



HAL
open science

Étude expérimentale des échanges gazeux dans le charbon dans un contexte d'injection de CO₂ et de récupération assistée de CH₄

Franck Amoih

► **To cite this version:**

Franck Amoih. Étude expérimentale des échanges gazeux dans le charbon dans un contexte d'injection de CO₂ et de récupération assistée de CH₄. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2024. Français. NNT : 2024LORR0029 . tel-04748772

HAL Id: tel-04748772

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04748772v1>

Submitted on 22 Oct 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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Laboratoire de Chimie et Physique
Approche Multi-échelles des Milieux Complexes

**Ecole doctorale des Sciences et Ingénieries des Ressources
Naturelles (SiReNa)**

THESE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Géosciences

Présentée par

Franck Aristide Koffi AMOIH

**Etude expérimentale des échanges gazeux dans le
charbon dans un contexte d'injection de CO₂ et de
récupération assistée de CH₄**

Soutenue publiquement le 12 avril 2024

Composition du jury :

| | | |
|------------------------------|-------------------------|--|
| Président du jury : | M Jacques PIRONON | DR CNRS, GeoRessources |
| Rapporteurs : | M. David GREGOIRE | Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour |
| | Mme Véronique WERNERT | Maîtresse de conférences, Université Aix-Marseille |
| Examineur : | M. Laurent BECCALETTO | Docteur HDR, BRGM |
| Membres invités : | M. Thierry ZIMNY | Professeur, Université de Lorraine |
| | Mme Christelle VAGNER | Maîtresse de conférences, Université de Lorraine |
| Directeurs de thèse : | M. Dragan GRGIC | Professeur, Université de Lorraine |
| | Mme Gisèle FINQUENEISEL | Professeure, Université de Lorraine |



THESE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Géosciences

Présentée par

Franck Aristide Koffi AMOIH

**Etude expérimentale des échanges gazeux dans le
charbon dans un contexte d'injection de CO₂ et de
récupération assistée de CH₄**

Soutenue publiquement le 12 avril 2024

Composition du jury :

| | | |
|------------------------------|-------------------------|--|
| Président du jury : | M Jacques PIRONON | DR CNRS, GeoRessources |
| Rapporteurs : | M. David GREGOIRE | Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour |
| | Mme Véronique WERNERT | Maîtresse de conférences, Université Aix-Marseille |
| Examineur : | M. Laurent BECCALETTO | Docteur HDR, BRGM |
| Membres invités : | M. Thierry ZIMNY | Professeur, Université de Lorraine |
| | Mme Christelle VAGNER | Maîtresse de conférences, Université de Lorraine |
| Directeurs de thèse : | M. Dragan GRGIC | Professeur, Université de Lorraine |
| | Mme Gisèle FINQUENEISEL | Professeure, Université de Lorraine |



Dédicace

*Je rends toute la gloire à **DIEU** Tout-Puissant, pour sa bonté, son amour et sa miséricorde.*

Je dédie cet ouvrage à :

*Ma mère **Eugénie**, ma sœur **Jocelyne**, mes frères **Loïc** et **Nathan** pour leur soutien inestimable.*

*Mon père **Kouassi AMOIH**, qui je sais aurait tant voulu voir ce mémoire. Je voudrais te remercier pour ton amour et tes conseils. Sache que je suis très heureux de t'avoir eu comme père, ami, et conseiller. Tu me manques beaucoup et j'espère que de là-haut tu es fier de moi.*

*Mon amie **Ano Affoua Marina Cathérine KOUADIO**, avec qui j'ai partagé cette ambition de faire une thèse. Je voudrais te remercier pour ton soutien et tes conseils. Sache que je suis aussi allé au bout de ce projet pour te rendre hommage. Tu me manques beaucoup et j'espère que de là-haut tu es aussi fier de moi.*

Remerciements

Durant ces années de thèse passées entre les laboratoires GeoRessources (majoritairement) et LCP-A2MC, j'ai pu avoir d'excellentes relations avec toutes les personnes y travaillant. J'en profite ici pour leur adresser mes remerciements. Je remercie Monsieur Dragan GRGIC, Professeur à l'ENSG et Madame Gisèle FINQUENEISEL, Professeure à l'IUT Chimie de Saint-Avold, de m'avoir accueilli dans leurs équipes de recherche, de m'avoir encadré et conseillé pendant cette longue période, et d'avoir mis à ma disposition leurs expériences, leurs connaissances, tout le matériel et les moyens nécessaires à mes travaux.

Monsieur Thierry ZIMNY, Professeur à l'IUT Chimie de Saint-Avold, a participé à l'encadrement de ma thèse ; il m'a apporté : ses conseils, son aide et son soutien. Je remercie aussi Madame Christelle VAGNER, Maîtresse de conférences à l'IUT Chimie de Saint-Avold, qui a suivi ce projet de thèse jusqu'à son dénouement, elle m'a apporté : ses conseils, ses connaissances et son soutien.

Monsieur David GREGOIRE, Professeur à l'université de Pau et des Pays de l'Adour, et Madame Véronique WERNERT, Maîtresse de conférences à l'Université Aix Marseille, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Ils l'ont jugé et estimé ; j'en suis très fier et très honoré, et les en remercie sincèrement.

Monsieur Laurent BECCALETTO, chercheur au BRGM, qui a accepté d'être examinateur de ma thèse et d'assister à ma soutenance. Je remercie particulièrement Monsieur Jacques PIRONON, Directeur de recherche au CNRS, d'une part pour avoir participé au Jury en tant qu'examinateur, et d'autre part pour m'avoir apporté depuis le Master, ses connaissances, prodigué ses conseils son soutien et son amitié. Qu'il reçoive en retour toute ma gratitude.

Je remercie les nombreuses personnes travaillant dans l'équipe Hydrogéomécanique Multi-échelles (HGM), pour avoir participé de près ou de loin à mes travaux. Parmi celles-ci, je voudrais distinguer particulièrement Messieurs Fabrice GOLFIER, Directeur adjoint de GeoRessources, Laurent SCHOUAKER et Mohamed MOUMNI qui sont les ingénieurs d'études, Fabrice GBEWADE, Gildas MENSAN et Nathan AMROFEL qui sont mes collègues et amis.

Je remercie les membres de cette nouvelle famille que j'ai pu avoir à Nancy : Papa Guise GBALLET et sa famille, Gnieneman YEO (vieux môgô), Jean-Wilfried MANSILLA (dit pika le marié), Jacqueline BIAO épouse MANSILLA, Jean-Gabriel TRA BOLI, Angelo KOHOU, Roxane KENMEGNE, Tracy GUEYES, Estelle SEDEKON, Nina TIOTE, Blandine ATANLEY (ma moayé), Williams GOSSE, Ange BATOUA et Ashley MOUNDOUNGA

Je remercie également les personnes qui m'ont soutenu depuis la Côte d'Ivoire dans cette aventure : Papa Jean KOUAKOU et sa famille, Papa DOSSO et sa famille, Professeur Yacouba COULIBALY, Professeur Marc-Ephrem ALLIALY, Henri DIARRASSOUBA, Joël KPANGNI, Herman LOUKOU et Bakary KONE

Que tous ceux que je n'aurais pas pu nommer ici, trouvent en ces lignes, l'expression de mon infinie gratitude.

Résumé

La mise en place d'une éco-industrie type CO₂-ECBM (Enhanced Coal Bed Methane by CO₂ injection) dans un bassin passe par une bonne évaluation des réserves de CH₄ disponibles dans les veines de charbons et de leur potentiel de stockage du CO₂. L'analyse du comportement poro-mécanique du charbon et la compréhension des échanges gazeux lors des processus d'injection du CO₂ et de récupération assistée de CH₄ sont essentielles pour optimiser les conditions d'exploitation. L'objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité d'implanter ce type d'exploitation dans le bassin lorrain. Deux charbons de ce bassin ont été sélectionnés ; celui de Folschviller (site pilote du projet REGALOR) et celui de La Houve. Le premier est un charbon bitumineux riche en matières volatiles et le second est un charbon subbitumineux servant de référence, car il a déjà été identifié par le passé comme un bon candidat pour le CO₂-ECBM.

Différents types d'échantillons ont été préparés à partir de ces charbons pour la réalisation des expérimentations. Il s'agit d'abord de poudre fine ayant servi à la caractérisation pétro-physique et chimique du charbon et à l'étude de l'adsorption des gaz sur le charbon par différentes techniques que sont les isothermes d'adsorption, la thermogravimétrie, les courbes de percée et l'infrarouge. Cette même poudre compactée à 200 bars (correspondant aux contraintes *in situ*) a été utilisée en cellule œdométrique pour quantifier les capacités d'adsorption sur des quantités de matériau plus représentatives que celles (très faibles) utilisées pour les isothermes de sorption et pour étudier les caractéristiques de gonflement (gonflement libre, pression de gonflement) de ces charbons. Par ailleurs, des cubes ont été utilisés pour caractériser le comportement poro-élastique du charbon (dans le cadre de la théorie des milieux poreux adsorbants prenant en compte le modèle de Langmuir) et sa capacité de gonflement libre en fonction de la nature du gaz par des essais en cellules de compression triaxiale. Et finalement, une éprouvette cylindrique a servi à l'évaluation de l'influence de l'adsorption sur la perméabilité du charbon mesurée en régime permanent en cellule de compression triaxiale.

Les quantités de CO₂ adsorbées, obtenues à partir des isothermes de sorption, des courbes de percée et des données thermogravimétriques, ont montré que le charbon de Folschviller adsorbe davantage que celui de La Houve. Cela est dû à la porosité et à l'affinité pour ce gaz beaucoup plus élevé du charbon de Folschviller, ce qui en fait un meilleur candidat pour le stockage du CO₂. Il en est de même pour le CH₄, ce qui suggère une meilleure réserve de CH₄ pour le charbon de Folschviller. L'affinité des deux charbons pour le CO₂ est plus élevée que pour le CH₄, ce qui laisse entrevoir un bon taux de récupération du CH₄. Par conséquent, l'échantillon de Folschviller est également un bon candidat pour le CO₂-ECBM et est globalement meilleur que l'échantillon de La Houve. Les données à pression atmosphérique des courbes de percée (entre 0 et 50% d'humidité) et de la thermogravimétrie (entre 25 et 85°C) ont montré que l'augmentation de l'humidité et de la température réduit la capacité d'adsorption du CO₂. Le modèle de Tóth qui correspond mieux aux isothermes d'adsorption des deux charbons et la forme des courbes calorimétriques traduisent une hétérogénéité (en énergie) des sites d'adsorption, due à la distribution des pores et/ou à une chimie de surface variable. La présence de groupements fonctionnels chimiques contenant de l'oxygène dans les spectres IR rassure sur la disponibilité de sites préférentiels d'adsorption de gaz pour l'établissement de la liaison gaz-charbon, qui est de faible énergie (<200 KJ/mol), correspondant à une adsorption physique. Les données thermogravimétriques ont fourni des informations supplémentaires sur la présence d'une très faible quantité de CO₂ chimisorbé (< 6%).

Les valeurs des coefficients poro-élastiques (coefficient de Biot, modules d'incompressibilité de la matrice solide et du squelette) ont été déterminées sur les deux charbons lorrains. Les

paramètres du modèle de Langmuir (ainsi que le module de gonflement) ont été obtenus pour le charbon de Folschviller avec différents gaz (He, Ar, CH₄ et CO₂). Le gonflement libre est beaucoup plus important avec le CO₂ qu'avec les autres gaz, ce qui illustre la grande affinité aux gaz adsorbants de ce charbon, confirmant encore qu'il s'agit d'un très bon candidat pour les opérations de type CO₂-ECBM. La perméabilité au gaz du charbon de Folschviller augmente avec la pression par couplage hydro-mécanique. Dans le cas du CO₂, elle est légèrement inférieure à celle mesurée à l'He et tend à se stabiliser avec les fortes pressions du fait du gonflement de la matrice associée à l'adsorption importante de ce gaz. Les essais sur poudre en cellules œdométriques à travers trois différents dispositifs ont permis d'évaluer des quantités de gaz adsorbés (CO₂ et CH₄) qui sont dans le même ordre de grandeur que celles obtenues avec les isothermes de sorption. Ces essais ont également permis de déterminer le gonflement libre de la poudre de charbon de Folschviller, qui est très proche de celui mesuré sur les cubes du même charbon. Par contre, les pressions de gonflement mesurées sur les poudres sont assez faibles et, dans le cas du charbon de Folschviller, très inférieures aux valeurs théoriques calculées pour les cubes.

Mots-clés : Charbon ; CO₂-ECBM ; Isothermes d'adsorption ; Gonflement ; Paramètres poro-élastiques ; Perméabilité au gaz

Abstract

The establishment of a CO₂-ECBM type eco-industry (Enhanced Coal Bed Methane by CO₂ injection) in a basin requires a good assessment of the CH₄ reserves available in the coal seams and their CO₂ storage potential. The analysis of the poromechanical behavior of coal and the understanding of gas exchanges during the CO₂ injection and enhanced CH₄ recovery processes is essential to optimize operating conditions. The objective of this thesis is to study the feasibility of implementing this type of operation in the Lorraine Basin. Two coals from this basin were selected; that of Folschviller (pilot site of the REGALOR project) and that of La Houve. The first is a bituminous coal rich in volatile matter and the second is a subbituminous coal serving as a reference, because it has already been identified in the past as a good candidate for CO₂-ECBM.

Different types of samples were prepared from these coals for carrying out the experiments. Firstly, it is a fine powder used for the petro-physical and chemical characterization of coal and for the study of gas adsorption on coal by different techniques such as adsorption isotherms, thermogravimetry, breakthrough curves and infrared. This same powder compacted at 200 bars (corresponding to in-situ stresses) was used in an oedometric cell to quantify the adsorption capacities on material quantities more representative than those (very small) used for the sorption isotherms and to study the swelling characteristics (free swelling, swelling pressure) of these coals. Furthermore, cubes were used to characterize the poro-elastic behavior of coal (within the framework of the theory of sorbing porous media taking into account the Langmuir model) and its free swelling capacity as a function of the gas nature with tests in triaxial compression cells. And finally, a cylindrical specimen was used to evaluate the influence of adsorption on the permeability of the coal measured under steady state condition in a triaxial compression cell.

The quantities of CO₂ adsorbed, obtained from sorption isotherms, breakthrough curves, and thermogravimetric data, have shown that the Folschviller coal adsorbs more than that of La Houve. This is due to the higher porosity and affinity for this gas of the Folschviller coal, making it a better candidate for CO₂ storage. The same applies to CH₄, suggesting a better reserve of CH₄ for the Folschviller coal. The affinity of both coals for CO₂ is higher than for CH₄, indicating a good CH₄ recovery rate. Therefore, the Folschviller sample is also a good candidate for CO₂-ECBM and is overall better than the La Houve sample. The breakthrough curves at atmospheric pressure (between 0 and 50% humidity) and thermogravimetric data (between 25 and 85°C) have shown that increasing humidity and temperature reduce the CO₂ adsorption capacity. The Tóth model, which better corresponds to the adsorption isotherms of the two coals and the shape of the calorimetric curves, reflects heterogeneity (in energy) of the adsorption sites, due to the distribution of pores and/or variable surface chemistry. The presence of chemical functional groups containing oxygen in the IR spectra assures the availability of preferential gas adsorption sites for establishing the gas-coal bond, which is of low energy (<200 KJ/mol), corresponding to physical adsorption. The thermogravimetric data provided additional information on the presence of a very small amount of chemisorbed CO₂ (< 6%).

The values of the poro-elastic coefficients (Biot coefficient, incompressibility moduli of the solid matrix and the skeleton) were determined on the two Lorraine coals. The parameters of the Langmuir model (as well as the swelling modulus) were obtained for the Folschviller coal with different gases (He, Ar, CH₄ and CO₂). The free swelling is much greater with CO₂ than

with other gases, which illustrates the great affinity to adsorbent gases of this coal, further confirming that it is a very good candidate for CO₂-ECBM type operations. The gas permeability of Folschviller coal increases with pressure by hydro-mechanical coupling. In the case of CO₂, it is slightly lower than that measured for He and tends to stabilize with high pressures due to the matrix swelling associated with the significant adsorption of this gas. Tests on powder in oedometric cells using three different devices made it possible to evaluate quantities of adsorbed gases (CO₂ and CH₄) in the same order of magnitude as those obtained with the sorption isotherms. These tests also made it possible to determine the free swelling of the Folschviller coal powder, which is very close to that measured on cubes of the same coal. On the other hand, the swelling pressures measured on the powders are quite low and, in the case of Folschviller coal, much lower than the theoretical values calculated for the cubes.

Keywords : Coal; CO₂-ECBM; Adsorption isotherms; Swelling; Poro-elastic parameters; Gas permeability

Tables des matières

| | |
|---|----|
| Résumé | 1 |
| Abstract | 3 |
| Tables des matières | 5 |
| Liste des figures | 9 |
| Liste des tableaux | 15 |
| Introduction générale | 17 |
| Contexte | 18 |
| Problématique | 19 |
| Plan de thèse | 20 |
| Bibliographie | 22 |
| Chapitre 1 : Etat de l'art sur le stockage du CO₂ dans les veines de charbon | 24 |
| 1.1. Introduction | 25 |
| 1.2. Généralités sur le CO₂ et sur le CH₄ | 26 |
| 1.2.1. Propriétés physico-chimiques du CO ₂ et du CH ₄ et utilisations industrielles | 26 |
| 1.2.2. Sources d'émissions naturelles et anthropiques | 27 |
| 1.2.3. CH ₄ dans le charbon | 28 |
| 1.3. Veines de charbon et autres réservoirs géologiques du CO₂ | 28 |
| 1.3.1. Veines inexploitées et CO ₂ -ECBM (Enhanced Coal Bed Methan by CO ₂ injection) | 29 |
| 1.3.2. Aquifères profonds | 31 |
| 1.3.2. Réservoirs d'hydrocarbures déplétés..... | 31 |
| 1.4. Généralités sur le charbon | 32 |
| 1.4.1. Origine et classification des charbons | 32 |
| 1.4.2. Composition du charbon | 33 |
| 1.4.2.1. Partie organique..... | 33 |
| 1.4.2.2. Partie minérale..... | 34 |
| 1.4.2.3. Eau du charbon..... | 35 |
| 1.4.2.4. Gaz dans le charbon | 40 |
| 1.4.3. Propriétés physiques..... | 41 |
| 1.4.3.1. Surface spécifique | 41 |
| 1.4.3.2. Porosité..... | 41 |
| 1.4.3.3. Densité..... | 44 |
| 1.4.3.4. Gonflement/rétrécissement du charbon..... | 45 |
| 1.4.3.5. Perméabilité..... | 50 |
| 1.4.3.6. Transport du gaz dans le charbon..... | 56 |

| | |
|---|-----|
| 1.5. Adsorption et liaison gaz-charbon | 59 |
| 1.5.1. Adsorption | 59 |
| 1.5.2. Liaison gaz-charbon | 59 |
| 1.5.3. Isothermes d'adsorption/désorption et modèles théoriques..... | 60 |
| 1.5.3.1. Modèle de Freundlich..... | 61 |
| 1.5.3.2. Modèle de Langmuir | 62 |
| 1.5.3.3. Modèle de Brunauer-Emmet-Teller (BET) | 62 |
| 1.5.3.4. Modèle de Temkin..... | 63 |
| 1.5.3.5. Modèle de Sips ou de Langmuir-Freundlich | 64 |
| 1.5.3.6. Modèle de Dubinin-Radushkevich | 64 |
| 1.5.3.7. Tóth | 65 |
| 1.5.3.8. Modèle de Dubinin-Astakhov | 65 |
| 1.5.3.9. Discussion | 66 |
| 1.6. Conclusion | 66 |
| 1.7. Bibliographie | 67 |
| <i>Chapitre 2 : Etude comparative de différents charbons du bassin lorrain en vue d'un stockage souterrain type CO₂-ECBM</i> | 90 |
| 2.1. Introduction | 91 |
| 2.2. Matériel et méthodes | 91 |
| 2.2.1. Echantillons de charbon | 91 |
| 2.2.2. Méthodes de caractérisation des charbons..... | 92 |
| 2.2.2.1. Analyses élémentaires et pétrographiques..... | 92 |
| 2.2.2.2. Porosité totale (n_t), surface spécifique et volume des micropores..... | 92 |
| 2.2.3. Spectroscopie infrarouge | 92 |
| 2.2.3.1. Spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse | 92 |
| 2.2.3.2. Mesures d'adsorption du CO ₂ et du CH ₄ | 93 |
| 2.2.4. Isothermes de sorption et liaison gaz-charbon | 93 |
| 2.2.5. Analyses thermogravimétriques | 93 |
| 2.2.6. Courbes de percée | 94 |
| 2.3. Résultats | 95 |
| 2.3.1. Caractérisation des échantillons de charbon..... | 95 |
| 2.3.1.1. Propriétés physico-chimiques des échantillons | 95 |
| 2.3.1.2. Caractérisation de la structure des pores | 97 |
| 2.3.1.3. Groupements fonctionnels des échantillons de charbons..... | 101 |
| 2.3.2. Adsorption des gaz | 109 |
| 2.3.2.1. Isothermes d'adsorption et enthalpies d'adsorption | 109 |
| 2.3.2.2. Capacités d'adsorption des échantillons de charbon secs/humides..... | 111 |
| 2.3.2.3. Capacité d'adsorption des charbons en fonction de la température | 114 |

