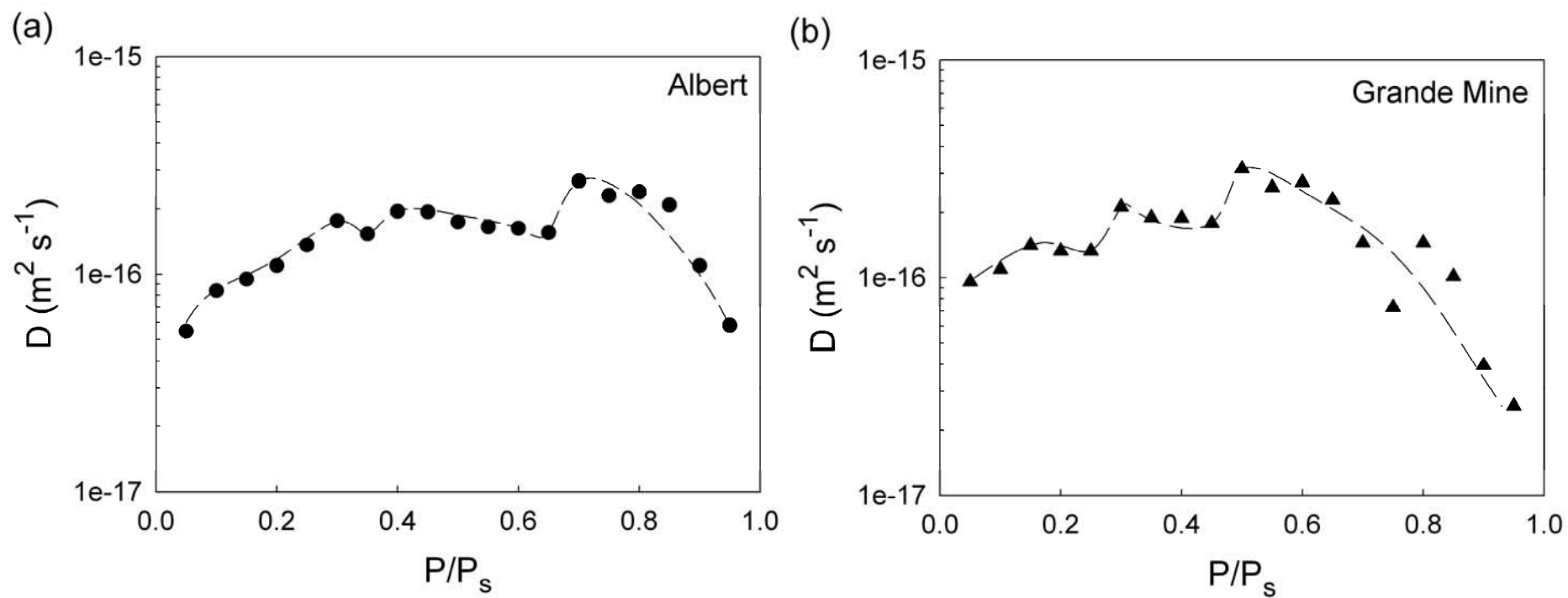


Figure 36: Diffusion coefficient according to water vapor relative pressures on (a) Albert coal and (b) Grande Mine coal at 298 K (dash lines are only indicative)

5.4.4 Consequence on coal-water system

In coal seams, the relative moisture of coal is already adsorbed on the coal. A relative moisture of 3.6% in Albert coal (Table 17) represents in water isotherm a relative pressure of 0.65. Water molecules are mainly adsorbed on primary and secondary sites. 2.4% water in Grande Mine coal (Table 17) represents a relative pressure of 0.65 in water isotherm. Water molecules are not only adsorbed on sites but form water clusters around functional groups. Pores are partially filled by the water, in Grande Mine coal. The nature of water bonds in coals may then induce a specific behavior of CO₂ or other gases when they adsorb on the coal surface. Although Grande Mine coal has a less apparent relative humidity than Albert coal, the water is concentrated in hydrophilic and organic compounds and layers of water become liquid. This concentration of water on hydrophilic compounds may block the access for gases diffusion and sorption. These conclusions and the understanding of water diffusion/sorption on coals appear to be very important in research works on CO₂ storage on coals.

The presence of water adsorbed on the surface of the pores of coal affects the sorption capacity of CO₂ and CH₄ on coals. However, the influence is stronger in the case of CH₄ than in the case of CO₂ (Krooss *et al.*, 2002; Ozdemir *et al.*, 2009). During the CO₂ or CH₄ sorption experiments on not dried coal, gas and water are in competition for sorption sites: water molecules can desorb from the surface of coal and gas molecules can adsorb on the surface. The fact that the sorption capacity of CO₂ is less influenced by the presence of water than that of CH₄ is due to the hydrophilic vs. hydrophobic characteristic of gas molecules. After sorption of water, part of the coal surface is covered with water molecules and the surface of coal becomes more hydrophilic. The CO₂ molecules, which are more hydrophilic than CH₄ molecules, can sorb thus on sites close to the adsorbed water molecules.

Table 20: Summary of water diffusion/sorption processes of studied coals at 298 K

Main process	Albert coal		Grande Mine coal	
	Diffusion	Adsorption	Diffusion	Adsorption
adsorption on the primary sites, e.g. oxygen-containing functional groups	Process I: $0.05 < P/P_s < 0.35$		Process I: $0.05 < P/P_s < 0.25$	
	D_I increase slightly	50% of n^{ex}	D_I increase slightly	35% of n^{ex}
adsorption on the secondary sites, e.g. water molecules	Process II: $0.40 < P/P_s < 0.65$		Process II: $0.30 < P/P_s < 0.45$	
	$D_{II} \geq D_I$ and D_{II} decrease slowly	25% of n^{ex}	$D_{II} > D_I$ and D_{II} decrease slowly	12% of n^{ex}
beginning of formation of water clusters	Process III: $P/P_s = 0.70$		Process III: $P/P_s = 0.50$	
	$D_{III} > D_{II}$ and D_{III} increase abruptly	5% of n^{ex}	$D_{III} > D_{II}$ and D_{III} increase abruptly	3% of n^{ex}
micropore filling of water clusters and capillary condensation	Process IV: $0.75 < P/P_s < 0.95$		Process IV: $0.55 < P/P_s < 0.95$	
	$D_{IV} < D_{III}$ and D_{IV} decrease abruptly	20% of n^{ex}	$D_{IV} < D_{III}$ and D_{IV} decrease abruptly	50% of n^{ex}

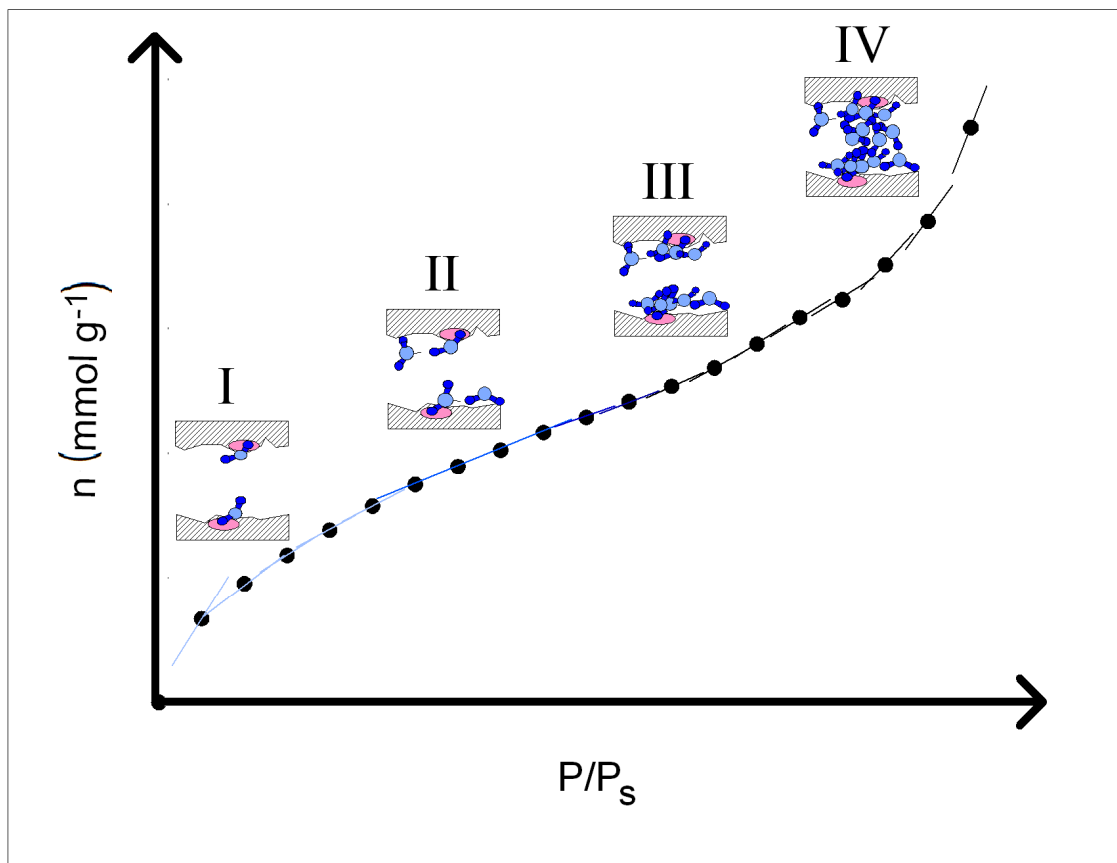


Figure 37: Adsorption processes of water vapor in coals with increase in relative pressure. I: adsorption on oxygen-content sites; II: H-bond between water molecules; III: formation of water clusters; IV: micropore filling of water clusters and capillary condensation in narrow pores.

5.5 Conclusion

H₂O isotherms on coals have the standard type II sigmoid shape obeying the BET equation in the relative pressure range 0.05-0.35, and the values obtained for monolayer capacity may be taken as a measure of the number of adsorption sites on the coal surface, as determined by carboxyl and hydroxyl groups rather than the amount adsorbate needed to cover the coal surface with a layer of water.

Hysteresis is observed in water adsorption/desorption isotherms for both coals. A combination of coal swelling due to water clusters superimposed on a capillary condensation on narrow

pores explain the two hystereses of Grande Mine coal which is lignite. Albert coal has one low pressure hysteresis which is less marked than lignite.

The diffusion of water vapor adsorption on coals was studied with the unipore model, for $M_t/M_\infty < 0.50$. The results show that the diffusion coefficient varies with the relative pressure. The first process corresponds to sorption of primary sites, at the low relative pressure. The highest diffusion coefficient was observed at the beginning of the second process meaning formation of water clusters around the functional groups. Afterwards, increasing relative pressure, decreasing diffusion coefficient: the water clusters may fill the micropores of coal slowly. Finally, capillary condensation may occur, in the little pore walls.

5.6 Acknowledgement

This research work has been supported by INERIS. We thank Antoine Rouilly (LCA, ENSIACET-INP, Toulouse, France) for performing DVS experiments and Gaël Gouillon (INERIS, Verneuil-en-Halatte, France) for his generous help in drawing the figures for this paper.

5.7 References

- AFNOR, 1999. Combustibles minéraux solides – Détermination de la capacité de rétention d'humidité. AFNOR M01B, NF M 03-034, 1-8.
- Allardice D.J., Evans D.G., 1971. The brown-coal/water system: part 2. Water sorption isotherms on bed-moist Yallourn brown coal. *Fuel* **50**, 236-253.
- Anderson R.B., Keith Hall W., Lecky J.A., Stein K.C., 1956. Sorption studies on american coals. *Journal of Physical Chemistry* **60**, 1548-1558.
- Arisoy A., Akgun F., 1994. Modelling of spontaneous combustion of coal with moisture content included. *Fuel* **73**, 281-286.
- Bansal R. C., Donnet J. -B., Stoeckli F., 1988. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York.
- Bond R.L., 1967. *Porous Carbon Solids*. Academic Press, London-New York, 311 pp.
- Brunauer S., 1945. *The adsorption of gas and vapours*. Clarendon Press, Oxford and Princeton University Press, Princeton.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* **60**, 309-319.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Littke R., 2004. Methane and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: upscaling and modeling. *International Journal of Coal Geology* **60**, 151-168.
- Cases J.M., Villieras F., 1992. Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactants adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces. *Langmuir* **8**, 1251-1264.
- Ceglarska-Stefanska G., Czaplinski A., 1993. Correlation between sorption and dilatometric processes in hard coals. *Fuel* **72**, 413-417.
- Charrière, D., Pokryszka, Z., Behra, P., 2009. Effect of pressure and temperature on the diffusion of CO₂ and CH₄ into coal from the Lorraine basin (France). *International Journal of Coal Geology* doi: 10.1016/j.coal.2009.03.007.
- CRC Handbook of chemistry and physics, 88th ed, 2007. Lide, D.R., Ed., CRC Press: Boca Raton.

- Cossarutto L., Zimny T., Kaczmarczyk J., Siemieniowska T., Bimer J., Weber J.V., 2001. Transport and sorption of water vapour in activated carbons. *Carbon* **39**, 2339-2346.
- Crank J., 1975. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed, Oxford University Press Inc: New York, 414 pp.
- Dannenberg E.M., Opie Jr, W.H., 1958. A study of the moisture adsorption properties of carbon blacks. *Rubber world* **137**, 847-855.
- Foley N.J., Thomas K.M., Forshaw P.L., Stanton D., Norman P.R., 1997. Kinetic of water vapor adsorption on activated carbon. *Langmuir* **13**, 2083-2089.
- Gutierrez-Rodriguez J.A., Purcell Jr. R.J., Aplan F.F., 1984. Estimating the hydrophobicity of coal. *Colloids and Surfaces* **12**, 1-25.
- Harding A.W., Foley N.J., Norman P.R., Francis D.C., Thomas K.M., 1998. Diffusion barriers in the kinetics of water vapor adsorption/desorption on activated carbons. *Langmuir* **14**, 3858-3864.
- Huang H., Bodily D.M., Hucka, V.J., 1993. Proceedings of the 7th International Conference on Coal Science, Banff, Canada, September 12-17, 411-414.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1963. *International Handbook of Coal Petrography*, 2nd ed., Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1971. *International Handbook of Coal Petrography*, Supplement to the 2nd ed., Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1972. *Manuals of symbols and terminology for physico chemical quantities and units*, Butterworth: London.
- Katz S.M., 1949. Permanent hysteresis in physical adsorption. *Journal of Physical Chemistry* **53**, 1166-1186.
- Kawecka J., Lason M., 1968. *Annales Societatis Chimicae Polonorum* **42**, 685-695.
- Klier K., Zettlemoyer A.C.J., 1977. Water at interfaces: molecular structure and dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science* **58**, 216-229.

- Krooss B.M., van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H.J.M., David P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* **51**, 69-92.
- Larsen J.W., Hall P., Wernett P.C., 1995. Pore structure of the Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* **9**, 324-330.
- Mahajan O.P., Walker Jr. P.L., 1971. Water adsorption on coals. *Fuel* **50**, 308-317.
- McCallum C.L., Bandosz T.J., McGrother S.C., Müller E.A., Gubbins K.E., 1999. A molecular model for adsorption of water on activated carbon: comparison of simulation and experiment. *Langmuir* **15**, 533-544.
- McCutcheon A.L., Barton W.A., Wilson M.A., 2001. Kinetics of water adsorption/desorption on bituminous coals. *Energy & Fuels* **15**, 1387-1395.
- McCutcheon A.L., Barton W.A., Wilson M.A., 2003. Characterization of water adsorbed on bituminous coals. *Energy & Fuels* **17**, 107-112.
- Medek, J., 1977. Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm. *Fuel* **56**, 131-133.
- Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1964. The diffusion of nitrogen and carbon dioxide from coals of various rank. *Fuel* **43**, 385-393.
- Nishino J., 2001. Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal. *Fuel* **80**, 757-764.
- Rawat S.P.S., Khali D.P., 1999. Studies on adsorption behaviour of water vapour in lignin using Brunauer-Emmet-Teller theory. *Holz als Roh- und Werkstoff* **57**, 203-204.
- Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R., 1971. Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chemical Engineering Science* **26**, 1305-1318.
- Sevenster P.G., 1959. Diffusion of gases from coal. *Fuel* **38**, 403-418.
- Skaar C., 1988. Wood Water relations, Springer Verlag, Berlin.
- Smith D.M., Williams F.L., 1984. Diffusion models for gas production from coals. *Fuel* **63**, 251-255.

- Vorres K.S., Kolman R., 1988. Kinetics of vacuum drying and rehydration in nitrogen of coals from the Argonne Premium coal sample program. *ACS Division of Fuel Chemistry* **33-3**, 7-16.
- Walker Jr. P.L., Verma S.K., Rivera-Utrilla J., Davis A., 1988. A direct measurement of expansion in coals and macerals induced by carbon dioxide and methanol. *Fuel* **67**, 1615-1623.

Chapitre 6. Résultats complémentaires - Discussion

« Si le savoir peut créer des problèmes, ce n'est pas l'ignorance qui les résoudra. » *Isaac Asimov (L'univers de la science)*

Sujet et résultats

La première partie de ce chapitre est consacrée aux résultats, à leur interprétation et aux conclusions supplémentaires sur l'effet de la porosité du charbon et de la granulométrie du charbon sur la diffusion/sorption du gaz. Dans la suite, nous formulons les conclusions de ces travaux et discutons de leurs applications possibles au stockage à grande échelle du CO₂ dans les veines de charbon.

Les charbons sont des solides très hétérogènes de par leurs matériaux d'origine mais aussi de par leur évolution au cours du temps (tectonique, âge). Les résultats de diffusion/sorption de CO₂ et de CH₄ ont été présentés jusqu'alors pour le charbon Albert (chapitres 3 et 4). Les expériences ont été aussi réalisées pour le charbon Grande Mine dans le but de confirmer les influences des paramètres étudiés (température, pression, teneur en eau) et de comparer les résultats des deux charbons par rapport à leur composition. Des travaux menés sur des charbons de différentes compositions ont montré que la variation de la capacité de sorption était due au volume poreux du charbon (Levy *et al.*, 1997). La capacité de sorption des gaz du charbon Grande Mine est plus faible que celle du charbon Albert, ce dernier ayant un volume poreux plus élevé que Grande Mine.

Au début des travaux, le choix s'est porté sur des charbons à granulométries fines pour éviter une cinétique trop longue avant l'attente de l'équilibre de sorption. Dans un second temps, des isothermes de sorption de CO₂ ont été réalisées avec les trois granulométries étudiées. Plus la taille des grains est importante, plus la diffusion des gaz est faible. Cependant, la capacité de sorption entre ces trois tailles de grains étudiées ne varie pas de plus de 5 %, valeur proche de l'incertitude de la méthode employée. Ces résultats sont intéressants pour quantifier la capacité de stockage du CO₂ par extrapolation des isothermes de sorption réalisées sur du charbon broyé à des échelles plus importantes, celle d'une veine *in situ*.

Avant de stocker du CO₂, des études expérimentales ainsi que des modélisations du transport du CO₂ dans la veine devront être entreprises pour étudier la faisabilité du stockage dans une veine de charbon particulière. Le volume microporeux serait l'élément facilement mesurable permettant de quantifier la capacité de sorption des gaz. La température, la teneur en eau de la

veine ainsi que la pression d'injection et la pression initiale de gaz de la veine sont des paramètres importants pour évaluer la diffusion du CO₂ et la capacité de stockage. La faible diffusion estimée dans nos travaux ($D \sim 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) traduit une faible migration du gaz au sein de la veine de charbon *in situ* si le réseau de fracturation n'est pas suffisamment développé. Ceci nécessitera la mise en oeuvre des techniques spécifiques pour permettre un plus grand transfert du gaz dans le charbon, par exemple par fracturation pneumatique.

6.1 Effet de la pétrographie du charbon sur la diffusion/sorption de gaz

Dans les chapitres précédents, les études de diffusion/sorption de CO₂ et de CH₄ ont porté sur le charbon Albert provenant du bassin de Lorraine. Par ailleurs, différentes expériences de sorption ont été réalisées sur le charbon Grande Mine du bassin de Gardanne (Provence, France). Les caractéristiques générales des deux charbons ont été détaillées dans le chapitre 2. Le charbon Grande Mine est un charbon de rang lignite et le charbon Albert un charbon de rang bitumineux. Le volume poreux du charbon Grande Mine (0,020 cm³ g⁻¹) est plus faible que celui du charbon Albert (0,027 cm³ g⁻¹). Gan *et al.* (1972), qui ont étudié différents charbons des Etats-Unis, ont montré que la capacité de sorption dépend de la taille des pores du charbon et que la proportion de micropores augmente avec le rang du charbon. La macroporosité serait prédominante dans les charbons de bas rang et la microporosité dans les charbons de haut rang. Dans cette partie, nous allons comparer les tendances générales de sorption des deux charbons étudiés selon les différents paramètres analysés comme la pression, la température et la teneur en eau, ainsi que la composition du charbon.

6.1.1 Cinétique de sorption

La cinétique de sorption dans le charbon Grande Mine a été étudiée à ~ 0,1 MPa, pour CH₄ à 298,15 K, et pour CO₂ pour quatre températures différentes variant entre 283,15 et 333,15 K (figure 38). Le tableau 21 récapitule les temps d'équilibre de la sorption de ces gaz à différentes températures pour le charbon Grande Mine comparé au charbon Albert (rappel des données obtenues dans le chapitre 3). Même si la capacité de sorption du gaz sur le charbon Grande Mine est inférieure à celle du charbon Albert, le temps d'équilibre, c'est-à-dire le temps pour lequel les molécules de gaz parcourent le solide jusqu'aux sites de sorption, est du même ordre de grandeur. Cependant, à l'exception de l'expérience à 283,15 K, ce temps d'équilibre est plus faible pour le charbon Grande Mine comparé à la valeur pour le charbon Albert. Ceci pourrait être dû au fait que le volume poreux du charbon Grande Mine est plus faible que celui du charbon Albert. Les molécules de gaz auraient moins de volume à remplir dans le cas de Grande Mine à pression et température identiques. Néanmoins, la vitesse ne dépend pas seulement du volume de pores, la taille et la connectivité des pores étant des paramètres au moins aussi importants.

La diffusivité, D_e , et le coefficient de diffusion, D , estimés à partir du modèle unipore, sont reportés dans le tableau 21. L'effet de la température sur la cinétique de sorption est similaire pour les deux charbons et confirme les résultats du chapitre 3. Plus la température augmente, plus le coefficient de diffusion du gaz dans le charbon est élevé. De même, le coefficient de diffusion de CH_4 dans le charbon Grande Mine ($0,17 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) est inférieur au coefficient de diffusion de CO_2 ($0,91 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). A partir de l'estimation de la diffusivité à différentes températures, l'énergie d'activation de CO_2 à $\sim 0,1 \text{ MPa}$ a pu être calculée. Le diagramme d'Arrhenius permettant cette estimation est représenté dans la figure 38. L'énergie d'activation est d'environ 10 kJ mol^{-1} pour le charbon Grande Mine à comparer avec la valeur de 18 kJ mol^{-1} obtenue pour le charbon Albert (chapitre 3). Moins d'énergie est donc nécessaire pour la sorption du CO_2 sur le charbon Grande Mine par rapport au charbon Albert, les valeurs étant cependant du même ordre de grandeur.

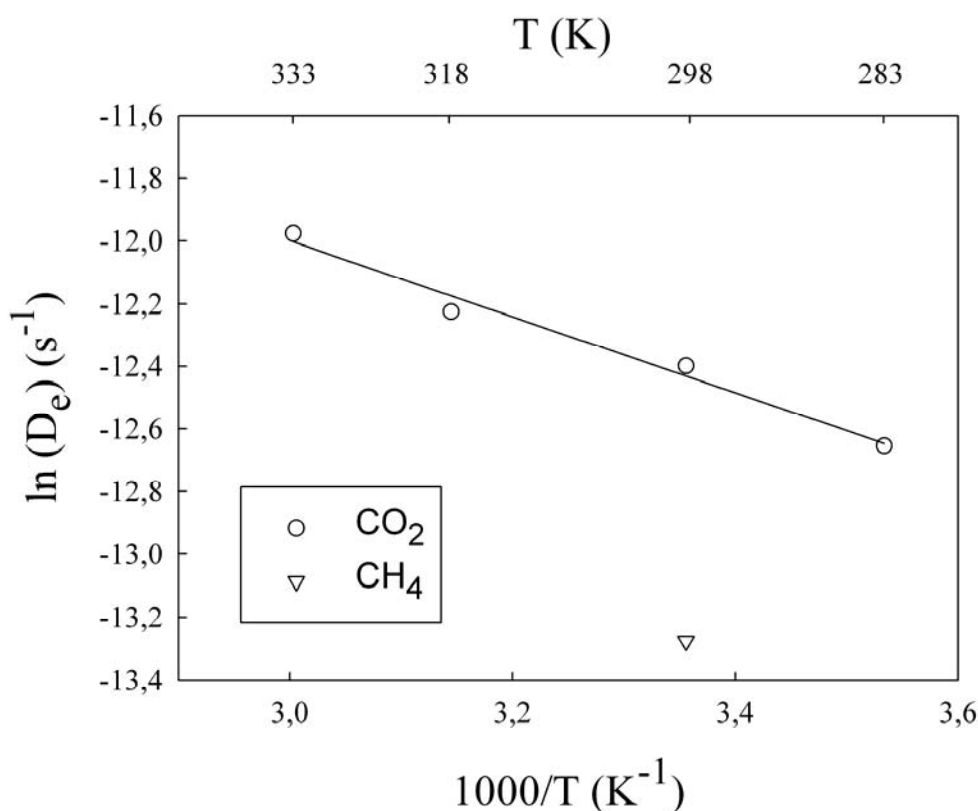


Figure 38 : Diagramme d'Arrhenius pour la diffusion du CO_2 dans le charbon Grande Mine (0,5-1,0 mm) à 0,1 MPa (pour indication le point pour le CH_4 à 298,15 K est représenté)

Tableau 21 : Paramètres de diffusion du CO₂ et du CH₄ à ~ 0,1 MPa pour les deux charbons (0,5-1,0 mm)

Gaz	Grande Mine					Albert			
	T ^a (K)	Temps d'équilibre (h)	n ^{ex} (mmol g ⁻¹)	D _e (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	D ^b (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	Temps d'équilibre (h)	n ^{ex} (mmol g ⁻¹)	D _e (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	D ^b (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)
CO ₂	283,15	69	0,28	3,2	0,74	60	0,51	2,3	0,54
CO ₂	298,15	38	0,25	4,1	1,2	40	0,35	3,9	0,91
CO ₂	318,15	11	0,13	4,9	1,4	16	0,20	5,9	1,4
CO ₂	333,15	4	0,07	6,3	1,8	15	0,16	7,4	1,7
CH ₄	298,15	54	0,06	1,7	0,50	178	0,10	0,73	0,17

^a T : température ; ^b valeur calculée avec r₀ le rayon moyen du grain (Nandi et Walker, 1975)

6.1.2 Thermodynamique de sorption

L'influence de la composition du charbon sur la capacité de sorption du gaz a été largement étudiée dans le passé (Levy *et al.*, 1997 ; Ozdemir *et al.*, 2004 ; Day *et al.*, 2008). Ces différentes études montrent que la capacité de sorption du CH₄ baisse avec l'augmentation du rang du charbon. Un minimum est observé pour une teneur en carbone comprise entre 85 et 90 %. Cet intervalle correspondrait à un « saut » dans le processus de houillification (Levy *et al.*, 1997) caractérisé par une teneur minimale en oxygène du charbon. De même, Nishino (2001) a montré que la capacité de sorption des gaz comme CO₂ est directement liée à la teneur en oxygène du charbon. En étudiant les charbons du rang de lignite à anthracite, les travaux de Gan *et al.* (1972) ont montré que la porosité des charbons était reliée au rang du charbon. Les charbons de bas rang (% C < 75 %) possèdent une porosité où les macropores prédominent alors que pour les charbons de haut rang (% C > 84 %), la microporosité est prédominante. Entre ces deux intervalles, les proportions de micropores et macropores sont à peu près similaires.