| | |
|---|-----|
| 2.4. Discussions | 115 |
| 2.4.1. Capacités de stockage, modélisations des isothermes à 30°C, propriétés physico-chimiques et volumes poreux des charbons | 115 |
| 2.4.2. Liaison gaz-charbon | 119 |
| 2.4.3. Analyse comparative des charbons étudiés pour le CO ₂ -ECBM | 120 |
| 2.4.4. Effet de l'eau sur la capacité d'adsorption et sur les groupements O-H | 120 |
| 2.4.5. Effet de la température sur la capacité d'adsorption | 122 |
| 2.5. Conclusion | 122 |
| 2.6. Bibliographie | 124 |
| <i>Chapitre 3 : Influence de l'adsorption de gaz sur les propriétés poro-élastiques et la perméabilité du charbon rocheux en cellule triaxiale</i> | 128 |
| 3.1. Introduction | 129 |
| 3.2. Matériaux et méthodes | 131 |
| 3.2.1. Rappels théoriques | 131 |
| 3.2.1.1. Mécaniques des milieux poreux adsorbants | 131 |
| 3.2.1.2. Perméabilité au gaz en régime permanent | 133 |
| 3.2.2. Echantillons de charbon | 134 |
| 3.2.3. Dispositifs et protocoles expérimentaux | 135 |
| 3.2.3.1. Essais sur cubes en cellules triaxiales : détermination des coefficients poro-élastiques et du taux de gonflement | 135 |
| 3.2.3.2. Essais de perméabilité au gaz sur cylindres en cellules triaxiales PEEK | 137 |
| 3.3. Résultats et discussions | 140 |
| 3.3.1. Essais de compressibilité aux gaz sur cubes en cellules triaxiales | 140 |
| 3.3.1.1. Détermination du module d'incompressibilité isotrope drainé du squelette K | 140 |
| 3.3.1.2. Détermination du module d'incompressibilité isotrope de la matrice solide K_s , du coefficient de Biot α_s et du module de gonflement Z_p | 141 |
| 3.3.2. Essais de perméabilité au gaz sur cylindre en cellule triaxiale | 149 |
| 3.3.2.1. Mesures de perméabilité | 149 |
| 3.4. Conclusion | 151 |
| 3.5. Bibliographie | 154 |
| <i>Chapitre 4 : Adsorption et gonflement du charbon en poudre en cellule œdométrique</i> | 157 |
| 4.1. Introduction | 158 |
| 4.2. Matériaux et méthodes | 158 |
| 4.2.1. Echantillons de charbon | 158 |
| 4.2.2. Dispositifs expérimentaux | 158 |
| 4.2.3. Protocoles expérimentaux | 159 |
| 4.2.3.1. Essais d'adsorption à volume constant sous presse mécanique (dispositif 1) | 159 |
| 4.2.3.2. Essais d'adsorption à volume libre (dispositif 2) | 160 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.3.3. Essais d'adsorption sous contrainte et avec température contrôlée (dispositif 3) | 162 |
| 4.3. Résultats expérimentaux | 163 |
| 4.3.1. Indices des vides des échantillons durant les différents essais | 163 |
| 4.3.2. Essais d'adsorption à volume constant sous presse mécanique (dispositif 1) | 164 |
| 4.3.3. Essais d'adsorption à volume libre (dispositif 2) | 167 |
| 4.3.4. Essais d'adsorption sous contrainte et avec température contrôlée (dispositif 3) | 169 |
| 4.4. Discussions | 171 |
| 4.4.1. Quantités adsorbées de gaz et cinétique d'adsorption (isothermes vs cellule œdométrique) 171 | |
| 4.4.2. Analyse du gonflement lié à l'adsorption en cellule œdométrique | 176 |
| 4.5. Conclusion | 177 |
| 4.6. Bibliographie | 180 |
| <i>Conclusion générale et perspectives</i> | 181 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 188 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1. 1: Diagramme de phase du CO ₂ à l'état pur (Bert-Manoz, 2014)..... | 26 |
| Figure 1. 2: Processus d'adsorption de l'eau dans un micropore ouvert de charbon (Charrière, 2009)36 | |
| Figure 1. 3: Processus d'adsorption de la vapeur d'eau dans les charbons avec l'augmentation de la pression relative. I : adsorption sur des sites contenant de l'oxygène ; II : liaison H entre les molécules d'eau ; III : formation d'amas d'eau ; IV : remplissage de micropores par des amas d'eau et condensation capillaire dans des pores étroits (Charrière et Behra, 2010)..... | 36 |
| Figure 1. 4: Teneur en eau à l'équilibre de charbons de différents rangs (Beamish et Crosdale, 1998; Bratek et al., 2002; Busch et al., 2007; Clarkson et Bustin, 2000; Crosdale et al., 1998a; Day et al., 2008b, 2005; Gasem et al., 2002a; Hildenbrand et al., 2006; Laxminarayana et Crosdale, 2002, 1999a; Mastalerz et al., 2004; Moore et Crosdale, 2006; Ozdemir et Schroeder, 2009; Pan et Connell, 2007; Prinz et al., 2004; Saghafi et al., 2007) | 37 |
| Figure 1. 5: Sites de sorption de chaque gaz à une couverture de surface fixe donnée (pression et température fixes) et l'intersection pour les isothermes de sorption multicomposant (Busch et Gensterblum, 2011)..... | 40 |
| Figure 1. 6: Représentation schématique d'une particule de charbon : (1) fractures et pores ouverts, (2) pores fermés (Gregg et Sink, 1982)..... | 43 |
| Figure 1. 7: (A) types des pores ; (B) isothermes d'adsorption/désorption à l'azote et les formes correspondantes de pores dans les charbons (Liu et al., 2022)..... | 44 |
| Figure 1. 8: Evolution des déformations volumétriques avec la pression interstitielle de l'hélium et du méthane (Harpalani et Schraufnagel, 1990). | 46 |
| Figure 1. 9: Déformations du charbon sous différents gaz (H ₂ S, CO ₂ , CH ₄ et N ₂) à 0.6 MPa (Chikatamarla et al., 2004). | 47 |
| Figure 1. 10: Gonflement induit par l'adsorption du charbon soumis au CO ₂ et au CH ₄ (Zutshi et Harpalani, 2004). | 47 |
| Figure 1. 11: Gonflement induit par l'adsorption du charbon soumis à l'He (Zutshi et Harpalani, 2004). | 48 |

| | |
|--|-----|
| Figure 1. 12: Gonflement induit par l'adsorption d'échantillons de charbon soumis à différents gaz (Robertson et Christiansen, 2005b)..... | 48 |
| Figure 1. 13: Changements de la perméabilité dans les échantillons de charbon soumis à une augmentation de la pression de confinement (Somerton et al., 1975)..... | 52 |
| Figure 1. 14: Changements de la perméabilité observés dans les échantillons de charbon soumis à une respectivement au CH ₄ et au N ₂ en fonction de la pression de confinement (Somerton et al., 1975)... | 53 |
| Figure 1. 15: Modèle de migration du CH ₄ à travers le charbon durant l'injection du CO ₂ : adsorption (CO ₂), désorption (CH ₄), diffusion et écoulement de Darcy (Mukherjee et Misra, 2018)..... | 57 |
| Figure 1. 16: Transport du gaz dans le charbon. Deux types de porosité (primaire dans la matrice et secondaire dans le réseau de cleat) à l'origine de deux mécanismes de transport (diffusion de Fick et écoulement de Darcy) (Defossez, 2011) | 58 |
| Figure 1. 17: Les différents types d'isothermes d'adsorption. Ps est la pression de vapeur saturante du gaz (IUPAC, 1972)..... | 61 |
| | |
| Figure 2. 1: Dispositif expérimental pour l'acquisition des courbes de percée. A) échantillon sec, B) échantillon humidifié..... | 95 |
| Figure 2. 2: Eprouvettes cylindriques des charbons étudiés. A: Box 18, B: Box 109, C: TH01..... | 97 |
| Figure 2. 3: Distribution des pores et porosité totale du Box 18. Le domaine des macropores est délimité par des tirets et le domaine des mésopores est délimité par des points. | 100 |
| Figure 2. 4: Distribution des pores et porosité totale du Box 109. Le domaine des macropores est délimité par des tirets et le domaine des mésopores est délimité par des points. | 100 |
| Figure 2. 5: Distribution des pores et porosité totale du TH01. Le domaine des macropores est délimité par des tirets et le domaine des mésopores est délimité par des points. | 101 |
| Figure 2. 6: Spectres IR des échantillons étudiés..... | 102 |
| Figure 2. 7: Spectres IR de l'échantillon Box 18 sous différents flux de gaz (CO ₂ , CH ₄) et à pression atmosphérique | 104 |
| Figure 2. 8: Spectres IR de l'échantillon Box 109 sous différents flux de gaz (CO ₂ , CH ₄) et à pression atmosphérique | 104 |

| | |
|---|-----|
| Figure 2. 9: Spectres IR de l'échantillon TH01 sous différents flux de gaz (CO ₂ , CH ₄) et à pression atmosphérique | 105 |
| Figure 2. 10: Spectres IR de l'échantillon Box 18 sous flux de CO ₂ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique | 106 |
| Figure 2. 11: Spectres IR de l'échantillon Box 109 sous flux de CO ₂ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique | 106 |
| Figure 2. 12: Spectres IR de l'échantillon TH01 sous flux de CO ₂ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique | 107 |
| Figure 2. 13: Spectres IR de l'échantillon Box 18 sous flux de CH ₄ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique | 107 |
| Figure 2. 14: Spectres IR de l'échantillon Box 109 sous flux de CH ₄ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique | 108 |
| Figure 2. 15: Spectres IR de l'échantillon TH01 sous flux de CH ₄ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique | 108 |
| Figure 2. 16: Isothermes d'adsorption des échantillons étudiés (30°C). (A) CO ₂ ; (B) CH ₄ | 109 |
| Figure 2. 17: Isothermes d'adsorption et enthalpies correspondantes du CO ₂ et du CH ₄ pour l'échantillon Box 18 (30°C) | 110 |
| Figure 2. 18: Isothermes d'adsorption et enthalpies correspondantes du CO ₂ et du CH ₄ pour l'échantillon Box 109 (30°C) | 110 |
| Figure 2. 19: Isothermes d'adsorption et enthalpies correspondantes du CO ₂ et du CH ₄ pour l'échantillon TH01 (30°C)..... | 111 |
| Figure 2. 20: Isothermes d'adsorption de l'eau des échantillons étudiés à 30°C | 112 |
| Figure 2. 21: Courbes de percée au CO ₂ des échantillons de charbon | 112 |
| Figure 2. 22: Courbes de percée au CO ₂ des échantillons de charbon secs et humides. (A) Box 18; (B) Box 109; (C) TH01..... | 113 |
| Figure 2. 23: Quantités de CO ₂ adsorbées (exprimée en % par rapport à la masse initiale de charbon) en fonction de la température obtenues par ATG (analyse thermo-gravimétrique) à pression atmosphérique | 114 |

| | |
|---|-----|
| Figure 2. 24: Variation de la masse des charbons déterminée par des analyses thermogravimétriques sous un flux de CO ₂ suivi d'un flux He à température constante (30 °C) et pression atmosphérique | 115 |
| Figure 2. 25: Différents modèles réalisés à partir des isothermes d'adsorption au CH ₄ des échantillons de charbon à 30 °C. Données expérimentales (symboles), Langmuir (tirets), Tóth (ligne continue), Temkin (tirets et points) et de Freundlich (points)..... | 118 |
| Figure 2. 26: Différents modèles réalisés à partir des isothermes d'adsorption au CH ₄ des échantillons de charbon à 30 °C. Données expérimentales (symboles), Langmuir (tirets), Tóth (ligne continue), Temkin (tirets et points) et de Freundlich (points)..... | 118 |
| Figure 3. 1: (A) Schéma du gonflement physico-chimique de la matrice de charbon et de réduction de la porosité associée. (B) Schéma du mécanisme hydro-mécanique (diminution des contraintes effectives) de contraction de la matrice et de l'augmentation de la porosité associée. | 129 |
| Figure 3. 2: Photographie des différentes éprouvettes (cubes et cylindre) utilisées pour les essais. De gauche à droite : cube Box 18-1, cube Box 18-2, cube TH01, cylindre Box-18..... | 135 |
| Figure 3. 3: (A) Positions schématiques des six jauges de déformation sur les faces de l'échantillon cubique de charbon couvrant les trois directions (ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_3) dans l'espace. Les plans horizontaux formés par les lignes noires en pointillés correspondent au plan de litage. (B) Image de l'échantillon cubique de charbon équipé des jauges de déformation et placé sur la base inférieure de la cellule triaxiale..... | 136 |
| Figure 3. 4: (A) Dispositif expérimental des essais de gonflement libre sur cube. (B) Cellules triaxiales immergées dans le bain thermostaté..... | 136 |
| Figure 3. 5: (A) Dispositif expérimental. (B) Cellules triaxiales immergées dans le bain thermostaté | 137 |
| Figure 3. 6: Dispositif expérimental pour les essais de perméabilité en cellule PEEK..... | 139 |
| Figure 3. 7: Echantillon de charbon (Box 18) et morceaux de grès avant la mise en place dans la cellule PEEK..... | 139 |
| Figure 3. 8: Déformations en fonction de la pression de confinement pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité du squelette | 140 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3. 9: Evolution des déformations avec le temps pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec He. | 142 |
| Figure 3. 10: Evolution des déformations avec le temps pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec Ar. | 143 |
| Figure 3. 11: Evolution des déformations avec le temps pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec CH_4 | 143 |
| Figure 3. 12: Evolution des déformations avec le temps pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec CO_2 | 144 |
| Figure 3. 13: Déformations volumiques à l'équilibre en fonction de la pression de gaz pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec He, Ar, CH_4 et CO_2 | 144 |
| Figure 3. 14: Déformations volumiques liée au gonflement/retrait de la matrice $\varepsilon_{v,s}$ en fonction de la pression du gaz adsorbant (He, Ar, CH_4 et CO_2) pour les 2 échantillons de Box 18 : points expérimentaux et ajustements non linéaires avec la loi de Langmuir. | 148 |
| Figure 3. 15: Evolution du module de gonflement Z_p (à gauche) et du coefficient de contrainte effective α_s (à droite) en fonction de la pression des différents gaz (Ar, CH_4 , CO_2) pour le charbon de Folschviller (Box 18). | 148 |
| Figure 3. 16: Evolution de la contrainte moyenne effective σ'_m en fonction de la pression des différents gaz (He, Ar, CH_4 , CO_2) pour le charbon de Folschviller (Box 18). | 149 |
| Figure 3. 17: Evolution de la perméabilité à l'hélium (à gauche) et au CO_2 (à droite) de l'échantillon Box 18 en fonction de la pression moyenne de gaz | 151 |
| | |
| Figure 4. 1: Dispositif expérimental 1 pour les essais d'adsorption à volume constant. | 160 |
| Figure 4. 2: Dispositif expérimental 2 pour les essais d'adsorption à volume libre. | 161 |
| Figure 4. 3: Dispositif expérimental 3 pour les essais d'adsorption sous température constante (30°C) | 163 |
| Figure 4. 4: Dispositif expérimental 3 pour les essais d'adsorption sous température constante (30°C): zoom sur les cellules œdométriques au sein du bain thermostaté | 163 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4. 5: Evolution des volumes injectés de CO ₂ et de la force axiale lors des essais d'adsorption à volume constant sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars..... | 165 |
| Figure 4. 6: Evolution des volumes injectés de CO ₂ et de la force axiale en début des essais d'adsorption à volume constant (phase de saturation) sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars..... | 166 |
| Figure 4. 7: Variations de la température de la salle durant les essais d'adsorption à volume constant sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars..... | 167 |
| Figure 4. 8: Evolution des volumes injectés et les variations de la température de la salle lors des essais d'adsorption à volume libre sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars..... | 168 |
| Figure 4. 9: Evolution des déformations lors des essais d'adsorption à volume libre sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars | 169 |
| Figure 4. 10: Evolution des volumes injectés de CO ₂ et de la température du bain thermostaté lors des essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlé. (A) 25 bars, (B) 40 bars | 170 |
| Figure 4. 11: Evolution des volumes injectés de CH ₄ et de la température du bain thermostaté lors des essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlée. (A) 25 bars, (B) 40 bars..... | 171 |
| Figure 4. 12: Evolution des volumes injectés lors des essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlée (30 C) à 25 bar de He sur les 2 charbons étudiés..... | 172 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1. 1: Propriétés physiques et chimiques du CO ₂ , de l'H ₂ O et du CH ₄ | 27 |
| Tableau 1. 2: Correspondance entre maturité, rang et paramètres de rang les plus utilisés (d'après Copard, 2002)..... | 33 |
| | |
| Tableau 2. 1: Caractéristiques physico-chimiques des échantillons de charbon..... | 96 |
| Tableau 2. 2: Masses volumiques et porosité totale des échantillons de charbon..... | 97 |
| Tableau 2. 3: Porosités au mercure et volumes des pores des échantillons de charbon..... | 99 |
| Tableau 2. 4: Positions et attributions des bandes d'absorption IR des échantillons de charbon..... | 102 |
| Tableau 2. 5: Quantités adsorbées de CO ₂ des échantillons Box 18, Box 109 et TH01, obtenues à partir des courbes de percée. | 114 |
| Tableau 2. 6: Paramètres des isothermes d'adsorption | 119 |
| | |
| Tableau 3. 1: Paramètres poro-élastiques pour les 3 échantillons de charbon testés (Box 18-1, Box 18-2, TH01) : module d'incompressibilité drainé du squelette K , module d'incompressibilité de la matrice solide K_s , coefficient de Biot α | 141 |
| Tableau 3. 2: Paramètres du modèle de Langmuir (ε_L et P_L) pour les échantillons du charbon de Fiolschviller (Box 18-1, Box 18-2) | 146 |
| Tableau 3. 3: Paliers d'injections de He et perméabilités correspondantes de l'échantillon Box 18.. | 151 |
| Tableau 3. 4: Paliers d'injections du CO ₂ et perméabilités correspondantes de l'échantillon Box 18 | 151 |
| | |
| Tableau 4. 1: Indice des vides et porosité totale après compactage des échantillons étudiés dans les dispositifs expérimentaux utilisés | 164 |
| Tableau 4. 2: Quantités de gaz adsorbées (en rouge : courbe apparemment non stabilisée ; en vert : courbe apparemment stabilisée) par les échantillons étudiés avec les 3 dispositifs expérimentaux utilisés (entre parenthèses, la durée de l'essai) et les isothermes de sorption (cf. chapitre 2) | 173 |

Tableau 4. 3: Variation de la porosité connectée (intergranulaire) au cours des essais d'adsorption de CO₂ et CH₄ en cellule œdométrique sur le charbon de Folschviller (Box 18), avec le détail des 3 termes de l'équation 4.3. 176

Introduction générale

Contexte

La présence des gaz à effet de serre dans l'atmosphère du fait des activités anthropiques est intimement liée à l'augmentation de la température moyenne de la terre de + 1°C, observée depuis 1850 (Baude *et al.*, 2021). Parmi eux, le CO₂ se présente comme étant responsable de plus de 50% de l'effet de serre (Hansen *et al.*, 2000).

Actuellement les puissances économiques mondiales conscientes des enjeux liés à l'impact du réchauffement climatique sur la vie sur terre et sur l'héritage à laisser aux futures générations s'impliquent dans la transition énergétique. Cette prise de conscience se matérialise par des accords internationaux tels que celui de Kyoto 1990, Copenhague en 2013, ou récemment la COP28 en 2023. L'objectif est de stabiliser et/ou de réduire leur empreinte carbone à travers la valorisation de sources d'énergies moins polluantes pour l'environnement et la promotion de projets nationaux et internationaux qui cherchent des solutions à la problématique des émissions de gaz à effet de serre.

Le stockage souterrain du CO₂ atmosphérique est envisagé comme une solution viable pour la réduction des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. En effet, sa capture se ferait par le traitement des fumées des gros émetteurs de CO₂ (séparation des éléments constitutifs) via des techniques telles que la postcombustion, la précombustion et l'oxycombustion. Celui-ci pourra ensuite être acheminé vers différents types de stockage après une déshydratation et une compression pour faciliter son transport.

Il existe trois principaux types de stockage souterrain du CO₂ que sont les anciens réservoirs de gaz et de pétrole, les aquifères profonds et les veines de charbons. De nombreuses études scientifiques indiquent qu'ils présentent à la fois des avantages et des inconvénients (BRGM, 2007 ; Grobe *et al.*, 2009 ; IPCC, 2005). Néanmoins, des études spécifiques sur le processus de stockage et des caractéristiques intrinsèques aux réservoirs sont à réaliser pour garantir la sécurité et la viabilité du projet et faciliter son acceptation sociétale.

Considérées comme produits miniers non rentables économiquement du fait de leurs profondeurs souvent inaccessibles, les veines de charbon se positionnent de plus en plus comme étant un outil dans la lutte pour la réduction des gaz à effet de serre. En effet, la bonne affinité entre le CO₂ et le charbon et sa surface interne comprise entre 20 et 300m²/g permettraient de stocker jusqu'à 60m³ de CO₂ par tonne de charbon à des pressions de gaz entre 5 et 6 MPa. De plus, dans certaines conditions, ce type de séquestration du CO₂ deviendrait économiquement rentable par la récupération assistée du méthane que contient le charbon (Enhanced Coal Bed Methane). En outre, de nombreux travaux antérieurs portant sur des sites pilotes ECBM indiquent que 3 à 200 Gt de CO₂ peuvent être stockés dans du charbon pour un volume de 50 trillions de m³ de CH₄ récupérés (Godec *et al.*, 2013 ; Metz *et al.*, 2005 ; Ottiger *et al.*, 2006). La stabilité de la liaison CO₂-charbon, qui se fait par un processus d'adsorption dans les pores du charbon, assure une séquestration sécurisée du CO₂ pour de longues périodes géologiques (White, 2003).

La récupération assistée de CH₄ par l'injection de CO₂ dans les veines de charbon permet aussi dans certains cas de réduire les coûts globaux de capture-transport-stockage du CO₂. En effet, les bassins houillers ont pour avantage d'avoir une bonne répartition géographique et se retrouvent souvent assez proches des centrales thermiques. Il est de ce fait possible de réduire les coûts de transport du CO₂, car l'ensemble du processus de production jusqu'au stockage se réaliserait dans le même espace géographique.