La composition pétrographique est un autre paramètre à prendre en compte. En effet, différentes études portant sur l'effet de la composition macérale sur la sorption du CH₄ sur des charbons de rangs et de provenances différentes ont permis de mettre en évidence que la capacité de sorption croît avec l'augmentation de la teneur en vitrinite et la diminution de la teneur en inertinite (Bustin et Clarkson, 1998), dans le cas de charbons canadiens, américains et australiens. Cependant, d'autres études ont montré le contraire (Ettinger *et al.*, 1966 ; Laxminarayana et Crosdale, 2002), notamment dans le cas de charbons ukrainiens. L'étude de la sorption sur des macéraux contenus dans des charbons français n'a pas encore été réalisée et des questions subsistent sur la porosité de chaque macéral de nos charbons.

Les isothermes de sorption réalisées sur le charbon Grande Mine sont représentées dans la figure 39. Dans le tableau 22, sont récapitulées les capacités de sorption à 5 MPa sur le charbon total et le charbon sans matière minérale. La capacité de sorption de CO₂ et de CH₄ sur le charbon Grande Mine est inférieure à celle du charbon Albert, quelles que soient les conditions de pression et de température (tableau 22). Si la capacité de sorption des gaz est calculée sur le charbon sans matières minérales, cette capacité reste encore légèrement inférieure à celle du charbon Albert. Il en est de même pour le volume microporeux des charbons : 0,027 et 0,020 cm³ g⁻¹ pour les charbons Albert et Grande Mine, respectivement.

D'après la littérature (Gan *et al.*, 1972), le charbon de rang lignite devrait avoir une capacité de sorption de gaz supérieure au charbon de rang bitumineux. Les charbons étudiés ne répondent pas à cette constatation générale. Cependant, le charbon Albert contient une part plus importante de vitrinite (79,2 %), macéral très poreux, par rapport au charbon Grande Mine (72,7 % de vitrinite) ce qui pourrait expliquer qu'il adsorbe une quantité de gaz supérieure au charbon Grande Mine.

Comme pour le charbon Albert, CH₄ est moins adsorbé que CO₂ sur le charbon Grande Mine. Cette différence de sorption est due aux caractéristiques mêmes des molécules ainsi qu'à leur réactivité chimique : liaison H pour CH₄, liaison O pour CO₂, taille de la molécule plus faible pour CO₂, forme allongée de la molécule de CO₂. Le rapport de capacité de sorption CO₂/CH₄ est de 2 pour le charbon Albert et de 3 pour le charbon Grande Mine. Les charbons de bas rang possèdent des pores ou des fentes de très petites tailles dont la mince ouverture ne permet pas aux molécules de CH₄ d'y pénétrer (Larsen *et al.*, 1995). Par contre, les molécules de CO₂ peuvent y accéder du fait de leur faible taille mais aussi par le fait que les molécules de CO₂ diffusent plus facilement dans la matrice du solide (dissolution du gaz) que CH₄. Ces pores se ferment au fur à mesure du processus de houillification et disparaissent pour les charbons de plus haut rang comme Albert (Larsen *et al.*, 1995). La présence de ces pores dans le charbon Grande Mine expliquerait son rapport de capacité de sorption CO₂/CH₄ plus élevé que pour le charbon Albert.

Tableau 22 : Capacités de sorption de CO₂ et CH₄ sur les charbons Albert et Grande Mine (0,5-1,0 mm) à 5 MPa

Gaz utilisé	Température (K)	Etat du charbon	n ^{ex} (mmol g ⁻¹)	n ^{ex} (mmol g ⁻¹)	n ^{ex, a} (mmol g ⁻¹)	n ^{ex, a} (mmol g ⁻¹)
			Grande Mine	Albert	Grande Mine	Albert
CO ₂	298	séché	1,26	1,59	1,59	1,68
CO ₂	318	séché	0,96	1,18	1,21	1,24
CO ₂	333	séché	0,62	1,04	0,78	1,09
CO ₂	298	non séché	0,63	1,06	0,79	1,12
CH ₄	298	séché	0,37	0,82	0,47	0,86

^a base sèche sans matières minérales

Comme pour le charbon Albert (chapitre 4), l'augmentation de la température se traduit par une diminution de la capacité de sorption du charbon Grande Mine. L'influence de la teneur en eau est plus forte pour le charbon Grande Mine que pour le charbon Albert. La teneur en eau du charbon Grande Mine non séché (à l'équilibre à l'air ambiant) est de 4,4 % alors qu'elle est de 3,3 % pour le charbon Albert, pour la granulométrie 0,5-1,0 mm. Pour le charbon Grande Mine, la capacité de sorption du CO₂ sur le charbon non séché est deux fois moins forte que pour le charbon séché. Pour le charbon Albert, la baisse était de 33 % (chapitre 4). D'après ces résultats, plus la teneur en eau est importante, plus la capacité de sorption de CO₂ est faible. Les sites de sorption sont occupés par l'eau (sites carboxyliques principalement (Nishino, 2000)) et le CO₂ ne peut s'adsorber sur certains sites de sorption.

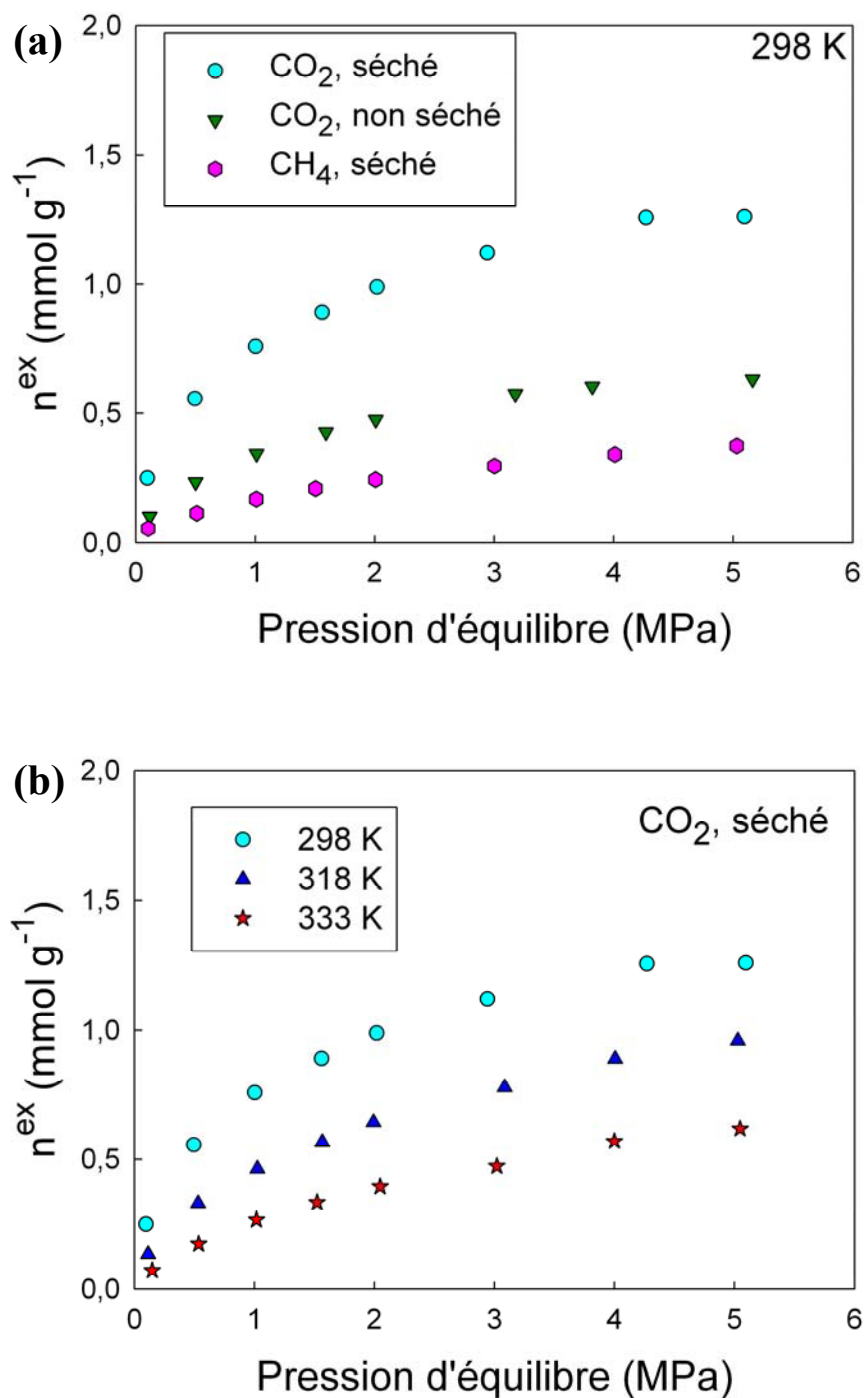


Figure 39 : Isothermes de sorption de CO₂ sur le charbon Grande Mine séché pour une granulométrie de 0,5-1,0 mm : (a) comparaison avec le charbon non séché (4,4 %H) et avec CH₄ et (b) influence de la température

6.2 Influence de la taille des grains sur la diffusion/sorption du gaz

La cinétique de sorption du CO₂ a été étudiée pour les trois granulométries étudiées (0,04-0,25 mm, 0,5-1,0 mm et 5-10 mm), à 0,1 MPa et 298,15 K (figure 40). Plus la taille des grains est importante, plus le temps d'équilibre de sorption est grand. Pour une capacité de sorption de CO₂ similaire, le temps d'équilibre varie de 15 h pour la taille de grains 0,04-0,25 mm à 170 h pour la taille de grains 5-10 mm.

A partir du modèle unipore (relation (8)), la diffusivité et le coefficient de diffusion ont été estimés en représentant la fraction de gaz adsorbé en fonction de la racine carrée du temps pour $M_t/M_\infty < 0,6$ (tableau 23 et figure 41). La pente des droites obtenues permet de calculer les paramètres de diffusion. Le coefficient de diffusion D est ~ 400 fois plus important pour la taille de grains 0,04-0,25 mm que pour 0,5-1,0 mm. Néanmoins, cette différence est faible pour les granulométries 0,5-1,0 mm et 5-10 mm, environ deux fois plus importante pour 0,5-1,0 mm par rapport à la taille de grains 5-10 mm. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs qui ont rapporté que le coefficient de diffusion du gaz dans le charbon diminue lorsque la taille des grains augmente (Nandi et Walker, 1975 ; Airey, 1968 ; Siemons *et al.*, 2003 ; Busch *et al.*, 2004). Nandi et Walker (1975) ont supposé que le broyage du charbon entraînait une augmentation du volume de macropores (surface totale entourant les grains) induisant ainsi une diffusion plus grande. Airey (1968) et Siemons *et al.* (2003) ont montré que la diffusion était plus ou moins constante au-dessus d'une certaine taille de grains, ~ 6 mm et 0,5-1,0 mm, respectivement. Au delà de cette granulométrie, le transport dans les grandes fissures serait le processus limitant, la distance entre ces fissures étant plus ou moins constante quelle que soit la dimension des grains (Airey, 1968 ; Busch *et al.*, 2004). Dans ce cas, l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion estimé pour la granulométrie 5-10 mm, soit $0,55 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, se rapprocherait le plus des conditions *in situ*, pour CO₂ à $\sim 0,1$ MPa. Cette estimation est importante pour évaluer les potentialités de stockage du CO₂ dans les veines de charbons et pour le modéliser à grande échelle. Cette faible valeur de coefficient de diffusion de gaz dans les charbons laisse présager que, sans écoulement de gaz par un réseau de fractures suffisamment développé, l'équilibre ne sera atteint dans une veine massive qu'au bout de temps relativement longs, notamment dans le cas de pression de CO₂ de l'ordre de 0,1 MPa.

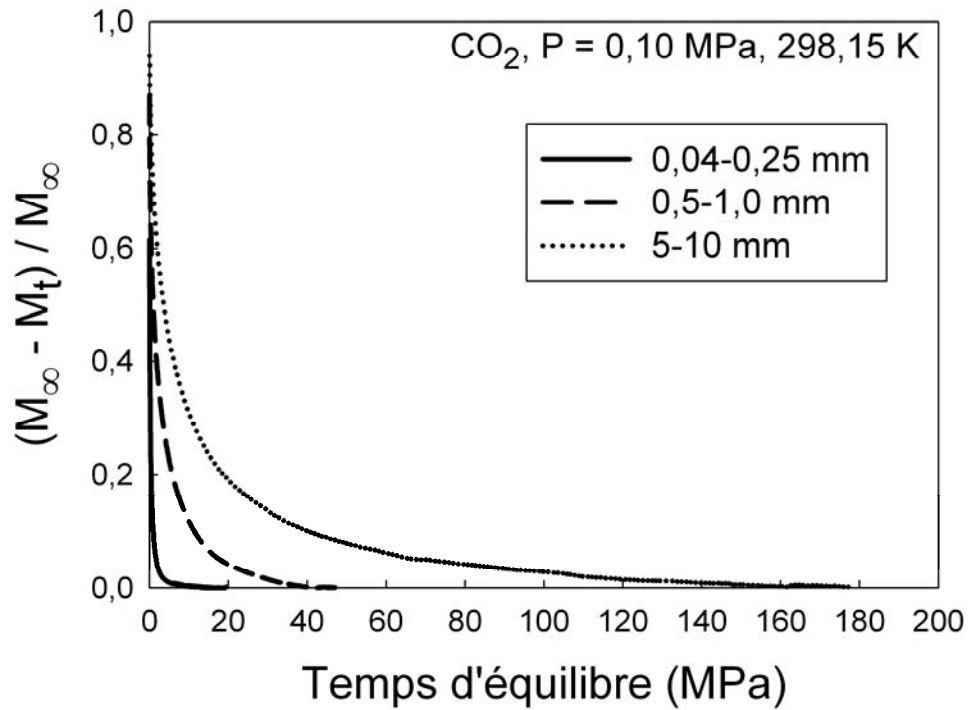


Figure 40 : Effet de la granulométrie du charbon Albert séché sur la cinétique de sorption du CO₂, à ~ 0,1 MPa et 298,15 K

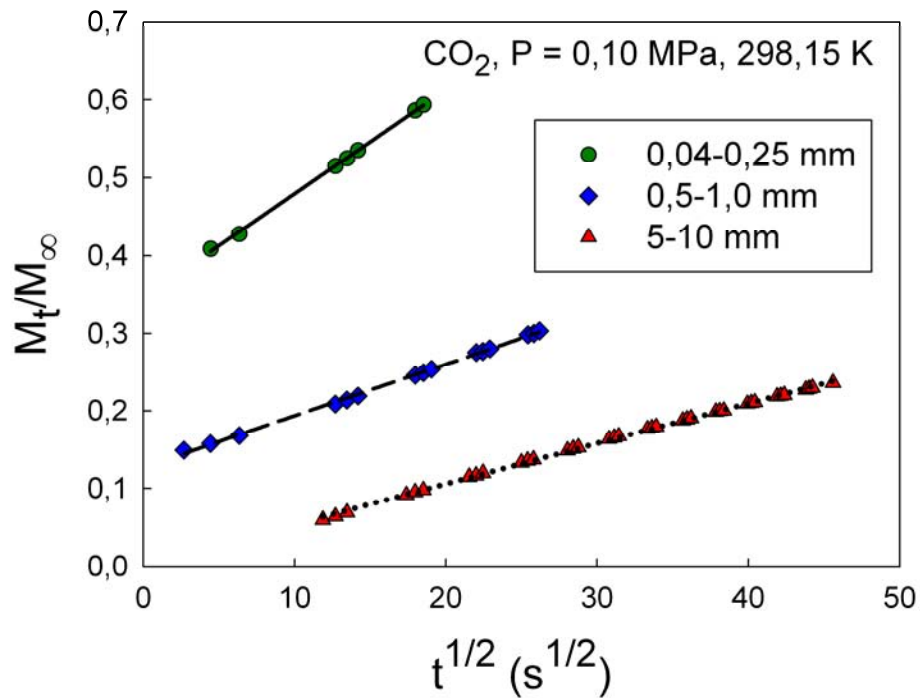


Figure 41 : Représentation de M_t / M_{∞} en fonction de $t^{1/2}$ pour les premiers temps de sorption du CO₂, à ~ 0,1 MPa et 298,15 K : effet de la granulométrie du charbon Albert séché

Tableau 23 : Paramètres de diffusion du CO₂ dans le charbon Albert séché pour différentes granulométries (298,15 K et ~ 0,1 MPa)

Taille des grains (mm)	Pression à l'équilibre (MPa)	Temps d'équilibre (h)	n ^{ex} (mmol g ⁻¹)	D _e (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	D ^a (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)
0,04-0,25	0,107	15	0,40	154	360
0,5-1,0	0,096	40	0,35	3,9	0,91
5-10	0,107	170	0,40	2,4	0,55

^a calculé avec r_0 le rayon moyen du grain (Nandi et Walker, 1975)

Les expériences isothermes de sorption du CO₂ avec le charbon Albert séché ont été réalisées pour trois granulométries différentes (0,04-0,25 mm, 0,5-1,0 mm et 5-10 mm), à 298,15 K (figure 42). La variation de la capacité de sorption est faible pour chaque palier de pression dans la gamme de granulométries étudiée. Elle est, pour les pressions étudiées, comparable ou inférieure à l'incertitude théorique des mesures (figure 42).

D'après Busch *et al.* (2004), il existe une faible variation de la capacité de sorption du CO₂ et du CH₄ pour des charbons broyés à différentes tailles de grains (0,063 mm à 2 mm). Ces différences pourraient être dues à la variation en teneur en macéraux et matières minérales selon la granulométrie des échantillons. Les macéraux ayant une résistance différente au broyage peuvent en effet se retrouver en plus grande proportion dans certaines classes de tailles de grains par rapport à l'échantillon originel. Ainsi, la vitrinite est plus abondante dans les grains les plus grossiers par rapport à l'inertinite (Cloke *et al.*, 2002). Comme l'ont montré Lamberson et Bustin (1993), les macéraux ont des capacités de sorption différentes. Il en est ainsi de la vitrinite qui possède une plus grande capacité de sorption que l'inertinite (Lamberson et Bustin, 1993). De ce fait, la variation de la teneur en matières minérales et de la composition macérale peuvent induire une certaine différence dans la capacité de sorption mesurée à différentes granulométries. Cependant, aucune tendance n'a pu être mise en évidence dans le cas de nos mesures de sorption à différentes tailles de grains (figure 42).

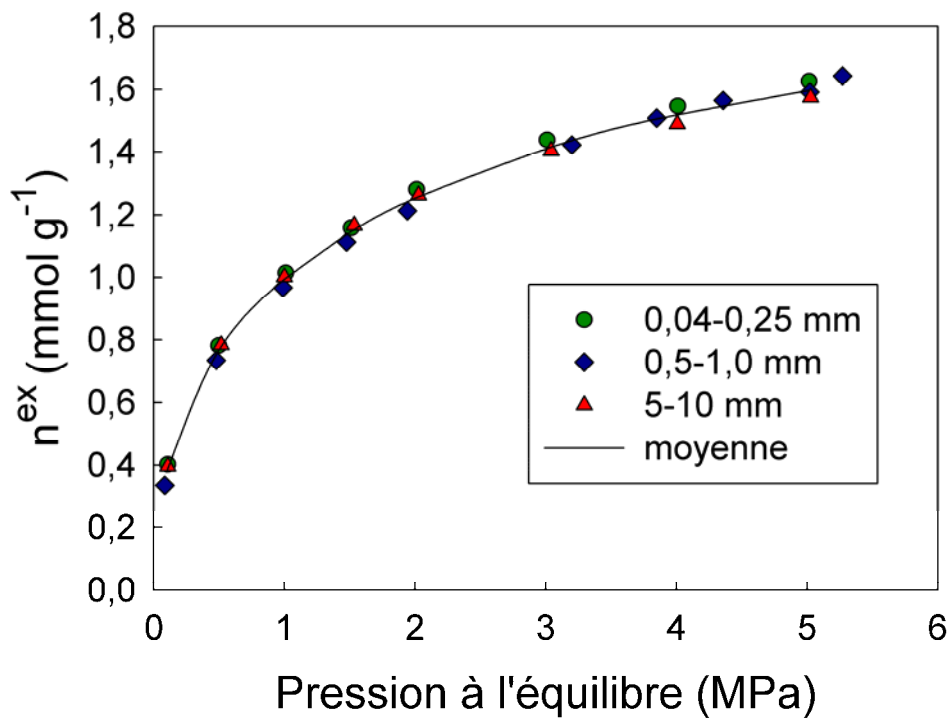


Figure 42 : Effet de la granulométrie du charbon Albert séché sur la capacité de sorption du CO₂, à ~ 0,1 MPa et 298,15 K (courbe moyenne correspondant à la moyenne de la capacité de sorption des trois granulométries à la même pression à l'équilibre)

En conclusion des expériences de diffusion/sorption menées sur différentes tailles de grain, deux grandes tendances importantes se détachent :

- plus la taille des grains de charbon est élevée, plus la diffusion du gaz dans le charbon est faible jusqu'à une taille de l'ordre de 1 cm. Au dessus de cette taille de grain, le coefficient de diffusion dans les pores serait similaire ;
- la capacité d'adsorption de CO₂ sur le charbon divisé selon trois tailles de grains (de l'ordre de 0,1, 1,0 et 10 mm) est similaire jusqu'à 5 MPa. Ce qui signifie que les sites de sorption de gaz contenus dans la microporosité ne sont pas détruits lors du broyage des charbons.

6.3 Changement d'échelle

La majorité des résultats de ces travaux a été obtenue dans des conditions se rapprochant au mieux des conditions de température, de pression et de teneur en eau des veines de charbon *in situ*. Les principales différences entre les conditions expérimentales utilisées et celles d'une veine de charbon pouvant recevoir du CO₂ concernent entre autres la taille des grains des échantillons, le broyage, la présence de gaz *in situ* et les contraintes naturelles. Nous avons choisi de travailler sur des charbons à des échelles micrométriques, au mieux centimétriques, ne représentant pas la veine massive de charbon entourée de couches géologiques de nature différente. Dans le cadre d'un éventuel stockage géologique du CO₂, ce problème d'échelle est primordial. De plus, la problématique est marquée par la double échelle d'espace et de temps. Dans une première étape, le CO₂ est injecté dans la veine de charbon où il forme un « panache » autour du puits d'injection. En parallèle, le gaz migrera dans la veine de charbon. Cette étape d'injection s'étalera probablement sur quelques années à une dizaine d'années en moyenne. Après l'arrêt de l'injection, le CO₂ va continuer de diffuser dans la veine de charbon. Le CO₂ va interagir par adsorption et absorption avec le charbon, entrer en compétition avec les gaz présents sur les sites de sorption et se dissoudre en partie dans l'eau interstitielle si celle-ci est présente (évolution du pH). En conséquence, avant atteinte de l'équilibre, la phase de diffusion/sorption est à prendre en compte à la périphérie du puits d'injection mais aussi dans le volume de la veine de charbon sur des périodes plus ou moins longues, en fonction de l'accéssibilité du massif charbonneux au gaz, de plusieurs milliers d'années.

6.3.1 Migration à plus grande échelle

6.3.1.1 Paramètres influençant le transport de CO₂

Les résultats des chapitres précédents ont apporté différentes informations concernant la diffusion du CO₂ dans le charbon. Les deux charbons étudiés, qui ont des compositions macérales et des rangs assez proches, n'ont pas montré de différences notables dans les valeurs de diffusion estimées aussi bien pour le CO₂ que pour le CH₄. La diffusion de CO₂ dans le charbon est de l'ordre de 10^{-12} - 10^{-13} m² s⁻¹ pour une taille de grains de 5-10 mm. La

valeur du coefficient de diffusion, bien que faible, est de l'ordre de grandeur des valeurs généralement obtenues pour la diffusion dans les charbons (Nandi et Walker, 1975).

Pour comparaison, Gunther (1972) a estimé un temps de 150 000 ans pour dégazer du CH_4 sur un grain de charbon d'un mètre de diamètre. En faisant l'hypothèse que la diffusion est strictement fickienne (relation (4)), il est possible d'estimer un temps de diffusion de CO_2 dans du charbon ne comprenant aucune fracture (pas d'écoulement). Pour une sphère de charbon de 1 m de diamètre et une valeur de diffusion de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, le temps mis par le gaz pour traverser cette sphère de charbon est d'environ de 10^{11} s , c'est-à-dire environ 5000 ans. Cette évaluation est à prendre avec précaution car elle ne prend pas en compte les écoulements dans des fractures de longueur supérieure au centimètre (diamètre maximal de l'échantillon étudié). Ces fractures peuvent être naturelles ou créées par des techniques de fracturation en souterrain que nous évoquons dans la partie suivante.

Les molécules de CH_4 , ayant une forme différente et un diamètre cinétique plus grand que le CO_2 , ont des temps de diffusion légèrement plus faibles que ceux des molécules de CO_2 . La diffusion de CO_2 dans le charbon serait la combinaison d'une diffusion fickienne dans les micropores du charbon et d'une diffusion cas II dans la matrice du charbon (relaxation). Les expériences que nous avons menées n'ont pas permis de mettre clairement en évidence le phénomène de diffusion de gaz dans la matrice du charbon. Cependant les chaleurs isostériques de sorption de CO_2 et de CH_4 dans les charbons étudiés sont élevées ($> 40 \text{ kJ mol}^{-1}$), pour les forts taux de recouvrement. La sorption de CO_2 et de CH_4 ne semble donc pas due uniquement à une simple liaison physique mais aussi à une liaison plus forte due à l'absorption du gaz dans le charbon.

Les paramètres environnementaux jouent aussi un rôle certain sur le transport du gaz. D'une part, la diffusion est fortement influencée par la température. L'augmentation de la température réduit le temps permettant d'atteindre l'équilibre de sorption, ce qui est exprimé par la loi d'Arrhenius. Plus la température est importante, plus la vitesse des molécules est élevée permettant une diffusion plus rapide dans la structure microporeuse du charbon. D'autre part, plus la différence de concentration est élevée, plus la diffusion du gaz est élevée, comme le décrit la loi de Fick et comme les expériences l'ont montré pour CO_2 et CH_4 .

L'augmentation du gradient de concentration se traduit par une augmentation du coefficient de diffusion de gaz dans le charbon. Le terme de diffusion du gaz va contribuer dans le même sens que celui de l'écoulement du gaz. Ce dernier est proportionnel au gradient de pression partielle existant dans un milieu hors équilibre. Dans les fractures, le gaz va migrer du milieu où la pression partielle est la plus élevée vers le milieu où la pression partielle est la plus faible.

Les bassins houillers de Lorraine et de Gardanne ont fait l'objet de nombreuses études lors de leur exploitation par le passé. Différentes mesures de désorption de gaz *in situ* ont montré que les veines du bassin de Lorraine contenaient principalement du CH₄ et que les veines du bassin de Gardanne avaient accumulé un mélange d'environ 85 % de CH₄ et de 15 % d'autres gaz comme CO₂, N₂, etc. Dans les deux bassins étudiés, la pression initiale moyenne de gaz dans les veines ne dépassait pas un niveau de 1 MPa. La pression de CO₂ injecté devra être supérieure à cette pression et prendre en compte la pression lithostatique et de confinement régnant dans le bassin ainsi que la pression hydrostatique agissant sur les fluides présents *in situ*. Dans une première étape, il sera possible d'injecter le CO₂ à une profondeur située entre 500 et 1500 m dans des veines de charbon de ces bassins (Bonijoly *et al.*, 2006). Dans ces conditions et selon le gradient géothermique (~ 3 K/100 m), la température varierait entre 298 K à 500 m et 328 K à 1500 m, en moyenne. Plus cette température sera élevée, plus la diffusion du gaz sera rapide. Même si le CO₂ était injecté sous forme supercritique, *in fine* il diffuserait dans le charbon sous forme gazeuse en s'éloignant de la sortie du puits d'injection selon un gradient de pression allant de la pression d'injection à la pression initialement en équilibre dans la veine (figure 43). Plus la pression initiale de gaz de la veine sera faible et/ou plus la pression d'injection sera élevée, plus le gradient de pression sera grand et le transport du gaz dans la veine de charbon en sera plus élevé. Après un temps très long pouvant se rapprocher des temps géologiques, la pression de gaz de la veine atteindra un régime stationnaire si aucune perturbation (fuite ou mouvement géologique) ne perturbe le système.