La récupération du CH₄ couplé au stockage du CO₂ des veines de charbon (Enhanced Coal Bed Methane by CO₂ injection) représente un challenge scientifique important qui

nécessite des études approfondies. Celles-ci concernent la dynamique du réservoir (porosité, perméabilité, fracturation), les échanges gazeux CO₂/CH₄ (interactions gaz-charbon, capacité de stockage du CO₂, quantité de CH₄ susceptible d'être récupérée), les processus physico-chimiques intervenants (écoulement darcéen/diffusion des gaz, adsorption CO₂/désorption CH₄, dissolution CO₂, gonflement/rétrécissement de la matrice du charbon) et les paramètres (température, pression d'injection, contrainte in situ, rang et humidité du charbon) qui contrôlent ces derniers. Une bonne connaissance de ces phénomènes et paramètres autour de l'ECBM va permettre d'optimiser l'injection du CO₂ et la récupération du CH₄.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe HGM (Hydrogéomécanique Multi-échelles) du laboratoire GeoRessources (UMR 7359 UL-CNRS-CREGU) en collaboration avec le laboratoire de Chimie et de Physique - Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC-EA 4632) ; tous deux appartenant à l'Université de Lorraine. Le sujet de la thèse s'inscrit dans le cadre du projet REGALOR (Ressources Gazières de Lorraine) qui vise d'une part à quantifier une ressource naturelle gazière à partir d'écotechnologies à impact nul à très faible sur l'environnement, s'interdisant toute fracturation hydraulique de l'écosystème et d'autre part, à apprécier les possibilités d'exploitation de cette ressource à partir de la mise en place d'une éco-industrie pérenne et responsable.

La France importe aujourd'hui, la totalité du gaz qu'elle consomme, avec pour conséquences directes une complète dépendance envers ses fournisseurs extérieurs, un prix de gaz conséquemment élevé et une émission de 32g de CO₂ par kWh (FDE - La Française de l'énergie, 2016). Les réserves de gaz dans le bassin Lorrain sont estimées à 370 milliards de m³ permettant 8 ans de consommation au plan national et dont l'utilisation va générer une empreinte de 3.2g de CO₂ par kWh (FDE - La Française de l'Energie, 2016 ; Gunzburger, 2016). La conjonction de ces deux objectifs du projet REGALOR constitue alors des leviers efficaces et réalistes permettant de s'engager très rapidement dans une démarche globale de transition énergétique au niveau national et européen.

Problématique

La mise en place d'une éco-industrie dans le bassin lorrain tel que le CO₂-ECBM (Enhanced Coal Bed Methane by CO₂ injection) passe par une bonne évaluation des réserves de CH₄ disponible et du potentiel de stockage du CO₂ du charbon lorrain. De plus, la capacité de prédire avec précision le comportement du charbon lors des processus d'injection du CO₂ et d'extraction du CH₄ est essentielle pour une extraction réussie et efficace des gisements de charbon. Malgré de nombreuses études expérimentales menées pour mieux comprendre le comportement du charbon lors de l'injection du CO₂ et de l'extraction du CH₄, les connaissances acquises sur le sujet demeurent incomplètes. Cela est dû d'une part, à la nature complexe du charbon (propriétés physico-chimiques et à sa grande diversité (composition et maturité) qui résultent de l'origine et des conditions de sa mise en place. D'autre part, les expérimentations réalisées ne prennent pas forcément en compte l'ensemble des paramètres et des processus susceptibles d'intervenir lors des échanges gazeux dans le charbon comme décrit dans les études de Day *et al.*, 2008 ; Ottiger *et al.*, 2008 ; Robertson et Christiansen, 2005.

Parmi les paramètres et les processus physico-chimiques intervenant lors des échanges gazeux dans le charbon, importants à évaluer dans l'optique de mettre en place d'une exploitation type CO₂-ECBM, on peut notamment identifier :

- la dynamique des échanges gazeux (CO₂, CH₄) dans le charbon lorrain : capacité et cinétique d'adsorption. Il s'agit d'évaluer la capacité d'adsorption en gaz des charbons au regard de leurs

propriétés pétro-physiques tout en prenant aussi en compte les conditions de contraintes *in situ* des charbons. Il s'agit aussi de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption/désorption des gaz lors des échanges gazeux dans le charbon ;

- l'influence de l'eau et de la température sur les échanges gazeux. Il s'agit de mieux comprendre l'impact de ces deux paramètres sur la capacité d'adsorption en gaz des charbons. Ces derniers sont à des profondeurs différentes dans la croûte terrestre et donc soumis à des températures *in situ* différentes. De plus, ces gisements de charbon sont susceptibles d'être partiellement ou totalement ennoyés ;

- les paramètres poro-mécaniques qui permettent de mieux optimiser l'injection de CO₂ et la récupération de CH₄. Il s'agit d'évaluer le gonflement de la matrice carbonneuse (pression de gonflement et déformation) pour différentes pressions d'injection de gaz (He, Ar, CH₄ et CO₂), de déterminer les paramètres de couplage poro-élastique pour un milieu adsorbant comme le charbon et de caractériser l'impact de la circulation des gaz sur la perméabilité du charbon.

L'essentiel de ce travail de thèse a consisté en la caractérisation chimique et pétro-physique d'échantillons de charbon du bassin lorrain, à l'évaluation de leur potentiel d'adsorption en gaz, de leurs paramètres poro-mécaniques et de l'évolution de leur perméabilité selon le type de gaz. L'idée étant d'avoir suffisamment d'arguments pour se prononcer sur la possibilité d'implanter dans le bassin lorrain une exploitation éco-industrielle de type CO₂-ECBM.

Plan de thèse

Pour tenter de répondre à l'ensemble des questions posées précédemment, cette thèse est organisée en quatre chapitres.

Le chapitre 1 fait le point sur l'état actuel des connaissances sur le stockage géologique du CO₂ dans les veines de charbon. Il traite des généralités et des fondamentaux sur la caractérisation des charbons et des interactions avec le CO₂. Il présente les réservoirs actuels du CO₂ avec un focus sur les veines de charbon ainsi que les mécanismes d'adsorption.

Le chapitre 2 est une étude comparative à l'échelle du laboratoire, de l'aptitude au CO₂-ECBM réalisée sur différents charbons du bassin Lorrain à l'aide d'isothermes de sorption, d'analyses thermogravimétriques, de la spectroscopie infrarouge et des courbes de percée. Deux échantillons de charbon bitumineux riche en matières volatiles du site pilote de Folschviller ont été comparés au charbon sub-bitumineux de la mine de La Houve, qui a déjà été identifié comme un bon candidat pour la récupération du CH₄ via une exploitation de type CO₂-ECBM. Cette étude comparative s'appuie sur les travaux de (Defosse, 2011) réalisés sur une vingtaine de charbons d'origines et maturité diverses à l'issue desquels il a proposé les critères d'un charbon apte pour le CO₂-ECBM. Ces derniers concernent la composition pétro-physique, les capacités d'adsorption en gaz et les affinités des gaz (liaison gaz-charbon). Ce chapitre évalue aussi l'influence de l'eau et de la température sur les capacités d'adsorption et décrit le mécanisme d'adsorption des gaz dans les charbons de Folschviller et de La Houve.

Dans le charbon, l'injection d'un gaz adsorbant sous pression induit deux types de perturbations : physico-chimique (adsorption et gonflement) et par couplage hydromécanique (diminution de la contrainte effective), ce qui a pour conséquence d'impacter significativement les propriétés pétro-physiques (perméabilité, porosité) de ce milieu poreux adsorbant et donc d'influer sur le processus d'injectivité à l'échelle du site de stockage. **Le chapitre 3** caractérise ces phénomènes couplés physico-chimio-poro-mécaniques via des essais de laboratoire sur du

charbon à l'état de roche en cellule de compression triaxiale. L'idée étant d'une part, de déterminer les valeurs des coefficients poro-élastiques (modules d'incompressibilité de la matrice solide et du squelette, coefficient de Biot, module de gonflement) en fonction de la nature du gaz (He, Ar, CH₄ et CO₂). D'autre part, il s'agit d'évaluer l'impact de la pression et la nature du gaz sur la perméabilité mesurée en régime permanent. Deux charbons ont été testés, un de Folschviller et celui de La Houve. Les résultats ont été interprétés dans le cadre de la mécanique des milieux poreux adsorbants.

En vue de se rapprocher au mieux des conditions dans lesquelles les veines de charbon vont être utilisées lors des opérations de type CO₂-ECBM, **Le chapitre 4** évalue l'adsorption de gaz en tenant compte des contraintes *in situ* auxquelles est soumis le charbon. Il s'agit d'évaluer les quantités de gaz adsorbées par les charbons de Folschviller et de La Houve à l'échelle du laboratoire via des essais en cellules œdométriques sur des échantillons en poudre. En parallèle, ce chapitre étudie le gonflement (déformations de la matrice charbonneuse et pression de gonflement) des échantillons étudiés selon le type de gaz à travers différents dispositifs expérimentaux.

Ce travail se termine par une conclusion et des perspectives.

Bibliographie

- Baude, M., Colin, A., Duvernoy, J. et Foussard, A. (2021). *Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde - Édition 2021* (2021). DATA LAB.
- BRGM. (2007). *CO₂ capture and geological storage. BRGM Communication and Publications Division. ISSN: 1775-7533.*
- Day, S., Fry, R. et Sakurovs, R. (2008). Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology*, 74(1), 41-52. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.09.006>
- Defossez, P. (2011). *Caractérisation de charbons en vue de leur utilisation pour le stockage géologique de CO₂* [université d'orléans].
- FDE (La Française de l'énergie). (2016, 29 février). Gaz de houille lorrain au cœur de la transition énergétique | Française de l'Énergie Local Energy, positive impact. <https://www.francaisedelenergie.fr/blog/2016/02/29/gaz-de-houille-lorrain-au-coeur-de-la-transition-energetique/>
- Godec, M., Koperna, G., Petrusak, R. et Oudinot, A. (2013). Potential for enhanced gas recovery and CO₂ storage in the Marcellus Shale in the Eastern United States. *International Journal of Coal Geology*, 118, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.05.007>
- Grobe, M., Pashin, J. C. et Dodge, R. L. (dir.). (2009). *Carbon dioxide sequestration in geological media: state of the science*. AAPG.
- Gunzburger, Y. (2016). *The coal gas project in Lorraine and its integration in the territory* (final report).
- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Lacis, A. et Oinas, V. (2000). Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(18), 9875-9880. <https://doi.org/10.1073/pnas.170278997>
- IPCC. (2005). *The IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* [IPCC Special Report]. IPCC.
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loss, M. et Meyer, L. (2005). (Eds.), 2005. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, pp.43 [doi:10.1021/cr2003272](https://doi.org/10.1021/cr2003272). <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/>
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G. et Mazzotti, M. (2008). Measuring and Modeling the Competitive Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on a Dry Coal. *Langmuir*, 24(17), 9531-9540. <https://doi.org/10.1021/la801350h>
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., Bencini, R., Quattrocchi, F., Sardu, G. et Deriu, G. (2006). Adsorption of pure carbon dioxide and methane on dry coal from the sulcis coal province (SW Sardinia, Italy). *Environmental Progress*, 25(4), 355-364. <https://doi.org/10.1002/ep.10169>

Robertson, E. P. et Christiansen, R. L. (2005, 5 janvier). *Measurement of Sorption-Induced Strain* (INL/CON-05-00183) [Article]. 2005 International Coalbed Methane Symposium Tuscaloosa, Alabama, 05/16/2005, 05/20/2005. Idaho National Laboratory. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc880356/>

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 : Etat de l'art sur le stockage du CO₂
dans les veines de charbon*

1.1. Introduction

La forte activité humaine à travers les industries polluantes et la société de consommation continue d'impacter négativement l'atmosphère terrestre causant ainsi d'énormes perturbations climatiques. Dans la trajectoire d'une conversion totale des modèles économiques et industriels actuels vers la consommation d'énergies vertes et respectueuses de notre environnement, le stockage géologique du CO₂ se présente comme une solution permettant de limiter les émissions de gaz à effet de serre. Les différents projets pilotes dans les veines de charbon (bassin de San Juan aux USA, bassin de Silésie en Pologne, bassin de Qinshui en Chine, vallée Fenn-Big au Canada, etc.) de ces dernières décennies ont permis de prouver que cette solution est techniquement viable sur le long terme et attractive du point de vue environnemental à travers des progrès technologiques et une amélioration des connaissances (Mazzotti *et al.*, 2009 ; Pan *et al.*, 2018 ; Talapatra, 2020). Les technologies actuelles (postcombustion, précombustion et oxycombustion) permettent de capter, purifier, transporter et stocker le CO₂ dans des réservoirs géologiques tels que les aquifères profonds, les anciens réservoirs d'hydrocarbures et les veines de charbons (Chevet *et al.*, 2022). Le stockage du CO₂ s'effectue à travers des injections pour remplir le réservoir souterrain. Il permet aussi dans certains cas de contribuer à améliorer la récupération des hydrocarbures contenus dans les puits gaziers ou pétroliers ainsi que dans les veines de charbons. Ce potentiel apporte une valeur économique non négligeable à la vision initiale du stockage du CO₂ qui est d'être une solution à la problématique du réchauffement climatique. Dans cette ouverture économique que propose le stockage du CO₂, les veines de charbons ont l'avantage d'avoir une bonne occurrence autour des sites émetteurs de CO₂, ce qui va réduire les coûts de transport du gaz et les émissions associées malgré les valeurs faibles de porosité et de perméabilité de ce réservoir (BRGM, 2007). Il est important de souligner que la réalisation d'un projet de stockage du CO₂ dans un réservoir géologique nécessite des études de faisabilité approfondies sur le réservoir. Il s'agit d'avoir des connaissances sur :

- le potentiel de stockage du réservoir (porosité, perméabilité, capacité d'adsorption),
- le transport du gaz dans le réservoir (écoulement darcéen, diffusion),
- les contraintes mécaniques *in situ*

Dans le cas des veines de charbon, il faut noter que des recherches complémentaires sont nécessaires pour permettre une exploitation techniquement et économiquement viable du CH₄ par injection de CO₂. En effet, la ressource en CH₄ doit être suffisante pour justifier son exploitation. De plus, des processus physico-chimiques comme le gonflement ou le rétrécissement de la matrice du charbon peuvent affecter sa porosité et sa perméabilité durant les injections de CO₂ (Mukherjee et Misra, 2018). Notons aussi que le retour d'expérience du projet RECOPOL (Réduction des émissions de CO₂ par stockage dans un bassin houiller en Pologne) a montré les risques et les limites d'investir directement dans la conception d'un pilote semi-industriel sans une solide compréhension mécanistique des phénomènes complexes mis en jeu lors de l'injection de CO₂ (Van Bergen *et al.*, 2006). De ce fait, tous les charbons ne sont pas aptes pour le CO₂-ECBM (Enhanced Coal Bed Methan by CO₂ injection) et la mise en œuvre d'un site pilote nécessite :

- d'évaluer les aptitudes du charbon pour le CO₂-ECBM (capacités d'adsorption et affinités pour le CO₂ et le CH₄),
- d'étudier l'impact des paramètres tels que la température, la pression d'injection, l'humidité, les caractéristiques physico-chimiques du charbon ainsi que la maturité du charbon sur les processus d'adsorption/désorption qui se produisent lors de la récupération assistée de CH₄ par des injections de CO₂.

- d'évaluer l'influence des processus d'adsorption/désorption sur la porosité et la perméabilité du charbon durant la récupération du CH₄ par injection du CO₂.

Au vu de ce qui précède, il convient de faire le point sur l'état actuel des connaissances sur le stockage du CO₂ dans les veines de charbon. Dans ce chapitre, nous évoquerons les généralités et les fondamentaux sur la caractérisation des charbons et les interactions avec le CO₂ ainsi qu'une description des réservoirs actuels du CO₂ avec un focus plus particulier sur les veines de charbon et une présentation des mécanismes d'adsorption.

1.2. Généralités sur le CO₂ et sur le CH₄

1.2.1. Propriétés physico-chimiques du CO₂ et du CH₄ et utilisations industrielles

Le tableau 1. 1 renferme les principales propriétés du CO₂ et du CH₄, en comparaison à celles de l'eau. Comme la plupart des gaz, le CO₂ peut exister sous des états différents selon les conditions ambiantes de température et de pression (figure 1. 1). Il est présent aux états liquide, solide, gazeux et supercritique.

Le CO₂ est un gaz incolore, inodore, non-inflammable, et sensiblement plus lourd que l'air. Sa solubilité dans l'eau pure à P = 1 bar et T = 20°C est de 1,72 g/l (Air Liquide, 2022).

Le méthane est présent dans la nature sous les états liquide, solide, gazeux et supercritique selon les conditions ambiantes de température et de pression. Le CH₄ est un gaz incolore, inodore, inflammable, et plus léger que l'air (0,67 kg/m³). Sa solubilité dans l'eau est de 0,022 g/l à 25°C et 1 bar. C'est le constituant principal du gaz naturel, combustible d'origine fossile. Le méthane est utilisé essentiellement dans la production d'énergie (chaleur, électricité, carburant), mais il est utilisé aussi dans la fonderie métallique, la santé (utilisé pour les tests fonctionnels respiratoires) et les laboratoires d'analyses (Air Liquide, 2022).

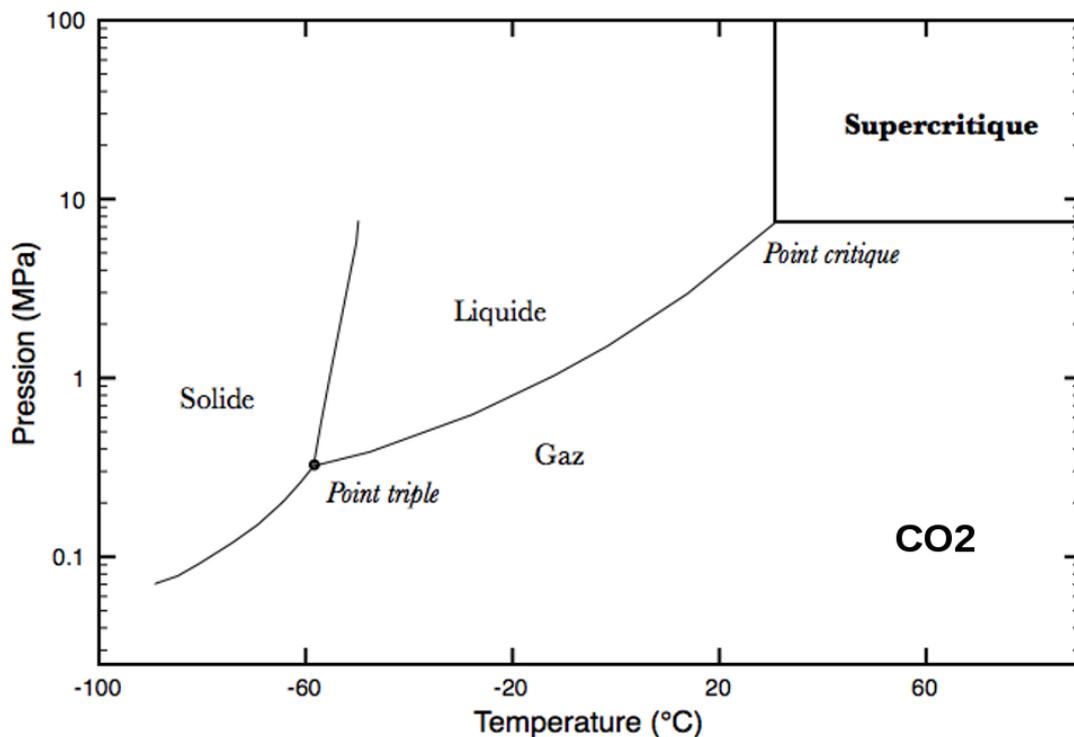


Figure 1. 1: Diagramme de phase du CO₂ à l'état pur (Bert-Manoz, 2014)

Tableau 1. 1: Propriétés physiques et chimiques du CO₂, de l'H₂O et du CH₄

| | CO ₂ | CH ₄ | H ₂ O |
|---|-----------------|-----------------|-------------------|
| Diamètre moléculaire (mm) ^a | 0,35-0,51 | 0,40 | 0,28 ^f |
| Diamètre cinétique (Å) ^b | 3,30 | 3,80 | 2,65 |
| Surface projetée à 298 K (nm ²) ^{c, d} | 0,253 | 0,160 | 0,106 |
| Polarité | « apolaire » | apolaire | polaire |
| Masse molaire (g mol ⁻¹) ^e | 44,01 | 16,04 | 18,02 |
| Température critique (K) ^e | 304,14 | 190,53 | 647,14 |
| Pression critique (MPa) ^e | 7,375 | 4,604 | 22,06 |
| Masse volumique critique (g cm ⁻³) ^e | 0,468 | 0,084 | 0,322 |
| Température d'ébullition Tb (K) ^e | 194,65 | 111,67 | 373,2 |
| Coefficient de diffusion dans l'air (0,1 MPa et 293,15 K) (10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹) ^e | 0,160 | 0,106 | 0,242 |

^a(Air Liquide, 1976) ^b(Kentish *et al.*, 2008) ^c(Medek, 1977) ^d(Nandi et Walker, 1975) ^e(Lide, 2007) ^f(Sakka, 2002)

1.2.2. Sources d'émissions naturelles et anthropiques

Les sources naturelles d'émissions de CO₂ trouvent principalement leur origine dans l'activité volcanique, les feux de forêt, les activités animales, végétales, et des organismes vivants dans le sol. Les émissions sont relativement stables au cours du temps, à l'exception des activités volcaniques imprévisibles.

Contrairement aux émissions naturelles, les sources anthropiques du CO₂ suivent une augmentation régulière depuis quelques décennies. Par exemple de 2010 à 2019 une augmentation de +1% par an a été enregistrée d'après le rapport du Global Carbon Project/Budget (Friedlingstein *et al.*, 2022). Les rejets annuels d'origine anthropique sont estimés en moyenne à environ 40 Gt de CO₂/an (34 Gt/an pour la combustion d'énergies fossiles et les industries et 6 Gt pour la déforestation). Notons que ces émissions anthropiques ne sont qu'à moitié résorbées par les puits de carbone, soit 9 Gt par les océans et 13 Gt par la végétation et les sols. Ce sont donc 19 Gt de carbone qui viennent s'accumuler dans l'atmosphère et perturber le climat (Friedlingstein *et al.*, 2020).

La concentration de CO₂ dans l'atmosphère est passée de 278 à 414 parties par million (ppm) depuis le début de l'ère industrielle d'après le rapport du National Oceanic & Atmospheric Administration/Global Monitoring Laboratory (NOAA/GML, 2022). Au sens strict du terme, la majeure partie de la responsabilité des problèmes climatiques aujourd'hui rencontrée sont à imputer à l'activité humaine.

Les sources naturelles du CH₄ incluent les terres marécageuses, les marais, les termites et les océans. Les sources synthétiques incluent l'exploitation de réservoirs souterrains d'hydrocarbures, les processus digestifs chez les ruminants tels que les bétails, les paddys de riz et les sites d'enfouissement des déchets (Bousquet *et al.*, 2006). La concentration de CH₄ dans l'atmosphère est passée de 700 à 1900 parties par milliards (ppb) depuis le début de l'ère industrielle (Saunois *et al.*, 2020). Selon les estimations en 2022 de l'AIE (Agence Internationale de l'Energie), c'est le secteur énergétique mondial qui est le deuxième responsable des émissions mondiales de CH₄ avec environ 133 millions de tonnes (Mt) émises dans l'atmosphère (soit 40% des émissions anthropiques totales de CH₄). Le premier secteur est toujours l'agriculture avec 142 Mt. Les 133 Mt de CH₄ liées à l'énergie proviennent à part quasiment égales du charbon (41,8 Mt), du pétrole (45,6 Mt) et du gaz naturel (36,7 Mt) et environ 10 Mt de la bioénergie (AIE, 2023).

Le méthane est libéré dans l'atmosphère quand la matière organique se décompose dans des environnements avec de faibles niveaux d'oxygène. Il contribue fortement à l'effet de serre

avec un potentiel de réchauffement global 28 fois plus élevé que le dioxyde de carbone. Sa durée de vie dans l'atmosphère est de l'ordre de la décennie où il est décomposé avec les radicaux hydroxyles (OH) (Dessus, 2010 ; Wunch *et al.*, 2019).

1.2.3. CH₄ dans le charbon

Le méthane est présent dans les veines de charbon à la fois sous forme de gaz adsorbé (80 à 90 % du contenu total en méthane d'une veine de charbon) et sous forme de gaz libre (Qi *et al.*, 2017). Ce dernier peut être comprimé dans les pores, condensé sous forme de solide ou de liquide, dissous dans la structure du charbon ou adsorbé sur les surfaces (Crosdale *et al.*, 1998a). Le méthane présent dans le charbon est issu des processus biogéniques et thermogéniques (Susilawati *et al.*, 2015) qui se produisent au cours de la maturation du charbon et qui entraînent le stockage du gaz dans les couches (Harpalani et Ouyang, 1999).

Le méthane biogénique issue de l'activité bactérienne à des profondeurs faibles à modérées (<500 m) (Ahmed et Smith, 2001 ; Crosdale *et al.*, 1998a ; Saghafi, 2010) débute par la fragmentation des macromolécules de charbon via deux processus principaux : l'exfoliation et/ou l'oxydation anaérobie (Moore, 2012). Les processus biogéniques commencent par la consommation d'oxygène, puis le CO₂ généré biologiquement est converti en méthane (Ahmed et Smith, 2001). Les réactions d'oxydation anaérobie sont favorisées par la présence d'espèces bactériennes capables d'oxyder les structures aromatiques et aliphatiques en CO₂ (Moore, 2012). La majorité du méthane biogène et du CO₂ ainsi générés sont très probablement dissous dans l'eau et éliminés du système lors du compactage et de la carbonisation (Scott *et al.*, 1994).

Le méthane thermogénique de houille quant à lui résulte du kérogène ou du craquage d'hydrocarbures plus lourds et augmente avec la profondeur (Rice, 1993). Les processus thermogéniques qui se produisent dans les veines profondes (Al-Mahmoud *et al.*, 2014) à des pressions plus élevées augmentent la couverture de la surface du charbon par le méthane de houille et entraînent des interactions plus fortes entre les molécules adsorbées (Zheng *et al.*, 2019). Bien que la composition des gaz de houille ne soit pas étroitement liée au rang ou à la profondeur du charbon, la production thermogénique commence généralement dans le charbon bitumineux riche en matières volatiles et augmente avec le rang (Rice, 1993). Les processus thermogéniques font que les charbons de rangs supérieurs produisent des micropores qui retiennent plus de gaz (Li *et al.*, 2017 ; Merkel *et al.*, 2015 ; Moore, 2012).

Le méthane biogénique peut être produit en continu dans le cycle de vie du charbon, mais les gaz thermogéniques ont tendance à être en quantité supérieure dans les couches par rapport aux gaz purement dérivés de la biogénèse (Moore, 2012).

1.3. Veines de charbon et autres réservoirs géologiques du CO₂

Dans le cadre du captage et du stockage du CO₂, les options de séquestration du CO₂ sont les réservoirs géologiques souterrains, les eaux océaniques profondes et la carbonatation minérale (Aminu *et al.*, 2017 ; Metz *et al.*, 2005).

Le stockage géologique souterrain a été considéré comme l'approche de séquestration la plus viable. Plusieurs facteurs font du stockage géologique la meilleure stratégie de séquestration, par rapport à la carbonatation et au stockage océanique. Il s'agit de l'aspect économique, de l'accessibilité du site (compliquée dans le cadre de la séquestration océanique et minérale), et des préoccupations concernant la sécurité du CO₂ stocké et des impacts

environnementaux (négatifs dans le cadre de la minéralisation et du stockage océanique). Les réservoirs géologiques souterrains comprennent les aquifères salins, les anciens réservoirs (déplétés) de pétrole et de gaz, les veines de charbon inexploitable, et les systèmes géothermiques artificiels (Bachu, 2000 ; Na *et al.*, 2015). Cette section fournit une description des options de stockages souterrains les plus étudiées (aquifères profonds, réservoirs d'hydrocarbures déplétés, et veines de charbons inexploitées). Elle présente aussi les avantages de ces types de stockages souterrains à savoir leur répartition géographique, leur capacité de stockage, et leurs potentialités économiques.

1.3.1. Veines inexploitées et CO₂-ECBM (Enhanced Coal Bed Methane by CO₂ injection)

Les gisements de charbon non exploitables économiquement du fait des conditions géologiques (trop profonds) ou de leurs caractéristiques (trop minces, riches en soufre et/ou en matières minérales) peuvent être utilisés pour séquestrer le CO₂. Les estimations du stockage dans ces veines de charbon à l'échelle mondiale se situent entre 3 et 200 Gt de CO₂ (Metz *et al.*, 2005). Ces veines ont aussi l'avantage d'avoir une bonne répartition géographique (proche des émetteurs de CO₂), d'adsorber le CO₂, et de renfermer du CH₄ dont l'exploitation permet un stockage économiquement rentable. Le ratio entre la sorption du CO₂ et celle du CH₄ varie selon le type de charbon et la pression des gaz. Toutefois, il est généralement considéré voisin de 2 pour 1 (Gentzis, 2000 ; Smith, 1999). Le choix de ces veines de charbons pour le stockage du CO₂ dans le bassin houiller Lorrain est lié à ses avantages cités ci-dessus. En effet, ce bassin houiller a été exploité sur toute son étendue pendant environ 200 ans (1818-2004) pour ces veines de charbon qui sont très bien réparties (Desmars, 1998). De plus, la ressource en méthane du bassin a été évaluée à environ 370 milliards de m³ (Gunzburger, 2016). En outre, le bassin houiller Lorrain ne renferme pas les autres types réservoirs à savoir les aquifères salés, et les anciens réservoirs conventionnels d'hydrocarbures.

L'exploitation du gaz naturel dans le charbon se fait soit de manière conventionnelle, soit de manière artificielle. Dans le premier cas, le gaz remonte naturellement à la surface grâce au gradient de pression entre la veine souterraine et la pression atmosphérique. Cette technique permet de récupérer 20 à 60 % du méthane. La méthode non conventionnelle (artificielle), appelée ECBM (Enhanced Coal Bed Methane), consiste à créer un gradient de pression par pompage d'eau, fracturation hydraulique ou injections de fluides. Le méthane remonte à la surface dans le puits d'extraction, suite à une baisse de sa pression partielle dans le charbon souterrain. Notons que la fracturation hydraulique est très réglementée et contestée par les écologistes, et est interdite dans certains pays européens comme la France. Par conséquent, la déshydratation (pompage d'eau) et l'injection de fluides (gaz) sont beaucoup plus utilisées par l'industrie, car elles sont plus acceptables. Les gaz utilisés lors de l'injection pour récupérer le méthane sont le N₂, le CO₂ ou un mélange des deux. Dans le cas du CO₂, on parle de CO₂-ECBM (Enhanced Coal Bed Methane by CO₂ injection). Le CO₂ injecté dans la veine génère et maintient un gradient de pression. Elle réduit aussi la pression partielle du méthane, qui se désorbe de la matrice du charbon et s'écoule dans les fractures jusqu'au puits d'extraction avant de remonter à la surface.

Dans le charbon, le CO₂ est adsorbé dans les pores, tandis que le méthane extrait du charbon sera utilisé comme source d'énergie. Il faut ajouter que le CO₂ accélère la production de méthane, mais la quantité totale produite de CH₄ n'est pas nécessairement plus importante qu'en absence d'injection de CO₂. Bien qu'il ait été estimé que la combustion d'une tonne de CH₄ peut produire 2,27 tonnes de CO₂, il y aurait un stockage de toute cette quantité de CO₂ à

partir d'un bilan carbone dans une opération CO₂-ECBM même si tout le CH₄ récupéré est brûlé (Ottiger *et al.*, 2006).

Dans une opération CO₂-ECBM, les injections sont modulées en fonction de la disposition, de la nature et de la profondeur des veines de charbon. Les processus physico-chimiques intervenants dans ce type d'opération sont l'écoulement darcéen du gaz dans les fractures, la diffusion du gaz dans la matrice du charbon (loi de Fick), l'adsorption/désorption, la dissolution du CO₂ dans l'eau du charbon, la compression de la matrice et du squelette du charbon, et le gonflement/rétrécissement du charbon. Ce dernier va modifier la perméabilité du réservoir et induire des changements dans les pressions d'injection. Tous ces processus sont influencés par la température, la pression d'injection du CO₂, les contraintes *in situ*, le rang et l'humidité du charbon (Mukherjee et Misra, 2018). La sélection d'une ou plusieurs veines de charbon étant le point de départ et la clé du succès de l'exploitation CO₂-ECBM, il est important d'évaluer tous ces processus afin de mener à bien ce type d'opération. Les critères à prendre en compte dans le développement de ce type d'exploitation comprennent la capacité limite d'adsorption des gaz (CO₂/CH₄), le taux de récupération du CH₄, la déformation volumétrique de la matrice, l'état de la fracturation, la distribution des pores, la compressibilité de la matrice, la porosité et la perméabilité de la veine de charbon (Mukherjee et Misra, 2018).

D'un point de vue historique, les premiers sites pilotes d'injection de CO₂ dans le charbon sont situés dans le bassin de San Juan (Colorado, USA). Ces injections ont débuté en décembre 1993 avec BP-Amoco (Gunter *et al.*, 1997). Conoco-Phillips et la Division Bugas de Radoil ont utilisé un moteur diesel pour comprimer les gaz de combustion, déficients en O₂ (83% N₂ et 12% CO₂) et les injecter dans le charbon (Lyle, 1994). En 1996, Burlington Ressources a lancé un projet CO₂-ECBM pour la récupération de méthane, ce qui a conduit à étudier les facteurs affectant la capacité d'adsorption des charbons, mesurer la quantité de gaz en place et évaluer la sécurité pour l'exploitation du charbon (Crosdale *et al.*, 1998b ; Levy *et al.*, 1997 ; Stevens *et al.*, 1998). Dès le début du 21^{ème} siècle, de nouveaux sites pilotes ont vu le jour aux USA, en Europe, en Asie et en Australie. Des scientifiques belges, néerlandais et américains ont exploré la possibilité de stockage dans le charbon (Dressen *et al.*, 2000 ; Hamelinck *et al.*, 2001 ; Reeves *et al.*, 2002). Le projet Coal-Seq aux USA en 2000 financé par le département de l'énergie a apporté la preuve de l'intérêt économique de l'injection de CO₂ pour la récupération du méthane. En effet deux types d'injections N₂-ECBM et CO₂-ECBM ont été comparés sur les sites respectifs de Tiffany et de San Juan. Il a été montré que le CO₂-ECBM est meilleur économiquement, car le gaz récupéré est beaucoup plus pur en comparaison au N₂-ECBM où le gaz récupéré nécessite un traitement coûteux du fait d'une abondance d'azote. En novembre 2001, l'Union européenne a lancé le projet RECOPOP (réduction du CO₂ par le stockage dans les veines de charbon du bassin houiller silésien en Pologne), mené par un consortium international d'universités et d'entreprises industrielles (Krzystolik *et al.*, 2005). L'objectif de ce projet était d'évaluer la faisabilité de l'injection du CO₂ dans les veines de charbon. Mais la faible perméabilité des veines (sans doute principalement liée à la profondeur et au gonflement du charbon) a conduit à un abandon du projet en avril 2005. Le projet JCOP en 2002 au Japon avait pour objectif principal de créer une technologie de surveillance optimale pour garantir la sécurité et minimiser l'impact environnemental (Nako et Fujioka, 2005). Plus tard en 2006, a été lancé le "Fairview Power Project" en Australie, un projet ECBM visant à alimenter une centrale électrique de 100 MW à Injune près de Roma dans le Queensland (bassin de Bowen).

A ce jour, de nombreux projets R&D sur l'ECBM sont en cours en Amérique, en Afrique, en Asie, et Europe. Les recherches menées jusqu'à aujourd'hui montrent qu'il peut y avoir des cas où le CO₂-ECBM peut être techniquement et économiquement viable. Les efforts

déployés ont permis de tirer les principaux enseignements applicables au CO₂-ECBM dans les veines de charbon (Koperna et Riestenberg, 2009):

- Pour un réservoir avec une faible pression de récupération du CH₄ en raison d'opérations antérieures de production de gaz, les pressions d'injections initiales de CO₂ peuvent être assez importantes.
- Les pressions d'injection diminueront en raison de la repressurisation et du gonflement du réservoir de charbon.
- La présence de fractures hydrauliques peut compliquer les opérations.
- L'azote (en tant que traceur) peut être un indicateur fort de la percée et de la circulation du gaz.

Dans les cas où le rang et la perméabilité ne sont pas en adéquation pour les opérations de récupération assistée et de stockage ; il peut y avoir des possibilités de mélange de N₂ dans le fluide d'injection pour améliorer l'injectivité du gaz. En outre, bien que les essais réalisés sur le terrain jusqu'à présent donnent un aperçu de la viabilité à long terme de la récupération assistée dans les veines de charbon, il est clair qu'il reste encore beaucoup à apprendre. Néanmoins, malgré un certain nombre de revers, la somme totale des "enseignements tirés" des activités de R&D passées et en cours continue à confirmer que l'ECBM et le stockage dans les veines de charbon peuvent être commercialement viables et doivent continuer à faire partie de l'ensemble des solutions potentiellement envisagées pour le stockage du CO₂.

1.3.2. Aquifères profonds

Ce sont des couches géologiques profondes ayant une porosité totalement remplie d'eaux beaucoup plus salées que l'eau de mer, les rendant impropres à la consommation humaine et à l'irrigation. Ils représentent des environnements avec un potentiel de stockage dix fois supérieur à celui des gisements d'hydrocarbures d'après le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC, 2007). L'ensemble des aquifères au monde est capable de stocker environ 10.000 milliards de tonnes de CO₂ d'après le bureau de recherches géologiques et minières (BRGM, 2007). Ces aquifères ont l'avantage d'avoir une bonne répartition géographique, réduisant ainsi le trajet entre la source du CO₂ et le site de stockage. La Norvège utilise ce type de stockage depuis 1996 et stocke 1 Mt de CO₂ par an (Site de Sleipner sous la mer du Nord). Toutefois, le stockage sous le fond de la mer est onéreux et limite donc fortement son expansion.

1.3.2. Réservoirs d'hydrocarbures déplétés

Cette solution est une adaptation d'un procédé largement expérimenté dans l'industrie pétrolière, communément appelé EOR (Enhanced Oil Recovery). Il s'agit d'une récupération assistée du pétrole, destiné à améliorer la productivité des champs pétroliers. Le choix d'anciens réservoirs pétroliers comme sites de stockage du CO₂ présente des avantages à plusieurs égards:

- une exploration peu coûteuse, puisque la géologie est déjà bien connue
- la preuve que les réservoirs ont été capables de retenir des liquides et des gaz pendant des millions d'années
- des équipements de production et souvent d'injection déjà installés sur le site, qui pourraient être utilisés pour transporter et injecter le CO₂

-l'amélioration de la récupération des réserves restantes de pétrole et de gaz naturel dans les gisements.

-des réglementations déjà existantes.

Néanmoins ces réservoirs de stockage ont une répartition géographique très inégale. Leur capacité mondiale de stockage est limitée (environ 1000 milliards de tonnes de CO₂) par rapport aux aquifères (BRGM, 2007). En outre, ils nécessitent un contrôle des puits existants pour éviter qu'ils ne deviennent des voies de migration préférentielles du CO₂ vers la surface.

1.4. Généralités sur le charbon

1.4.1. Origine et classification des charbons

La formation et l'origine des charbons ont été assez étudiées par de nombreux auteurs et sont bien connues à ce jour. Le terme qui désigne la conversion de la matière organique en charbon fossile est connu sous le nom de charbonification ou coalification (terme d'origine anglais). Il s'agit d'une lente transformation (plusieurs âges géologiques) de la matière organique issue de débris végétaux en charbon fossile par des processus biologiques, chimiques, géochimiques et géologiques. Cette transformation est initiée par des bactéries anaérobiques qui dégradent en tourbe la matière organique accumulée sur place (sédiments autochtones) ou transportée par des cours d'eau vers le fond de grands bassins sédimentaires (sédiments allochtones). Puis il s'en suit une longue maturation de la matière organique recouverte de sédiments argileux ou sableux qui va s'enrichir en carbone et s'appauvrir en hydrogène et oxygène. Le degré de maturation (houillification) ne dépend pas seulement du temps d'enfouissement de la matière organique, mais aussi de la température et de la compression tectonique. Les principaux gisements de charbon sont d'âge Carbonifère (360 à 295 millions d'années). Néanmoins il y en a qui se sont formés pendant toute l'ère secondaire (Mésozoïque, 245 à 65 millions d'années) et à l'ère tertiaire (Cénozoïque, 65 millions d'années). Ces dernières étant en général moins évoluées (lignites). Mais l'on en trouve qui ont mûri prématurément dans des conditions de température et de pression particulières dues à la tectonique des plaques.

Il existe différentes normes (ISO 11760) ou conventions (American Standard Testing Method ASTM) pour classer les charbons des moins évolués (lignites) aux plus évolués (anthracites). Le rang d'un charbon est défini par plusieurs critères dont les plus utilisés sont la réflectance vitrinite (R_o), les matières volatiles (MV), le taux en carbone et le pouvoir calorifique (T_{max}). A ces critères s'ajoutent souvent le taux de cendres (ash), l'humidité et le taux de matière minérale). Pour cette étude, le choix s'est porté sur les données du tableau 1. 2, car il fait une correspondance entre le niveau de maturité du charbon, le rang, et les paramètres de rang les plus utilisés.

Tableau 1. 2: Correspondance entre maturité, rang et paramètres de rang les plus utilisés (d'après Copard, 2002)

| PARAMETRES | | | | CLASSIFICATIONS | | | | | |
|------------|----------|-----------|-----------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|--------------------------------|------------------------------|
| Ro (%) | M.V. (%) | Corg. (%) | Tmax (°C) | ASTM coals classes | | Système français | | Genèse d'hydrocarbures | diag. V. Krev. |
| 0.20 | 70 | | | | | | | | |
| 0.25 | 60 | 60 | 390 | PEAT | | TOURBE | | IMMATURE | DIAGENÈSE PRECOCE |
| 0.30 | | | | LIGNITE | | LIGN. TENDRE | | | |
| 0.35 | | | 420 | C | SUB BITUM. COAL | LIGNITE DUR | | | DIAGENÈSE |
| 0.40 | 50 | 70 | | B A | | | | | |
| 0.50 | | 77 | 430 | C | HIGH VOLATILE BITUMINOUS COAL | secs secs B secs A B A | | HUILE PRECOCE | MAX DE LA GENERATION D'HUILE |
| 0.60 | | | 435 | B | | | | | |
| 0.70 | 40 | 440 | | | | | | | |
| 0.80 | | 445 | A | | | | | | |
| 1.00 | | | 450 | MEDIUM VOLATILE BITUMINOUS COAL | | GRAS GRAS à COKE | | GENERATION DE GAZ HUMIDE A SEC | CATAGENÈSE |
| 1.25 | 30 | 87 | 465 | | | | | | |
| 1.50 | | | 480 | LOW VOLATILE BITUMINOUS COAL | | ¾ GRAS ½ GRAS | | | |
| 1.60 | 20 | | 490 | | | | | | |
| 1.90 | | | 515 | SEMI ANTHRACITE | | ¼ GRAS MAIGRE | | | |
| 2.30 | 10 | 91 | 545 | | | | | | |
| 2.55 | | | 565 | ANTHRACITE | | ANTHRACITE | | HAUTEMENT MATURE | METAGENÈSE |
| 3.50 | | 93.5 | >650 | | | | | | |
| | 0 | | | META ANTHRACITE | | | | | |

1.4.2. Composition du charbon

Le charbon est un mélange organisé dans un réseau tridimensionnel qui est constitué de 4 composants en proportions variables : la matière organique, la phase minérale, la phase aqueuse et la phase gazeuse.

1.4.2.1. Partie organique

La partie organique du charbon est formée majoritairement de la cellulose, de la lignine et des protéines (Van Krevelen, 1993). Celles-ci se cristallisent au fil des âges et des

conditions géologiques appliquées, qualifiant la matière organique du charbon de solide polymère vitreux (Heymans *et al.*, 2001) composé de macromolécules polycycliques et hétérocycliques. Ces macromolécules sont composées essentiellement de carbone, hydrogène et oxygène en proportions variables. Elles refferment également une quantité moindre d'azote et de soufre.

Les macromolécules sont connectées dans leur axe central par des liaisons covalentes fortes tandis que la jointure latérale entre les segments moléculaires est assurée par des liaisons de type Van der Waals (Heymans *et al.*, 2001).

La matière organique des charbons renferme des constituants microscopiques nommés macéraux par analogie aux minéraux qui sont dans les roches inorganiques. Les macéraux sont au nombre de 14, mais sont regroupés en trois groupes pétrographiques : liptinite, inertinite et vitrinite.