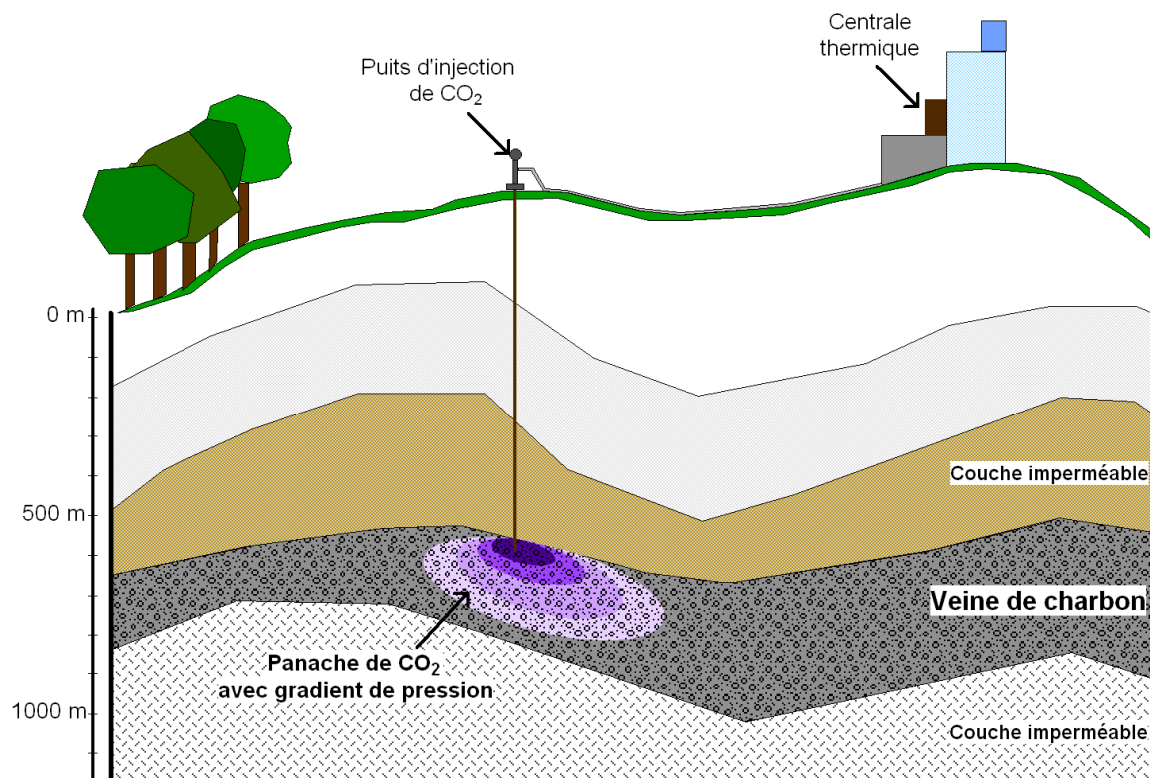


Figure 43 : Injection de CO₂ dans une veine de charbon entourée de couches imperméables : panache de diffusion de CO₂ dont la pression de gaz varie de la pression d'injection à la sortie du puits jusqu'à la pression initiale de gaz présente dans la veine de charbon (système non à l'équilibre)

6.3.1.2 Méthodes pour une meilleure perméabilité de la veine

Pour augmenter la faible perméabilité naturelle (et/ou due au gonflement) du charbon, la fracturation hydraulique ou pneumatique pourrait être employée. Cette technique est utilisée dans l'industrie pétrolière pour faciliter la récupération d'hydrocarbures piégés dans des terrains peu perméables. Dans le cas des veines de charbon, la fracturation pneumatique serait préférable à la fracturation hydraulique. En effet, compte tenu de l'influence de l'eau sur la capacité de sorption de gaz des charbons, un ajout d'eau dans la veine serait très défavorable à la capacité de stockage. La pression du fluide injecté devra être supérieure aux contraintes de compression verticales et horizontales régnant naturellement dans la roche. Lorsque la fissuration créée par la fracturation est assez importante, elle est généralement remplie de sable, empêchant sa fermeture (Biot, 1975). Ces nouvelles fractures constitueront des chemins

plus perméables, permettant d'augmenter considérablement la propagation du gaz vers les sites de sorption (figure 44). Des veines de charbon qui sont entourées de couches drainantes, comme des grès par exemple, seront plus intéressantes pour le stockage, car la migration préférentielle de CO₂ par ces couches augmenterait la surface de contact entre le charbon et le gaz (figure 44). Dans ce cas, la fracturation pneumatique, qui a un coût non négligeable, peut être évitée.

L'orientation de la fracturation est importante pour obtenir une augmentation souhaitée de la perméabilité de la veine de charbon. La direction préférentielle des fractures qui seront créées est très difficile à estimer car la géologie et la tectonique des couches étudiées doivent être connues précisément (Bouteca *et al.*, 1984). La fracturation horizontale améliorera le débit du gaz et la propagation de CO₂ dans la couche. Les fractures horizontales, selon le plan de stratification, n'apparaissent qu'à de faibles profondeurs. Les observations montrent qu'à partir de 400-500 m les fractures se propagent verticalement (Le Tirant *et al.*, 1972). Les nombreuses applications de la fracturation dans différents gisements contenant du pétrole ou du gaz ont montré que la fracturation verticale est le plus souvent rencontrée dans les couches supérieures à 500 m (Le Tirant *et al.*, 1972). Cependant, la fracturation pneumatique suivra la direction des fractures naturelles si elles sont présentes à la sortie du puits. La fracturation verticale peut poser deux difficultés majeures à prendre en compte : d'une part, si du gaz est présent *in situ*, la risque de remontée rapide de gaz lors de la fracturation, et d'autre part la prolongation des fractures verticales vers les couches inférieures à la veine de charbon. Dans ce dernier cas, le choix des sites avec la présence d'une couche imperméable de comportement plastique comme des marnes ou des argiles permet de limiter les risques d'une extension verticale des fractures.

L'utilisation de plusieurs puits d'injection de CO₂, bien que coûteuse, permettrait une propagation de CO₂ plus importante dans la veine. Quelques techniques permettent de créer une fracturation horizontale entre deux puits à partir de calculs numériques et de bonnes connaissances du terrain de stockage (Bouteca *et al.*, 1984). Une étude plus approfondie de ces techniques et une modélisation adaptée aux sites de stockage choisis permettraient de prévoir comment palier la faible perméabilité des veines de charbons et comment augmenter ainsi la surface de contact entre le charbon et le CO₂.

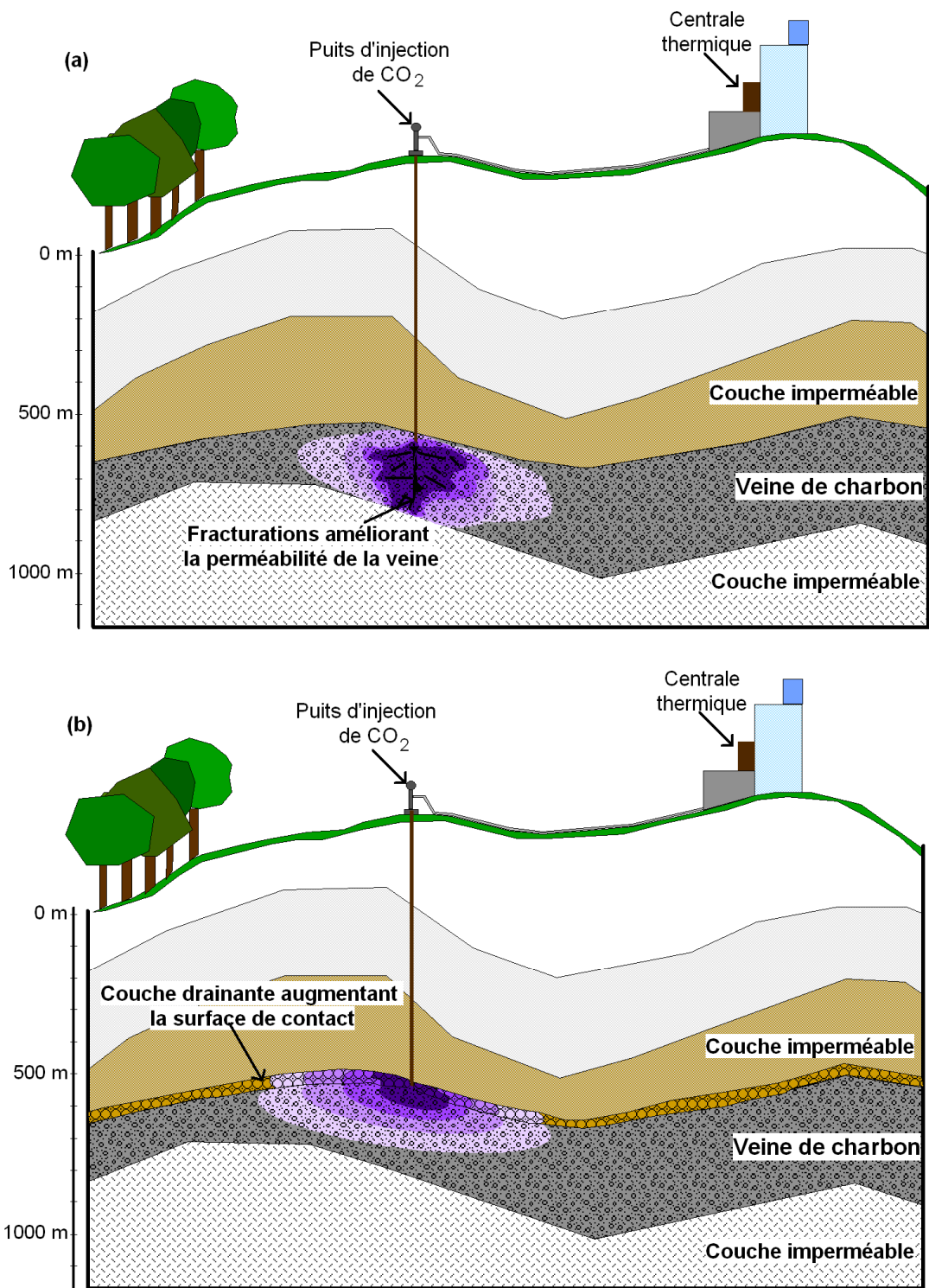


Figure 44 : Injection de CO₂ (a) dans une veine de charbon ayant été fracturée et (b) dans une couche drainante (grès) permettant d'augmenter la surface de contact entre le charbon et le CO₂ (système non à l'équilibre)

6.3.1.3 Perspectives d'études en veines exploitées pour un transport facilité du CO₂

Devant la dualité des caractéristiques du charbon face au stockage (faible perméabilité des veines de charbon inexploitées et grande capacité de sorption), la possibilité de stocker du CO₂ dans des veines de charbon exploitées (aujourd'hui fermées) permettrait de trouver une réponse quant à la faible diffusion de gaz dans le charbon.

Pendant l'extraction du charbon, de grands volumes de vide ont été creusés et ces espaces sont maintenant assimilables à de grands réservoirs présentant une porosité élevée. Ces espaces apporteraient une forte surface de contact entre le gaz injecté et le charbon resté sur place. De plus, des installations qui ont permis d'extraire le charbon par le passé pourraient, dans certains cas, servir de nouveau pour l'injection de CO₂. Cette possibilité intéressante pourrait être étudiée et réalisée dans des veines particulières répondant au moins aux trois conditions suivantes :

- le gisement est assez profond (> 400 m) et sa couverture supérieure est imperméable pour éviter les remontées de gaz ;
- la structure de la mine et sa position dans l'espace doivent être connue précisément afin d'être assuré de l'absence de connexions non contrôlées entre les vides souterrains et la surface ;
- la zone se situant au-dessus de la veine ne doit pas être aujourd'hui urbanisée.

Dans la grande majorité des cas, les mines fermées sont aujourd'hui ennoyées. L'ennoyage est un phénomène qui pourrait aussi perturber le système CO₂-charbon. Un nouveau système CO₂-charbon-eau serait en place et des réactions pourraient avoir lieu avec les roches environnantes. Des travaux pourraient se focaliser sur ce nouveau système. Néanmoins, les cas de veines de charbons répondant aux trois conditions citées au-dessus sont rares et cette solution ne pourrait qu'être une solution d'appoint dans des régions où les autres sites de stockage ne sont pas disponibles.

6.3.2 Capacité de stockage de CO₂

6.3.2.1 Paramètres influençant la capacité de stockage

Le choix d'un bassin houiller comme site de stockage ne peut dépendre uniquement de la perméabilité des veines de charbon. Les capacités potentielles du site de stockage et son confinement sont aussi des paramètres primordiaux pour le choix de ce site. Une veine de charbon qui aurait une perméabilité importante serait un très mauvais site pour le CO₂, si sa porosité et sa capacité de sorption étaient trop faibles.

Des expériences de sorption réalisées sur les charbons à des granulométries différentes ont montré que la taille des grains n'avait pas d'influence significative sur la capacité de sorption des gaz, à l'équilibre. Le broyage n'a pas affecté les sites de sorption contenus dans la microporosité des charbons utilisés lors de ces essais. Par conséquent, la capacité de sorption d'un échantillon de charbon broyé, mesurée en laboratoire, serait une bonne estimation de la capacité de stockage du CO₂ dans la veine de charbon *in situ*. Cependant, il sera nécessaire de prendre en compte la variabilité de la composition pétrographique du charbon dans une veine pour estimer cette capacité de stockage.

D'après les différents résultats obtenus, la capacité de sorption du CO₂ varie en fonction de plusieurs paramètres comme la porosité du charbon, la pression, la température et la teneur en eau du charbon. Dans les conditions de pression et de température étudiées, les isothermes de sorption de CO₂ et de CH₄ sont de type I selon la classification de l'IUPAC. En effet, la capacité de sorption augmente avec la pression jusqu'à une certaine pression où chaque site de sorption est occupé par une molécule de CO₂. Cette dernière étape est représentée par un palier sur l'isotherme de sorption. Ce palier n'est parfois pas encore atteint pour la sorption du CO₂, jusqu'à que la pression maximale de 5 MPa soit appliquée. La part d'absorption de CO₂ dans le charbon par rapport à la part d'adsorption n'a pu être mesurée dans le cadre de ces travaux.

La porosité de la veine est intrinsèque au charbon et ne peut être modifiée de façon notable *in situ* sans des conditions de haute température. Par exemple, au-dessus de la température de vitrification du charbon (~ 600 K), des réarrangements structuraux peuvent avoir lieu comme dans le processus de houillification. Pour une même composition macérale, un charbon ayant

un rang moyen compris entre les subbitumineux et les bitumineux a une porosité plus faible que les lignites et les anthracites. Pour les mêmes conditions environnementales, les veines de lignite et anthracite auront donc une capacité de stockage de gaz plus importante que les veines des rangs moyens (Gan *et al.*, 1972). Cependant, cette tendance ne se vérifie pas pour le cas des charbons Albert et Grande Mine. Pour obtenir une meilleure connaissance des charbons et mieux évaluer les possibilités de stockage dans les veines de charbon étudiées, la porosité et la capacité de sorption des macéraux présents dans ces charbons et dans d'autres charbons de ces bassins devraient être aussi mesurées.

Les expériences de sorption de CO₂ ont été réalisées pour des températures allant de 283 K à 333 K. Lors de l'augmentation de la température, la capacité de sorption des gaz sur le charbon diminue. La température est un paramètre jouant un rôle important sur la capacité de sorption ainsi que sur la diffusion.

La présence d'eau dans le charbon réduit la capacité de sorption des gaz en occupant les mêmes sites de sorption que les gaz ou en bloquant leur accès aux sites. L'influence de l'eau est moindre pour le CO₂, comparativement au CH₄, compte tenu des différences de propriétés physico-chimiques des deux gaz et des possibilités de diffusion du CO₂ directement dans le charbon, indépendamment de la porosité (Larsen *et al.*, 1995). Une veine de charbon contenant une faible quantité d'eau serait préférable pour le stockage afin d'éviter une possible dissolution du CO₂ dans l'eau ($\sim 1 \text{ mmol g}^{-1}$, à 298 K et 5 MPa (Wiebe et Gaddy, 1940)) et l'acidification de l'eau. De même, le gaz injecté devra être le plus sec possible pour ne pas introduire davantage de molécules d'eau dans la veine de charbon. En effet l'eau se condense à la surface du charbon et peut bloquer une grande partie du volume poreux si la pression relative de l'eau est élevée. Il serait pertinent d'étudier la capacité de sorption de CO₂ en présence d'une teneur plus forte en eau (> 5 %).

La matière minérale des charbons est généralement considérée comme inerte par rapport à la sorption de gaz sur le charbon. Néanmoins, nous avons choisi de l'incorporer dans les résultats car celle-ci peut adsorber du gaz selon sa composition. Par exemple certaines argiles absorbent une quantité non négligeable de CO₂. L'étude de l'adsorption sur les argiles est généralement réalisée à basse pression (< 0,1 MPa), dans le but de caractériser la structure poreuse des argiles. Qu'en est-il à des pressions supérieures ? Les argiles sont dites imperméables mais pourraient-elle jouer un rôle dans la rétention du CO₂ ?

Cette porosité peut participer à la diffusion et à la sorption du gaz. Les matières minérales peuvent aussi réagir en présence d'eau et de CO_2 et devenir poreuse (cas des roches carbonatées et sulfurées). L'étude de sorption à haute pression dans différentes roches serait intéressante pour mieux identifier les réactions qui pourraient avoir lieu *in situ*.

Si du CH_4 est initialement présent dans la veine de charbon, les molécules de CO_2 injecté entreront en compétition pour les sites de sorption. Sachant que l'affinité du CO_2 avec le charbon est plus forte que celle du CH_4 , la présence de ce dernier ne devrait pas être un frein au choix du site de stockage. Deux situations sont possibles. D'une part, la possibilité de récupérer le CH_4 libéré serait à envisager si la concentration en ce gaz est assez importante. De nombreux industriels améliorent leur production de CH_4 dans des veines de charbon en injectant du gaz comme N_2 ou CO_2 . D'autre part, le gaz présent dans la veine n'est pas exploité pour des veines à faible concentration en CH_4 pour lesquelles la récupération ne sera pas intéressante. Dans un premier temps, le gaz présent est déplacé et s'éloigne dans les directions opposées au puits d'injection. Ensuite, ce gaz entrera en compétition avec les molécules de CO_2 pour les sites de sorption. Comme l'affinité du charbon avec le CO_2 est plus forte qu'avec le CH_4 , la présence de CH_4 ne réduira pas significativement la capacité de sorption de CO_2 .

Les principaux paramètres qui influencent la capacité de stockage du CO_2 sont rappelés dans la figure 45. Ces paramètres conditionneront la facilité et l'efficacité avec lesquelles le CO_2 sera stocké, sur plusieurs milliers d'années. Pour cela, il est important d'étudier avec exactitude les conditions environnementales de tout site de stockage potentiel.

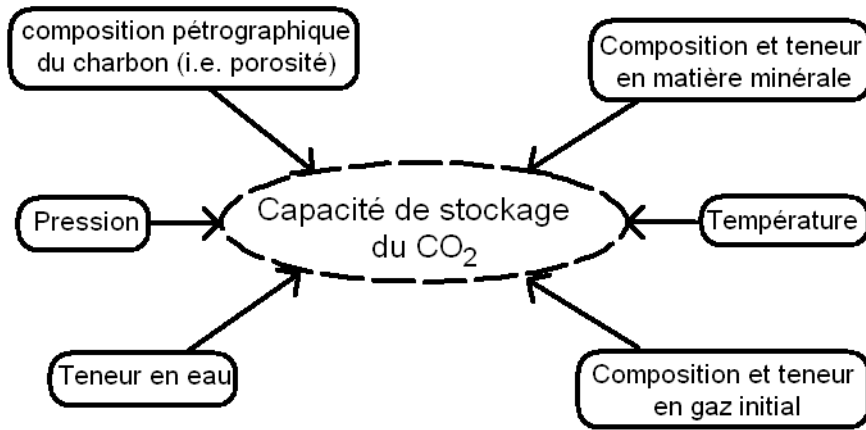


Figure 45 : Paramètres influençant la capacité de stockage du CO₂ dans les veines de charbon

6.3.2.2 Discussion sur les calculs de la capacité théorique de stockage

Au cours du programme « Méthodologie de sélection des sites de stockage du CO₂ dans les réservoirs souterrains en France » (METSTOR) financé par l'ADEME, une relation exprimant la capacité théorique de stockage de CO₂ a été établie par l'INERIS pour une veine de charbon comprenant initialement du CO₂ et du CH₄ *in situ*, non valorisable. Cette relation prend en compte non seulement la sorption ayant lieu dans la veine de charbon mais aussi le remplissage de gaz possible dans le terrain houiller environnant. Elle permet d'obtenir la capacité de stockage dans un terrain houiller C_{CO_2} (t) tout en prenant en considération qu'aucune réaction de sorption entre le CO₂ et l'eau n'a lieu (Pokryszka et Charrière, 2009) :

$$C_{CO_2} = B \cdot \left[H_t \cdot \epsilon_m \cdot \rho + H_c \cdot \rho_c \cdot \left(n_{CO_2}^{ex}(P_f, T) - n_{CO_2}^{ex}(P_i, T) - n_{CH_4}^{ex}(P_i, T) \right) \cdot (1 - f_a - f_m) \right] \quad (47)$$

avec B la surface du secteur considéré pour le stockage du charbon (m²), H_t l'épaisseur totale de l'horizon houiller (charbon et roches encaissantes) (m), ϵ_m la porosité totale moyenne de l'horizon visé pour le stockage (charbon et roches encaissantes selon leur nature) (-), ρ la masse volumique du CO₂ (t m⁻³) à la pression P et à la température T régnant au sein de l'horizon de stockage, H_c l'épaisseur de charbon dans la zone considérée (m), ρ_c la masse volumique du charbon (t m⁻³), n^{ex} la capacité de sorption du CO₂ ou du CH₄ dans le charbon à

la pression initiale P_i ou finale P_f et à la température T régnant au sein du stockage ($t\ t^{-1}$, base sans cendres). Le paramètre f_a représente la teneur en matières minérales (%) en prenant comme hypothèse qu'elles n'influent pas sur la capacité de sorption. Le paramètre f_m correspond à la baisse de sorption occasionnée par la présence d'eau *in situ* (%).

Grâce aux expériences réalisées dans le cadre de la thèse, la capacité de sorption de CO_2 dans le charbon a pu être évaluée pour différentes conditions de pressions et de températures. Une application de nos résultats sur un secteur particulier du bassin de Gardanne peut être réalisée à partir de la relation ci-dessus.

Pour ce secteur étudié dans le cadre d'une étude antérieure (Bonijoly *et al.*, 2006), les paramètres caractéristiques sont les suivants : pour une tranche de profondeur de 500-1000 m la surface moyenne est d'environ $40\ km^2$ et le volume de charbon est estimé à $159\ Mm^3$. La fraction de cendres est estimée à environ 20 % dans cette tranche de profondeur (elle était de $\sim 26\ %$ dans les essais présentés). D'après les résultats expérimentaux obtenus sur le charbon Grande Mine, la capacité de sorption de CO_2 baisse de 50 % sur le charbon non séché en comparaison au charbon séché.

Les données utilisées pour le calcul dans une veine de charbon de 3 m et entourée d'une couche poreuse de 1 m sont présentées dans le tableau 24. Dans le cas de ce seul horizon charbonneux, il serait possible de stocker 6 Mt de CO_2 . Pour information, la centrale thermique située près du site potentiel de Gardanne émet chaque année 3 Mt de CO_2 . Ces valeurs donnent de bonnes perspectives de stockage dans les veines de charbon, en ne considérant pas qu'une seule veine pour le stockage dans un périmètre assez restreint.

Cependant ce calcul ne prend pas en compte tous les éléments entrant en jeu dans le système CO_2 -charbon-gaz *in situ*-eau-roches encaissantes. Des améliorations quant à l'impact du gonflement sur la capacité de sorption de CO_2 dans le charbon pourraient être faites. De même, les matières minérales sont considérées inertes mais celles-ci peuvent jouer un rôle. Cependant l'ordre de grandeur de la capacité théorique de stockage même si celle-ci est imprécise, tend à confirmer les études actuelles sur la faisabilité du stockage dans les veines de charbon.

Tableau 24 : Valeurs utilisées pour l'estimation de la capacité de stockage du CO₂

Caractéristique de la tranche comprise entre 500 et 1000 m	Valeurs prises pour l'estimation de C _{CO2}
Pression initiale P _i (MPa)	1,7 (CH ₄)/ 0,01 (CO ₂)
Pression finale P _f (MPa)	5
Température T (K)	305
Hauteur de l'horizon houiller H _c (m)	4
Hauteur de la veine de charbon H _t (m)	3
Porosité moyenne totale ε _m (%)	10
Surface totale B (m ²)	40 10 ⁶
Volume de charbon (Mm ³)	159
Teneur en matières minérales f _a (%)	20
Baisse de la capacité de sorption de CO ₂ due à l'eau f _m (%)	50
Masse volumique du charbon ρ _c (t m ⁻³)	1,68
Masse volumique du CO ₂ ρ (t m ⁻³) (T = 32 °C, P = 5 MPa)	0,128
Capacité de sorption n _{CO₂} ^{ex} (P _f , T) (t t ⁻¹ base sans cendres)	0,055

6.3.2.3 Perspectives pour une meilleure estimation de la capacité de stockage

A l'heure actuelle, le paramètre principal permettant de classer les charbons est le pouvoir réflecteur de la vitrinite qui permet d'identifier les charbons par rapport à leur âge. Ce classement international (ISO 11760) qui a été choisi pour s'appliquer sur tous les charbons venant aussi bien de l'hémisphère nord que de l'hémisphère sud est une source d'information énergétique pour les exploitants de charbon. En effet, plus le pouvoir réflecteur est élevé, plus le charbon est houillifié et plus son pouvoir calorifique est grand.

Dans le cadre du stockage géologique du CO₂, les différentes études menées dans les différents pays ont montré que la capacité de sorption des charbons ne dépendait pas que de leurs rangs (âge). Comme il est discuté dans la partie 6.1, le volume poreux du charbon qui est le paramètre intrinsèque le plus important avec la teneur en macéraux permettrait d'évaluer la capacité de sorption d'un charbon. Cependant ces deux paramètres n'augmentent pas graduellement avec la houillification.

Une nouvelle classification des charbons normalisée permettrait de mieux conseiller les industriels souhaitant stocker. Elle pourrait se baser sur le volume poreux du charbon, la teneur et la composition en macéraux ainsi que sur la teneur et composition en matière minérale. La teneur en eau serait aussi un paramètre important pour statuer ou non sur la qualité du charbon pour un stockage *in situ*. Cette perspective demanderait un lourd travail expérimental entre différents laboratoires pour dans un premier temps, étudier une grande variété de charbons différents de part leur âge et leur composition globale (macéraux, minéraux). Tout d'abord, il serait intéressant de normaliser les techniques les plus adaptées à l'estimation du volume poreux, de la surface spécifique du charbon global mais aussi des macéraux. Cette étude pourrait permettre d'initier une classification des charbons *in situ* permettant de mieux informer les pouvoirs publics ou les industriels des caractéristiques de sorption du charbon dans lequel ils envisageraient de stocker.