Le premier groupe (liptinite) qui se distingue par sa faible densité et son faible taux en carbone est formé des restes fossilisés de spores et d'algues. Il est néanmoins le plus riche en matières volatiles et en hydrogène. Les principaux macéraux de ce groupe sont la resinite, l'exsudatinitite, et la sporinitite. Le second groupe (inertinite) se distingue quant à lui par sa forte densité et son fort taux en carbone. Il représente une masse où subsistent des cavités provenant des vaisseaux ligneux des plantes. Il est aussi le moins riche en matières volatiles et hydrogène des trois groupes de macéraux. Les trois principaux types d'inertinite sont la fusinitite, la semifusinitite et la macrinitite. Le troisième groupe (vitrinite) est caractérisé par une réflectance intermédiaire entre la liptinite (plus forte) et l'inertinite (plus faible). Il s'agit d'une matière homogène formant un ciment englobant les autres constituants de la phase organique des charbons. Son homogénéité et son pouvoir réflecteur variable en fonction de son évolution fait de lui un bon indicateur de la maturité des charbons (Alpern, 1969). Les deux principaux types de vitrinite sont la telocollinitite et la desmocollinitite.

Dans le charbon, la matière organique (macéraux) affecte l'adsorption et l'absorption du gaz (Busch *et al.*, 2003). En général, la faisabilité de la récupération du méthane de houille repose sur l'évaluation de la teneur en vitrinite du charbon (Godec *et al.*, 2014). La vitrinite est un type de macéral qui affecte la structure des pores du charbon (Bustin et Clarkson, 1998), en particulier les micropores et la distribution des pores (Shen *et al.*, 2019). Une teneur élevée en vitrinite entraîne un volume de vide plus important (Rodrigues et Lemos de Sousa, 2002), une surface spécifique plus grande (Skoczylas *et al.*, 2019), une capacité d'adsorption accrue (Kumar *et al.*, 2019) et fait décroître le taux de désorption (Beamish and Crosdale, 1998; Crosdale *et al.*, 1998; Laxminarayana and Crosdale, 1999). Le charbon riche en vitrinite réagit aussi plus efficacement à l'injection de CO₂ et subit un gonflement. (Karacan et Mitchell, 2003; Larsen, 2004). La liptinite est un autre type de macéral qui affecte les mésopores du charbon (Shen *et al.*, 2019). En favorisant la diffusion en surface, la liptinite peut promouvoir l'adsorption du CO₂ et servir au transport du gaz en adsorbant le CO₂ (Karacan et Mitchell, 2003). L'inertinite diffère de la vitrinite et de la liptinite par le fait qu'elle contient plus de macropores et moins de micropores (Unsworth *et al.*, 1989).

1.4.2.2. Partie minérale

Elle est généralement en proportion mineure dans le charbon et constitue la cendre après la combustion de celui-ci. Elle peut avoir deux types d'origine :

-Interne à la matière organique, c'est-à-dire issue de tissus végétaux d'origine et de sédiments contenant des squelettes déposés au cours de la coalification.

-Externe, c'est-à-dire qu'elle provient d'intercalaires rocheux dans les veines de charbon

Selon l'environnement de dépôt, les inclusions minérales du charbon identifiables au microscope optique sont constituées de minéraux argileux, de carbonates, de sulfures, de sulfates et de silice (quartz). On retrouve en plus des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse mélangés aux matières organique et inorganique et des éléments traces comme l'arsenic, le béryllium, le plomb, etc. (Deul et Anell, 1956).

L'influence de la matière minérale sur les interactions CO₂-charbon n'est pas très connue. Mais des résultats par tomographie à rayons X ont montré que les argiles et les inertinites sont les principaux réservoirs de CO₂ dans une veine de charbon de Pittsburgh (Karacan, 2003). De plus les travaux de Karayığit et al. (2018) ont montré que les quantités adsorbées de CO₂ baissent avec l'augmentation de la matière minérale des charbons. Concernant les interactions CH₄-charbon, la matière minérale a une faible capacité d'adsorption du méthane. En outre, elle réduit la surface spécifique et la capacité de sorption d'un charbon du fait qu'elle occupe une place qui pourrait être remplie par la matière organique (Laxminarayana et Crosdale, 1999; Yalçın et Durucan, 1991). Elle bloque aussi la migration du gaz dans le charbon (Olajossy, 2017). La teneur en méthane d'un charbon croît inversement avec la proportion de minéraux qu'il contient (Crosdale et al., 1998). Pour ces raisons, un charbon ayant un taux de cendres élevé ne convient généralement pas au CO₂-ECBM (Enhanced Coal Bed Methan by CO₂ injection), car il impacte négativement la capacité d'adsorption ou va impliquer une injection à des pressions élevées pour améliorer l'adsorption du gaz par le charbon (Fitzgerald *et al.*, 2005).

1.4.2.3. Eau du charbon

Essentiellement, présente sous forme d'humidité, l'eau peut néanmoins se présenter sous deux formes distinctes. Elle peut être externe c'est-à-dire sous forme d'un film adhérent aux grains par les forces de tension superficielle. Elle peut aussi être sous une forme interne (hygroscopique ou de rétention) se référant à l'eau retenue dans la porosité des grains de charbon par les forces d'adsorption (adsorption physique). Lors de la coalification, 75 % de l'eau du charbon est perdu avant que le rang des flambants gras soit atteint. Il existe une liaison entre la teneur en eau et le pouvoir réflecteur de la vitrinite. Celle-ci diminue avec la maturité croissante du charbon (Scott, 2002).

L'interaction des matériaux carbonés comme le charbon naturel avec l'eau est plus complexe qu'avec les gaz non polaires comme l'hélium, l'argon, l'azote, le méthane ou le dioxyde de carbone. Cette complexité est due à la faible intensité d'interaction de l'eau avec le charbon, à la tendance de l'eau à former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau adsorbées et des espèces chimiques de surface, et à l'interaction avec la matière minérale du charbon (Busch et Gensterblum, 2011).

Le mécanisme de sorption de l'eau a été proposé à l'origine par Dubinin (1980) et Dubinin et Serpinsky (1981). Leurs conclusions basées sur les résultats d'expériences permirent de proposer que l'eau se fixe d'abord sur les sites d'adsorption primaires (groupes fonctionnels contenant de l'oxygène), puis sur les sites secondaires (molécules d'eau adsorbées) par liaison hydrogène. Les travaux complémentaires d'autres auteurs ont permis de confirmer ses conclusions (Given et al., 1986; Gutierrez-Rodriguez et al., 1984; Lynch et Webster, 1982; Nishino, 2001). Les travaux de Charrière et Behra (2010) ont permis de mieux conceptualiser ce mécanisme en observant les variations du coefficient de diffusion de l'eau durant le processus d'adsorption (figure 1. 2). Ces observations du coefficient de diffusion leur ont

permis de définir 4 zones de variations correspondant aux différentes étapes dans le mécanisme d'adsorption de l'eau sur le charbon. Leurs travaux ont aussi permis de suivre l'évolution de l'isotherme de l'eau et les quantités adsorbées à chacune des étapes du processus d'adsorption de l'eau sur le charbon (figure 1. 3).

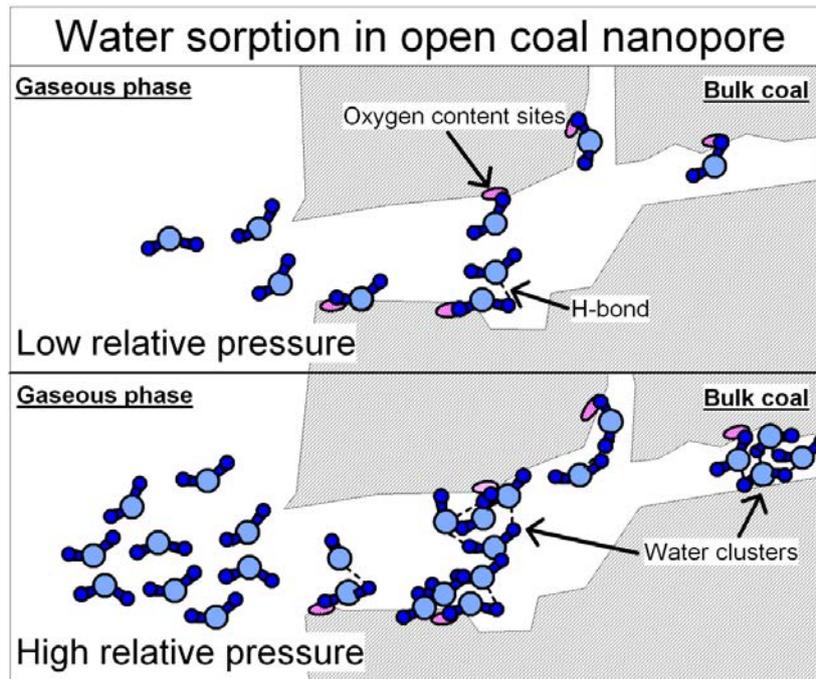


Figure 1. 2: Processus d'adsorption de l'eau dans un micropore ouvert de charbon (Charrière, 2009)

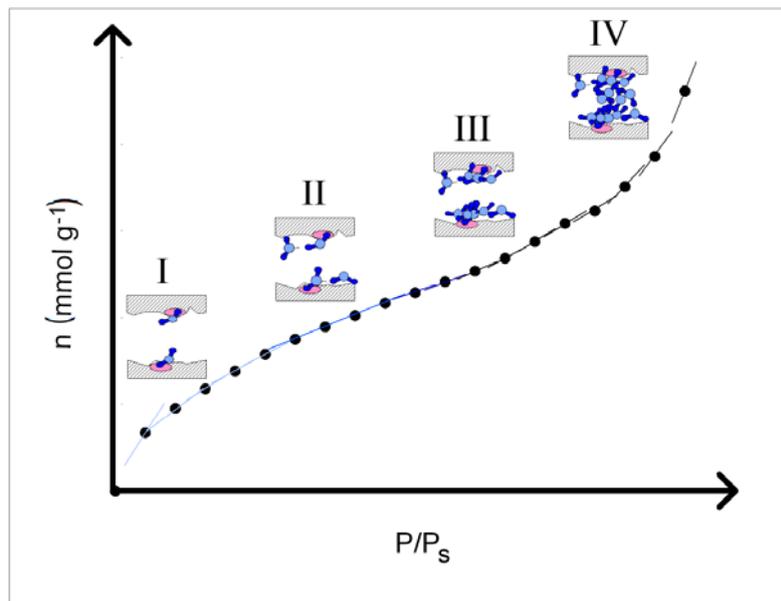


Figure 1. 3: Processus d'adsorption de la vapeur d'eau dans les charbons avec l'augmentation de la pression relative. I : adsorption sur des sites contenant de l'oxygène ; II : liaison H entre les molécules d'eau ; III : formation d'amas d'eau ; IV : remplissage de micropores par des amas d'eau et condensation capillaire dans des pores étroits (Charrière et Behra, 2010).

Des mesures directes par FTIR (spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) ont montré que la vapeur d'eau est principalement absorbée par les groupes carboxyles, où se produisent d'importantes interactions, et que la quantité de vapeur d'eau absorbée par les

groupes hydroxyles est limitée (Mu et Malhotra, 1991). En outre, les travaux de Zhai et al. (2020) ont montré que l'adsorption de l'eau sur le charbon augmente l'intensité d'absorbance infrarouge des groupements hydroxyles et carboxyles. Ces travaux permettent alors de préciser d'une part que les sites primaires évoqués ci-dessus sont des groupements fonctionnels hydroxyles et carboxyles. D'autre part, ils montrent aussi que les groupements hydroxyles et carboxyles constituent un facteur contrôlant l'adsorption de l'eau sur le charbon. Plusieurs études font état d'une corrélation entre le rang du charbon et son humidité, en particulier à des pressions relatives élevées (figure 1. 4). Celles-ci indiquent que l'humidité diminue avec l'augmentation du rang atteignant un minimum à environ 1,2% de Ro (reflectance vitrinite). L'humidité augmente ensuite vers les charbons de rang supérieur (Bratek *et al.*, 2002 ; Prinz *et al.*, 2004). Les récents travaux de Yang et al. (2020) basés sur la résonance magnétique nucléaire (RMN) ont quant à eux montré que les facteurs contrôlant l'humidité des charbons de bas rang sont les groupements fonctionnels contenant l'oxygène et la surface spécifique ; tandis que les facteurs au niveau des charbons de rang moyen et élevé sont les minéraux.

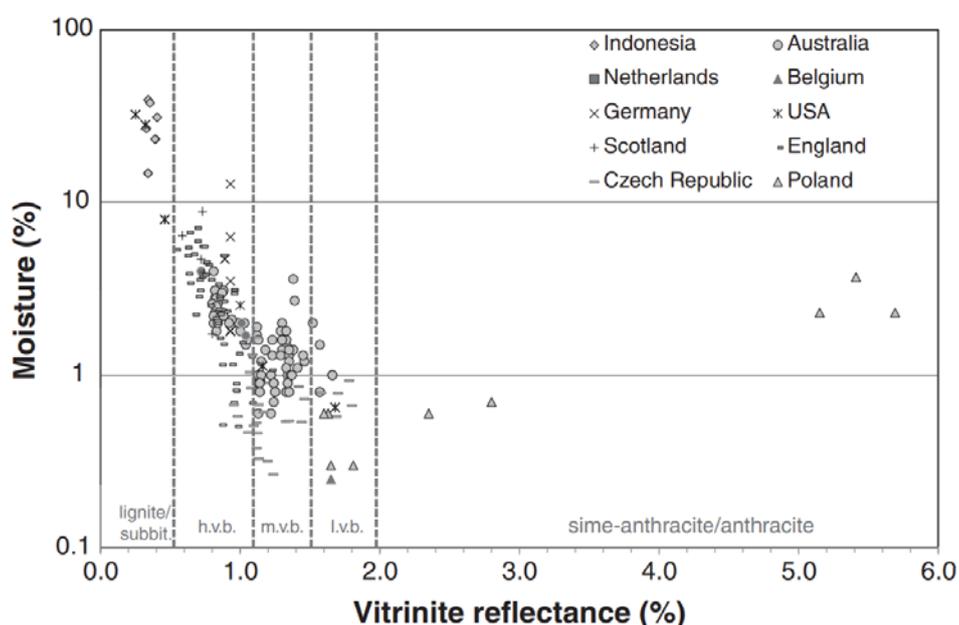


Figure 1. 4: Teneur en eau à l'équilibre de charbons de différents rangs (Beamish et Crosdale, 1998; Bratek et al., 2002; Busch et al., 2007; Clarkson et Bustin, 2000; Crosdale et al., 1998a; Day et al., 2008b, 2005; Gasem et al., 2002a; Hildenbrand et al., 2006; Laxminarayana et Crosdale, 2002, 1999a; Mastalerz et al., 2004; Moore et Crosdale, 2006; Ozdemir et Schroeder, 2009; Pan et Connell, 2007; Prinz et al., 2004; Saghafi et al., 2007)

Les molécules d'eau adsorbées par liaison hydrogène vont quant à elle former une structure d'assemblage ordonnée dans les nano-espaces du charbon hydrophobe (Hanzawa *et al.*, 1998 ; Iiyama *et al.*, 1997). La taille estimée d'une telle structure (cluster) est d'environ 0,6 nm (Brennan *et al.*, 2001 ; Iiyama *et al.*, 1997). Klier et Zettlemoyer (1977) ont élucidé les stabilités des clusters d'eau et se sont référés aux calculs de mécanique quantique effectués principalement par Del Bene and Pople (1969). Ces calculs décrivent comment les molécules d'eau forment des clusters plus grands allant des dimères aux tétramères cycliques. Ces clusters d'eau deviennent énergétiquement plus stables avec des énergies par molécule d'eau passant de -12,8 à -43,9 kJ/mol.

Une comparaison de l'adsorption des charbons humides et secs au cours d'essais sur des carottes cylindriques avec des pressions d'injections jusqu'à 12MPa a montré que les charbons secs fournissaient les capacités d'adsorption et les valeurs de saturation en gaz les plus élevées (Hao *et al.*, 2018). Cette étude a aussi montré que l'humidité réduit les déformations

(gonflement de la matrice) des charbons qui sont dues à l'adsorption des gaz (CO₂/CH₄). Cela pourrait s'expliquer par le fait que les sites d'adsorption occupés par les molécules d'eau deviennent indisponibles pour l'adsorption du CO₂ et du CH₄ réduisant ainsi les déformations de la matrice du charbon (Cai et al., 2013; Chen et al., 2018; Li et Li, 2017). L'humidité est de ce fait un facteur important dans le processus CO₂-ECBM, car les molécules d'eau sont polaires et peuvent modifier la cinétique, les mécanismes et la capacité d'adsorption des gaz (Battistutta et al., 2010 ; Guo et al., 2015 ; Švábová et al., 2012).

En effet, dès 1936, Coppens a observé la diminution de la capacité de sorption du méthane due à l'humidité dans plusieurs charbons belges (Coppens, 1936). L'effet de la teneur en eau sur la sorption du gaz des charbons a été étudié par Joubert et al. (1973), Levy et al. (1997) et Crosdale et al. (2008). Ils ont montré que la capacité d'adsorption de gaz diminue avec l'augmentation de la teneur en eau jusqu'à une teneur en eau critique et qu'ensuite, l'excès d'humidité par rapport à cette valeur critique n'affecte pas la capacité d'adsorption de gaz. De plus, selon Joubert et al. (1973), cette teneur en eau critique est similaire au terme "capacité de saturation en eau" d'Anderson et al. (1956). Cette teneur en eau critique dépend du rang du charbon. Pour les charbons australiens de bas rang, elle correspond approximativement à la teneur en eau d'équilibre qui serait atteinte en exposant le charbon à une humidité relative comprise entre 40 et 80 % (Busch et Gensterblum, 2011). Allardice et Evans (1971) conclurent sur la base de calculs d'entropie, que l'eau au-dessus de cette limite est en phase liquide. Ils conclurent aussi que l'eau se condense à la surface du charbon et que le gaz (CO₂) ne se dissout que dans cette eau. Joubert et al. (1973) ont déduit qu'avant d'atteindre la teneur en eau critique, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface des pores du charbon et empêchent l'adsorption des molécules de gaz. Mais après ce point de saturation, l'excès d'eau dans la masse de charbon passe dans la phase mobile et n'affecte donc pas la sorption du gaz.

Les résultats expérimentaux de Day et al. (2008b) et Levy et al. (1997) indiquent que la perte de capacité de sorption du charbon en présence d'eau sorbée pourrait simplement s'expliquer par le "déplacement volumétrique du CO₂ et du CH₄ par l'eau". Une conséquence intéressante de ce déplacement volumétrique serait que les estimations de la capacité de sorption du charbon humide pourraient être calculées à partir des isothermes du charbon sec. Les échantillons secs étant expérimentalement plus faciles à manipuler que les échantillons humidifiés. Cette hypothèse repose sur le fait que la densité de la phase sorbée est constante pour des types de charbon comparables. Pour les charbons bitumineux australiens et chinois, chaque molécule d'eau déplace environ 0,3 molécule de CO₂ et 0,2 molécule de CH₄ jusqu'à la teneur en eau limite (Day et al., 2008b). En outre, Chen et al., (2018), dans cette même logique d'obtenir la teneur en gaz des charbons humides à l'aide d'une méthode de calcul indirecte, ont montré que l'impact de l'humidité sur la capacité d'adsorption du méthane des charbons de différents rangs peut être bien caractérisé en utilisant les modèles linéaires et exponentiels. Ces derniers ont été développés respectivement par Cheng et al. (2010) et Chen et al. (2012) et sont détaillés par Chen et al., (2018). Ils ont aussi montré que le terme de correction de l'humidité (λ) qui correspond au rapport entre les quantités de gaz adsorbés sur les charbons humides (V_m) et secs (V_d) dépend de la teneur en humidité et du rang du charbon.

L'ampleur de la réduction de la capacité d'adsorption des gaz dépend du rang du charbon. Les charbons de rang supérieur sont moins affectés par la présence d'humidité que les charbons de rang inférieur (Day et al., 2008b). Cependant, Ozdemir et Schroeder, (2009) qui ont étudié l'effet de la teneur en humidité sur la sorption du CO₂ dans les charbons de rang inférieur et supérieur ont montré une baisse de la capacité de sorption avec l'augmentation de l'humidité pour les deux types de charbons. En outre, Chen et al. (2018) ont étudié l'impact de l'humidité sur l'adsorption du méthane des charbons de rang différents. Ils ont montré d'une part que les capacités d'adsorption en eau des charbons de différents rangs sont liées aux

groupements fonctionnels contenant de l'oxygène et aux micropores. Ils ont observé que ces groupements fonctionnels sont beaucoup plus nombreux dans les charbons de bas rang par rapport à ceux des rangs moyen et élevé. C'est probablement la raison principale pour laquelle les charbons de faible rang ont une capacité d'adsorption en eau plus forte que les charbons de rang moyen et élevé. D'autre part, ils ont montré que l'influence de l'humidité sur la capacité d'adsorption du méthane est plus importante pour les charbons de bas rang, ce qui est probablement dû à leur plus grande hydrophilie et leur capacité d'adsorption en eau. En revanche, la réduction de la capacité d'adsorption du méthane est principalement contrôlée par l'effet de blocage des pores de l'eau adsorbée pour les charbons de haut rang, et l'influence de l'humidité est faible.

Des études ont montré que la chaleur d'adsorption isostérique (Q_{st}) pour les gaz diminue légèrement lorsqu'on ajoute de l'eau. Cela suggère qu'il existe des sites de sorption plus énergétiques dans le charbon ayant une plus grande affinité pour ces adsorbants, mais que ceux-ci sont préférentiellement occupés par des molécules d'eau (Day *et al.*, 2008b). Selon Busch et Gensterblum (2011), le fait que le CO₂ et le CH₄ continuent d'être adsorbés sur des charbons humides indique que l'eau et ces deux gaz ne sont en compétition que pour une partie de l'ensemble des sites de sorption disponibles. La figure 1. 5 montre schématiquement l'ensemble des sites de sorption pour le CO₂, le CH₄ et l'eau sur le charbon à température et pression constantes. Le dioxyde de carbone possède le plus grand nombre de sites de sorption, suivi du méthane et de l'eau. Le ratio de la capacité de sorption (CO₂/CH₄) ou les sites de sorption du CO₂ et du CH₄ est compris entre 1 et 9 et évolue fortement vers des rapports plus faibles lorsque la teneur en eau diminue ou que le rang du charbon augmente (Busch et Gensterblum, 2011). La zone d'intersection de l'eau et du méthane (γ) est plus petite que la zone d'intersection de l'eau et du CO₂ (β) (figure 1. 5). Cette zone d'intersection (γ) est basée sur l'observation des sites de sorption secondaires de l'eau. D'après Charrière (2009), la présence d'eau adsorbée sur la surface des pores du charbon affecte beaucoup plus la capacité de sorption des charbons dans le cas du CH₄ que dans le cas du CO₂. Cela s'explique par le caractère hydrophile (CO₂) /hydrophobe (CH₄) des molécules de gaz. En effet, après sorption de l'eau, une partie de la surface du charbon est recouverte de molécules d'eau. Les molécules de CH₄ étant très hydrophobes ne s'adsorbent pas sur cette surface alors que les molécules de CO₂ sont hydrophiles et peuvent venir se sorber sur des sites de sorption proches des molécules d'eau adsorbées. L'intersection (δ) représente les sites de sorption primaire de l'eau (figure 1. 5). Si de l'eau est présente dans le système, ces sites de sorption seront occupés par des molécules d'eau en raison de la chaleur de sorption plus élevée pour l'eau sur les sites de sorption primaires par rapport au CO₂ et au CH₄. La zone d'intersection (α) correspond aux sites d'adsorption du CO₂ et du CH₄ non occupé par les molécules d'eau. Il s'agit de groupements fonctionnels contenant de l'oxygène (COOH/OH) (Gensterblum *et al.*, 2014a; Nishino, 2001). Toutefois, les zones d'intersection et leurs rapports respectifs changent lorsque la température et la pression varient. Par exemple, si la couverture totale de la surface est très faible, la quantité d'eau sorbée sera élevée par rapport au CH₄ et au CO₂ en raison de l'énergie élevée des sites de sorption primaires. La surface du charbon peut donc être considérée comme constituée d'ensembles de sites de sorption plus propices à l'eau (hydrophiles) et plus propices au gaz, et il existe un chevauchement partiel de ces ensembles de sites de sorption.

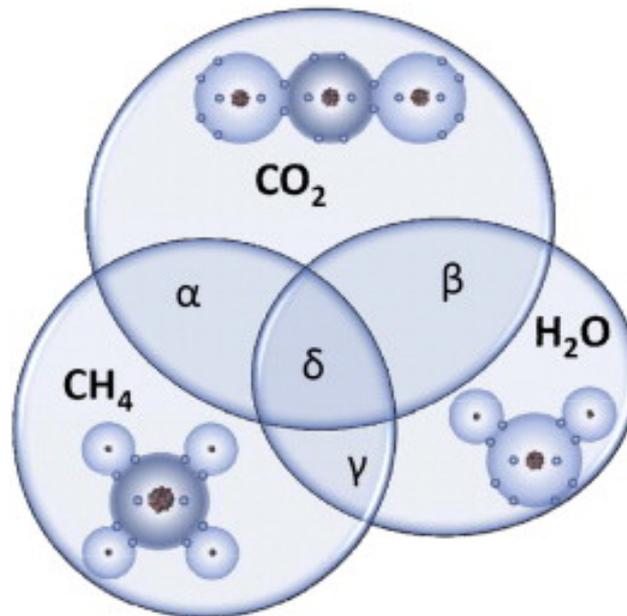


Figure 1. 5: Sites de sorption de chaque gaz à une couverture de surface fixe donnée (pression et température fixes) et l'intersection pour les isothermes de sorption multicomposant (Busch et Gensterblum, 2011)

L'humidité des charbons est influencée par la présence de la matière minérale qu'ils contiennent. En effet, Zhao et al. (2015) qui ont comparé différents lignites ont observé que l'humidité de ces charbons décroissait avec l'augmentation de la teneur en cendres. Shang et al. (2016) qui ont travaillé sur des lignites sains et déminéralisés ont confirmé l'influence de la matière minérale sur la capacité d'adsorption en eau des lignites. D'après eux, l'augmentation de la surface spécifique et des groupements fonctionnels contenant de l'oxygène par l'élimination des particules minérales discrètes pourrait entraîner une augmentation de la quantité d'eau adsorbée à l'équilibre par ces lignites.

1.4.2.4. Gaz dans le charbon

Issue de la dégradation de la matière organique, la phase gazeuse est composée essentiellement de CH₄ auquel s'ajoute en proportions variables du CO₂, du N₂, et d'autres hydrocarbures. Au cours de la maturation des charbons, le gaz s'échappe peu à peu, mais une partie reste piégée sous pression avec un équilibre entre la phase libre et la phase sorbée (Jeger et Liabeuf, 1976). Le gaz contenu dans le réseau poreux du charbon comprend trois parties : celle adsorbée dans les pores, celle sous forme de gaz libre mobile dans les fractures et pores, et la dernière en moindre quantité dissoute dans l'eau. La somme cumulée de ces volumes partiels peut être mesurée directement *in situ* ou encore estimée lors de la réalisation d'isotherme d'adsorption (Gunther, 1965 ; Weishauptová et Medek, 1998).

Le charbon renferme des matières volatiles qui s'extrait lorsque celui-ci est porté à haute température en absence d'oxygène. Le mélange gazeux obtenu contient essentiellement de l'hydrogène et des hydrocarbures gazeux. La teneur en matières volatiles (MV) est déterminée selon la norme NF M 03-004 et constitue un des principaux paramètres de classification de la maturité des charbons du fait qu'elle diminue progressivement lors du processus d'houillification (Hazra *et al.*, 2021 ; Karayığit *et al.*, 2018).

1.4.3. Propriétés physiques

1.4.3.1. Surface spécifique

Elle est définie comme la surface totale par unité de masse d'un adsorbant poreux (charbon), accessible aux atomes et aux molécules. Cette surface est obtenue généralement par l'étude de l'adsorption de N₂ à -196°C en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer *et al.*, 1938). Les valeurs mesurées à l'azote sont petites comparé aux autres molécules sondes du fait que toute la porosité du charbon n'est pas complètement accessible aux molécules d'azote à cause de la diffusion et d'un rétrécissement thermique des pores à -196°C (Anderson *et al.*, 1965 ; Walker et Geller, 1956). La température d'analyse est trop basse et l'énergie activée insuffisante, rendant difficile l'entrée des molécules de N₂ dans les pores d'un diamètre inférieur à 1 nm. Cela entraîne une erreur importante pour les échantillons de charbon ayant une petite surface spécifique (Li *et al.*, 2019 ; Xu *et al.*, 2019). Pour pallier à ses effets de diffusion et de température, une autre mesure de la surface spécifique au CO₂ à 25°C fut adoptée comme standard pour les charbons (Mahajan, 1991). En effet la molécule de CO₂ peut atteindre des pores inférieurs à 1 nm avec son faible diamètre (0,33 nm), sa diffusion et son fort potentiel d'adsorption, ce qui lui permet donc de pénétrer toute la porosité du charbon (Nandi et Walker, 1964 ; Yin *et al.*, 2019). De plus, la mesure à 25°C résout le problème de rétrécissement thermique des pores. Cependant, la mesure à haute pression (vers 50 atm) de la surface spécifique avec le CO₂ à 25°C est affectée par un phénomène de gonflement qui met en cause la certitude des données obtenues. Néanmoins, les mesures de surface spécifique au CO₂ à 25°C sous 1 atm de pression ne sont pas du tout affectées par le gonflement (Walker *et al.*, 1988b). Les mesures de surface spécifique au CO₂ se font maintenant de plus en plus à 0°C du fait de l'influence négative de la température sur l'adsorption du CO₂ dans le charbon (Gabruš *et al.*, 2021 ; Mukherjee *et al.*, 2021). Des études comparatives sur les mesures de surfaces spécifiques à l'azote et au CO₂ indiquent que la mesure de surface spécifique au CO₂ à 0°C est la plus convenable en termes d'accessibilité aux pores surtout pour les micropores (Echeverría *et al.*, 1999 ; Zhao *et al.*, 2016). En résumé, l'adsorption à l'azote convient mieux pour la détermination des mésopores et l'adsorption au CO₂ à 0°C pour celle des micropores (Liu *et al.*, 2022).

L'analyse par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet aussi de calculer la surface spécifique. Elle a pour avantage de déterminer la distribution des pores et la surface spécifique sur les pores ouverts et ceux inaccessibles aux molécules sondes (N₂ et CO₂). Cette technique d'analyse permet de sonder des objets de taille comprise entre 1 nm et 20 μm (Radlinski *et al.*, 2004). Les valeurs de surface spécifique obtenues sont généralement supérieures comparées à celles obtenues par la méthode d'adsorption au CO₂ (Okolo *et al.*, 2015 ; Senel *et al.*, 2001 ; Zhao *et al.*, 2023).

1.4.3.2. Porosité

Le charbon étant un milieu poreux hétérogène, sa structure poreuse contrôle le stockage et le transport des gaz dans la veine de charbon (Rodrigues et Lemos de Sousa, 2002). La structure poreuse du charbon fait référence à la forme, à la distribution des tailles et à l'interconnectivité des pores. Elle est généralement caractérisée par le volume des pores, la distribution des tailles des pores, et la surface spécifique (Nie *et al.*, 2015 ; Zhang *et al.*, 2020).

Les veines de charbon sont caractérisées par une double porosité à savoir la porosité primaire (à l'intérieur des grains) et porosité secondaire (Van Krevelen, 1993). La porosité primaire est contrôlée par le dépôt et la lithification (processus de transformation des sédiments

en roches sédimentaires) tandis que la porosité secondaire est contrôlée par les fractures, les fissures et les jointures naturelles (ou "cleats"). La plupart des gaz et l'eau traversent le charbon via ce système de cleats. Ces cleats sont apparues lors de la formation du charbon et sont normalement classés en "face cleats" (fractures transversales) et "butt cleats" (fractures longitudinales). Les "face cleats" sont généralement plus grands que les "butt cleats". Les "face cleats" sont espacés de 0,25 cm à plusieurs centimètres. Les "butt cleats" quant à eux, sont souvent perpendiculaires aux "face cleats" et ont leur terminaison sur ces derniers (Close *et al.*, 1993 ; Dryden, 1963 ; Harpalani et Chen, 1995). La porosité primaire quant à elle constitue environ 85 % de toute la porosité du charbon *in situ* (Charrière, 2009). La présence de celle-ci a pour effet d'augmenter considérablement la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

La classification de la taille des pores est la base de la compréhension des caractéristiques des pores et fournit des informations spatiales importantes pour l'adsorption et la migration des gaz dans le charbon (Zhang *et al.*, 2020). Plusieurs classifications de la taille des pores du charbon ont été proposées et deux d'entre elles sont les plus utilisées dans la recherche sur le méthane de houille : la première est la classification de (Hodot, 1966), qui divise les pores en micropores (<10 nm), petits pores (10-100 nm), mésopores (100-1000 nm) et macropores (>1000 nm). L'autre a été proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), qui divise les pores en micropores (<2 nm), mésopores (2-50 nm) et macropores (>50 nm) (Sing, 1982). C'est celle-ci qui sera utilisée pour la classification des pores dans les échantillons de charbon qui seront étudiés.

Compte tenu du comportement du gaz dans les pores du charbon et de la théorie fractale des pores, les travaux antérieurs de Fu et al. (2005) ont divisé les pores en pores d'infiltration (>65 nm) et pores de diffusion (<65 nm). Par la suite, en raison de la grande échelle des pores de charbon, Cai et al. (2013) ont combiné la classification de Hodot avec la classification de l'IUPAC du point de vue du mécanisme de diffusion et de l'infiltration, et ont proposé un système de classification des pores communs : super micropore (<2 nm), micropore (2-10 nm), mésopore (10-100 nm), macropore (100-1000 nm) et super macropore (1000-10000 nm).

Les pores du charbon peuvent se distinguer en deux classes (Gregg et Sink, 1982; Harpalani et Schraufnagel, 1990) : les pores ouverts à la surface du solide et ceux qui sont fermés (figure 1. 6). En effet, il y a de nombreuses discussions dans la littérature afin de mieux comprendre la porosité du charbon. D'une part, il y a ceux qui ont affirmé que les charbons contiennent un réseau de pores en fentes interconnectés par des capillaires étroits (Bond, 1956). D'autre part, il y a ceux qui sont contre cette idée. Ils ont argué que les charbons ne contiennent pas de réseau de pores interconnectés, mais que les pores du charbon sont isolés et qu'ils ne peuvent être atteints que par diffusion à travers la matrice (Hall *et al.*, 2000 ; Larsen et Wernett, 1988). Walker et Mahajan ont par la suite donné la preuve de l'existence d'un réseau de micropores interconnectés. Puis, ils ont discuté des exemples qui seraient difficiles à expliquer sans l'existence d'une ouverture des pores vers la macroporosité (Mahajan, 1991; Walker et Mahajan, 1993).

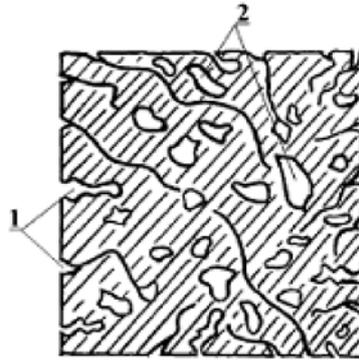


Figure 1. 6: Représentation schématique d'une particule de charbon : (1) fractures et pores ouverts, (2) pores fermés (Gregg et Sink, 1982)

Sur la base des caractéristiques des macéraux, du métamorphisme, de la déformation du charbon, et après de nombreuses observations au microscope électronique à balayage, les pores du charbon ont été divisés par Zhang, (2001) en quatre types principaux. Il s'agit des pores primaires, des pores métamorphiques, des pores épigénétiques, et des pores dans les minéraux. Ses travaux ont aussi démontré que les pores de charbon sont polymorphes, de différentes tailles et qu'ils sont développés et interconnectés. Les pores qui sont reliés aux fissures dans le charbon participent à la migration du méthane de houille.

La forme des pores du charbon peut être déterminée par de multiples technologies, notamment la porosimétrie mercure, l'adsorption du N₂, la microscopie électronique à balayage, la résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie et la tomographie aux rayons X (Liu *et al.*, 2022). Selon la théorie de l'adsorption et de la condensation, la branche d'adsorption et de désorption présente une "boucle d'hystérésis" en raison de l'existence d'une force capillaire (Cai *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2011). Sur la base de la connexion et de la forme de la "boucle d'hystérésis", Nie *et al.* (2015) ont regroupé les pores observés en pores de passage, pores interconnectés et pores en cul-de-sac (figure 1. 7 A), et ont classé les pores en cinq types correspondant à des formes différentes. L'hystérésis de type A correspond à des pores cylindriques, le type B à des pores en forme de fente, les types C et D à des pores en forme de coin et le type E à des pores en forme de col de bouteille. Chen et Tang, (2001) ont quant à eux divisé les pores du charbon en pores de type I avec des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités et des pores à plaques parallèles ouverts sur les quatre côtés, en pores de type II avec des pores cylindriques fermés à une extrémité, des pores à plaques parallèles, des pores en forme de coin et des pores en forme de cône, et en pores de type III avec des pores en forme de bouteille avec un col fin en identifiant les boucles d'hystérésis (figure 1. 7 B). Normalement, la forme des pores du charbon a une influence évidente sur l'adsorption de gaz à basse pression, et a peu d'influence sur l'adsorption de gaz à haute pression.

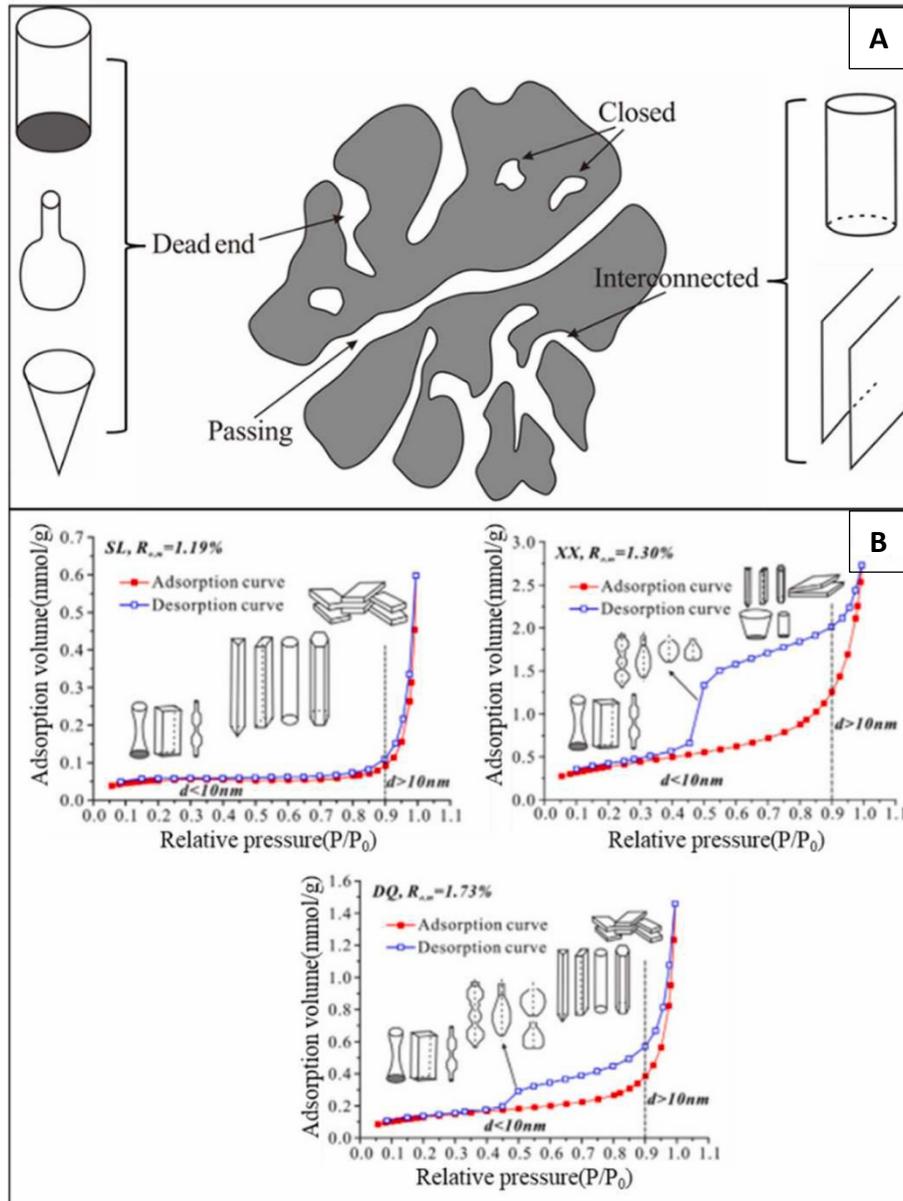


Figure 1. 7: (A) types des pores ; (B) isothermes d'adsorption/désorption à l'azote et les formes correspondantes de pores dans les charbons (Liu et al., 2022)

1.4.3.3. Densité

Elle est directement liée à la composition minéralogique des charbons. Néanmoins la mesure de densité originelle peut être corrigée par rapport au contenu minéral et à l'humidité en supposant une densité minérale moyenne de 2.7 g/cm³ (Mahajan et Walker, 1978). L'idée étant d'obtenir la densité du charbon dépourvu de son eau et de sa partie minérale (dmmf pour dry-mineral-matter-free). Mais la densité de la matière minérale peut être obtenue à partir des cendres des charbons (Gan *et al.*, 1972). Il existe trois types de densités pour les charbons que sont la densité réelle, la densité particulaire et la densité apparente.

La densité réelle est la masse d'une unité de volume d'un solide sans pore ouvert. La sonde idéale utilisée pour acquérir ce paramètre doit être ni adsorbée ni absorbée, et doit pouvoir accéder à toute la porosité. Cependant, aucun fluide ne peut répondre totalement à ces trois critères et cet aspect doit être pris en compte lors de l'interprétation des données obtenues. La densité réelle d'un charbon est généralement acquise par déplacement de l'He. La méthodologie

expérimentale de mesures de masses volumiques à l'He est décrite en détail par Mahajan et Walker, (1978). Bien que l'He soit la plus petite molécule sonde disponible lui permettant d'accéder à l'ensemble des pores des charbons, une étude aux rayons X a démontré qu'un volume significatif lui était inaccessible (Kotlensky et Walker, 1960). En effet, des travaux ont estimé que la molécule d'He pouvait, à température ambiante, accéder uniquement à des pores d'un diamètre supérieur à 0,42 nm (Walker *et al.*, 1966). De plus, l'He peut être adsorbé sur les charbons (Romanov et Soong, 2009). Cependant, la quantité adsorbée étant généralement faible, elle n'induit pas d'erreur importante dans la mesure de la densité réelle (Maggs *et al.*, 1960 ; Mahajan et Walker, 1978). La masse volumique réelle peut aussi être exprimée comme le volume spécifique, connu aussi comme l'inverse de la densité. Ce volume spécifique montre une corrélation linéaire avec la teneur en hydrogène du charbon (Dryden, 1963 ; Parkash, 1985).

La densité particulière est la masse d'une unité de volume du solide comprenant les pores et les fractures. Elle est mesurée par déplacement de mercure. Les méthodes de porosimétrie mercure ont été décrites en détail (Mahajan et Walker, 1978). Il est essentiel de déterminer la pression minimale à appliquer au mercure pour remplir les vides interparticulaires, afin d'obtenir une masse volumique cohérente de l'échantillon de charbon. Des travaux ont montré que cette méthode créait de nouvelles fissures dans le solide (Cody et Davis, 1991). La densité particulière est souvent inférieure à la densité réelle, car le mercure rentre dans un plus grand volume poreux. La différence entre ces deux densités permet d'estimer le volume microporeux du solide étudié.