6.4 Bibliographie

- Airey E.M., 1968. Gas emission from broken coal. An experimental and theoretical investigation. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **5**, 475-494.
- Biot M.A., 1975. Sondage et fracturation hydraulique. *Bulletin Mensuel de l'Union des Ingénieurs de Louvain* **3**, 1-2.
- Bonijoly D., Pokryszka Z., Brunello J., 2006. Storage-capacity assessment for CO₂ captured from FCB power plants in France – Aquifer storage vs. ECBM RECOVERY. Proceedings of International Symposium on Site Characterization for CO₂ Geological Storage, 71–72. 21-22 Mars 2006.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Littke R., 2004. Methane and carbon dioxide adsorption/diffusion experiments on coal: an upscaling- and modeling approach. *International Journal of Coal Geology* **60**, 151-168.
- Bustin R.M., Clarkson C.R., 1998. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology* **38**, 3-26.
- Cloke M., Lester E., Belghazi A., 2002. Characterisation of the properties of size fractions from ten world coals and their chars produced in a drop-tube furnace. *Fuel* **81**, 699-708.
- Day S., Duffy G., Sakurovs R., Weir S., 2008. Effect of coal properties on CO₂ sorption capacity under supercritical conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2**, 342-352.
- Ettinger I., Eremin I., Zimakov B., Yanovskaya M., 1966. Natural factors influencing coal sorption properties: I- petrography and the sorption properties of coal. *Fuel* **45**, 267-275.
- Gan H., Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1972. Nature of the porosity in American coals. *Fuel* **51**, 272-277.
- Gunther J., 1972. Mécanismes et prevision du dégagement grisouteux. *Publication Cerchar* **1588**, Documents Techniques 11/65, 697-703.

- Lamberson M.N., Bustin R.M., 1993. Coalbed methane characteristics of gas formation coals, Northeastern British-Columbia - Effect of maceral composition. *AAPG Bulletin* **77**, 2062-2073.
- Larsen J.W., Hall P., Wernett P.C., 1995. Pore structure of the Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* **9**, 324-330.
- Laxminarayana C., Crosdale P.J., 2002. Controls on methane sorption capacity of Indian coals. *AAPG Bulletin* **86**, 201-212.
- Levy J.H., Day S.J., Killingley J.S., 1997. Methane capacities of Bowen basin coals related to coal properties. *Fuel* **76**, 813-819.
- Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1975. Activated diffusion of methane from coals at elevated pressures. *Fuel* **54**, 81-86.
- Nishino J., 2001. Adsorption of water Vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal. *Fuel* **80**, 757-764.
- Ozdemir E., Morsi B.I., Schroeder K., 2004. CO₂ adsorption capacity of Argonne premium coals. *Fuel* **83**, 1085-1094.
- Pokryszka Z., Charrière D., 2009. Analyse méthodologique de la faisabilité du stockage souterrain de CO₂ au sein de gisements houillers. Rapport final. Programme BCRD - DRS-05-01. Rapport INERIS DRS-09-66377-01908A.
- Siemons N., Busch A., Bruining H., Krooss B.M., Gensterblum Y., 2003. Assessing the kinetics and capacity of gas adsorption in coals by a combined adsorption/ diffusion method. SPE 84340. Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 5-8 Octobre.
- Wiebe R., Gaddy V.L., 1940. The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40° and at pressures to 500 Atmospheres. Critical phenomena. *Journal of American Chemical Society* **62**, 815-817.

Conclusion générale et Perspectives

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à un certain nombre d'éléments indispensables à l'étude de la faisabilité de la séquestration géologique du CO₂ dans les veines de charbon. Le principal objectif de notre travail était de mieux identifier les phénomènes de sorption du CO₂ et du CH₄ sur les charbons aussi bien du point de vue cinétique que du point de vue thermodynamique. Nous avons souhaité connaître et comprendre l'influence des principaux paramètres environnementaux existant sur un site de stockage (pression, température et teneur en eau) sur la diffusion/sorption du CO₂ dans le charbon.

L'étude a porté sur le domaine sous-critique (gazeux) du CO₂ injecté, car selon nos estimations, cette forme serait prépondérante en termes de flux de transport et d'état du CO₂ stocké à l'échelle de la veine de charbon après la sortie du puits d'injection.

Les expériences de sorption ont été réalisées sur du charbon broyé pour permettre une atteinte plus rapide de l'équilibre de sorption et pour pouvoir ainsi réaliser, dans un temps raisonnable, un grand nombre d'essais. Le charbon provenant de la veine Albert du bassin de Lorraine, de rang bitumineux, et le charbon de la veine Grande Mine du bassin de Gardanne, de rang lignite, ont servi de support pour les expériences de sorption. Il s'agit des charbons pouvant être considérés comme représentatifs de ces deux grands bassins houillers français propices au stockage de CO₂.

Une balance à suspension magnétique, permettant la mesure de la masse de gaz sorbé au cours du temps, a été utilisée pour réaliser les isothermes de sorption jusqu'à une pression de 5 MPa et pour des températures comprises entre 283,15 K et 333,15 K, sur des charbons séchés et non séchés.

Dans une première étape, nous nous sommes penchés sur la caractérisation des charbons par des techniques d'adsorption de gaz à basses pressions (< 0,1 MPa). Ces techniques sont largement utilisées pour caractériser le volume poreux, la surface spécifique et la masse volumique de solides poreux. Plusieurs gaz ont été utilisés pour ces différentes analyses : He (298 K), N₂ (77 K et 298 K), Ar (298 K), Xe (273 K), CO₂ (273 K et 298 K) et CH₄ (298 K). Ces premiers tests ont permis de mettre en évidence la complexité physico-chimique des charbons conduisant à l'échec de certaines méthodes utilisées classiquement pour mesurer les paramètres physiques des solides. Il s'agit, notamment, de l'utilisation de N₂ à 77 K pour déterminer la surface spécifique des charbons. Les surfaces spécifiques estimées par cette méthode se sont avérées aberrantes, car inférieures au 1 m² g⁻¹. La température basse de ce

type d'analyse ne permet pas au N_2 de diffuser dans le charbon, seule la macroporosité lui est accessible.

Parmi les gaz étudiés, le CO_2 reste le gaz qui est le plus sorbé sur le charbon et He est le gaz qui a le moins d'affinité avec le charbon (environ $0,01 \text{ mmol g}^{-1}$ à $0,1 \text{ MPa}$ et 298 K). De ce fait, les masses volumiques des charbons mesurées avec He permettent d'approcher au plus près les masses volumiques « réelles » du solide. Elles ont été choisies pour caractériser nos charbons. De même, le volume poreux et la surface spécifique estimés avec le CO_2 ($< 0,1 \text{ MPa}$) à 298 K ont été choisis pour comparer les deux charbons étudiés car le CO_2 aurait plus accès au volume poreux total du charbon que les autres gaz.

Les résultats cinétiques ont mis en évidence que la diffusion du gaz dans le charbon était un processus assez lent, car le coefficient de diffusion estimé à partir des résultats expérimentaux est relativement bas de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, bien qu'il soit plus grand pour CO_2 que pour CH_4 . Ce coefficient de diffusion a été estimé en prenant en compte une diffusion fickienne à travers la porosité du charbon. Cependant, le CO_2 pourrait diffuser en moindre partie dans la matrice du charbon (relaxation). Un modèle prenant en compte le cas d'une diffusion anormale (fickienne et cas II) permettrait une meilleure approximation de la diffusion et de quantifier l'effet du gonflement sur la diffusion. Il a été montré que la pression et la température ont une influence importante sur la diffusion du gaz dans le charbon. La diffusion du gaz est d'autant plus forte que la pression ou la température augmente, pour les deux gaz étudiés. L'estimation de l'énergie d'activation du processus de sorption de CO_2 (18 kJ mol^{-1} pour Albert et 10 kJ mol^{-1} pour Grande Mine) et du CH_4 (34 kJ mol^{-1} pour Albert) nous a permis de confirmer l'affinité plus grande du CO_2 avec le charbon par rapport au CH_4 .

La faible diffusion de gaz dans le charbon associée à une perméabilité généralement faible des veines de charbon en Europe nécessitera probablement de faire appel à des techniques spécifiques améliorant l'accès au CO_2 aux grands volumes de charbon présents dans les gisements visés. Il pourra s'agir, par exemple, d'une fracturation pneumatique du massif charbonneux ou de la mise en place de puits d'injection ramifiés dans les plans des veines de charbon.

Les paramètres caractéristiques de sorption de gaz sont estimés en fonction de la pression, de la température et de l'humidité, pour les deux charbons. La capacité de sorption augmente en

fonction de la pression appliquée jusqu'à la formation d'un palier plus ou moins prononcé pour la pression de 5 MPa.

La capacité de sorption d'excès du CO_2 est de 1,6 et 1,3 mmol g^{-1} , à 5 MPa et 298,15 K, pour les charbons bruts (matières minérales incluses) des veines Albert et Grande Mine respectivement. Du fait de son volume poreux plus faible et de sa teneur en matière minérale plus importante, le charbon Grande Mine possède une capacité de sorption de gaz inférieure à celle du charbon Albert.

Les résultats montrent que, pour les mêmes conditions de température et de pression, les charbons ont une plus grande affinité pour CO_2 que pour CH_4 . Le CO_2 est sorbé deux à trois fois plus que le CH_4 , à 5 MPa et 298,15 K. Bien que la présence d'eau se traduise par une décroissance de la capacité de sorption du charbon pour les deux gaz, la capacité de sorption de CO_2 est moins affectée que celle de CH_4 .

Plusieurs expériences à des températures différentes ont montré que l'augmentation de la température du milieu conduit à une diminution de la capacité de sorption d'excès de CO_2 et de CH_4 . Par exemple, la capacité de sorption de CO_2 sur le charbon Albert est d'environ 1,9, 1,4 et 1,0 mmol g^{-1} , pour les températures de 283, 308 et 333 K, respectivement.

Différentes théories ont été utilisées pour l'estimation des paramètres de sorption, notamment les relations de Langmuir, Dubinin-Radushkevich et Dubinin-Astakhov. Dans un premier temps, Il s'agissait d'estimer la capacité de sorption à la monocouche qui serait nécessaire pour l'évaluation des capacités de stockage. Ces théories décrivent convenablement le comportement de sorption de gaz sur le charbon. Cependant selon les théories les paramètres de sorption changent. La théorie de Dubinin-Astakhov, basée sur un processus volumique semble décrire le mieux les isothermes de sorption, toutefois la relation de Langmuir peut être utilisée avec des résultats suffisants.

Le phénomène de sorption de gaz dans le charbon paraît être tout autant volumique (absorption) que surfacique (adsorption). En effet, la chaleur isostérique d'adsorption du CO_2 et du CH_4 , estimée à partir des résultats expérimentaux, est élevée pour les forts taux de recouvrement. Ceci traduit une liaison forte entre le gaz et le charbon qui ne se limiterait pas à l'adsorption du gaz dans le charbon (processus surfacique) mais à une absorption de celui-ci dans la matrice du charbon (processus volumique). Ces considérations devraient être prises en

compte dans les modèles de sorption de gaz ainsi que de diffusion pour une meilleure exactitude des paramètres estimés.

La présence d'eau joue un rôle important sur la capacité de sorption des charbons. Pour tenter de mieux comprendre le comportement de l'eau à la surface des charbons, des études de sorption de la vapeur d'eau ont été réalisées à 298 K. L'influence de la teneur en eau sur la capacité de sorption de CO_2 et de CH_4 est un phénomène complexe qui pourrait être dû à différents mécanismes : blocage de l'accès des pores par les molécules d'eau, compétition des sites de sorption entre les molécules d'eau et de gaz et changement de la surface du charbon. L'étude de la sorption d'eau sur le charbon a été étudiée et permet de conclure que les sites de sorption de l'eau sont les mêmes que pour le CO_2 . Le gaz rentre donc en compétition avec l'eau pour les sites de sorption. Le fait que les molécules de CH_4 soient hydrophobes et insolubles dans l'eau, doit influencer sur la sorption moindre du CH_4 sur le charbon non séché. Des informations sur la taille des pores d'un charbon séché et d'un charbon contenant de l'eau permettrait de dire si le CH_4 est bloqué par l'eau pour l'accès aux pores.

Néanmoins, l'eau pourrait avoir un effet positif sur les processus de migration et de sorption du CO_2 dans la veine de charbon, si les matières minérales des charbons sont composées de carbonates. En effet, les travaux de Le Guen (2006) sur l'interaction de CO_2 et de roches calcaires et gréseuses ont montré que la dissolution de certains minéraux comme les minéraux carbonatés, due à une eau enrichie en CO_2 , induisait une augmentation de la porosité du massif charbonneux et de la capacité de stockage.

Dans un bassin houiller, la part de matières minérales et de minéraux carbonatés varie selon les bassins et dans le cas d'une forte présence d'eau, l'augmentation de porosité due à la dissolution des carbonates devra être prise en compte dans l'estimation de la capacité de stockage. Cependant, il existe des risques liés à la présence d'eau acidifiée par le CO_2 . Si celle-ci circule et entre en contact avec les couches sus-jacentes assurant le confinement du site de stockage, elle peut entraîner des réactions hydro-chimiques affectant l'intégrité de ces couches. Par exemple, en milieu acide et contenant de l'oxygène, les molécules d'eau peuvent réagir avec la pyrite, minéral relativement courant dans les veines de charbons, et ainsi changer la structure du charbon *in situ*.

Pour mieux appréhender l'étude de récupération assistée de CH_4 par injection de CO_2 dans les terrains houillers, des expériences de sorption de CO_2 sur les charbons chargés au préalable en CH_4 restent également à réaliser. Le protocole expérimental établi dans le cadre de cette thèse pourrait être amélioré en couplant la balance à suspension magnétique à une méthode volumétrique permettant d'avoir accès à la quantité initiale du mélange de gaz injecté dans la balance. De plus, la balance utilisée dans les travaux permet la mesure de la masse volumique de gaz mixte à l'intérieur de la cellule de sorption. On pourrait se focaliser alors sur la cinétique de l'échange entre CH_4 sorbé et CO_2 libre. Ces travaux permettraient de mieux estimer la diffusion du gaz dans le charbon et de modéliser avec plus de justesse les mécanismes se produisant dans les sites de stockage *in situ*.

Le protocole expérimental peut également être amélioré pour faire des expériences de CO_2 sur un charbon contenant une teneur en eau plus élevée que celle étudiée durant la thèse ($< 5\%$) ou encore des expériences de sorption de CO_2 humidifié au préalable à l'eau. En effet l'échange entre l'eau et le CO_2 sera une des voies à étudier tout particulièrement, surtout si l'eau peut migrer dans la veine ou si des minéraux pouvant réagir avec l'eau (carbonates) sont présentes dans la veine de charbons.

Au niveau de l'estimation des paramètres réalisée dans cette thèse, la diffusion dans la matrice du charbon et l'absorption du gaz n'ont pas été prises en compte car elles concernent généralement une part faible de la quantité totale de CO_2 sorbé. Néanmoins pour certains charbons, ces phénomènes sont susceptibles de devenir plus importants par rapport au phénomène surfacique. Caractériser cette absorption par mesure du gonflement des charbons serait une approche intéressante. Ces données pourraient ainsi être prises en compte dans l'estimation de la diffusion et des capacités de sorption à la monocouche. De même la modélisation à plus grande échelle d'un site de stockage particulier apporterait des informations quant aux conditions géologiques nécessaires et à une installation optimale des puits pour une meilleure injectivité.

Les expériences en laboratoire et les modélisations sont nécessaires, mais les projets de site pilote apporteraient beaucoup d'informations quant aux cotés pratiques de l'injection (nature du puits, fracturation nécessaire, etc.). Les sites pilotes permettraient aussi d'apporter un grand nombre de données pour améliorer les modélisations de site de stockage. Les pouvoirs publics et, depuis quelques années, les industriels s'intéressent à la solution du stockage géologique dans les veines de charbon pour réduire les rejets atmosphériques en CO_2 .

Cependant, les incertitudes quant à un site de stockage de CO₂ sont encore nombreuses, et il convient que des études soient approfondies pour statuer sur la pérennité d'un site de stockage en milieu houiller.

Bibliographie générale

- Adamson A.W., 1982. *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York.
- AFNOR, 1990. Combustibles minéraux solides – Dosage du chlore total par combustion à la bombe à oxygène. AFNOR MO1A, NF M 03-009, 1-8.
- AFNOR, 1994. Combustibles minéraux solides – Détermination du taux de cendres. AFNOR MO1B, NF M 03-003, 1-5.
- AFNOR, 1996. Combustibles minéraux solides – Détermination du soufre total par combustion à haute température. AFNOR MO1B, NF M 03-038, 1-10.
- AFNOR, 1998. Combustibles minéraux solides – Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction. AFNOR T91F, NF EN ISO 11885, 1-13.
- AFNOR, 1999. Combustibles minéraux solides – Détermination de la capacité de rétention d'humidité. AFNOR M01B, NF M 03-034, 1-8.
- AFNOR, 2003. Combustibles minéraux solides – Détermination de l'indice de matières volatiles du charbon et du coke. AFNOR MO1B, NF M 03-004, 1-9.
- Air Liquide, 1976. *Encyclopédie des gaz*. Elsevier, Amsterdam.
- Airey E.M., 1968. Gas emission from broken coal. An experimental and theoretical investigation. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **5**, 475-494.
- Alexeev A.D., Feldman E.P., Vasilenko T.A., 1999. Alteration of methane pressure in the closed pores of fossil coals. *Fuel* **79**, 939-943.
- Allardice D.J., Evans D.G., 1971. The-brown coal/water system: Part 2. Water sorption isotherms on bed-moist Yallourn brown coal. *Fuel* **50**, 236-253.
- Almore L.A.G., 1974. Gas sorption in clay mineral systems. *Clays and Clay Mineral* **22**, 175-183.
- Alpern B., 1966. Un exemple intéressant de houillification dans le bassin Lorrain et ses prolongements. In: Hobson, G.D. (Ed.), *Advances in organic geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 129-145.

- Alpern B, 1969. Le pouvoir réflecteur des charbons français. Application et répercussions sur la théorie de A. Duparque. *Annales de la Société Géologique du Nord* **2**, 143-166.
- Alpern B., Bouroz A., Delattre Ch., Dollé P., Mériaux E., Noël R., Quinot B., 1970. Pétrologie des charbons. *Annales de la Société Géologique du Nord* **XC**, 4, 203-222.
- Amankwah K.A.G., Schwarz J.A., 1995. A modified approach for estimating pseudo-vapor pressures in the application of the Dubinin-Astakhov equation. *Carbon* **33**, 1313-1319.
- Anderson R.B., Keith Hall W., Lecky J.A., Stein K.C., 1956. Sorption studies on american coals. *Journal of Physical Chemistry* **60**, 1548-1558.
- Anderson R.B., Bayer J., Hofer L.J.E., 1965. Determining surface areas from CO₂ isotherms. *Fuel* **44**, 443-452.
- Arisoy A., Akgun F., 1994. Modelling of spontaneous combustion of coal with moisture content included. *Fuel* **73**, 281-286.
- Arrhenius S., 1889. Über die Reaktionngeschwindigkeit bei des Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeit. Phys. Chem* **4**, 226-248.
- Atkins P.W., 1997. Physical Chemistry. Oxford University Press.
- Bansal R. C., Donnet J. -B., Stoeckli F., 1988. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York.
- Barr-Howell B.D., Peppas N.A., Winslow D.N., 1986. Transport of penetrants in the macromolecular structure of coals. II. Effect of porous structure on pyridine transport mechanisms. *Chemical Engineering Communications* **43**, 301-315.
- Belin J., 1971. Mesure de la concentration en gaz des couches de charbon. Méthode directe. Maîtrise du dégagement grisouteux. Amélioration du climat dans les mines. Journées d'information, Luxembourg, 24-25 février.
- Bhatia S.K., 1987. Modeling the pore structure of coal. *American Institute of Chemical Engineers* **33**, 1707-1718.
- Bielicki R.J., Perkins J.H., Kissel F.N., 1972. Methane diffusion parameters for sized coal particles. *US Bureau of Mines Report of Investigations* **7697**, 1-12.
- Bond R.L., 1967. *Porous carbon solids*. Academic Press, London-New York, 311 pp.
- Biot M.A., 1975. Sondage et fracturation hydraulique. *Bulletin Mensuel de l'Union des Ingénieurs de Louvain* **3**, 1-2.

- Bonijoly D., Pokryszka Z., Brunello J., 2006. Storage-capacity assessment for CO₂ captured from FCB power plants in France – Aquifer storage vs. ECBM RECOVERY. Proceedings of International Symposium on Site Characterization for CO₂ Geological Storage, Berkeley, USA, 21-22 Mars, 71–72.
- Brunauer S., 1945. *The adsorption of gas and vapours*. Clarendon Press, Oxford and Princeton University Press, Princeton.
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319.
- Busch A., Krooss B.M., Gensterblum Y., 2003. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne Premium coals: Pure components and mixtures. *International Journal of Coal Geology* **55**, 205-224.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Littke R., 2004. Methane and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: upscaling and modeling. *International Journal of Coal Geology* **60**, 151-168.
- Bustin R.M., Clarkson C.R., 1998. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology* **38**, 3-26.
- Carrasco-Marín F., López-Ramón M.V., Moreno-Castilla C., 1993. Applicability of the Dubinin-Radushkevich equation to coal adsorption on activated carbons. *Langmuir* **9**, 2758-2760.
- Carslaw H.S., Jaeger J.C., 1959. *Conduction of heat in solids*, second ed. Clarendon Press, 510 pp.
- Cases J.M., Villieras F., 1992. Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactants adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces. *Langmuir* **8**, 1251-1264.
- Castello M., Bouchi-Lamontagne M., 2005. *La capture et le stockage géologique du CO₂*. Collection BRGM. Les enjeux des Géosciences, septembre.
- Ceglarska-Stefanska G., Czaplinski A., 1993. Correlation between sorption and dilatometric processes in hard coals. *Fuel* **72**, 413-417.
- Charrière D., Pokryszka Z., Behra P., 2009. Thermodynamic properties of CO₂ and CH₄ adsorption onto High Volatile Bituminous coal. *Langmuir*, submitted.

- Charrière D., Pokryszka Z., Behra P., 2009. Effect of pressure and temperature on diffusion of CO₂ and CH₄ into coal from the Lorraine basin (France). *International Journal of Coal Geology* doi: 10.1016/j.coal.2009.03.007 (in press).
- Christensen N., 2005. *Les capacités de stockage géologique*. Colloque international : La réduction des émissions et le stockage géologique du CO₂ : innovation et enjeux industriels, Paris, 15 septembre.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., Levy J.H., 1997. Application of the mono/multilayer and adsorption potential theories to coal methane adsorption isotherms at elevated temperature and pressure. *Carbon* **35**, 1689-1705.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions. *Fuel* **78**, 1333-1344.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999b. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling. *Fuel* **78**, 1345-1362.
- Cloke M., Lester E., Belghazi A., 2002. Characterisation of the properties of size fractions from ten world coals and their chars produced in a drop-tube furnace. *Fuel* **81**, 699-708.
- Cody Jr. G.D., Larsen J.W., Siskin M. 1988. Anisotropic solvent swelling of coals. *Energy & Fuels* **2**, 340-344.
- Cody Jr. G.D., Davis A., 1991. Direct imaging of coal pore space accessible to liquid metal. *Energy & Fuels* **5**, 776-781.
- Coppens P.L., 1967. Synthèse des propriétés chimiques et physiques des houilles — Les houilles belges. Rapport de l'Institut National de l'Industrie Charbonnière, Inichar.
- Cossarutto L., Zimny T., Kaczmarczyk J., Siemieniowska T., Bimer J., Weber J.V., 2001. Transport and sorption of water vapour in activated carbons. *Carbon* **39**, 2339-2346.
- Crank J., 1975. *The mathematics of diffusion*. 2nd édition. Oxford University Press, Londres, 414 pp.
- CRC Handbook of chemistry and physics, 88th ed; Lide, D.R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2007; 6-203.

- Crosdale P.J., Beamish B.B., 1995. *Methane diffusivity at South Bulli (NSW) and central (Qld) collieries in relation to coal maceral composition*. In Proceedings of the International Symposium-cum-Workshop on Management and Control of High Gas Emissions and Outbursts (ed. Lama, R. D.), Wollongong, March 20-24, 363-367.
- Crosdale P.J., Beamish B.B., Valix M., 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology* **35**, 147-158.
- Cui X.J., Bustin R.M., Dipple G., 2004. Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data. *Fuel* **83**, 293-303.
- Dannenberg E.M., Opie Jr, W.H., 1958. A study of the moisture adsorption properties of carbon blacks. *Rubber world* **137**, 847-855.
- Day D.J., Duffy G.J., Saghaifi A., Sakurovs R., 2005. Factors controlling CO₂ absorption in Australian coals. *Greenhouse Gas Control Technologies* **7**, 2221-2224.
- Day S., Duffy G., Sakurovs R., Weir S., 2008. Effect of coal properties on CO₂ sorption capacity under supercritical conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2**, 342-352.
- De Marsily G., 1981. *Hydrogéologie quantitative*. Collection Sciences de la Terre. Masson ed., Paris, 215 pp.
- Depovere P., 2006. *Chimie Générale*, 3ed. De Boeck Université, 112 pp.
- Deul M., Annell C.S., 1956. Occurrence of minor elements in ash of low-rank coal from Texas, Colorado, North Dakota, and South Dakota. *Geol. Surv. Bull.* **1036**, 155-172.
- Di Giovanni O., Dörfler W., Mazzotti M., Morbidelli M., 2001. Adsorption of supercritical carbon dioxide on silica. *Langmuir* **17**, 4316-4321.
- Diessel C.F.K., 1992. *Coal-Bearing Depositional Systems*. Springer-Verlag, Berlin, 667 pp.
- Donsimoni M., 1981. Le bassin houiller lorrain. Mémoire BRGM n°117, 102 pp.
- Dreisbach F., Staudt R., Tomalla M., Keller J.U., 1996. In: *Fundamentals of Adsorption*; Meunier, F., Ed.; Elsevier: Paris; Vol. FoA6, p 1219.
- Dreisbach F., Lösch H.W., 2000. Magnetic suspension balance for simultaneous measurement of a sample and the density of the measuring fluid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **62**, 515-520.

- Drescher I., 2005. *L'apport des biocarburants et des carburants alternatifs dans la réduction des émissions de CO₂ du secteur des transports*. Colloque international : La réduction des émissions et le stockage géologique du CO₂ : innovation et enjeux industriels, Paris, 15 septembre.
- Doyle B.R., 2001. *Hazardous gases underground: Applications to tunnel engineering*. CRC Press, 375 pp.
- Dubinina M.M., Zaverina E.D., 1947. *Zh. Fiz. Khim.* **21**, 1373-1376.
- Dubinina M.M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Review* **60**, 235-241.
- Dubinina M.M., 1966. In: *Chemistry and Physics of carbon*. Walker Jr, P.L., Edward Arnold, Ltd: New York, 51-120.
- Dubinina M.M., Astakhov V.A., 1971. *Izvest. Akad. Nauk SSSR (ser. khim.)* **11**, 4-5.
- Dubinina M.M., Astakhov V.A., Radushkevich L.V., 1975. In: *Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, Progress and Membrane Science*. Cadenhead, D.A., Danielli, J.F.; Rosenberg, M.D., Eds. Academic Press: New York, Vol. 9, 1-70.
- Dubinina M.M., 1989. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* **27**, 457-467.
- Durand J.P., Gaviglio P., Gonzalès G., Vetter P., 1980. Le gisement de Gardanne. *Industrie Minérale* **62**, 413-419.
- Ettinger I.L., Lidin G.D., Dmitriev A.M., Zhupakhina E.A., 1958. *Systematic handbook for the determination of the methane content of coal seams from the seam pressure of the gas and the methane capacity of the coal*; National coal board translation No. A1606/SEH: Moscow, 1958.
- Ettinger I., Eremin I., Zimakov B., Yanovskaya M., 1966. Natural factors influencing coal sorption properties: I- petrography and the sorption properties of coal. *Fuel* **45**, 267-275.
- Faulon J.L., Mathews J.P., Carlson G.A., Hatcher P.G., 1994. Correlation between microporosity and fractal dimension of bituminous coal based on computer-generated models. *Energy & Fuels* **8**, 408-414.