La densité apparente est généralement mesurée à l'aide d'un solvant organique avec un pycnomètre. Les solvants utilisés sont par exemple l'hydrogène, le méthanol et le CO₂. La densité acquise avec ses solvants est supérieure à la densité mesurée par l'hélium (He *et al.*, 1995 ; Toda, 1972 ; Walker *et al.*, 1988a), car ceux-ci pénètrent dans la matrice solide du charbon (absorption). Cette intrusion dans la structure charbonneuse entraîne un gonflement des macéraux dont l'intensité dépend du rang et s'échelonne de 1 à 30% pour l'eau et le méthanol (Walker *et al.*, 1988b). La masse volumique apparente 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.

1.4.3.4. Gonflement/rétrécissement du charbon

La matrice du charbon gonfle et rétrécit respectivement en raison de l'adsorption et de la désorption des gaz. Plusieurs travaux ont été réalisés sur les déformations liées au gonflement ou au rétrécissement du charbon en tenant compte de différents types de gaz. Moffat et Weale (1955) ont mené une étude sur les processus d'adsorption et de désorption du CH₄ dans le charbon. Leurs conclusions indiquent que le gonflement volumétrique maximal se produit pendant l'adsorption du CH₄, atteignant 1,74 %. Inversement, lors de la désorption du CH₄, le rétrécissement volumétrique maximal était de 1,49 %. Cette variation du gonflement s'est produite sur une plage de pression de 0 à 70 MPa pour l'adsorption et de 70 à 0 MPa pour la désorption. Leurs résultats ont révélé des déformations de nature opposée liée au rétrécissement et au gonflement.

Reucroft et Patel (1986) ont mené des expériences de gonflement à une pression de 0,14 MPa et à une température de 298 K, pour étudier l'adsorption de N₂, He et CO₂ sur des charbons de rangs différents. Les résultats de l'étude ont montré que le gonflement a varié entre 0,36% et 1,07% selon l'adsorption du CO₂. Inversement, pour N₂ et He, des variations minimales de volume ont été observées.

Harpalani et Schraufnagel (1990b, 1990a) ont effectué des tests de désorption du CH₄ sur une gamme croissante de pression variant de 0 MPa à 6,83 MPa, puis en inversant le processus. Leurs expériences ont révélé un gonflement de 0,5 %. Par la suite, lors de la désorption du gaz du même échantillon, un rétrécissement de 0,1 % a été observé. En revanche, avec l'He, la matrice du charbon a subi un rétrécissement de 0,0087 % lorsque la pression du gaz a augmenté. Durant la chute en pression du gaz, la matrice a présenté un gonflement de 0,0002 %, comme le montre la figure 1. 8.

(Levine, 1996) a utilisé du charbon bitumineux riche en matières volatiles et a observé un gonflement et un rétrécissement de 0,52 % dû respectivement à l'adsorption et à la désorption de CH₄ à 5,17 MPa. Il a aussi observé un gonflement et un rétrécissement de 1 % dû à l'adsorption et à la désorption de CO₂ à 3,1 MPa.

Ceglarska-Stefańska et Brzóska (1998) ont mené une étude en utilisant des échantillons cubiques pour étudier le comportement de gonflement/rétrécissement du charbon sec et du charbon pré-humidifié pendant les processus d'adsorption et de désorption. Les mesures de déformation ont été effectuées perpendiculairement à la stratification du charbon. Les résultats ont révélé que pendant le processus d'adsorption, le charbon sec présentait un gonflement plus faible que le charbon pré-humidifié. En revanche, pendant la désorption, les charbons secs et pré-humidifiés présentaient des déformations caractérisées par un gonflement initial suivi d'un rétrécissement ultérieur.

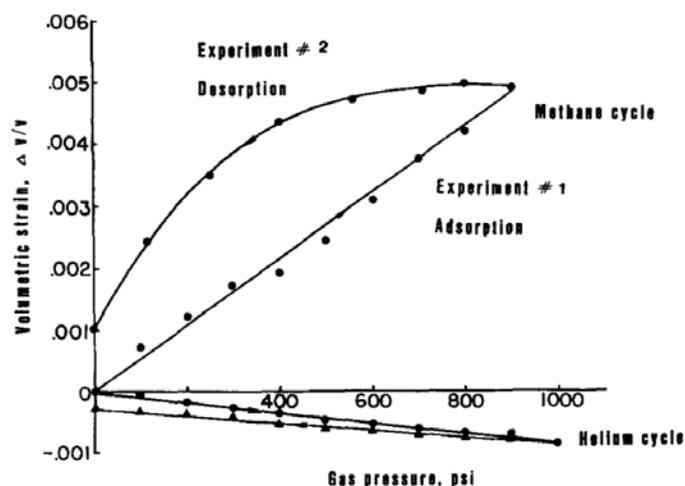


Figure 1. 8: Evolution des déformations volumétriques avec la pression interstitielle de l'hélium et du méthane (Harpalani et Schraufnagel, 1990).

St. George et Barakat, (2001) ont mené une étude sur la déformation volumétrique du charbon d'Ohai provenant du Sud de l'île de la Nouvelle-Zélande. Dans un premier temps, ils ont saturé un échantillon sous une pression de 4 MPa pendant 8 heures pour étudier le gonflement résultant de l'adsorption. Les résultats ont indiqué un gonflement de 2,2 % avec le CO₂, de 0,38 % avec le CH₄, de 0,17 % avec le N₂ et un rétrécissement de 0,05 % avec l'He. Le rétrécissement induit par la désorption a quant à elle atteint 2,1 % pour le CO₂, 0,435 % pour le CH₄, et 0,128 % pour N₂.

Chikatamarla *et al.* (2004) ont constaté que le potentiel de gonflement du charbon sous une pression de gaz égale à 0,6 MPa est dans l'ordre décroissant H₂S > CO₂ > CH₄ > N₂ (figure 1. 9).

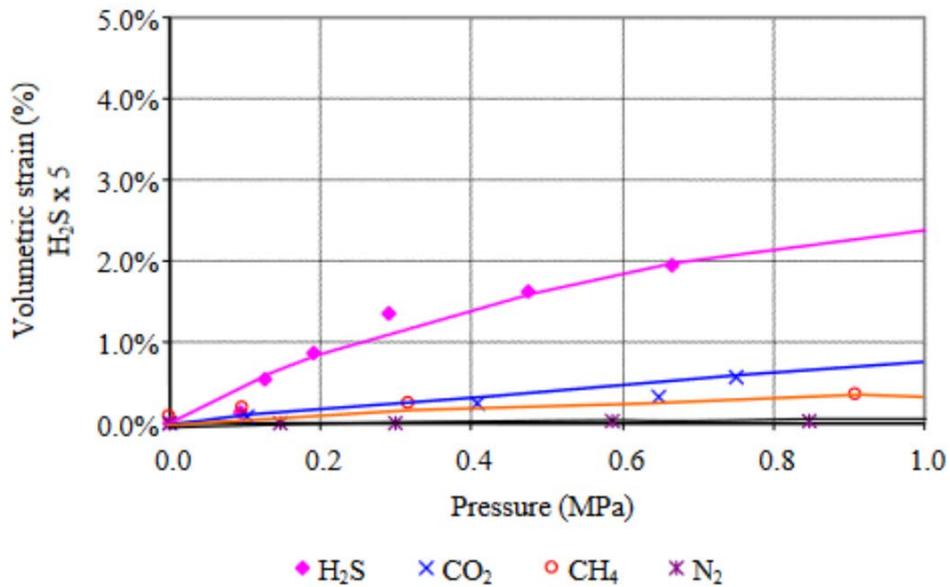


Figure 1. 9: Déformations du charbon sous différents gaz (H₂S, CO₂, CH₄ et N₂) à 0.6 MPa (Chikatamarla et al., 2004).

Zutshi et Harpalani (2004) ont mené une étude pour évaluer le gonflement du charbon sous l'adsorption du CO₂ et du CH₄ à une température de 45°C, en utilisant des échantillons de charbon provenant des États-Unis. Les résultats ont montré que les déformations effectives résultant de l'adsorption étaient de 1,1 % pour le CO₂ sous 7,45 MPa (figure 1. 10). Inversement, un rétrécissement de 0,26 % s'est produit avec l'He à une pression de 10,34 MPa (figure 1. 11).

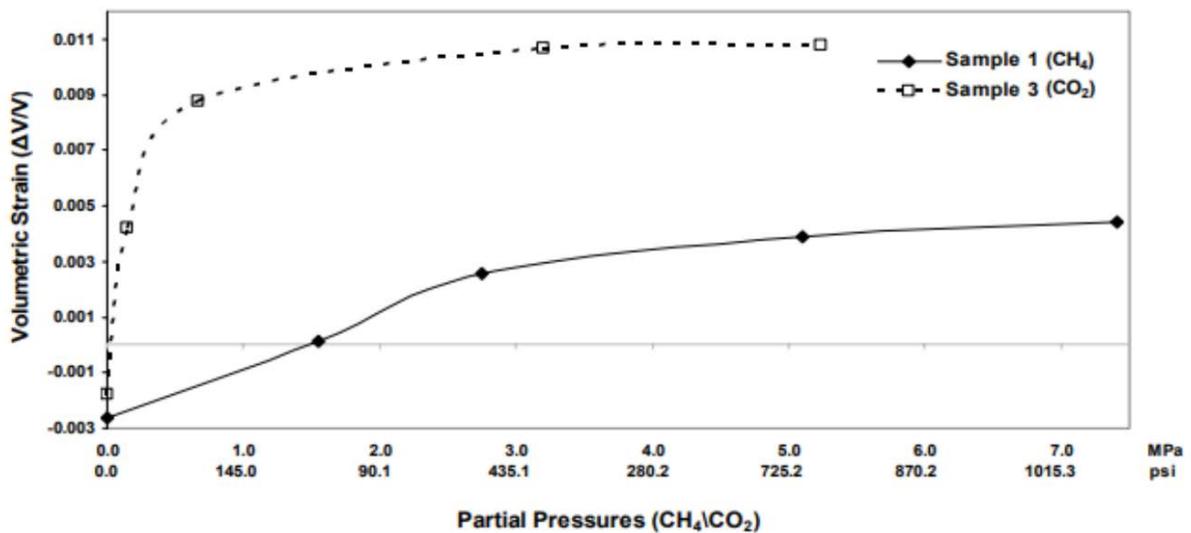


Figure 1. 10: Gonflement induit par l'adsorption du charbon soumis au CO₂ et au CH₄ (Zutshi et Harpalani, 2004).

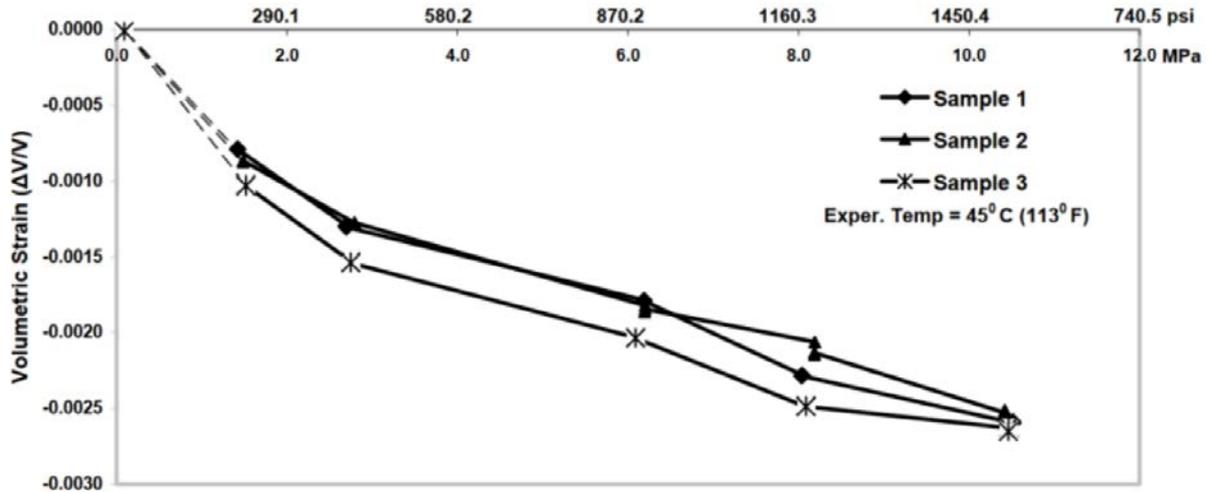


Figure 1. 11: Gonflement induit par l'adsorption du charbon soumis à l'He (Zutshi et Harpalani, 2004).

Robertson et Christiansen (2005b) ont mené une étude pour mesurer le gonflement d'échantillons de charbon de l'Utah (États-Unis) à une température de 26,7 °C (80 °F) et à différentes pressions. Pour les échantillons de charbon de la mine Anderson, le gonflement observé était de 2,13 % avec du CO₂ sous 5,6 MPa, de 0,48 % avec du CH₄ sous 6,9 MPa et de 0,14 % avec du N₂ sous 6,9 MPa. En ce qui concerne les échantillons de charbon de la mine Gilson, le gonflement était de 0,93 % avec du CO₂ sous 5,4 MPa, de 0,39 % avec du CH₄ sous 6,9 MPa et de 0,11 % avec du N₂ sous 6,3 MPa (figure 1. 12). Ces données expérimentales démontrent alors qu'un gonflement élevé est principalement associé au H₂S, suivi du CO₂ et du CH₄, tandis que le N₂ induit le gonflement le plus faible (St. George et Barakat, 2001). Le gonflement n'est pas associé aux gaz inertes tels que l'hélium (Day et al., 2008b). Notons que les techniques de mesure des changements de volume comprennent les mesures dilatométriques, optiques et de déformation directe à haute pression (Tambaria *et al.*, 2022).

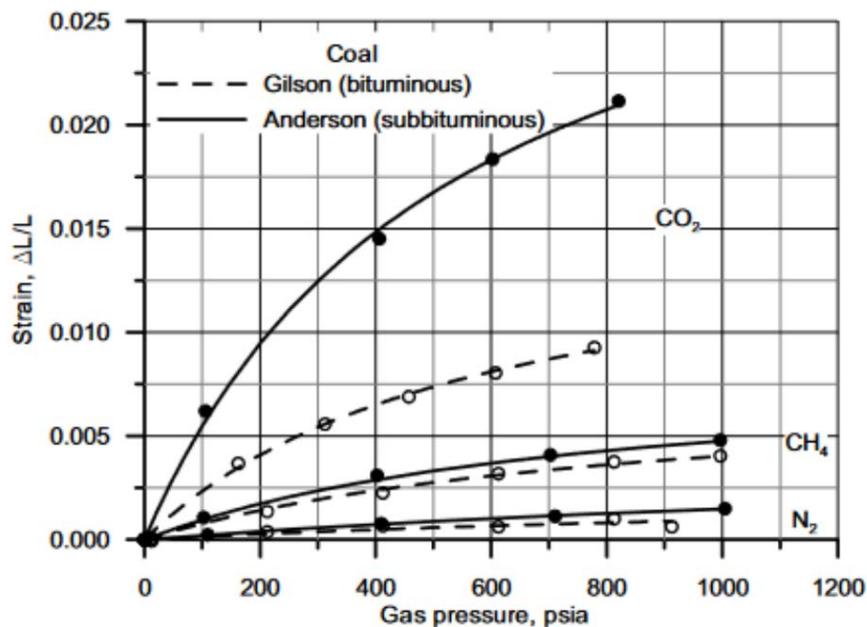


Figure 1. 12: Gonflement induit par l'adsorption d'échantillons de charbon soumis à différents gaz (Robertson et Christiansen, 2005b).

Il a été signalé que le rapport de gonflement (CO₂/CH₄) varie considérablement aux basses pressions (< 1 MPa). Ce rapport tend vers 2 à des pressions plus élevées (12-16 MPa) (Day *et al.*, 2012 ; Tambaria *et al.*, 2022). La variabilité du rapport de gonflement de CO₂/CH₄ s'explique du fait qu'à basse pression, le recouvrement de la surface est moindre et les molécules de CO₂ sont adsorbées préférentiellement sur le charbon. Pour un fluide contenant du CO₂ et du CH₄, une déformation différentielle se développe en raison de l'excès de déformation causé par la dissolution de CO₂ dans le charbon par rapport à celle du CH₄, sur la base d'une concentration unitaire. Day *et al.*, (2012) ont signalé que 20 % de CO₂ dans le CH₄ contribue à 50 % de gonflement supplémentaire par rapport au CH₄. Le gonflement dépend également de la pression partielle de l'adsorbat dans le système plutôt que de la pression totale et est donc fonction de la composition du fluide introduit.

Le gonflement et le rétrécissement modifient le volume initial du charbon en développant des déformations linéaires et volumétriques. La déformation linéaire est définie comme le changement de longueur par rapport à la longueur initiale de l'échantillon. La déformation volumétrique quant à elle, est le changement de volume par rapport au volume initial. Les changements de volume résultent de la relaxation viscoélastique du réseau macromoléculaire du charbon, lors de la dissolution du gaz dans sa structure (Larsen, 2004). Le gonflement du charbon lors de l'adsorption de gaz se produit en raison de l'équilibre énergétique. La variation de l'énergie de surface du charbon durant l'adsorption est équilibrée par la modification de l'énergie élastique, entraînant des changements de volume (Pan et Connell, 2007b). La pénétration du CO₂ dans le réseau macromoléculaire du charbon à haute pression provoque des changements et réarrangements structurels. Le charbon réagit à la pénétration des gaz en rendant sa structure plus stable, résistant à une pénétration supplémentaire de CO₂ (Karacan, 2003, 2007).

Quelques études (Kelemen et Kwiatak, 2009; Levine, 1996) ont montré qu'il n'y a pas d'axe préférentiel de la déformation (parallèle ou perpendiculaire au litage) pendant la sorption des gaz. Mais d'autres études contredisent cette observation (Ceglarska-Stefańska et Czaplinski, 1993; Day *et al.*, 2011, 2010; Liu *et al.*, 2016b). L'anisotropie du gonflement est attribuée aux propriétés élastiques anisotropes dues à la structure en couches des veines de charbon et/ou à une sorption anisotrope de la matrice du charbon (Liu *et al.*, 2016b). La déformation linéique (élongation) augmente de 10 à 30 % dans la direction perpendiculaire au litage par rapport à la direction parallèle, indépendamment du type de gaz et de la pression (Day *et al.*, 2010). L'anisotropie de gonflement dans les charbons liée à l'adsorption de gaz n'est pas affectée par l'humidité (Day *et al.*, 2011) contrairement aux travaux de (Liu *et al.*, (2016b) qui ont observé une augmentation du rapport anisotropie-gonflement avec l'humidité relative. D'après les travaux de ses derniers, la distribution anisotrope des fractures entrave le mouvement de la vapeur d'eau dans toutes les directions, ce qui induit un gonflement anisotrope. Aussi, les différents types de macéraux et les sites de sorption dans le charbon sont également répartis en couches, entraînant aussi un gonflement anisotrope.

Les contraintes lithostatiques forcent l'ouverture des plans de faiblesse (litage) du charbon, générant une déformation induite qui est retenue par la structure rigide du charbon. Ainsi, l'anisotropie de gonflement est prééminente dans les charbons de rang supérieur, car ils ont subi une charge lithostatique plus importante. Mais cette relation nécessite des travaux approfondis (Day *et al.*, 2008b).

Différentes études ont examiné la relation entre le gonflement du charbon et l'adsorption du gaz. Par exemple, Harpalani et Chen (1995) ont mis en évidence sur du charbon provenant du bassin de San Juan aux États-Unis, une corrélation linéaire entre la déformation volumétrique de la matrice du charbon et l'adsorption de CH₄, avec un coefficient de 2×10^{-4}

g/ml. De même, Seidle et Huitt (1995) ont observé que le coefficient reliant le gonflement de la matrice et la concentration de gaz adsorbé variait de $1,87 \times 10^{-5}$ à $4,7 \times 10^{-5}$ g/ml pour le CO₂. Walker et al., (1988b) ont rapporté que dans des conditions expérimentales similaires, le gonflement volumétrique du charbon induit par le CO₂ est inférieur à la quantité de CO₂ adsorbé. Chikatamarla *et al.* (2004) ont approfondi cette étude sur des charbons de rangs différents, allant des subbitumineux aux charbons moyennement riches en matières volatiles provenant de l'ouest du Canada. Ils ont confirmé cette corrélation entre le gonflement du charbon et la concentration de gaz adsorbé. En outre, Chikatamarla *et al.* (2004), Levine (1996) et Robertson et Christiansen (2005b) ont constaté que la relation entre le gaz adsorbé et le gonflement de la matrice du charbon suivait l'isotherme de Langmuir. Cui et al., (2007) ont aussi montré expérimentalement que le gonflement volumétrique induit par l'adsorption est proportionnel au volume de gaz adsorbé. Day et al., (2008b) ont rapporté qu'à basse pression, la sorption domine le gonflement ; mais les deux deviennent proportionnels aux pressions intermédiaires. La raison du gonflement plus élevé avec l'augmentation de la sorption peut être associée à la plasticité et à l'affaiblissement mécanique du charbon. A des pressions élevées (> 8 MPa), le gonflement cesse, mais l'adsorption continue. Par conséquent, à haute pression, les données de sorption surestiment la déformation par gonflement. La raison de la non-linéarité entre le gonflement et la sorption dans toutes les gammes de pression n'est pas encore claire. La saturation structurelle induite par la sorption peut être attribuée au pic maximum du gonflement. Les charbons à forte capacité de sorption ne sont pas nécessairement des charbons qui gonflent autant. La capacité de sorption maximale n'est pas non plus proportionnelle à la capacité de gonflement maximale (Day *et al.*, 2010). Les molécules de charbon occupent un volume constant et le gonflement/rétrécissement associé à l'adsorption/désorption des gaz dans le charbon dépend entièrement du volume des pores (Sakurovs, 2012).