- Finger G., Bulow M., 1979. The applicability of the Dubinin-Astakhov equation in the sorption systems *n*-heptane/Saran carbon and benzene/Saran carbon. *Carbon* **17**, 87-91.
- Foley N.J., Thomas K.M., Forshaw P.L., Stanton D., Norman P.R., 1997. Kinetic of water vapor adsorption on activated carbon. *Langmuir* **13**, 2083-2089.
- Fripiat J.J., Cruz M.I., Bohor B.F., Thomas Jr. J., 1974. Interlamellar adsorption of carbon dioxide by smectites. *Clays and Clay Minerals* **22**, 23-30.
- Gan H., Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1972. Nature of the porosity in American coals. *Fuel* **51**, 272-277.
- Gamson P., Beamish B., Johnson D., 1996. Coal microstructure and secondary mineralization: their effect on methane recovery. Dans Gayer R., Harris I. (Eds.), *Coalbed Methane and Coal Geology. Geological Society Special Publication* **109**, 165-179.
- Gentzis T., 2001. Subsurface sequestration of carbon dioxide—an overview from an Alberta (Canada) perspective. *International Journal of Coal Geology* **43**, 287-305.
- Gentzis T., Deisman N., Chalaturnyk R.J., 2007. Geomechanical properties and permeability of coals from Foothills and Mountain regions of western Canada. *International Journal of Coal Geology* **69**, 153-164.
- GIEC, 2005. Bilan 2005 des changements climatiques : Les éléments scientifiques. Rapport technique, GIEC.
- GIEC, 2007. Bilan 2007 des changements climatiques : Les éléments scientifiques. Rapport technique, GIEC.
- Gilfillan S.M.V., Lollar B.S., Holland G., Blagburn D., Stevens S., Schoell M., Cassidy M., Ding Z., Zhou Z., Lacrampe-Couloume G., Ballentine C.J., 2009. Solubility trapping in formation water as dominant CO₂ sink in natural gas fields. *Nature* **458**, 614-618.
- Gray I., 1987. Reservoir engineering in coal seams, Part 1 – The physical process of gas storage and movement in coal seams. *Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering* **2**, 28-34.
- Gregg S.J., Sink K.S.W., 1982. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic press, N.Y.
- Gunther J., 1965. Etude de la liaison gaz-charbon. *Revue de l'industrie minière* **47**, 693-708.

- Gunther J., 1972. Mécanismes et prevision du dégagement grisouteux. *Publication Cerchar* **1588**, Documents Techniques 11/65, 697-703.
- Gutierrez-Rodriguez J.A., Purcell Jr. R.J., Aplan F.F., 1984. Estimating the hydrophobicity of coal. *Colloids and Surfaces* **12**, 1-25.
- Hansen J., Sato M., Ruedy R., Lacis A., Oinas V., 2000. Global warming in the twentyfirst century: An alternative scenario. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **97**, 9875-9880.
- Harding A.W., Foley N.J., Norman P.R., Francis D.C., Thomas K.M., 1998. Diffusion barriers in the kinetics of water vapor adsorption/desorption on activated carbons. *Langmuir* **14**, 3858-3864.
- Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990. Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact of permeability of coal. *Fuel* **69**, 551-556.
- Harpalani S., Chen G., 1997. Estimation of changes in fracture porosity of coal with gas emission. *Fuel* **74**, 1491-1498.
- Harpalani S., Prusty B.K., Dutta P., 2006. Methane/CO₂ sorption modeling for coalbed methane production and CO₂ sequestration. *Energy & Fuels* **20**, 1591-1609.
- He H., Keyu W., Bodily D.M., Hucka V.J., 1995. Density measurements of Argonne Premium coal samples. *Energy & Fuels* **9**, 20-24.
- Heymans N., von Schmeling H.-H.K.-B., Kausch H.-H., Plummer C.-J., Decroly P., 2001. *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*. PPUR presses polytechniques, 657 pp.
- Hu Y.H., Ruckenstein E., 2006. Applicability of Dubinin-Astakhov equation to CO₂ adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **425**, 306-310.
- Huang H., Bodily D.M., Hucka, V.J., 1993. Proceedings of the 7th International Conference on Coal Science, Banff, Canada, September 12-17, 411-414.
- Huang H., Wang K., Bodily D.M., Hucka V.J., 1995. Density measurements of Argonne Premium coal samples. *Energy & Fuels* **9**, 20-24.

- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1963. *International Handbook of Coal Petrography*. 2nd ed., Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1971. *International Handbook of Coal Petrography*. Supplement to the 2nd ed., Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2007. Climate change, 2007: the scientific basis.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2004. Climate change, 2004: the scientific basis.
- International Union of pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1972. *Manuals of symbols and terminology for physico chemical quantities and units*. Butterworth, London, U.K.
- Jeger C., Liabeuf J.J., 1976. Gisement et dégagement de grisou. *Revue de l'Industrie Minérale N° Spécial Mine* **2/76**, 1-29.
- Joubert J.I., Grein C.T., Bienstock D., 1973. Sorption of methane in moist coal. *Fuel* **52**, 181-185.
- Joubert J.I., Grein C.T., Bienstock D., 1974. Effect of moisture on the methane capacity of American coals. *Fuel* **53**, 186-191.
- Kamiuto K., Ermalina, Ihara K., 2001. CO₂ adsorption equilibria of the honeycomb zeolite beds. *Applied Energy* **69**, 285-292.
- Karacan C.O., 2003. Heterogeneous sorption and swelling in a confined and stressed coal during CO₂ injection. *Energy & Fuels* **17**, 1595-1608.
- Katz S.M., 1949. Permanent hysteresis in physical adsorption. *Journal of Physical Chemistry* **53**, 1166-1186.
- Kawecka J., Lason M., 1968. *Annales Societatis Chimicae Polonorum* **42**, 685-695.
- King G.R., Ertekin T., Schwerer F.C., 1986. Numerical simulation of the transient behaviour of coal-seam degasification wells. *Society of Petroleum Engineers (SPE) Formation Evaluation* **1**, 165-183.

- Kington G.L., Laing W., 1955. The crystal structure of chabazite and its sorptive properties. *Transactions of the Faraday Society* **51**, 287-298.
- Kini K.A., 1963. Surface-area measurement of coals and cokes by xenon adsorption under pressure at 0 °C. *Fuel* **42**, 103-104.
- Klier K., Zettlemoyer A.C.J., 1977. Water at interfaces: molecular structure and dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science* **58**, 216-229.
- Koresh J., 1982. Study of molecular sieve carbons: The Langmuir model in ultramicroporous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* **88**, 398-406.
- Kotlensky W.V., Walker Jr. P.L., 1960. Proceedings of 4th Conference on Carbon. Pergamon, Oxford, 423-442.
- Krooss B.M., van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H.J.M., David P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* **51**, 69-92.
- Lamberson M.N., Bustin R.M., 1993. Coalbed methane characteristics of gas formation coals, Northeastern British-Columbia - Effect of maceral composition. *AAPG Bulletin* **77**, 2062-2073.
- Lamond T.G., Marsh H., 1964. The surface properties of carbon II, III. *Carbon* **1**, 281-307.
- Langmuir I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **40**, 1361-1403.
- Larsen J.W., Wernett P.C., 1988. Pore structure of Illinois No. 6 coal. *Energy & Fuels* **2**, 719-720.
- Larsen J.W., Hall P., Wernett P.C., 1995. Pore structure of the Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* **9**, 324-330.
- Larsen J.W., 2004. The effects of dissolved CO₂ on coal structure and properties. *International Journal of Coal Geology* **57**, 63-70.
- Larsen J.W., Lee D., 2006. Steric effects on diffusion into bituminous coals. *Energy & Fuels* **20**, 257-261.

- Laxminarayana C., Crosdale P.J., 1999. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals. *International Journal of Coal Geology* **40**, 309-325.
- Laxminarayana C., Crosdale P.J., 2002. Controls on methane sorption capacity of Indian coals. *AAPG Bulletin* **86**, 201-212.
- Le Cloirec P., 2008. CO₂ (dioxide de carbone). *Techniques de l'Ingénieur* **G1815**, 1-12.
- Le Guen Y., 2006. Circulation de fluides à forte pression partiel de CO₂ dans les réservoirs sous contrainte. Approche expérimentale et modélisation des effets couplés mécanique-chimie. Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France.
- Levy J.H., Day S.J., Killingley J.S., 1997. Methane capacities of Bowen basin coals related to coal properties. *Fuel* **76**, 813-819.
- Litynski J.T., Plasynski S., McIlvried H.G., Mahoney C., Srivastava R.D., 2008. The United States Department of Energy's Regional Carbon Sequestration Partnerships Program Validation Phase. *Environment International* **34**, 127-138.
- Lucht L.K., Peppas N.A., 1987. Macromolecular structure of coals: 2. Molecular weight between crosslinks from pyridine swelling experiments. *Fuel* **66**, 803-809.
- Lynch J., 2001. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*. Editions Technip.
- Lyons P.C., Alpern B., 1989. *Coal*. Elsevier, 678 pp.
- McCallum C.L., Bandosz T.J., McGrother S.C., Müller E.A., Gubbins K.E., 1999. A molecular model for adsorption of water on activated carbon: comparison of simulation and experiment. *Langmuir* **15**, 533-544.
- Maggs F.A.P., Schwabe P.H., Williams J.H., 1960. Adsorption of Helium on Carbons: Influence on Measurement of Density. *Nature* **186**, 956-958.
- Mahajan O.P., Walker Jr. P.L., 1971. Water adsorption on coals. *Fuel* **50**, 308-317.
- Mahajan O.P., Walker Jr. P.L., 1978. Porosity of coals and coal products. University Park, PA, Pennsylvanian State University – Coal research section.
- Mahajan O.P., 1982. Coal porosity. In: Meyers R.A., *Coal structure*. Academic Press, New York, 51-86.
- Mahajan O.P., 1984. Physical characterization of coal. *Powder Technology* **40**, 1-15.

- Mahajan O.P., 1991. CO₂ surface area of coals: The 25-year paradox. *Carbon* **29**, 735-742.
- Marecka A., Mianowski A., 1998. Kinetics of CO₂ and CH₄ sorption on high rank coal at ambient temperatures. *Fuel* **77**, 1691-1696.
- Marecka A., 2007. Sorption and diffusion investigations of gases on coals in the aspect of carbon dioxide sequestration and methane recovery. *Mineral Resources Management* **23**, 129-137.
- Marsh H., 1965. The determination of surface area of coals – Some physicochemical considerations. *Fuel* **44**, 253-268.
- Marsh H., Siemieniewska T., 1965. The surfaces areas of coals as evaluated from the adsorption isotherms of carbon dioxide using Dubinin-Polanyi equation. *Fuel* **44**, 355-367.
- Marsh H., 1987. Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons—a critique. *Carbon* **25**, 49-58.
- Mastalerz M., Gluskoter H., Rupp J., 2004. Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology* **60**, 43-55.
- Mavor M.J., Owen L.B., Pratt T.J., 1990. Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. Paper SPE 20728, presented at the 65th Annual Technical Conference of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, Louisiana (USA), Sept. 23-26, 1-14.
- McCutcheon A.L., Barton W.A., Wilson M.A., 2001. Kinetics of water adsorption/desorption on bituminous coals. *Energy & Fuels* **15**, 1387-1395.
- McCutcheon A.L., Barton W.A., Wilson M.A., 2003. Characterization of water adsorbed on bituminous coals. *Energy & Fuels* **17**, 107-112.
- Medek, J., 1977. Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm. *Fuel* **56**, 131-133.
- Meyer R., Azzam R., Back M., Bielinski A., Busch A., Class H., Clauser C., Dogan O., Fernandez-Steeger T.M., Helmig R., Kempka T., Krooss B.M., Kühn M., Littke R., Peiffer S., Stanjek H., Waschbüsch M., 2007. CO₂TRAP - Development and Evaluation of Innovative Strategies for Mineral and Physical Trapping of CO₂ in Geological

Formations and of Long-Term Cap Rock Integrity. *American Association of Petroleum Geologists –European Region Newsletter*, December, 4-5.

- Milewska-Duda J., 1993. The coal-sorbate system in the light of the theory of polymer solutions. *Fuel* **72**, 419-425.
- Milewska-Duda J., Duda J., Nodzenski A., Lakatos J., 2000. Absorption and adsorption of methane and carbon dioxide in hard coal and active carbon. *Langmuir* **16**, 5458-5466.
- Molina-Sabio M., Caturla F., Rodriguez-Reinoso F., Kharitonova G.V., 2001. Porous structure of a sepiolite as deduced from the adsorption of N₂, CO₂, NH₃ and H₂O. *Microporous and Mesoporous Materials* **47**, 389-396.
- Mouvier G., 1994. *La pollution atmosphérique*. Collection Dominos (n° 34). Flammarion, Paris.
- Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1964. The diffusion of nitrogen and carbon dioxide from coals of various rank. *Fuel* **43**, 385-393.
- Nandi S.P., Walker Jr. P.L., 1970. Activated diffusion of methane in coal. *Fuel* **49**, 309-323.
- Nandi S.P., Walker Jr P.L., 1975. Activated diffusion of methane from coals at elevated pressures. *Fuel* **54**, 81-86.
- Nishino J., 2001. Adsorption of water Vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal. *Fuel* **80**, 757-764.
- Nodzenski A., 1998. Sorption and desorption of gases (CH₄, CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures. *Fuel* **77**, 1243-1246.
- Norinaga K., Kumagai H., Hayashi J., Chiba T., 1998. Classification of water sorbed in coal on the basis of congelation characteristics. *Energy & Fuels* **12**, 574-579.
- Ottiger S., Pini R., Storti G., Mazzotti M., Bencini R., Quattrocchi F., Sardu G., Deriu G., 2006. Adsorption of pure carbon dioxide and methane on dry coal from the Sulcis coal province (SW Sardinia, Italy). *Environmental Progress* **25**, 355-364.
- Ottiger S., Pini R., Storti G., Mazzotti M., 2008. Measuring and modeling the competitive adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on a dry coal. *Langmuir* **24**, 9531-9540.
- Ozdemir E., Morsi B.I., Schroeder K., 2004. CO₂ adsorption capacity of Argonne premium coals. *Fuel* **83**, 1085-1094.

- Ozdemir E., Schroeder K., 2009. Effect of moisture on adsorption isotherms and adsorption capacities of CO₂ on coals. *Energy & Fuels* **23**, 2821-2831.
- Pagnier H.J.M., van Bergen F., van der Meer L.G.H., 2003. Field experiment of ECBM in the Silesian Coal Basin of Poland (RECOPOL). International Coalbed Methane Symposium Proceedings. Tuscaloosa, Alabama (USA), 5-9 mai,
- Papon P., Leblond J., 1990. *Thermodynamique de la matière*. Hermann, Paris.
- Pauwels H., Gaus I., le Nindre Y.M., Pearce J., Czernichowski-Lauriol I., 2007. Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO₂ storage site (Montmiral, France): Lessons of CO₂-water-rock interaction assessment and monitoring. *Applied Geochemistry* **22**, 2817-2833.
- Peppas N.A., Lucht L.M., 1985. Transport of penetrants in the macromolecular structure of coals. I. Anomalous transport in untreated and pyridine-extracted coals. *Chemical Engineering Communications* **37**, 333-354.
- Piessens K., Dusar M., 2002. *Feasibility of CO₂ sequestration in coal mines*. Report Geological Survey of Belgium, Geological Storage of CO₂ from Fossil Fuel Combustion (GESTCO); 50 pp.
- Pokryszka Z., Charrière D., 2009. Analyse méthodologique de la faisabilité du stockage souterrain de CO₂ au sein de gisements houillers. Rapport final. Programme BCRD - DRS-05-01. Rapport INERIS DRS-09-66377-01908A.
- Polanyi M., 1932. Section III.—Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. *Transactions of the Faraday Society* **28**, 316-333.
- Ramirez D., Qi S., Rood M.J., 2005. Equilibrium and heat of adsorption for organic vapors and activated carbons. *Environmental Science & Technology* **39**, 5864-5871.
- Rawat S.P.S., Khali D.P., 1999. Studies on adsorption behaviour of water vapour in lignin using Brunauer-Emmet-Teller theory. *Holz als Roh- und Werkstoff* **57**, 203-204.
- Reucroft P.J., Patel K.B., 1983. Surface area and swellability of coal. *Fuel* **62**, 279-284.
- Reucroft P.J., Patel R.L., 1986. Gas-induced swelling in coal. *Fuel* **65**, 816-820.

- Reucroft P.J., Sethuraman A.R., 1987. Effect of pressure on carbon dioxide induced coal swelling. *Energy & Fuels* **1**, 72-75.
- Ritger P.L., Peppas N.A., 1987. Transport of penetrants in the macromolecular structure of coals 7. Transport in thin coal sections. *Fuel* **66**, 1379-1388.
- Rodrigues C.F., Lemos de Sousa M.J., 2002. The measurements of coal porosity with different gases. *International Journal of Coal Geology* **48**, 245-251.
- Rojey A., Jaffrey C., Cornot-Gandolphe S., Durand B., Jullian S., Vallais M., 1997. *Natural Gas: Production, Processing, Transport*. Editions Technip, Paris, 429 pp.
- Romanov V.N., Soong Y., 2009. Helium-volume dynamics of Upper Freeport coal powder and lumps. *International Journal of Coal Geology* **77**, 10-15.
- Roustan M., 2004. Absorption en traitement d'air. *Techniques de l'Ingénieur* **G1750**, 1-15.
- Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R., 1971. Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chemical Engineering Science* **26**, 1305-1318.
- Ruthven D.M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley Interscience, New York, 433 pp.
- Saghafi A., Faiz M., Roberts D., 2007. CO₂ storage and gas diffusivity properties of coals from Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology* **70**, 240-254.
- Saha S., Sharma B.K., Kumar S., Sahu G., Badhe Y.P., Tambe S.S., Kulkarni B.D., 2007. Density measurements of coal samples by different probe gases and their interrelation. *Fuel* **86**, 1594-1600.
- Sakka S., 2002. *Sol-gel science and technology: topics in fundamental research and applications. Volume 4 Sol-gel processing of porous materials: applications to catalysts, enzymes, chemical analysis, sensors, and membranes*. Kluwer Academic Publishers, 453 pp.
- Sakurovs R., Day S., Weir S., Duffy, G., 2008. Temperature dependence of sorption of gases by coals and charcoals. *International Journal of Coal Geology* **73**, 250-258.
- Scott A.R., 1993. Composition and origin of coalbed gases from selected basins in the United States. International Coalbed Methane Symposium Proceedings. Tuscaloosa, Alabama, 5-9 mai, 207-222.

- Scott A.R., 2002. Hydrogeologic factors affecting gas content distribution in coal beds. *International Journal of Coal Geology* **50**, 363-387.
- Sevenster P.G., 1959. Diffusion of gases from coal. *Fuel* **38**, 403-418.
- Shieh J-J, Chung T.S., 1999. Gas permeability, diffusivity, and solubility of poly(4-vinylpyridine) film. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **37**, 2851-2861.
- Shimizu K., Takanohashi T., Iino M., 1998. Sorption behaviors of various organic vapors to Argonne Premium coal samples. *Energy & Fuels* **12**, 891-896.
- Siemons N., Busch A., Bruining H., Krooss B.M., Gensterblum Y., 2003. Assessing the kinetics and capacity of gas adsorption in coals by a combined adsorption/ diffusion method. SPE 84340. Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 5-8 Octobre.
- Siemons N., Wolf K-H.A.A., Bruining J., 2007. Interpretation of carbon dioxide diffusion behavior in coals. *International Journal of Coal Geology* **72**, 315-324.
- Sigg L., Behra P., Stumm W., 2006. *Chimie des milieux aquatiques*, 4^{ème} ed. Dunod, Paris.
- Skaar C., 1988. Wood Water relations, Springer Verlag, Berlin.
- Smith I.M., 1999. *CO₂ reduction-prospects for coal*. IEA Coal Research, CCC/26. IEA Coal Research, London. 84 pp.
- Smith D.M., Williams F.L., 1984. Diffusion models for gas production from coals. *Fuel* **63**, 251-255.
- Smith D.M., Keller J.F., 1985. Nonlinear sorption effects on the determination of diffusion/sorption parameters. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **24**, 497-499.
- Span R., Wagner W., 1996. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **25**, 1509-1596.
- Stanton R., Flores R., Warwick P.D., Gluskoter H., Stricker G.D., 2001. First National Conference on Carbon Sequestration, US Department of Energy, DOE/NETL-2001/1144 (CD-Rom), Washington, DC.

- Stopes M.C., 1935. On the petrology of banded bituminous coals. *Fuel in Science and Practice* **14**, 4-13.
- Takanohashi T., Terao Y., Yoshida T., Iino M., 2000. Adsorption and diffusion of alcohol vapors by Argonne Premium coals. *Energy & Fuels* **14**, 915-919.
- Toda Y., 1972. Densities of coals measured with various liquids. *Fuel* **51**, 108-112.
- Van Bergen F., Pagnier H., Krzystolik P., 2006. Field experiment of enhanced coalbed methane-CO₂ in the upper Silesian basin of Poland. *Environmental Geoscience* **13**, 201-224.
- Van Krevelen D.W., 1993. *Coal typology, chemistry, physics, constitution*, 3rd ed. Elsevier, Amsterdam.
- Vandeloise R., 1970. *Adsorption et désorption du méthane. Application au contrôle du dégagement du grisou dans les travaux souterrains*. Communication présentée aux journées d'information : "Recherche Charbonnière – Applications à la technique minière – Base pour nouveaux produits" organisées par la CEE (Luxembourg), 8-9 décembre.
- Vorres K.S., Kolman R., 1988. Kinetics of vacuum drying and rehydration in nitrogen of coals from the Argonne Premium coal sample program. *ACS Division of Fuel Chemistry* **33-3**, 7-16.
- Walker Jr. P.L., Kini K.A., 1965. Measurement of the ultrafine surface area of coals. *Fuel* **44**, 453-459.
- Walker Jr. P.L., Austin L.G., Nandi S.P., 1966. *Chemistry and Physics of Carbon*. In: M. Dekker. New York 257- 371.
- Walker Jr. P.L., Cariaso O., Patel R.L., 1968. Surface areas of coals. *Fuel* **47**, 322-324.
- Walker Jr. P.L., Verma S.K., Rivera-Utrilla J., Khan R., 1988. A direct measurement of expansion in coals and macerals induced by carbon dioxide and methanol. *Fuel* **67**, 719-726.
- Walker Jr. P.L., Verma S.K., Rivera-Utrilla J., Davis A., 1988. Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel* **67**, 1615-1623.

- Walker Jr. P.L., Mahajan O.P., 1993. Pore structure in coals. *Energy & Fuels* **7**, 559-560.
- Weishauptová Z., Medek J., 1998. Bound forms of methane in the porous system of coal. *Fuel* **77**, 71-76.
- White C.M., 2003. An initial set of working hypotheses concerning some chemical and physical events when CO₂ is injected into a coalbed. *American chemical society Division of Fuel Preprints* **46**, 114-116.
- Wiebe R., Gaddy V.L., 1940. The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40° and at pressures to 500 Atmospheres. Critical phenomena. *Journal of American Chemical Society* **62**, 815-817.
- Wiser W.H., 1973. Chemical aspects of the conversion of coal to liquid and gaseous fuel. Electric Power Research Institute Conference on Coal Catalysis. Santa Monica, Californie, 24-25 septembre 1973.
- Wolf K.H.A.A., Siemons N., Ephraim R., 2002. Laboratory research as a backing to CO₂-sequestration improved coalbed methane production. Proceedings JCOAL International Workshop; Tokyo, 5-6 septembre, 1-11.

ANNEXE A. Dispositifs de mesure utilisés

A.1 Principe de la balance à suspension magnétique

L'appareil utilisé pour l'étude de sorption et de cinétique du CO_2 et du CH_4 est une balance à suspension magnétique (Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH, Bochum, Allemagne) pouvant fonctionner jusqu'à 15 MPa et 150 °C. Cette balance d'une précision de 10 μg est couplée au logiciel MessPro permettant l'acquisition des données (figure 46).

La balance à suspension magnétique permet le suivi automatique des variations de masse d'un échantillon placé dans une nacelle en contact avec le gaz à adsorber. Au lieu d'être directement suspendue à la balance, la nacelle est couplée à un aimant permanent. Un électroaimant placé à l'extérieur de la cellule de mesure maintient l'échantillon en "suspension libre" grâce à une unité de contrôle électronique. Un bain marie alimente en eau un collier chauffant qui entoure la cellule de sorption pour permettre de réaliser les expériences à la température souhaitée.

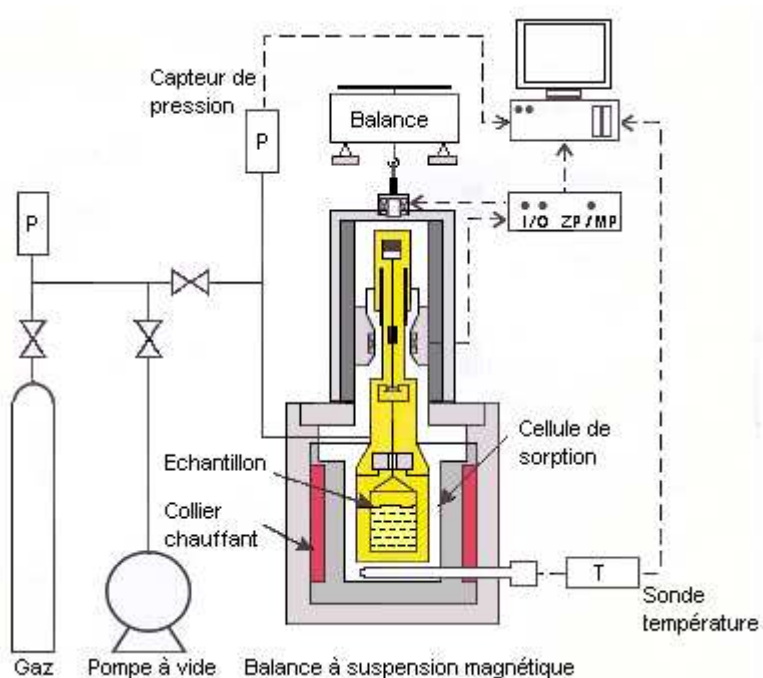


Figure 46 : Schéma de la balance à suspension magnétique

Cette balance permet de mesurer trois masses différentes grâce aux trois positions possibles de la nacelle au cours du temps (figure 47). En position 0, seul l'aimant est suspendu et pesé

(masse M_0). Cette masse mesurée permet par la suite de faire la correction sur la dérive du système au cours du temps. En position 1, l'aimant est déplacé légèrement vers le haut de sorte que la nacelle est aussi pesée (masse M_1). En position 2, le cylindre en titane (volume et masse calibrés) est pesé avec la nacelle et l'aimant, la balance mesure alors la masse totale du système (masse M_2). Cette position est nécessaire pour le calcul de la masse volumique ρ_b du fluide présent dans la cellule de mesure.

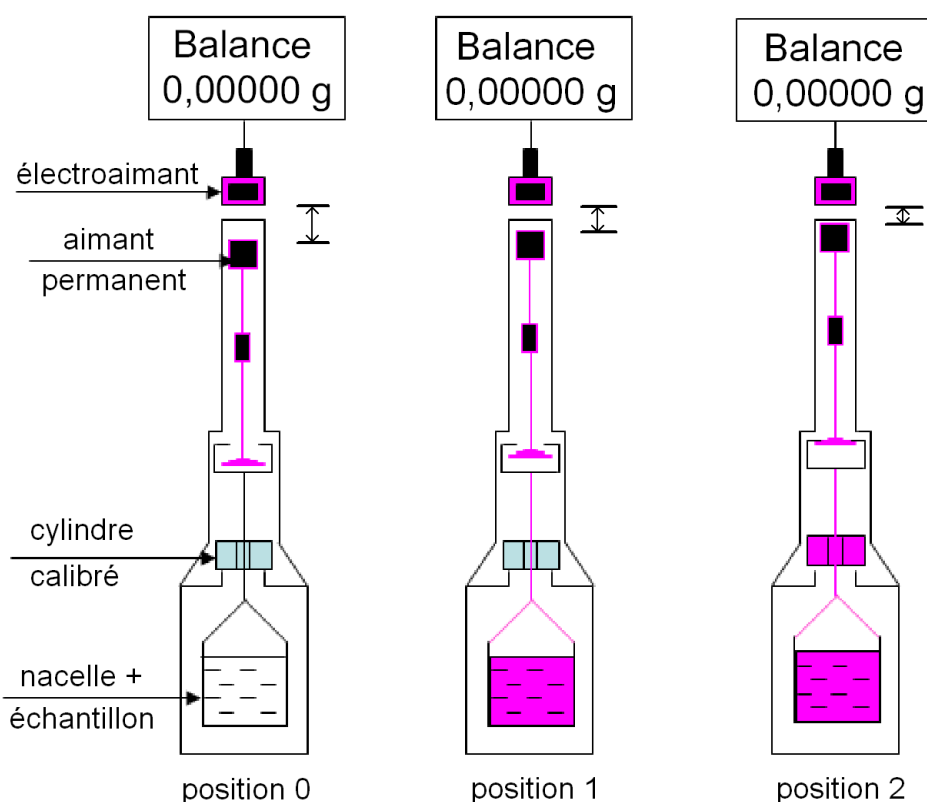


Figure 47 : Principe de la balance à suspension magnétique avec les trois positions de mesures (les parties en roses correspondent aux parties pesées)

Un échantillon de charbon d'environ 3 g est introduit dans la nacelle. La cellule de mesure est mise sous vide (vide maximale possible : $4 \cdot 10^{-4}$ MPa) et du gaz est injecté à une pression initiale donnée. Les masses M_0 , M_1 et M_2 , la température et la pression sont mesurées à des intervalles de temps réguliers. Lors de l'atteinte de l'équilibre, du gaz est à nouveau injecté pour obtenir l'équilibre à une pression plus élevée. En procédant par paliers de pression successifs, l'isotherme d'adsorption est établie jusqu'à une pression d'environ 5 MPa. Pour

chaque palier de pression, il est également possible d'établir la cinétique du processus d'adsorption entre la pression initiale et la pression d'équilibre à une température donnée. Les méthodes de calculs sont données dans le chapitre 3 pour la cinétique de sorption et dans le chapitre 4 pour les isothermes de sorption. Cependant, un rappel des calculs des capacités de sorption de gaz

La capacité de sorption d'excès (n^{ex}) représente la quantité de gaz sorbé par le charbon en négligeant le volume de la phase adsorbée et tout changement de volume du charbon dû à la sorption. Pour cela, au début de l'expérience, la nacelle et le charbon sont pesés sous vide ($M_1(0, T)$). Après atteinte de l'équilibre de sorption à P , la masse du système {nacelle et charbon}, $M_1(\rho, T)$ a augmenté. Les masses directement fournies par la balance doivent être corrigées car elles subissent la poussée d'Archimède dont la valeur dépend de la masse volumique du fluide ρ et du volume du système comprenant le volume des parties métalliques V_m de la balance et du volume de l'échantillon de charbon V_c :

$$M^{ex}(\rho, T) = M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho(V_m + V_c) \quad (48)$$

avec $M^{ex}(\rho, T)$ la masse de sorption d'excès (g), $M_1(\rho, T)$ la masse apparente du système {nacelle et charbon} (g), ρ la masse volumique du fluide ($g\ cm^{-3}$) et V_m et V_c le volume des parties métalliques et du charbon (cm^3), respectivement.

Le volume V_m est estimé par déplacement de He dans la balance. Il a été mesuré au début des travaux et a été estimé à $0,84\ cm^3$. Le volume V_c est calculé à partir de la masse volumique des charbons et de la masse de charbon présente dans la balance.

La masse volumique du fluide dans la balance est donnée à partir de la relation suivante :

$$\rho = \frac{M_2(\rho, T) - M_1(\rho, T) - m_s}{V_s} \quad (49)$$

avec $M_2(\rho, T)$ la masse mesurée au position 2 (g), m_s et V_s la masse (g) et le volume calibrés du cylindre en titane (cm^3), respectivement.

La capacité de sorption d'excès, n^{ex} , est estimée à partir de la relation qui suit :

$$n^{ex}(\rho, T) = n^{ex} = \frac{M^{ex}(\rho, T)}{m_c \times M_{gaz}} \quad (50)$$

avec n^{ex} la capacité de sorption de gaz sur le charbon (mol g^{-1}), m_c la masse de charbon (g) et M_{gaz} la masse molaire du gaz (g mol^{-1}).

Dans le but de comparer les résultats obtenus avec différentes méthodes de sorption de gaz, des expériences de sorption du CO_2 sur le charbon actif Filtrasorb 400 ont été réalisées, dans le cadre de travaux européens (Annexe C). L'isotherme obtenue ($P < 5 \text{ MPa}$ et $T = 318 \text{ K}$) à partir de la balance à suspension magnétique, utilisée pour les travaux présentés dans la thèse, a pu être comparée aux résultats obtenus par méthodes volumétrique, manométrique et gravimétrique. Les isothermes obtenues présentent une variation de moins de 5 %, valeur comparable à l'incertitude de la mesure elle-même (Annexe C).

A.2 Principe du porosimètre à gaz

Le porosimètre à gaz (Belsorp-Mini, BelJapan) utilisé dans ces travaux a permis de réaliser des isothermes de sorption de gaz à basses pressions. Cet appareil est basé sur une méthode volumétrique et est équipé de trois cellules de sorption. Un échantillon de charbon d'environ 20 mg est placé à l'intérieur de deux cellules. Pour chaque expérience, une des cellules de sorption sert de « blanc ». En effet, aucun charbon n'y est introduit pour mettre en évidence de possibles fuites et/ou une possible adsorption de gaz sur les parois de la cellule. Au cours des différentes expériences réalisées sur cet appareil, aucune fuite et/ou possible sorption ont été enregistrées sur le « blanc ».

Avant injection du gaz à sorber, He est utilisé pour mesurer le volume de vides dans les cellules. Ensuite le gaz à sorber est injecté par palier de pression de 0,01 MPa jusqu'à 0,1 MPa. Pour chaque palier de pression, l'équilibre de sorption est « atteint » lorsque la pression ne varie pas pendant une durée de 5000 minutes ($\sim 80 \text{ h}$). Cette durée a été choisie à partir de différentes expériences qui ont montré que pour des temps supérieurs à 4000 minutes, la capacité de sorption des gaz étudiés était similaire. Les cellules de sorption sont placées dans un bain-marie à la température souhaitée tout au long de l'expérience (273 ou 298 K). Les gaz utilisés pour caractériser les charbons ont été CO_2 , CH_4 , N_2 , Ar, He et Xe.

A.3 Principe du DVS

L'appareillage de mesure dynamique DVS (Dynamic Vapour Sorption, Surface Measurement System, Ltd., UK) a permis de réaliser les isothermes d'adsorption de l'eau sur les charbons (chapitre 5). Cet appareil est constitué d'une microbalance de type Cahn placée dans une enceinte régulée thermiquement. Sur un côté de la balance, on place une référence, de l'autre on place l'échantillon (environ 20 mg) à analyser. La précision de la balance est de $0,1 \mu\text{g} \pm 1 \%$. Les références et les échantillons sont placés sur des petits creusets en quartz. Les deux côtés de la balance sont balayés par un flux de gaz constitué par le mélange d'un flux de N_2 sec et d'un flux de N_2 saturé en vapeur dans les proportions souhaitées, obtenues et régulées à l'aide de fluxmètres de précision. Des sondes combinées d'humidité ($\pm 1,5 \%$) et de température ($\pm 0,1 \text{ K}$) sont situées juste en dessous des nacelles contenant l'échantillon et la référence, afin de permettre une vérification de l'humidité relative et de la température.

Avant la mise sous pression, l'échantillon est séché à 105°C pendant une durée de trois heures pour faire évacuer l'eau adsorbée au contact de l'air ambiant.

Les paliers d'humidités relatives sont définis au début de l'expérience pour l'adsorption et pour la désorption et on fixe la température d'analyse. On définit également le critère d'équilibre, soit la valeur dm/dt en dessous de laquelle on estime être à l'équilibre. Après différents tests d'adsorption, la valeur dm/dt a été évaluée à $4 \cdot 10^{-4} \% \text{ min}^{-1}$. Lors de la mise sous pression, la variation de masse d'un échantillon est suivie jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint selon les critères fixés, à une température donnée.

A.4 Principe du pycnomètre à gaz

Les masses volumiques des charbons ont été estimées à l'aide d'un pycnomètre à gaz, AccuPyc 1340 (Micromeritics, Inc.). Un échantillon de charbon de masse connue m_c , est introduit dans la cellule du pycnomètre à gaz. La cellule du pycnomètre doit être remplie au minimum au $2/3$ avec le charbon pour que la mesure soit supérieure à la sensibilité des capteurs de pression. De plus, le charbon ne doit ni être tassé dans la cellule et la cellule ne doit pas être rempli entièrement pour ne pas biaiser la mesure.

Le gaz, à une pression P_1 , est confiné dans une cellule de volume connu (V_{cell}). Il est ensuite libéré dans un volume de détente (V_2). On obtient une pression P_2 . Le volume (V_c) de la masse connue d'échantillon (m_c) est déterminé selon la loi de Mariotte :

$$(P_1 - P_{\text{atm}}) V_1 = (P_2 - P_{\text{atm}}) V_2 \quad (51)$$

Avec P_{atm} la pression atmosphérique (Pa), les pressions P_1 et P_2 (Pa) et les volumes V_1 et V_2 (cm^3). La pression P_1 ne dépasse pas une pression de 0,13 MPa (~20 psig).

Sachant que $V_1 = V_{\text{cell}} - V_c$, on en déduit :

$$V_c = V_{\text{cell}} - \frac{V_2 (P_2 - P_{\text{atm}})}{P_1 - P_{\text{atm}}} \quad (52)$$

On en déduit la masse volumique du charbon par la relation suivante :

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_c} \quad (53)$$

Avec ρ_c la masse volumique du charbon (g cm^{-3}), m_c la masse d'échantillon de charbon introduite dans le pycnomètre (g) et V_c le volume de charbon estimé par déplacement de gaz (cm^3).

Plus le gaz pénètre dans les pores du charbon, plus le volume de vide estimé est important. Ainsi, le volume de charbon est plus faible et la masse volumique est plus grande.

Cinq mesures ont été effectuées pour chaque analyse. L'analyse a été répétée deux fois. L'écart entre les mesures ne dépassait pas 1 % relatif. Le résultat final est la moyenne de l'ensemble des mesures.

A.5 Microscope électronique à balayage

Les échantillons de charbon ont été analysés par un microscope électronique à balayage (Jeol 6360LV) au LMTG. Le charbon est collé sur une pastille à l'aide d'un ciment conducteur (graphite). Par l'intermédiaire d'un canon à électrons, un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon. En contact avec la matière, ces électrons interagissent de différentes façons. Le MEB-EDS permet d'exploiter trois informations distinctes :

- Une image en électrons secondaires (SEI), qui naît d'une interaction entre les électrons du faisceau et les électrons des couches électroniques de l'atome et qui nous donnera une information topographique de l'échantillon ;
- Une image en électrons rétro-diffusés (BEC), qui résulte de l'interaction entre les électrons du faisceau, le noyau et le nuage électronique de l'atome et qui permettra de créer une image par contraste chimique ;
- Une analyse élémentaire en forme de spectre (en abscisses, l'énergie en keV et en ordonnées les coups s^{-1}) grâce à un couplage entre le MEB et un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie EDS (PGT Sahara).

ANNEXE B. Calcul des incertitudes de mesures de la capacité de sorption d'excès

B.1 Incertitudes sur la capacité d'adsorption d'excès

La précision des informations obtenues à partir des isothermes de sorption dépend de l'erreur associée à chaque variable mesurée. La capacité de sorption d'excès est estimée à une pression P et une température T données, selon la relation suivante :

$$n^{\text{ex}}(\rho, T) = \frac{M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho_b V}{m_c M_{\text{gaz}}} \quad (54)$$

avec $n^{\text{ex}}(\rho, T)$ la capacité de sorption de gaz sur le charbon (mol g^{-1}), $M_1(\rho, T)$ la masse apparente à ρ et à T (g), $M_1(0, T)$ la masse initiale du système {nacelle et charbon} pesée sous vide et à T (g), ρ la masse volumique du fluide à T et à P (g cm^{-3}), V le volume du système {nacelle et charbon } (cm^3), m_c la masse de charbon (g) et M_{gaz} la masse molaire du gaz (g mol^{-1}).

En utilisant la différentielle logarithmique :

$$\ln(n^{\text{ex}}(\rho, T)) = \ln(M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho V) - \ln(m_c M_{\text{gaz}}) \quad (55)$$

or,

$$[\ln(f(x))]' = f'(x) \times \frac{df(x)}{f(x)} \quad (56)$$

donc,

$$\begin{aligned} \frac{dn^{\text{ex}}(\rho, T)}{n^{\text{ex}}(\rho, T)} &= \frac{dM_1(\rho, T)}{M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho V} + \frac{dM_1(0, T)}{M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho V} \\ &\quad + \frac{Vd\rho}{M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho V} \\ &\quad + \frac{\rho dV}{M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho V} - \frac{dm_c}{m_c} \end{aligned} \quad (57)$$

Sachant que $M_1(\rho, T)$ et $M_1(0, T)$ ont la même incertitude, on obtient :

$$\frac{\Delta n^{ex}(\rho, T)}{n^{ex}(\rho, T)} = \frac{2\Delta M_1(\rho_i, T)}{|M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho V|} + \frac{V\Delta\rho}{|M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho V|} + \frac{\rho\Delta V}{|M_1(\rho, T) - M_1(0, T) + \rho V|} + \frac{\Delta m_c}{m_c} \quad (58)$$

Il convient de calculer l'incertitude sur la masse volumique ρ :

$$\rho = \frac{m_s - m_s(P, T)}{V_s} \quad (59)$$

avec m_s et V_s la masse (g) et volume du cylindre calibré (cm^3), respectivement et $m_s(P, T)$ la masse du cylindre à P et à T, subissant la poussée d'Archimède (g). Cette masse revient à la différence entre les masses mesurées par la balance entre le point $M_2(\rho, T)$ et le point $M_1(\rho, T)$.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta m_s(P, T)}{m_s} = \left(\frac{\Delta M_2(\rho, T)}{|\Delta M_2(\rho, T) - \Delta M_1(\rho, T)|} + \frac{\Delta M_1(\rho, T)}{|\Delta M_2(\rho, T) - \Delta M_1(\rho, T)|} \right) \quad (60)$$

Tableau 24 : Incertitude des variables expérimentales

Variables	Nom des variables	Incertitude Δx_n
$M_1(\rho_i, T)$	Masse apparente du système {nacelle et charbon}, g	0,00001
m_c	Masse de l'échantillon de charbon, g	0,00001
m_s	Masse du cylindre calibré, g	0,00001
V_s	Volume du cylindre calibré, cm^3	0,002
V	Volume du système {nacelle et charbon}, cm^3	0,09
P	Pression, MPa	0,004
T	Température, K	0,05

D'après l'incertitude des variables (tableau 24) et la relation (58), l'erreur de la mesure est calculée pour les capacités de sorption à chaque pression. Le tableau 25 présente les résultats d'erreurs de mesure pour la sorption du CO_2 . L'erreur est comprise entre 2,9 % et 6,7 % pour la pression la plus élevée.

Tableau 25 : Données de l'isotherme d'adsorption du CO₂ sur le charbon Albert séché avec l'erreur totale calculée

Pression d'équilibre (MPa)	Capacité d'adsorption d'excès (mmol g ⁻¹)	Erreur (mmol g ⁻¹)	Erreur (%)
0,096	0,355	0,010	2,9
0,498	0,733	0,015	2,1
1,003	0,945	0,022	2,3
1,558	1,089	0,030	2,8
2,038	1,192	0,037	3,1
2,539	1,279	0,045	3,6
3,042	1,353	0,054	4,0
3,471	1,403	0,063	4,5
4,091	1,461	0,076	5,2
5,066	1,533	0,102	6,7

B.2 Répétabilité des mesures

Sur les figures 20 et 26, sont représentés les résultats des tests de répétabilité sur la cinétique de sorption et la capacité de sorption d'excès du CO₂ effectués à 298,15 K sur trois échantillons du charbon Albert séché de même granulométrie (0,5-1,0 mm). Pour chaque pression, les résultats sur la capacité de sorption et la cinétique de sorption ont une variation de moins de 5 %. Cette faible variation indique une bonne répétabilité au niveau de l'appareillage mais aussi au niveau de la préparation des échantillons de charbon. En effet, après le broyage du charbon, le charbon est mélangé afin d'obtenir une bonne représentativité du charbon pour chaque granulométrie.

**ANNEXE C. Comparaison inter-laboratoire
européenne d'isothermes de sorption du CO₂
à haute pression. I : Charbon actif**

Yves Gensterblum, Patrick van Hemert, Pierre Billemon, Andreas Busch,
Delphine Charrière, Dongyong Li, Bernhard M. Krooss, Gut de Weireld, Dirk
Prinz, Karl-Heinz A.A. Wolf

Carbon, 2009 (47, 2958-2969)

Abstract

In order to assess and improve the quality of high-pressure sorption isotherms of carbon dioxide (CO₂) on coals, an inter-laboratory study (« Round Robin ») has been conducted among four European research laboratories. In a first round of measurements, excess sorption isotherms were determined on Filtrasorb 400 (F400) activated carbon at 318 K using the manometric (TU Delft and RWTH Aachen University) and the gravimetric (FP Mons and INERIS) method up to 16 MPa. The study shows that CO₂ sorption in the supercritical range can be determined accurately with both gravimetric and manometric equipment but requires thorough optimization of instrumentation and measuring as well as proper sample preparation procedures. For the characterization of the activated carbon F400, which we used as benchmark, we have determined a surface area of 1063 m² g⁻¹, a DR micropore volume of 0.51 cm³ g⁻¹. Additionally, we analysed the elementary near-surface composition by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). To characterise the bulk composition of the F400 activated carbon, a proximate and ultimate analysis was performed.

The observed excess sorption maxima around 5 MPa have values around 8.0 mol kg⁻¹, which are consistently higher than the literature data so far (up to 0.8 mol kg⁻¹).

C.1 Introduction

Among the various options considered for geological storage of carbon dioxide (CO₂), the injection of CO₂ into deep, unminable coal seams in particular in combination with the production of coalbed methane (CBM), is considered a niche technology. The European RECOPOL project has demonstrated the technical feasibility of CO₂ injection into typical European Carboniferous coal seams. The follow-up project MOVECBM started in 2006 to investigate in more detail the fate of injected CO₂. Laboratory experiments conducted by the two groups at the Delft University of Technology (The Netherlands) within the Dutch CATO project and RWTH Aachen University (Germany) within RECOPOL and the national CO₂TRAP project provided important fundamental information on the interaction of natural coals with carbon dioxide and methane under in-situ conditions.

However, considerable problems in the reproducibility of supercritical CO₂ sorption measurements became evident. Similar problems were encountered by other groups and have been addressed by two recent inter-laboratory studies (Goodman *et al.*, 2004; 2007). The results of these studies showed, in spite of considerable improvements in accuracy, the quality of CO₂ sorption isotherms does not yet meet the standards required for reliable modeling and predictions.

In this context the four laboratory research groups at Delft University of Technology (TU Delft), RWTH Aachen University (RWTH), INERIS and Faculté Polytechnique Mons Belgium (FP Mons) decided to perform an inter-laboratory study to assess and improve the quality of sorption data at high pressures for supercritical carbon dioxide. In contrast to earlier inter-laboratory tests (Goodman *et al.*, 2004; 2007) this study was set up as an open project with exchange of information and regular seminars. The main objective was to increase the overall accuracy of CO₂ excess sorption measurements, eliminate pitfalls and sources of error and develop best practice standards and procedures.

A well-characterized activated carbon sample, Filtrasorb 400 (F400), was selected for the first series of measurements. This material is homogeneous, readily available and its chemical composition and micropore structure are similar to those of natural coal. Furthermore, F400 is resistant to high temperatures. This facilitates the removal of moisture and attainment of a defined initial condition, one of the main sources of discrepancies in previous inter-laboratory

comparisons. The F400 has been used in pervious CO₂-sorption studies (Fitzgerald *et al.*, 2006; Humayun and Tomasko, 2000; Pini *et al.*, 2006; Sudibandriyo *et al.*, 2003) so that published reference data were available for comparison.

Sorption experiments were performed at 318 K up to 16 MPa. These are typical conditions for coalbeds suitable for CO₂ storage with pressures ranging from 6 to 15 MPa temperatures between 300 and 330 K.

The most common procedures to determine excess sorption isotherms of gases are the manometric (Krooss *et al.*, 2002; Busch *et al.*, 2003; van Hemert *et al.*, 2007; Siemons and Busch, 2007) and the gravimetric method (Pini *et al.*, 2006; Sudibandriyo *et al.*, 2003; Bae and Bhatia, 2006; De Weireld *et al.*, 1999; Dreisbach *et al.*, 1996; 2003). These are well established and known to provide accurate excess sorption isotherms for simple and well-characterized sorption systems (*e.g.* methane sorption on activated carbon). Both methods were used in this study.

C.1.1 Previous inter-laboratory comparisons of carbon dioxide sorption on coal at high pressures

Two inter-laboratory comparison studies on high-pressure sorption of CO₂ on Argonne Premium coals (Goodman *et al.*, 2004; 2007) were initiated by the U.S. Department of Energy-National Energy Technology Laboratory (DOE-NETL). Although experienced research groups were involved in these inter-laboratory tests, large deviations were observed. The discrepancies were attributed to varying moisture contents. Goodman *et al.* concluded that further studies with well-defined procedures are required to improve reproducibility. Therefore, in the present study time and temperature for evacuation have been increased to ensure complete removal of remnant moisture.

The first inter-laboratory study (Goodman *et al.*, 2004) compared the sorption isotherms of CO₂ on dry coals at 295 and 328 K up to a pressure of 7 MPa measured by five laboratories. Five types of coal, covering a maturity range from 0.25 to 1.68% vitrinite reflectance, were used. The preparation procedure involved drying of the samples for 36 hours at 353 K under vacuum. It was found that excess sorption values for medium- to low-rank coals deviated by more than 100%. Sorption isotherms on high-rank coals were considered to be sufficiently

accurate. The discrepancies were attributed to varying residual moisture contents after drying of the coal samples.

The second inter-laboratory study (Goodman *et al.*, 2007) compared the sorption isotherms of CO₂ on moisture-equilibrated coals at 328K and pressures up to 15 MPa measured by six laboratories. Moisture-equilibration was achieved by a modified ASTM D 1412-99 procedure (ASTM, 1999). Three types of coal, covering a maturity range from lignite to high volatile bituminous, were used. Sorption data showed good agreement for pressures up to 8 MPa. However, at higher pressures sorption diverged significantly for the different laboratories. This deviation was attributed to substantial variations in moisture contents.

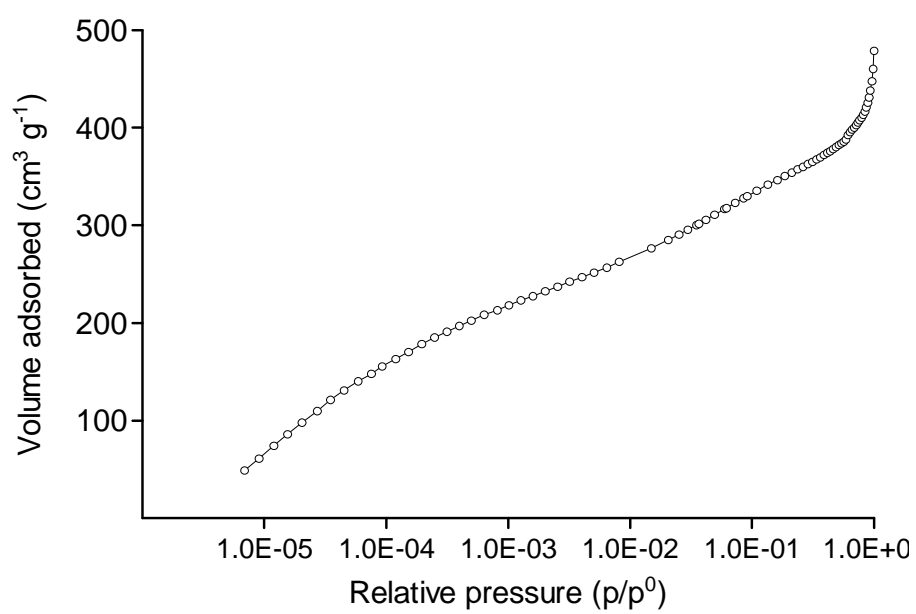
C.2 Methods and materials

C.2.1 Sample and sample preparation

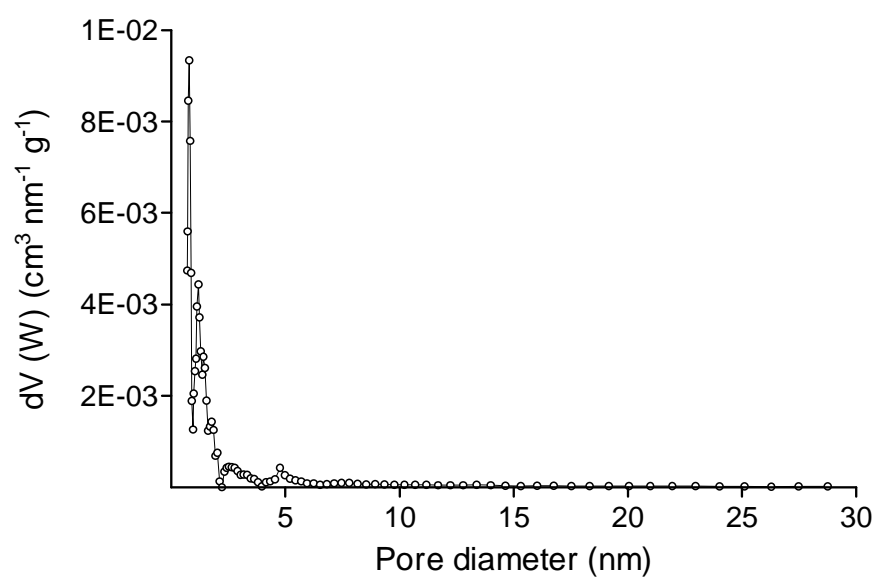
FILTRASORB[®] 400 (F 400) activated carbon of Calgon Carbon Corporation used in this study was kindly supplied by Chemviron Carbon GmbH, Germany. Aliquots of the same batch (Batch No.:FE 05707A) were distributed among the participants in order to exclude heterogeneity effects. Analytical data for the F400 have been previously published by Fitzgerald *et al.* (2006).

The pore size characterization of F400 batch used in this study is determined by a low pressure nitrogen adsorption isotherm at 77 K (80 data points, 7×10^{-6} to 0.9965 p/p₀), evaluated using the Non Local Density Functional Theory (NLDFT). Additionally, the pore diameter distribution over the complete range and the important range between 0-5 nm are within (figures 48b et 48c). The prominent peaks are at 0.8 and 1.2 nm. The BET surface is 1063 m² g⁻¹, calculated over 10 data points in the relative range between 0.1 and 0.3. The Dubinin-Radushkevich (DR) micropore volume is 0.51 cm³ g⁻¹, determined in the relative pressure range between 4×10^{-5} and 3×10^{-2} over 28 data points. Nearly the same pore-size distribution (PSD) of a different batch of AC F400 was determined by Jagiello and Thommes (2004) using N₂ and Argon as sorbents. All measurements in the present study were performed on dry sample material. The activated carbon was dried at 473K for 24 hours (see below for drying procedures).

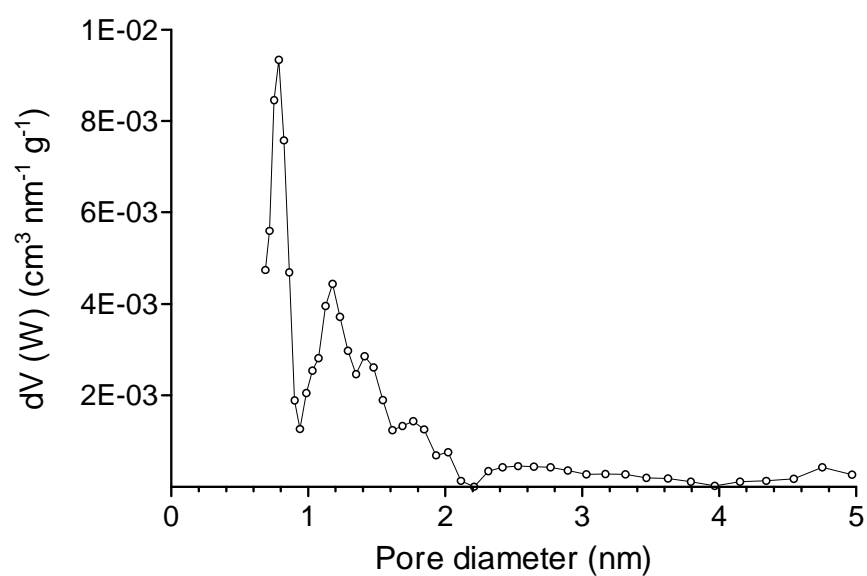
(a)



(b)



(c)



(d)

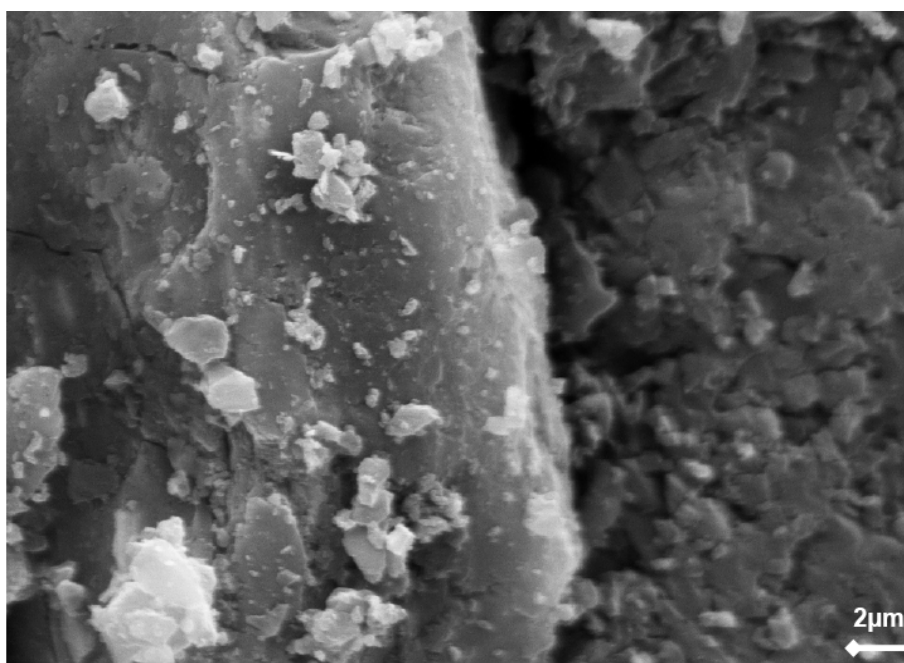


Figure 48: (a) The N_2 isotherm at 77 K (80 data points, 7×10^{-6} to 0.9965 p/p_0) of the F400 in a log plot; (b) pore diameter distribution over the complete range based on NLDFT; (c) the important range between 0-5 nm and (d) SEM picture including EDX-Analysis (see table 26)

Table 26: EDX elemental analysis averaged over the total surface

atom %	C	O	Al	Si
EDX (this study)	85 +/- 1	11.5 +/- 1	1.5 +/- 0.5	2 +/- 0.5

Table 27: F400 Proximate and Ultimate analysis parameters

%	C	O	N	S	H	moisture	Fix. carbon	Vol. matter	ash
This study	89.55 +/- 0.22	5.77 +/- 0	0.25 +/- 0.04	0.77 +/- 0.01	0.21 +/- 0.02	1.52 +/- 0.17	91.06 +/- 0.28	1.32 +/- 0.03	6.10 +/- 0.11
Fitzgerald and Robinson (2006)	88.65	3.01	0.4	0.73	0.74	-/-	89.86	3.68	6.46

C.2.2 Sample preparation

The drying procedures differed slightly among the participating laboratories. In three laboratories the sample was dried in the measuring cell to avoid any contact with atmospheric air after drying.

At RWTH Aachen the sample (5-7 g) was degassed at 473 K *in situ* within the sample cell used for sorption measurements. The sample cell was placed into a heating sleeve and heated to 473 K under vacuum (10^{-2} Pa) for 24 h.

At FP Mons about 1.5 to 2 grams of original sample were degassed for 24 h at 10^{-2} Pa using a turbomolecular pump with a temperature ramp of 1 K min^{-1} up to 473 K.

At the TU Delft laboratory the sample cell containing ~35 g of sample was detached from the sorption set-up, placed in an electric oven and heated under vacuum to 473 K for 24 h. The

evacuation pressure of the pump was < 100 Pa. To avoid air influx the sample cell was filled with He for transfer to the sorption set-up.

At INERIS about 1.5 to 2 grams of original sample was dried in an oven at 473 K for 24 hours. Afterwards it was placed into the sample cell, which was then evacuated to 10^{-1} Pa for another 24 hours before the start of the experiment.

C.2.3 Experimental methods

Three different techniques are commonly used to determine gas sorption isotherms on coals: the manometric (Krooss *et al.*, 2002; Busch *et al.*, 2003; van Hemert *et al.*, 2007; Siemons and Busch, 2007) or piezometric (Sircar, 1999) method, the volumetric method (Fitzgerald *et al.*, 2005) and the gravimetric method (Pini *et al.*, 2006; Bae and Bhatia, 2006; De Weireld *et al.*, 1999). Modern gravimetric sorption devices mostly employ magnetic suspension balances that allow contactless weighing of samples across the walls of closed high-pressure systems. The principles of the different techniques are discussed by Goodman *et al.* (2004; 2007). Although these three methods make use of different physical principles and parameters, they usually provide accurate and comparable sorption isotherms for simple and well-characterized sorption systems (*e.g.* methane on activated carbon or natural coals). The primary experimental parameter obtained from all these procedures is the excess sorption (Gibbs sorption, Gibbs excess) (Sircar, 1999).

C.2.4 Manometric set-up (RWTH Aachen, TU Delft)

Sorption experiments at RWTH Aachen University and TU Delft were performed using the manometric technique with customized in-house experimental devices (see table 28 for details). Both set-ups have the same basic components such as reference volume, measuring cell, valves, high-precision pressure gauges and temperature control units, but differ in size.

In the manometric or piezometric procedure, defined amounts of gas are successively transferred from a calibrated reference cell into the measuring cell containing the coal sample. Prior to the sorption experiment the void volume of the measuring cell (V_{void}^0) is determined by expansion of a « non-adsorbing » gas - typically helium - using Boyle's law and McCarthy

He-EOS (Sakurovs *et al.*, 2009). This procedure also provides the skeletal volume (V_{sample}^0) and the skeletal density (ρ_{sample}^0) of the sample.

The void volume, multiplied by the density of the gas (or supercritical) phase ($V_{void}^0 \cdot \rho^{CO_2}(T, p)$), yields the “non-sorption” reference mass, i.e. the amount of gas (supercritical fluid) that would be accommodated in the measuring cell if no sorption took place. The excess sorption mass ($m_{excess}^{CO_2}$) is the difference between the mass of gas that has been actually transferred into the measuring cell up to a given pressure step and the « non-sorption » reference mass:

$$m_{excess}^{CO_2} = m_{transferred}^{CO_2} - V_{void}^0 \times \rho^{CO_2}(T, p) \quad (61)$$

The mass transferred from the reference cell into the measuring cell during N successive pressure steps is given by:

$$m_{transferred}^{CO_2} = \sum_{i=1}^N V_{ref} \times (\rho_i^{f, CO_2} - \rho_i^{e, CO_2}) \quad (62)$$

Thus, the following relationship is obtained for the excess sorption mass.

$$m_{excess}^{CO_2} = \sum_{i=1}^N V_{ref} \times (\rho_i^{f, CO_2} - \rho_i^{e, CO_2}) - V_{void}^0 \times \rho^{CO_2}(T, p) \quad (63)$$

The excess sorption mass is usually normalized to the initial mass of the sorbent. In the present study it is expressed in units of amount of substance (mol kg^{-1} or mmol g^{-1}).

C.2.5 RWTH Aachen University

The manometric units at RWTH Aachen University have been described previously by Krooss *et al.* (2002) and Busch *et al.* (2003). They are equipped with Tecsis Series P3382 pressure sensors with internal diaphragm. Pressure ranges are from primary vacuum (10^{-2} Pa rotary vane vacuum pump) up to 16 or 25 MPa with an accuracy of $\pm 0.05\%$ of the full-scale (FS) value and standard output is an RS 232-interface.

Two pneumatically actuated Valco 3-port switching valves with 1/16” connectors are used to control the gas transfer through the calibrated reference volume and into the sample cell. The reference volume consists of the void volume of the pressure sensor the 1/16” stainless-steel

tubing between the switching valves. The reference volume is in the range of 1.7 cm³ and is determined by helium expansion with an accuracy of ± 0.0003 cm³.

The entire manometric set-up (valves, pressure sensor, measuring cell) is kept in a thermostated air bath. Thermostatic ovens of different suppliers (Heraeus, Binder, Varian) are in use for the various sorption set-up presently operated in the RWTH laboratory.

The experimental temperatures were monitored using type K (NiCr-Ni) thermocouples (Roessel Messtechnik GmbH,) connected to a Keithley Model 2000 Multimeter equipped with a 2001-TCSCAN Thermocouple Scanner Card with cold junction compensation (CJC). Reference measurements with a high-precision (class A) Pt100 Resistive Temperature Detector (RTD) revealed that the temperature readings taken via the thermocouples were consistently lower than the true temperatures. The offset ranged from 0.1 up to 0.4 °C. The *a priori* uncertainty of the excess sorption measurements, determined by a blank isotherm is in the order of 0.005 mmol. Further specifications of the experimental set-up are listed in table 28.

C.2.6 TU Delft

The volumes of the DUT sorption set-up and the sample amounts used in the measurements are approximately six times larger than those used at RWTH Aachen. It is equipped with a 9000 series Paroscientific pressure sensor with a piezo-electric element. The entire set-up is immersed in a thermostated water bath (Lauda RP485) that keeps temperature variations within 0.03 K. Temperature is measured with a Pt100 RTD with an accuracy of 0.02 K and recorded by an F200 reader (Automated System Laboratories). The cells are connected by pneumatically actuated 2-position Valco valves. The main contributions to the *a priori* uncertainty of 0.04 mmol g⁻¹ are discussed by van Hemert *et al.* (2009).

C.2.7 Gravimetric method (FP Mons, INERIS)

In the gravimetric instruments the sorbent is placed into the high-pressure compartment of a magnetic suspension balance (Rubotherm) and exposed to the sorptive, CO₂, at constant temperature and increasing pressure. The excess sorption is determined from the mass change of the sample ($\Delta m = m_{\text{measured}}(T, p) - m_{\text{sample}}^0$) recorded during this procedure, where m_{sample}^0

is the original sample mass. This apparent sample mass change is corrected by a buoyancy term based on the skeletal volume (V_{sample}^0) of the sample, i.e., the same reference state as in the manometric procedure. The determination of the skeletal density or volume is performed with helium, which is assumed to be non-adsorbing (Rouquerol *et al.*, 1999). The excess sorbed mass is then given by:

$$m_{excess}^{CO_2} = \Delta m + V_{sample}^0 \times \rho_{CO_2}(T, p) \quad (64)$$

$$m_{excess}^{CO_2} = \Delta m + \frac{m_{sample}^0}{\rho_{sample}^0} \times \rho_{CO_2}(T, p) \quad (65)$$

As in the manometric procedure it is normalized to the original sample mass m_{sample}^0 and expressed in molar units (mol kg^{-1}) in this study.

The FP Mons set-up is discussed in detail by Belmabkhout *et al.* (2004) and Frère *et al.* (1998). The most important technical features are as follows:

The weight changes are measured with a 10 μg accurate Rubotherm magnetic suspension balance. The magnetic system consists of an electromagnet linked to the balance and a permanent magnet at the top of the suspension system for the crucible containing the sorbent. The suspension system is housed in a high-pressure adsorption chamber allowing for experiments under high temperature (243 to 393 K), high pressure (vacuum - to 15 MPa) and corrosive conditions. Pressure is measured with three different pressure sensors, an MKS Baratron 621B with a resolution of 1.3 Pa for secondary vacuum to 133.3 kPa, an MKS Baratron 621B with a range from 32.5 Pa for secondary vacuum up to 3.333 MPa and a Tecsia Series P3382 pressure sensor with internal diaphragm for a maximum pressure of 16 MPa with an accuracy of 0.1% of the full scale. Temperature measurements of the gas phase for the determination of the density are performed with a high-precision (class A) Pt100 RTD. The installation is placed in a thermostatic oven ensuring constant temperature during experiments. This homogeneous temperature field avoids condensation of sub-critical gases (Dreisbach *et al.*, 1996; 2003). The *a priori* uncertainty of the excess sorption measurements is estimated at 5 % of the maximum sorption.

Table 28: Specifications of experimental devices used in this inter-laboratory study

	RWTH Aachen	TU Delft	FP Mons	INERIS
Method	manometric	manometric	gravimetric	gravimetric
Max. CO₂ pressure (MPa)	25 ± 0.0125	20.7 ± 0.001	16 ± 0.016	5 ± 0.01
Measuring temperature (K)	318.6 ± 0.2	318.11 ± 0.01	318.5 ± 0.1	318.2 ± 0.1
	318.8 ± 0.2	318.12 ± 0.01	318.6 ± 0.1	
Sample mass (g)	5-7 ± 0.0001	34.95 ± 0.03	1.69804 ± 0.00002	2.0151
		35.57 ± 0.03	1.68711 ± 0.00002	± 0.0002
Sample cell Volume (cm³)	13.085 ± 0.001	78.33 ± 0.06	-	-
		75.9 ± 1		
Reference cell volume (cm³)	1.7785 ± 0.0003	12.152 ± 0.009	-	-
		3.524 ± 0.004		
Average void volume (cm³)	10.450	61.1 ± 0.1	-	111.5 ± 0.2
		59.2 ± 0.1		
Volume of the system (crucible + sample) (cm³)	-	-	1.575 ± 0.002	1.68 ± 0.01
			1.684 ± 0.002	
Equilibration time (h)	1-2	30	1-3	24
		3		
CO₂ purity	99.995%	99.990%	99.996%	99.998%

The INERIS apparatus is very similar to the FP Mons set-up. At INERIS the pressure was measured with one pressure sensor (GE Sensing PMP4010) with an accuracy of 0.08% of the full scale value. Temperature measurements of the gas phase for the determination of the density were performed with a Pt100 RTD from Thermosensor GmbH with an accuracy of ± 0.05 K. The *a priori* uncertainty of the excess sorption measurements is estimated at 5% of the maximum sorption.

C.3 Results

The 318 K sorption isotherms for CO₂ measured on the F 400 activated carbon measured by the participating groups are plotted in figure 49 on a linear (a) and a logarithmic pressure axis (b). These plots of excess sorption vs. pressure show an increase until a maximum value of ~ 8 mmol g⁻¹ is reached at a pressure of ~5 MPa. Subsequently, excess sorption decreases with an inflection point around 10 MPa.

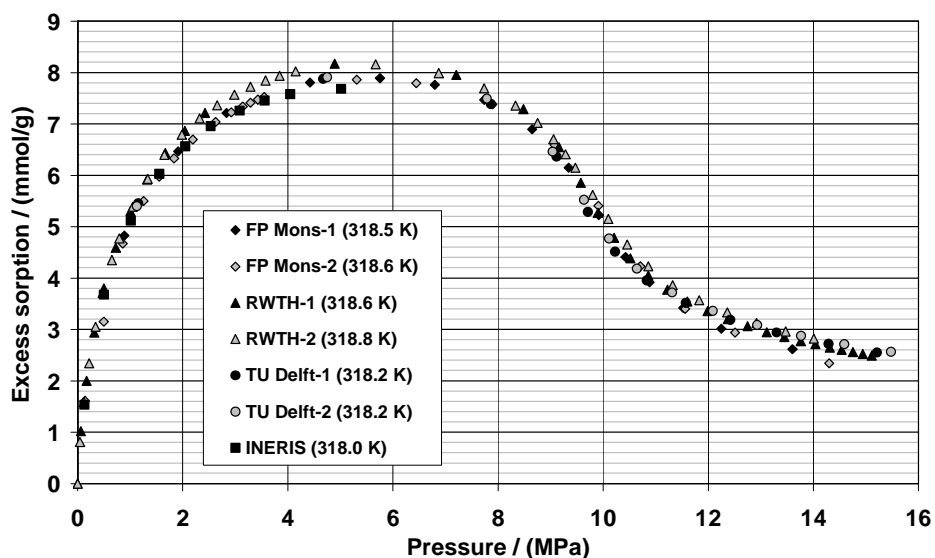
Table 29 lists the maximum excess sorption values of the individual experiments and the respective measuring temperature. The helium skeletal density values of the F400 activated carbon measured in these tests (table 29, column 4) are essentially identical.

Table 29: Comparison of experimental results for CO₂ excess sorption isotherms on F400 activated carbon.

	n_{\max} [mmol g ⁻¹]	T [K]	skeletal density [kg m ⁻³]
FP Mons-1	7.95	318.5	2140
FP Mons-2	7.87	318.6	2200
RWTH-1	8.23	318.6	2110
RWTH-2	8.17	318.8	2113
TU Delft-1	7.97	318.2	2070
TU Delft-2	7.99	318.2	2100
INERIS	7.67	318.2	2280
average	8.0		2140
std. dev.	0.16		70

Duplicate measurements of the excess sorption isotherms within the individual laboratories show excellent intra-laboratory repeatability with deviations of 0.4, 0.3, 0.2% for RWTH Aachen, FP Mons and TU Delft respectively.

(a)



(b)

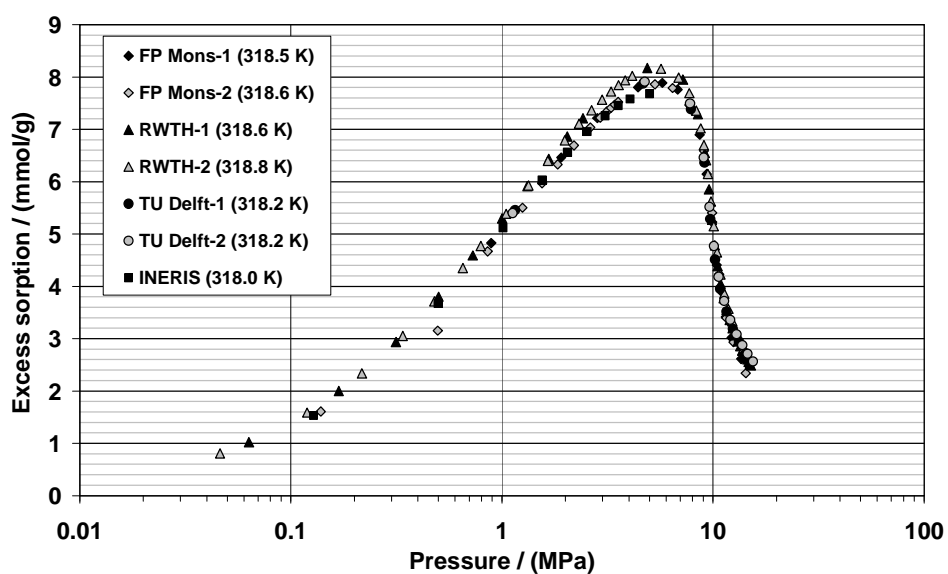


Figure 49: Excess CO₂ sorption isotherms on activated carbon Filtrasorb F400 plotted on a linear (a) and a logarithmic (b) pressure scale

The inter-laboratory comparison shows that the RWTH Aachen excess sorption values are slightly higher than those of the other participants in the 1 to 8 MPa pressure range with a maximum deviation of $\sim 0.3 \text{ mmol g}^{-1}$. In the high pressure range from 12 to 16 MPa the excess sorption data of FP Mons are somewhat ($\sim 0.3 \text{ mmol g}^{-1}$) lower than those of the two

other laboratories. Generally, the level of accuracy for these types of experiments is good to excellent and the variability in the sorption data of the different laboratories is considered acceptable.

In figure 50, the excess sorption values of the laboratories FP Mons, TU Delft and RWTH Aachen are plotted versus the density of the free CO₂ phase at the corresponding pressure and temperature conditions. These isotherm plots exhibit the typical shape discussed by Menon (1967). Maximum excess sorption values of approximately 8 mmol g⁻¹ are reached by all isotherms at a CO₂ density around 100 kg m⁻³. Beyond a CO₂ density of ~250 kg m⁻³ the excess sorption isotherms decrease linearly. The intercept of the extrapolated linear trend with the density axis provides an estimate of the density of the sorbed phase (see figure 50). At this point the densities of the free phase and the adsorbed phase are identical, i.e. the two phases cannot be discriminated any longer. The density of the adsorbed CO₂ was estimated by extrapolation of the excess sorption vs. density plots in the density range > 250 kg m⁻³. The density values obtained by this procedure ranged from 956 to 1014 kg m⁻³. The lowest density values arose from the FP Mons data while the highest values were obtained from the TU Delft results.

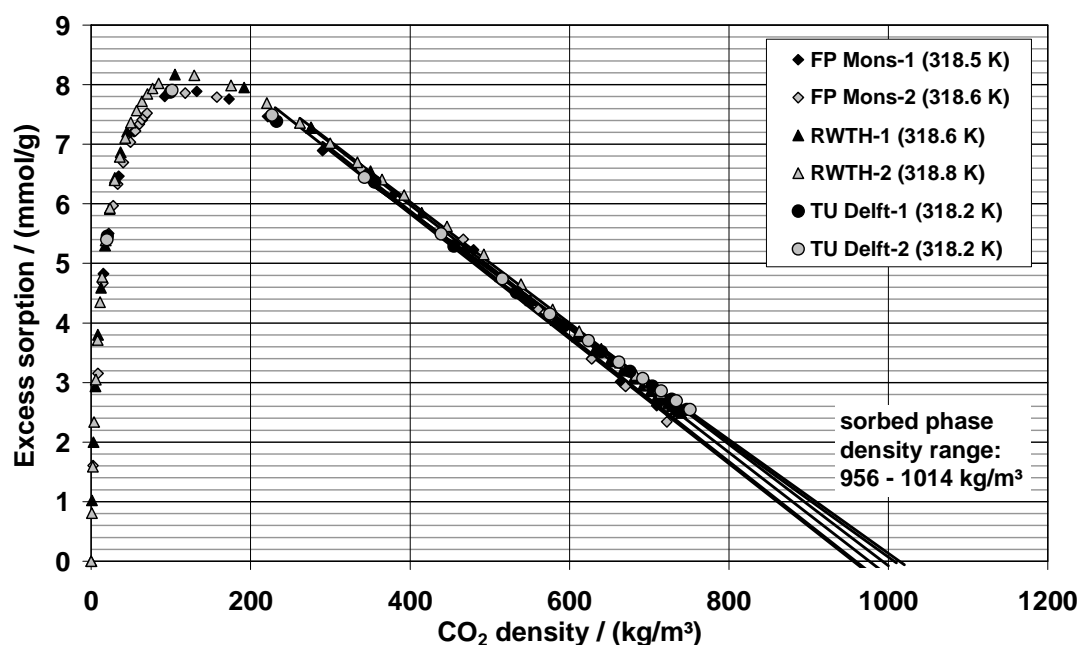


Figure 50: Excess sorption versus density of free gas phase (using the Span & Wagner equation) for activated carbon Filtrasorb F400 at 318 K

C.3.1 Parameterization of the experimental results

The experimental high-pressure CO₂ excess sorption isotherms obtained in this study were approximated by the following excess sorption function:

$$s_{\text{excess}}(T, p) = s_{\text{absolute}}(T, p) \times \left(1 - \frac{\rho_{\text{free}}(T, p)}{\rho_{\text{sorbed}}} \right) \quad (66)$$

Here the absolute amount of adsorbed substance, $s_{\text{absolute}}(T, p)$, was expressed by the Langmuir function:

$$s_{\text{absolute}}(T, p) = s_{\text{absolute}}^{\infty} \times \frac{p}{K_{L,V} + p} \quad (67)$$

This function was chosen because it is a simple, steady function increasing monotonously with pressure that can be derived from the concept of a dynamic equilibrium between free and adsorbed molecules. The Langmuir parameters $K_{L,V}$ and $s_{\text{absolute}}^{\infty}$ and the density of the adsorbed phase (ρ_{sorbed}) in equation (66) were adjusted simultaneously by a least-square regression. The Langmuir coefficient $K_{L,V}$ is the controlling factor of the excess sorption function (6a) in the low-pressure region where the volume of the adsorbed phase is negligible.

The density ratio $\left(\frac{\rho_{\text{free}}(T, p)}{\rho_{\text{sorbed}}} \right)$ of the free (« gas ») vs. the sorbed gas phase controls the shape of the isotherm above the critical pressure when the density of the supercritical CO₂ phase increases rapidly.

The results of the regressions for the individual experimental excess sorption isotherms are listed in table 30. The quality of the fits is expressed by the parameter Δn according to equation (68). Here N is the number of data points of the isotherm, and n and n_{fit} are the measured and the fitted excess sorption values of data point n .

$$\Delta n = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (n - n_{\text{fit}})^2} \quad (68)$$

Also listed in table 30 is the parameter set that provided the best fit of equation (62) to the seven excess sorption isotherms measured by TU Delft, FP Mons, INERIS and RWTH Aachen during this inter-laboratory study. Prior to this regression calculation the data

densities of the experimental curves were homogenized in order to avoid a bias that might result from different data densities of individual isotherms in certain pressure intervals. Figure 51 shows the experimental sorption isotherms with the regression function based on the best fit parameters in table 30.

Table 30: Regression parameters of CO₂ excess sorption isotherms on F400 activated carbon obtained as best 3-parameter fits of equation (62) to experimental results of this study. The density of the sorbed phase could not be determined from the INERIS isotherm because the isotherm was only measured up to 5 MPa

	$n_{sorbed}(\infty)$ [mmol g ⁻¹]	$K_{L,V}$ [MPa]	ρ_{sorbed} [kg m ⁻³]	Δn (quality of fit)
FP Mons-1	11.19	1.235	963	0.030
FP Mons-2	11.03	1.225	964	0.036
RWTH-1	11.1	1.036	976	0.033
RWTH-2	11.2	1.099	993	0.030
TU Delft-1	11.0	1.126	992	0.013
TU Delft-2	10.99	1.283	995	0.010
INERIS	(10.0)	(0.90)	(981)	0.042
Average	11.09	1.167	981	
Std. dev.	0.085	0.087	13.5	
Tel. std. dev.	0.8%	7.4%	1.4%	
Best fit for all experimental data of this study:				
EU-Round Robin	10.97	1.082	997	0.019

In figure 52, the normalized deviations ($s_{\text{regression}} - s_{\text{measured}}$)/ $s_{\text{regression}}$ of the experimental data from the best fit function are plotted vs. pressure. It is evident from this diagram that the majority of experimental data points in the pressure range > 1 MPa fall within +/- 5% of the regression function. This relative deviation is of the same order as the overall variability of

the experimental data from the participating laboratories. Thus, the Langmuir-based regression function can be considered to represent, at present, with sufficient accuracy high-pressure CO₂ excess sorption isotherms measured in different laboratories.

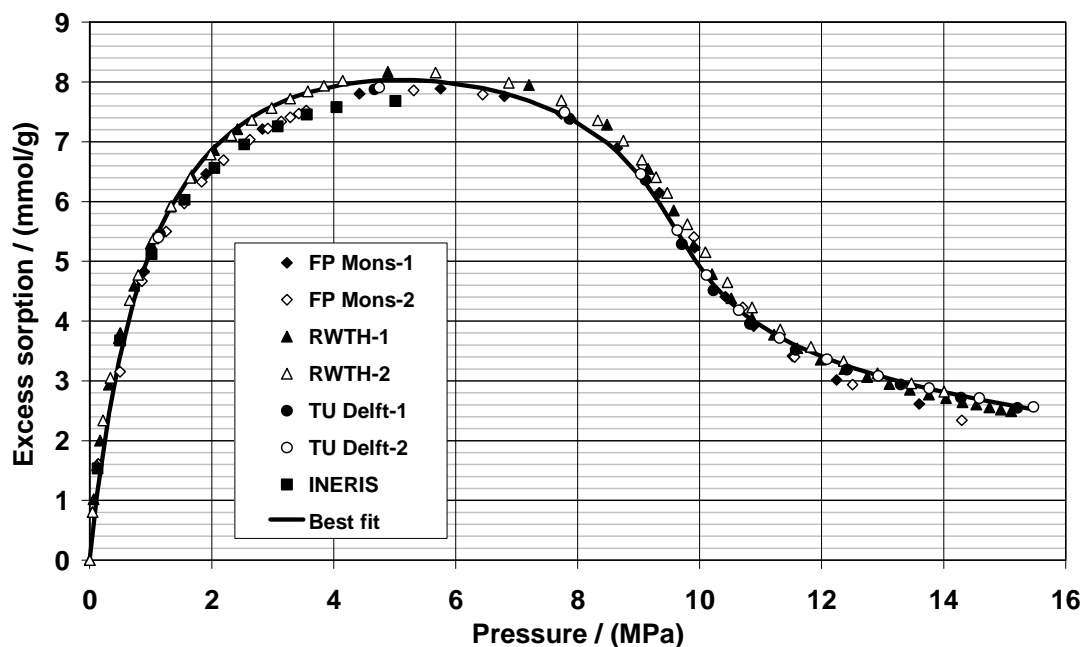


Figure 51: Experimental excess sorption isotherms (318 K) for Filtrasorb F400 activated carbon measured in this study with best fit of excess sorption function according to equation (62)

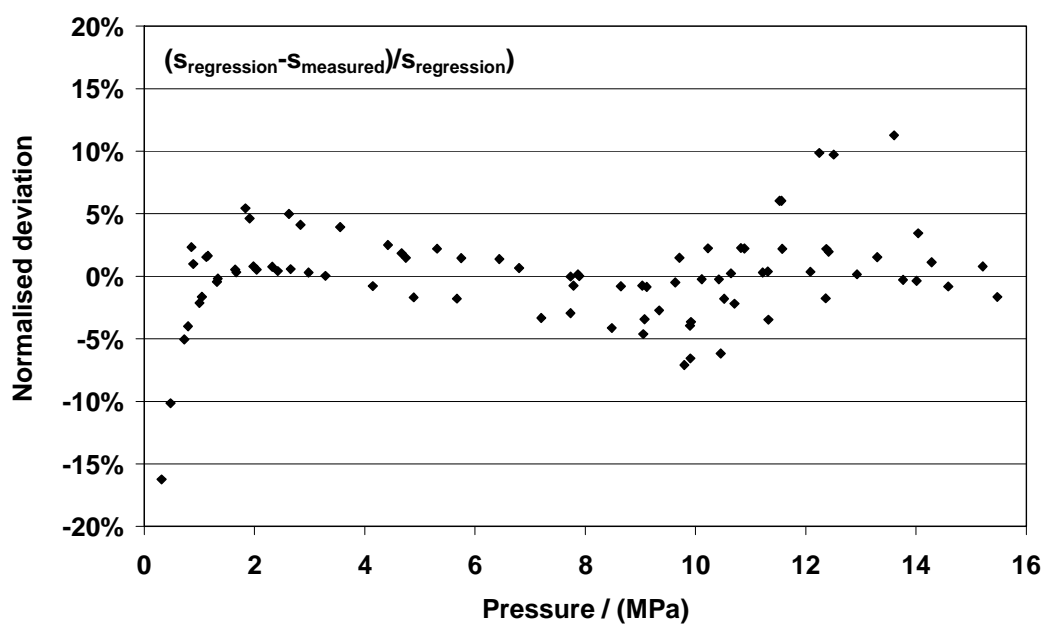


Figure 52: Normalized deviation of experimental CO₂ excess sorption isotherms (318 K) for F400 from the best fit vs. pressure.

C.3.2 Comparison with previously published results

Figure 52 shows a set of previously published CO₂ isotherms for F400 activated carbon (Humayun and Tomasko, 2000; Pini *et al.*, 2006; Sudibandriyo *et al.*, 2003). Also included in this diagram is the best fit excess sorption isotherm obtained in the present inter-laboratory study. The locations of the excess sorption maxima and the extrapolated sorbed phase densities (cf. Humayun and Tomasko, 2000) coincide with those obtained in the present study, but the maximum excess sorption values of the present set of experiments are consistently higher by approximately 10%. This slightly higher excess sorption capacity is most probably due to differences in sample preparation or due to difference in the sample batch. While the activation temperature in this study is 200 °C over 24 h and Humayun and Tomasko (2000) dried the sample at 110 °C over 12 h. Additionally the procedure of the EU round robin explicitly required either *in-situ* activation of the F400 or transfer to the measuring cell without exposure to air. The differences in the sample batch are hardly to measure. But Humayun and Tomasko (2000) specified her batch with a BET surface area of 850 m² g⁻¹ and micropore volume of 0.37 cm³ g⁻¹ determined by N₂ sorption at 77 K. The batch used in this study shows a BET surface area of 1063 m² g⁻¹ also determined by N₂ sorption at 77 K performed by RWTH Aachen. The measured N₂ BET surface is 1063 m² g⁻¹, calculated over 10 data points in the relative range between 0.1 and 0.3. The DR micropore volume is 0.51 cm³ g⁻¹, determined in the relative pressure range between 4x10⁻⁵ and 3x10⁻² over 28 data points.

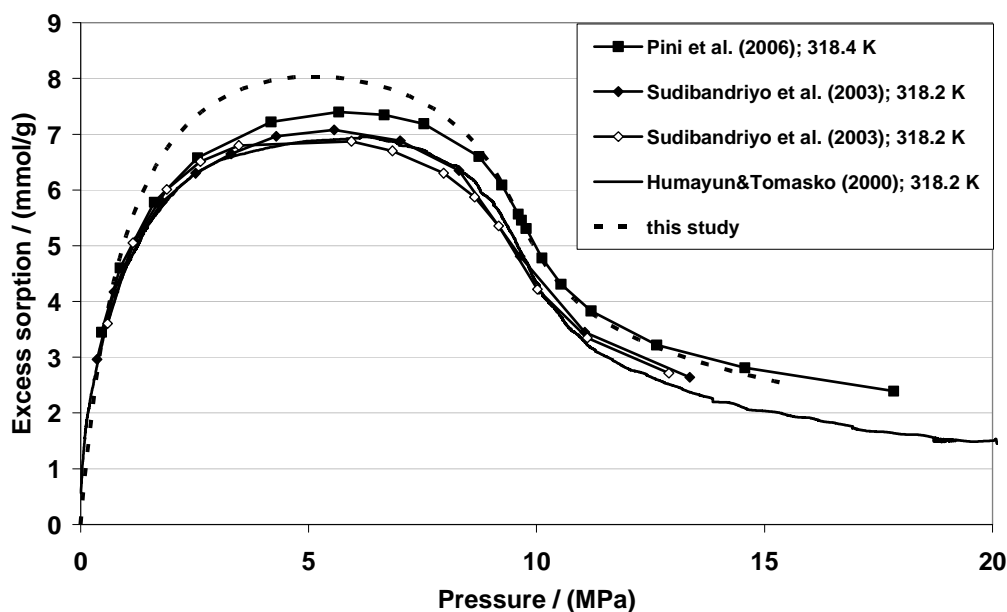


Figure 53: Comparison of CO₂ excess sorption results for F400 activated carbon of the present study (dashed line) with literature data

C.3.3 Discussion

The inter-laboratory studies on CO₂ sorption on natural (Argonne Premium) coals by Goodman *et al.* (2004, 2007) have revealed substantial discrepancies among the results of the participating laboratories. The European inter-laboratory study on high-pressure CO₂ sorption, initiated in a joint attempt to overcome these experimental problems, has yielded very promising results. The isotherms determined by the participating laboratories on an F400 activated carbon sample showed an excellent agreement with inter-laboratory deviations < 5% and a very good intra-laboratory reproducibility (variations < 1%). Workshops and exchange of technical information among the member groups during the first phase of this initiative have substantially contributed to an improvement of sample preparation and measuring procedures and the identification of potential errors and pitfalls in the determination of high-pressure CO₂ sorption isotherms. The direct comparison of manometric and gravimetric techniques indicated excellent agreement. Selected issues concerning the accuracy of the experimental measurements are discussed briefly in the following sections and appendix.

C.3.4 Effect of moisture content and variability of batch composition

To study the effects of even short-term exposure to atmospheric air/moisture, one set of sorption measurements was performed at RWTH Aachen with F400 aliquots that were exposed to atmospheric air for several minutes after the activation procedure. The two resulting isotherms denoted as RWTH-3 and RWTH-4 are plotted in figure 54 together with published literature data (see above). The two RWTH isotherms show a very good agreement with those published by Humayun and Tomasko (2000) and Sudibandriyo *et al.* (2003) reaching a maximum excess sorption capacity of $\sim 7 \text{ mmol g}^{-1}$. The CO_2 excess sorption isotherm for F400 by Pini *et al.* (2006) has a slightly higher maximum excess sorption capacity ($\sim 7.4 \text{ mmol g}^{-1}$), ranging between the values of Humayun and Tomasko (2000) and Sudibandriyo *et al.* (2003) on the one hand and those of the present study on the other hand. This comparison shows that failure to rigorously adhere to well-defined identical sample treatment procedures can lead to significant discrepancies in CO_2 excess sorption measurements on activated carbons. An alternative, though less likely explanation for such discrepancies could be variability of sorption properties of different batches of activated carbon (table 27).

Table 31: Characteristic surface parameters determined low pressure isotherm of N_2 at 77K

	BET surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	DR Micropore volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	NLDFT Micropore volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
F400 batch of this study	1063	0.51	0.64
Humayun [4]	850	0.37	

We acknowledge that the surface area available to CO_2 may be different from that measured by N_2 adsorption. However, this variability, in particular with respect to CO_2 sorption could explain the difference to the published (Humayun and Tomasko, 2000; Pini *et al.*, 2006; Sudibandriyo *et al.*, 2003) isotherm.

In the present study the same batch of F400 was used by all participating laboratories.

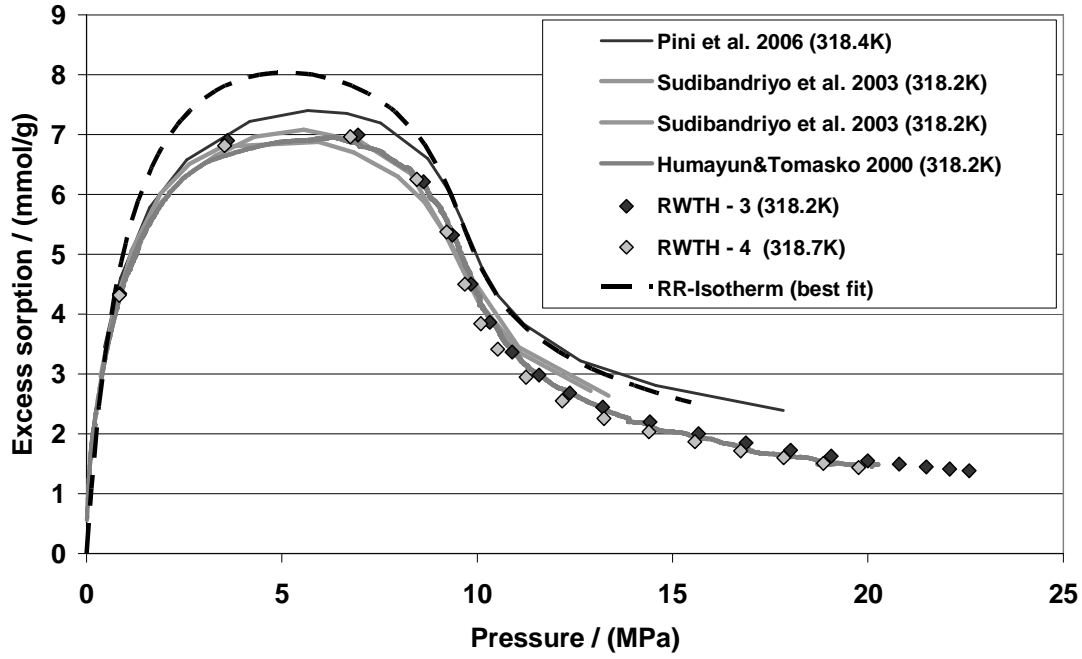


Figure 54: Comparison of previously published excess sorption isotherms for CO₂ on F400 activated carbon with two measurements performed at RWTH Aachen on samples exposed briefly to air after activation.

The experimental sorption isotherms from the literature and the RWTH-3 and RWTH-4 isotherms were fitted by the three-parameter excess sorption function (equation (62)). The parameters resulting from this procedure and information on the quality of the fits are summarized in table 32.

Table 32: Fit parameters of CO₂ excess sorption isotherms on F400 activated carbon from the literature and RWTH Aachen measurements 3 and 4 (modified drying procedure). Sorbed phase density (ρ_{sorbed}), maximum absolute sorption capacity $n_{\text{sorbed}}(\infty)$ and Langmuir coefficient ($K_{L,V}$) were fitted by regression of equation (62).

	Excess sorption at 5 MPa (mmol g ⁻¹)	T (K)	ρ_{sorbed} (kg m ⁻³)	$n_{\text{sorbed}}(\infty)$ (mmol g ⁻¹)	$K_{L,V}$ (MPa)	No. of data points	Quality of fit Δn
RWTH – 3	7.2	318.2	1014	9.5	0.97	21	0.20
RWTH – 4	7.1	318.2	995	9.5	0.98	17	0.17
Pini <i>et al.</i> (2006)	7.4	318.4	1043	10.4	1.20	19	0.12
Sudibandriyo <i>et al.</i> (2003)	7.0	318.2	1019	9.3	0.94	13	0.12
Sudibandriyo <i>et al.</i> (2003)	6.9	318.2	1013	9.2	0.90	13	0.08
Humayun and Tomasko (2000)	7.0	318.2	1008	9.5	1.05	4779	

C.3.5 Using Helium as reference gas

Both, the gravimetric as well as the manometric method use helium as a reference gas to determine the void volume (manometric) or the buoyancy correction for the sample volume (gravimetric). Helium is commonly considered as « non-adsorbing » or the least adsorbing gas. A small degree of helium sorption (which cannot be excluded but also not quantified) will lead to a underestimation of the sample volume for both methods. This, in turn, would result in an error (overestimation) of the excess sorption capacity. As noted by Sakurovs *et al* (2009), helium adsorption, if present, will be in the $\mu\text{mol g}^{-1}$ range as compared to CO₂ sorption capacity of the F400 sample which is in the mmol g^{-1} range and hence can be neglected. By definition and experimental practice, the manometric as well as the gravimetric sorption experiments represent a differential measuring method with helium as a standard reference gas.

C.4 Conclusion

The results of the first phase of the European inter-laboratory test on high-pressure CO₂ sorption show an excellent agreement of the results obtained by the four participating laboratories. The deviations of the sorption isotherms are less than 5 % and the intra-laboratory reproducibility is better than 1% for each laboratory. One result of the study is the high comparability of isotherms obtained from different methods, i.e. manometric and gravimetric, taking into account a proper sample preparation and starting conditions.

Excess sorption values measured in this study are consistently higher than those reported in the literature for the same sorbent/sorptive system (F400/CO₂). This offset is most likely due to difference in the initial conditions (activation and drying of the samples) but could also reflect variability in the batches of F400 used.

A three-parameter excess sorption function based on a Langmuir-type absolute sorption function was found to be adequate to represent the experimental data of this study with sufficient accuracy within the limits of present-day experimental uncertainties. The “EU-Round Robin” parameter set reported in

Table 30 is considered to define the presently highest quality excess sorption isotherm for CO₂ on F400 at 318 K.

The determination of accurate high-pressure sorption isotherms for CO₂ still represents a challenge. However, the increasing number of published high-quality data indicates that significant progress has been made during recent years.

Inter-laboratory studies can help to identify and avoid pitfalls and to formulate standard procedures that improve overall data quality. The present study has revealed a number of potential experimental problems in particular of the manometric procedure and has identified strategies to avoid or minimize their impact on data quality. Thus, apart from using high performance pressure and temperature sensors, careful adjustment of pressure steps during the measuring procedure is recommended. Finally the importance of well-defined procedures for sample preparation is emphasized.

The results presented here provide a benchmark for future studies on the sorption of supercritical CO₂ on natural coals and help to improve and optimize the experimental standards. Meanwhile several other laboratories world-wide have joined this initiative and

have been supplied with standards and instructions. Work is presently in progress to determine high-pressure excess sorption isotherms of CO₂ on selected natural coals with the same level of accuracy as for the F400 activated carbon.

C.5 Acknowledgements

This research was conducted in the context of the MOVECBM (Monitoring and Verification of Enhanced Coalbed Methane) Project supported by the European Commission under the 6th Framework Programme.

The raw data for this comparison were kindly provided by the authors of these publications (Humayun and Tomasko, 2000; Pini *et al.*, 2006; Sudibandriyo *et al.*, 2003).

C.6 Notation

Symbols	Units	Physical
$K_{L,V}$	[MPa]	Langmuir parameter
$m_{\text{transferred}}$	[g]	Mass transferred from reference to sample cell
$m_{\text{coal}}, m_{\text{sample}}$	[g]	mass of coal
m_{excess}	[g]	Excess sorption mass
Δm	[g]	Incremental sample weight in gravimetric experiment
n	[mmol]	amount of substance of gas
p	[MPa]	Gas pressure
p_i	[MPa]	i = equil. p in sample cell of previous sorption step $i+1$ = equil. pressure of filling the reference cell $i+2$ = equil. pressure in sample cell of sorption step
p_{ri}	[MPa]	initial reference cell pressure
p_{rf}	[MPa]	final reference cell pressure
p_{si}	[MPa]	initial sample cell pressure
p_{sf}	[MPa]	final sample cell pressure
$R = 8.31451$	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	gas constant
T	[K]	Temperature
t_{equil}	[h]	Time taken for equilibration
S_{excess}	[mmol g ⁻¹]	Excess sorption
S_{absolute}	[mmol g ⁻¹]	Absolute sorption
V_R, V_{ref}	[cm ³]	reference cell volume
V_V, V_{void}	[cm ³]	void volume of sample cell
V_{sample}	[cm ³]	Skeletal volume
Z_{ri}		initial reference real gas compressibility factor
Z_{rf}		final reference real gas compressibility factor
Z_{si}		initial sample real gas compressibility factor
Z_{sf}		final sample real gas compressibility factor
σ_i		inaccuracy of measurement of parameter
ρ^{i, CO_2}	[g cm ⁻³]	Free gas density of CO ₂ to the time i , e =equilibrium
ρ_{sample}	[g cm ⁻³]	Skeletal density of the sample

C.7 References

- ASTM D1412-99, 1999. Standard Test Method for Equilibrium Moisture of Coal at 96 to 97 Percent Relative Humidity.
- Bae J.S., Bhatia S.K., 2006. High-Pressure Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Coal. *Energy & Fuels* **20**, 2599-2607.
- Belmabkhout Y., Frère M., De Weireld G., 2004. High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. *Measurement Science and Technology* **15**, 848-858.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., 2003. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne Premium Coals: Pure components and mixtures. *International Journal of Coal Geology* **55**, 205-224.
- De Weireld G., Frère M., Jadot R., 1999. Automated determination of high-temperature and high-pressure gas adsorption isotherms using a magnetic suspension balance. *Measurement Science and Technology* **10**, 117-126.
- Dreisbach F., Staudt R., Tomalla M., Keller J.U., 1996. In *Fundamentals of Adsorption*, Proceedings of the 5th International Conference on Fundamentals of Adsorption, Asilomar, CA, USA, may 1995; Le Van, M.D.; Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, USA, 259-268.
- Dreisbach F., Seif R., Losch H.W., 2003. Adsorption equilibria of CO/H₂ with a magnetic suspension balance: Purely gravimetric measurement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **71**, 73-82.
- Fitzgerald J.E., Robinson R.L. Jr., Gasem K.A.M., 2006. Modeling High-Pressure Adsorption of Gas Mixtures on Activated Carbon and Coal Using a Simplified Local-Density Model. *Langmuir* **22**, 9610-9618.
- Fitzgerald J.E., Pan Z., Sudibandriyo M., Robinson R.L. Jr., Gasem K.A.M., Reeves S., 2005. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany coal. *Fuel* **84**, 2351-2363.

- Frère M., De Weireld G., Jadot R., 1998. In *Fundamentals of Adsorption*, Proceedings of the 6th International Conference on Fundamentals of Adsorption, Presqu'île de Giens, France, Meunier F., Elsevier Paris, France, 279-284.
- Goodman A.L., Busch A., Bustin M., Chikatarla L., Day S., Duffy G.J., Fitzgerald J.E., Gasem K.A.M., Gensterblum Y., Hartman C., Jing C., Krooss B.M., Mohammed S., Pratt T., Robinson Jr. R.L., Romanov V., Sakurovs R., Schroeder K., White C.M., 2007. Inter-laboratory comparison II: CO₂ isotherms measured on moisture-equilibrated Argonne premium coals at 55°C and up to 15 MPa. *International Journal of Coal Geology* **72**, 153-164.
- Goodman A.L., Busch A., Duffy G., Fitzgerald J.E., Gasem K.A.M., Gensterblum Y., Krooss B.M., Levy J., Ozdemir E., Pan Z., Robinson, Jr. R.L., Schroeder K., Sudibandriyo M., White C.M., 2004. An Inter-laboratory Comparison of CO₂ Isotherms Measured on Argonne Premium Coal Samples. *Energy & Fuels* **18**, 1175-1182.
- Humayun R., Tomasko D.L., 2000. High-resolution adsorption isotherms of supercritical carbon dioxide on activated carbon. *AIChE Journal* **46**, 2065-2075.
- Jagiello J., Thommes M., 2004. Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon* **42**, 1227-1232.
- Krooss B.M., van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H.J.M., David P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* **51**, 69-92.
- Mavor M.J., Hartman C., Pratt T.J., 2004. Uncertainty in Sorption Isotherm Measurements, paper 411, Proceedings 2004 International Coalbed Methane Symposium, University of Alabama, Tuscaloosa, May.
- McCarty R.D., Arp V.D., 1990. A new wide range equation of state for helium. *Advances in Cryogenic Engineering* **35**, 1465-1475.
- Menon P.G., 1967. Adsorption at high pressures. *Chemical Reviews* **68**, 277-294.
- Pini R., Ottiger S., Rajendran A., Storti G., Mazzotti M., 2006. Reliable measurement of near-critical adsorption by gravimetric method. *Adsorption* **12**, 393-403.

- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., 1999. *Adsorption by powders and porous solids*; Academic Press London.
- Sakurovs, R., Day, S., Weir, S., 2009. Causes and consequences of errors in determining sorption capacity of coals for carbon dioxide at high pressure. *International Journal of Coal Geology* **77**, 16-22.
- Siemons N., Busch A., 2007. Measurement and interpretation of supercritical CO₂ sorption on various coals. *International Journal of Coal Geology* **69**, 229-242.
- Sircar S., 1999. Gibbsian surface excess for gas adsorption - revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **38**, 3670-3682.
- Span R., Wagner W., 1996. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **25**, 1509-1596.
- Sudibandriyo M., Pan Z., Fitzgerald J.E., Robinson Jr. R.L., Gasem K.A.M., 2003. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 K and pressures up to 13.6 MPa. *Langmuir* **19**, 5323-5331.
- van Hemert P., Bruining J., Rudolph E., Wolf K-H. A.A., Maas J.G., 2009. Review of Scientific Instruments (submitted).
- van Hemert P., Wolf K-H. A.A., Bruining J., 2007. The intrinsic reliability of manometric sorption apparatus using supercritical carbon dioxide, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, CA, 1-11.

Résumé :

La sorption de CO₂ et de CH₄ dans des charbons a été caractérisée au laboratoire afin d'étudier la faisabilité du stockage géologique de CO₂ dans les veines de charbon. La diffusion et la sorption de CO₂ et de CH₄ sur des charbons du bassin de Lorraine et du bassin de Gardanne ont été étudiées par une méthode gravimétrique jusqu'à une pression de 5 MPa et pour des températures variant de 283 à 333 K.

La cinétique de sorption dépend du gaz utilisé, de la granulométrie, de la pression en gaz et de la température. Elle peut être représentée par un modèle unipore basé sur la loi de Fick. Le coefficient de diffusion de CO₂ dans le charbon est supérieur à celui du CH₄ et est d'environ 10⁻¹² m² s⁻¹, valeur de diffusion assez faible.

A l'équilibre, la température, la pression, le gaz utilisé, la composition des charbons et la teneur en eau sont des paramètres qui influencent la capacité de sorption sur les charbons. Le charbon du bassin de Lorraine possède une plus grande capacité de sorption de CO₂ (1,6 mmol g⁻¹, soit ~ 36 m³ t⁻¹) que celle du charbon du bassin de Gardanne. Le modèle de Dubinin-Astakhov basé sur un remplissage volumique des pores, rend mieux compte de la sorption de CO₂ et CH₄ que les modèles de Dubinin-Radushkevich et de Langmuir. Par ailleurs, les mécanismes de sorption de l'eau sur le charbon ont été mis en évidence, permettant de mieux interpréter l'influence de l'eau sur la capacité de sorption des gaz.

A partir de l'ensemble des résultats, une évaluation des possibilités de stockage est discutée. Il en ressort la nécessité d'études complémentaires dans le but d'améliorer la perméabilité de la veine à l'échelle du site de stockage pour permettre une meilleure injectivité du gaz.

Mots-clés : charbon, stockage géologique, CO₂, diffusion, sorption, porosité, Langmuir, sorption de l'eau

Abstract :

The CO₂ and CH₄ sorption onto coals has been characterized in laboratory in order to study the feasibility of CO₂ geological storage in coal seams. The diffusion and sorption of CO₂ and CH₄ on coals of Lorraine and Gardanne basins have been performed from a gravimetric method until a pressure of 5 MPa and for temperatures from 283 to 333 K.

The kinetics of sorption depends on the nature of gas, the grain size of coal, the gas pressure and the temperature. It can be represented by a unipore model based on Fick's law. The CO₂ diffusion coefficient on coal is higher than that of CH₄ and is about 10⁻¹² m² s⁻¹.

At equilibrium, the temperature, pressure, nature of gas, composition of coal and water content are parameters that influence the sorption capacity of coals. The coal of Lorraine basin has a greater capacity for sorption of CO₂ (1.6 mmol g⁻¹, ~ 36 m³ t⁻¹) than that of coal of Gardanne basin. The model of Dubinin-Astakhov based on a pore volume filling, has a best fit of sorption data than Dubinin-Radushkevich and Langmuir models. Finally, the different mechanisms of water sorption on coal have been identified and can better interpret the influence of moisture on the gas sorption capacity.

From all results, an assessment of capacity storage is discussed. This indicates the need for further studies in order to improve the permeability of the coal seams across the storage site for better gas injectivity.

Keywords : coal, geological storage, CO₂, diffusion, sorption, porosity, Langmuir, water sorption