L'augmentation de la température réduit le volume de gaz sorbé, ce qui diminue par conséquent la déformation induite (gonflement) par la sorption (Day et al., 2008b; Ottiger et al., 2008a). Des résultats récents indiquent que les adsorbats ayant des températures critiques plus élevées présentent un gonflement plus important. C'est-à-dire que le gonflement maximal augmente comme une fonction linéaire de la température critique de l'adsorbat (Day *et al.*, 2010). Pour des pressions plus élevées (15-16 MPa), le rapport de gonflement maximal de CO₂/CH₄ converge vers le rapport des températures critiques des adsorbats constitutifs. A des températures plus basses (25°C), le gonflement commence à une pression d'environ 3 MPa (Day et al., 2008b). L'humidité réduit le gonflement du charbon lors de l'exposition au CO₂ et au CH₄ avec un effet plus important pour le CH₄ que pour le CO₂ (Day *et al.*, 2011). En effet, le CO₂ peut être adsorbé à la surface de l'eau, mais pas le CH₄. En général, le gonflement dû à la sorption du CO₂ et du CH₄ est moindre dans les charbons humides. L'effet de l'humidité sur la baisse du gonflement est prononcé sur les charbons de rang inférieur. Des expériences en laboratoire ont montré que le gonflement est plus important pour les charbons moins évolués (Day et al., 2008b; Robertson and Christiansen, 2005). Cependant, Durucan et al., (2009) ont remarqué une corrélation positive entre le gonflement de la matrice et le rang du charbon. Karacan, (2007) a montré que la déformation volumétrique du charbon est fonction du microlithotype. A partir des cartes de densité, l'étude a montré que l'argile et l'inertinite se compriment pour augmenter la densité, tandis qu'il y avait une diminution de la densité dans les régions riches en vitrinite.

1.4.3.5. Perméabilité

Elle est définie comme l'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par les fluides et représente un facteur clé dans la capacité de stockage des veines de charbons. L'unité SI de la

perméabilité intrinsèque est le m² mais l'unité la plus couramment utilisée est le Darcy (1 D = 0,987 10⁻¹² m²). La perméabilité des veines de charbons est fortement variable, s'étendant dans une gamme allant de 0,1 à 100 mD (Gentzis *et al.*, 2007 ; Scott, 2002). Elle diminue avec la profondeur en raison de la fermeture de la porosité secondaire sous l'effet des contraintes lithostatiques (Clarkson *et al.*, 1997 ; McKee *et al.*, 1988). La sensibilité de la perméabilité à la contrainte dans les réservoirs fracturés est un phénomène assez connu. De nombreuses études ont été menées pour comprendre la relation entre la pression de confinement, la pression d'injection, la pression interstitielle et les conditions de contrainte. Les travaux de Somerton *et al.* (1975) ont révélé que la perméabilité du charbon diminue de plus de deux ordres de grandeur lorsque la pression de confinement passe de 1,72 à 13,8 MPa (figure 1. 13). Dabbous *et al.* (1974) ont déduit que la perméabilité à l'eau et à l'air est réduite lorsque la pression lithostatique augmente. Pomeroy et Robinson (1967) ont étudié l'effet combiné de l'augmentation de la pression interstitielle et de la pression de confinement et son effet sur la perméabilité. Leurs résultats ont montré que la perméabilité augmente avec l'augmentation de la pression interstitielle (dans les pores) et diminue avec l'augmentation de la pression de confinement.

En effet, le charbon est une roche tendre et fragile, et par conséquent, la perméabilité du charbon est très sensible à la contrainte effective qui lui est appliquée. Selon Meng *et al.* (2011), la perméabilité du charbon diminue de manière significative lorsqu'on lui applique une contrainte *in situ* croissante, ce qui est cohérent avec les conclusions de Durucan et Edwards (1986), Jasinge *et al.* (2011) et Ranjith et Perera (2011). La raison de cette tendance réside dans le fait que l'augmentation de la contrainte effective (à la fois horizontale et verticale) peut forcer les cleats du charbon à se rapprocher en réduisant l'espace poreux disponible pour le mouvement du gaz, ce qui entraîne une réduction de la perméabilité. La valeur de la perméabilité dépend donc évidemment de l'histoire géologique du bassin, des contraintes *in situ* et des propriétés physiques de la roche.

La plupart des projets ECBM (Enhanced Coal Bed Methan) sont réalisés dans des réservoirs de charbon souterrains profonds, à une profondeur supérieure à 800 m, où les conditions de contrainte *in situ* sont plus élevées (Zhang *et al.*, 2016). La perméabilité des veines est alors assez faible, et elle est encore réduite avec l'augmentation de la contrainte effective pendant la récupération du CH₄. Au cours du processus d'assèchement, le ralentissement du drainage de l'eau peut éviter une augmentation rapide de la contrainte effective et donc ralentir la réduction de la perméabilité (Meng *et al.*, 2011).

Après avoir passé en revue les travaux sur la perméabilité des charbons réalisés avant les années 1990, Puri et Seidle (1992) ont mesuré la perméabilité d'une veine dans les conditions naturelles (relatives à la production de méthane de houille). Ils ont trouvé que la perméabilité baissait d'un facteur cinq, du fait de la chute de pression au départ du puits. Ils ont aussi trouvé qu'après cette réduction initiale de pression, la perméabilité demeurait constante tout au long de la vie du puits de production de CBM (Coal Bed Methane).

L'expansion et la contraction de la matrice du charbon ont un impact direct sur l'ouverture des cleats (fractures). Lorsque la matrice gonfle, l'ouverture des cleats diminue, tandis que lors du rétrécissement, l'ouverture des cleats augmente, ce qui influence finalement la perméabilité. Plusieurs travaux ont été menés pour étudier le gonflement/rétrécissement et son impact sur la perméabilité.

Somerton *et al.* (1975) ont observé que l'injection de CH₄ entraînait une perméabilité plus faible que l'injection de N₂. Ils ont déduit une diminution moyenne de la perméabilité allant

de 20 % à 40 % (figure 1. 14) selon le type de charbon, en raison du diamètre moléculaire ou de la sorption du gaz sur les surfaces fracturées du charbon.

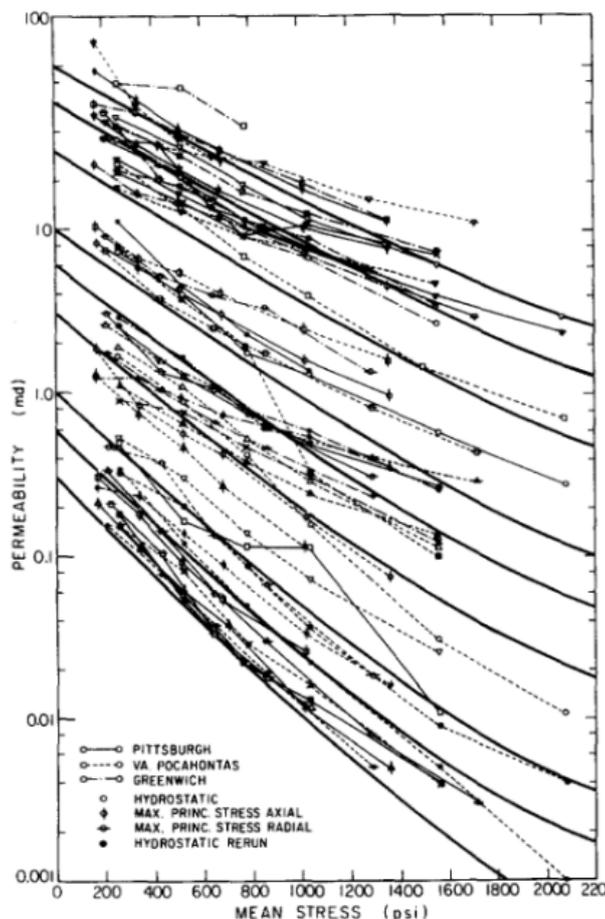


Figure 1. 13: Changements de la perméabilité dans les échantillons de charbon soumis à une augmentation de la pression de confinement (Somerton et al., 1975).

Lin *et al.* (2008) ont mesuré les changements de perméabilité lors de l'injection de N₂, de CH₄, de CO₂ et de mélanges de N₂ et de CO₂, le tout sous une contrainte effective de 2,76 MPa. Les résultats ont révélé un classement de la diminution de la perméabilité, le N₂ présentant la diminution la plus faible, suivi du CH₄, puis du CO₂.

Dans une étude de Pini *et al.* (2009), les changements de perméabilité ont été étudiés par l'injection d'He, de N₂ et de CO₂ à des pressions allant de 0,1 MPa à 8 MPa. Les résultats ont révélé une augmentation de la perméabilité à mesure que la pression effective sur l'échantillon diminuait. En outre, lorsque des gaz adsorbants ont été introduits, une réduction de la perméabilité s'est produite en raison du gonflement, l'effet du CO₂ étant plus prononcé que celui du N₂.

Pan *et al.* (2010) ont étudié l'influence sur la perméabilité de l'injection de CH₄, de CO₂ et de He sous une pression interstitielle de 13 MPa. Les résultats ont mis en évidence une réduction notable de la perméabilité en réponse à la pression de confinement et à la pression interstitielle. Cette diminution de la perméabilité, causée par la pression interstitielle, est directement liée au gonflement du charbon induit par l'adsorption du gaz. Il est intéressant de noter que les mesures ont montré une diminution de la perméabilité à mesure que la pression interstitielle augmentait à contrainte effective constante, l'ampleur de la diminution dépendant du gaz spécifique utilisé.

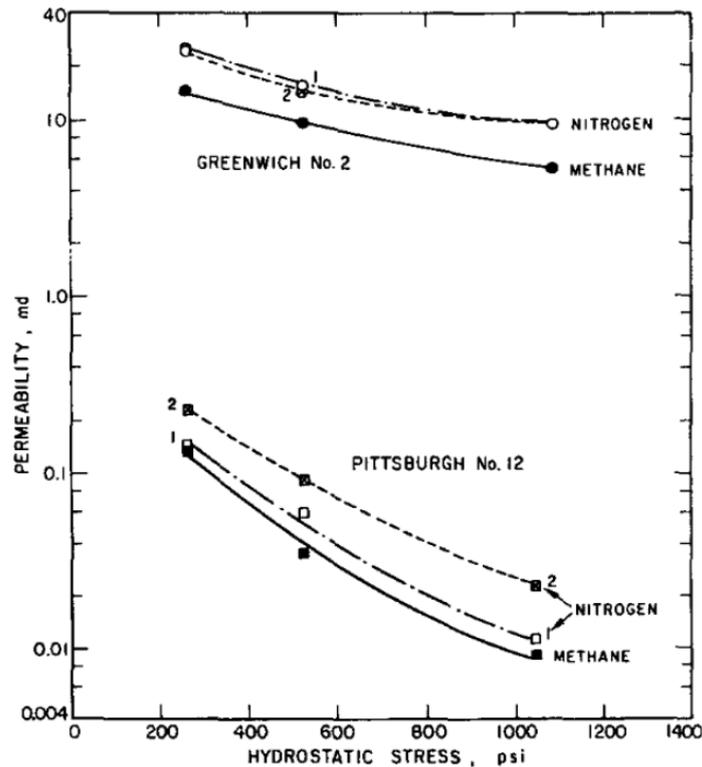


Figure 1. 14: Changements de la perméabilité observés dans les échantillons de charbon soumis à une respectivement au CH₄ et au N₂ en fonction de la pression de confinement (Somerton et al., 1975).

La perméabilité des veines de charbon dépend du gaz employé et elle peut être réduite de moitié en présence du CO₂ gazeux à cause du gonflement induit (Clarkson *et al.*, 1997 ; Larsen, 2003 ; Palmer et Mansoori, 1998 ; Shi et Durucan, 2005 ; White, 2003 ; Wo et Liang, 2005). Le CO₂ agit comme un "plastifiant", faisant passer le charbon d'un état vitreux et cassant à celui d'un matériau caoutchouteux, réduisant ainsi sa perméabilité initiale. Quelle que soit l'origine du gonflement (rang ou composition du charbon), le phénomène limite l'injectivité car les espaces poreux dans la matrice du charbon sont réduits ; et il y a donc un effet négatif sur le stockage du CO₂ (Perera et al., 2011d ; Perera and Ranjith, 2012 ; Viete and Ranjith, 2006 ; Vishal et al., 2013a, 2013b). Selon Liang et al. (2021) ; et Perera et al. (2011c), cette réduction de la perméabilité augmente avec la pression d'injection et la transition de phase du CO₂ de sous-critique à supercritique. De plus, le gonflement de la matrice du charbon est également affecté par la température de la veine de charbon (Bae et Bhatia, 2006 ; Perera and Ranjith, 2012). Perera et al. (2012) ont étudié l'effet de la température sur la perméabilité du charbon pour le déplacement du CO₂ en utilisant du charbon naturellement fracturé. Ils ont observé une augmentation significative de la perméabilité du charbon avec l'augmentation de la température pour des pressions d'injection de CO₂ plus élevées (>10MPa), et un effet insignifiant sur la perméabilité à de faibles pressions d'injection de CO₂ (<9MPa). En effet, avec l'augmentation de la température, la capacité de sorption et l'effet de gonflement du charbon sont réduits (Bae et Bhatia, 2006), ce qui entraîne une augmentation de la perméabilité du charbon.

Durucan et Shi (2009) ; et Perera et al. (2011c) ont constaté une certaine réduction de la perméabilité dans les veines de charbon en raison de l'adsorption du méthane. Ils ont déduit que l'amélioration de la perméabilité peut se produire avec la désorption du méthane (rétrécissement de la matrice du charbon) pendant le processus ECBM. Harpalani et Zhao (1989) avaient déduit de leurs travaux un lien entre la désorption du CH₄ et la perméabilité des veines de charbon. Les blocs de charbon entre les fractures se rétractent lors de la désorption du méthane entraînant l'élargissement de la fracture et augmentant ainsi la perméabilité (Harpalani et Schraufnagel,

1990). Leurs résultats prévoyaient même une augmentation significative de la perméabilité des réservoirs CBM (Coal Bed Methan) sur le temps de production du puits. Harpalani et Chen, (1995) avaient aussi montré que le volume de la matrice du charbon baissait en même temps que la désorption du CH₄. Cela conduit à une augmentation de porosité des cleats de 80% et de la perméabilité de 60%. Cependant, le CO₂ crée des effets de gonflement beaucoup plus importants dans le charbon que le méthane ou d'autres types de gaz et cet effet est plus important que l'effet de rétrécissement de la matrice du charbon lors de la désorption du CH₄. Le processus CO₂-ECBM entraîne alors une réduction significative de la perméabilité de la veine de charbon avec le temps. Il nécessitera donc des traitements d'amélioration de la perméabilité au fil du temps comme le proposent Perera et al. (2011b). Selon eux, le N₂ a le potentiel d'inverser l'effet de gonflement dû à l'adsorption du CO₂. Ils ont constaté que l'injection de N₂ entraîne une augmentation des valeurs de perméabilité au CO₂ et au N₂, qui ont été réduites précédemment en raison du gonflement. D'après leurs travaux, les molécules de N₂ ont la capacité de déplacer le CO₂ adsorbé de la matrice du charbon ; par conséquent, d'inverser les zones gonflées dans une certaine mesure. En outre, le taux de récupération de la perméabilité au N₂ est plus élevé à des pressions d'injection plus faibles et à des pressions de confinement plus élevées.

De nombreux efforts ont été déployés pour comprendre les changements de perméabilité au cours de la production de CBM. Gray (1987) est considéré comme l'un des premiers chercheurs à avoir tenté d'élucider les changements de perméabilité associés à la baisse de la pression interstitielle (dans les pores). Ses recherches ont révélé que ces changements étaient influencés par deux facteurs : l'augmentation de la contrainte effective et le rétrécissement de la matrice résultant de la désorption du gaz. Pour tenir compte de ces variations, Gray (1987) a proposé une relation empirique exponentielle pour estimer la perméabilité dans des conditions de contrainte effective positive représentée par l'équation (1.1).

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{\nu}{1-\nu} (p - p_0) + \frac{E}{1-\nu} \frac{\Delta \epsilon_s}{\Delta p_s} \Delta p_s \quad (1.1)$$

$$\text{Avec } k = 0.001013e^{-0.714\sigma}$$

Où p est la pression, Δp_s est la variation de la pression de sorption, ν est le coefficient de Poisson, E est le module de Young, $\sigma - \sigma_0$ est la variation de contrainte, $\frac{\Delta \epsilon_s}{\Delta p_s}$ est la déformation induite par la pression de sorption.

Par la suite, Sawyer *et al.* (1990) ont introduit le modèle ARI dans le contexte du simulateur GOMET. Ce modèle prend en compte non seulement le gonflement et le rétrécissement de la matrice, mais aussi la concentration en gaz lors de l'évaluation de la perméabilité. Il est important de noter que cette approche est considérée comme plus précise et plus physiquement fondée que celle qui consiste à lier ces effets uniquement aux variations de la pression interstitielle (équation 1.2).

$$n = n_i \left[1 + C_p (p - p_i) \right] - C_m (1 - n_i) \left(\frac{\Delta p_i}{\Delta C_i} \right) (C - C_l) \quad (1.2)$$

$$\text{Avec } \frac{\Delta p_i}{\Delta C_i} = \frac{p_{di}^{-14.7}}{C(p_{di})^{-14.7}}$$

$$\frac{k}{k_0} = \frac{n^3}{n_0^3}$$

Où n est la porosité, C_p est la compressibilité du volume des pores, C_m est la compressibilité de la matrice, C est la concentration moyenne de gaz de la matrice, p est la pression, Δp_i est la

variation maximale de la pression en fonction de la pression de désorption initiale, ΔC_i est la variation maximale de la concentration sur la base de la valeur initiale de la concentration, p_{di} est la pression initiale de désorption, et $C(p_{di})$ est la concentration initiale à la pression de désorption.

Puri et Seidle (1992) ont présenté un modèle dont l'équation ressemble beaucoup à celle présentée précédemment par McKee *et al.* (1988) :

$$k = k_0 e^{-3C_f(\sigma - \sigma_0)} \quad (1.3)$$

Où σ est la pression hydrostatique, σ_0 est la pression hydrostatique initiale, C_f est la compressibilité du volume des cleats, k est la perméabilité, et k_0 est la perméabilité initiale.

Une autre équation (1.4) a été proposée par Seidle et Huitt (1995) où la perméabilité est une fonction de la porosité et de la pression :

$$\frac{n}{n_0} = 1 + \left(\frac{2}{n_0}\right) \varepsilon \left(\frac{Bp_0}{1+Bp_0} - \frac{Bp}{1+Bp}\right) \quad (1.4)$$

$$\frac{k}{k_0} = \frac{n^3}{n_0^3}$$

En se basant sur le concept de géométrie en allumettes, tout en supposant un volume de réservoir constant, Harpalani et Chen (1995) ont proposé un modèle pour évaluer la variation de la porosité et de la perméabilité des cleats en réponse au rétrécissement de la matrice, comme suit

$$\frac{k}{k_0} = \frac{1}{12} \frac{\left(1 + 2\frac{l_m \Delta p}{n_0}\right)^3}{1 - l_m \Delta p} \quad (1.5)$$

Où k_0 représente la perméabilité initiale, Δp représente la différence de pression, l_m représente le changement de dimension de la matrice et n_0 est la porosité initiale.

Seidle et Huitt (1995) ont proposé un modèle qui relie la déformation induite par la sorption et son effet sur la perméabilité. Ce modèle exprime la perméabilité en fonction de la pression, de l'isotherme de Langmuir et de la porosité :

$$\frac{k}{k_0} = \left[1 + \left(1 + \frac{2}{n_0}\right) C_m V_E \left(\frac{Bp_0}{1+Bp_0} - \frac{Bp}{1+Bp}\right)\right]^3 \quad (1.6)$$

Où B est la constante de Langmuir.

Palmer et Mansoori (1998) ont proposé un modèle visant à simuler les changements de perméabilité en réponse aux changements de contrainte et au rétrécissement de la matrice. Ce modèle intègre la déformation de Langmuir ε_L , permettant un micro-rétrécissement même en l'absence de désorption de gaz, comme l'ont démontré Wei et Zhang (2010). De plus, Palmer et Mansoori (1998) ont intégré dans leur modèle une relation cubique entre la porosité et la perméabilité :

$$n - n_0 = \frac{1}{M} (p - p_0) - \left(1 - \frac{K}{M}\right) \times \varepsilon_L \left(\frac{p}{p+P_\varepsilon} - \frac{p_0}{p_0+P_\varepsilon}\right) \quad (1.7)$$

$$\frac{k}{k_0} = \frac{n^3}{n_0^3}$$

Où ε_L P_ε , paramètres de type Langmuir.

L'une des caractéristiques notables de ce modèle est l'apparition d'un rebond de perméabilité à des pressions plus faibles, en particulier lorsqu'une quantité importante de gaz a été désorbée. Mavor et Gunter (2006) ont développé le modèle introduit par Palmer et Mansoori (1998) en vue de l'appliquer à la fois à la récupération améliorée du méthane de houille (ECBM) et au stockage du dioxyde de carbone.

Une analyse comparative menée par Pekot et Reeves (2003) entre le modèle ARI et le modèle de Palmer et Mansoori (1998) a confirmé qu'ils donnent des résultats similaires dans la plupart des cas. Cependant, le modèle de Palmer et Mansoori (1998) est plus performant dans les scénarios où le gonflement n'est pas directement proportionnel à la concentration de gaz.

Shi et Durucan (2003) ont développé un modèle basé sur une relation entre la perméabilité et les contraintes. Ce modèle diffère de celui de Palmer et Mansoori (1998) où les micro-déformations ne se produisent que dans le cas de l'adsorption/désorption de gaz (Durucan *et al.*, 2009 ; Shi *et al.*, 2008 ; Shi et Durucan, 2003, 2004) :

$$n - n_0 = \frac{v}{1-v} (p - p_0) + \frac{E}{3(1-v)} \times \varepsilon_L \left(\frac{p}{p+P_\varepsilon} - \frac{p_0}{p_0+P_\varepsilon} \right) \quad (1.8)$$

$$k = k_0 e^{-3C_f(\sigma - \sigma_0)}$$

Robertson et Christiansen (2008) ont introduit un modèle pour le charbon basé sur un cadre géométrique cubique. Ils ont identifié les facteurs clés qui influencent la largeur des cleats, notamment la compressibilité des fractures, l'élasticité mécanique et la déformation induite par la sorption. Robertson et Christiansen (2008) affirment que ces facteurs influencent de manière significative les changements de perméabilité en réponse aux variations de la pression interstitielle :

$$\frac{k}{k_0} = e^3 \left\{ c_0 \frac{1 - e^{\alpha(p-p_0)}}{-\alpha} + \frac{3}{n_0} \left[\frac{(1-2\nu)}{E} (p_r - p_0) \frac{\varepsilon_{max}}{p_L - p_0} \ln \left(\frac{p_L - p_r}{p_L - p_0} \right) \right] \right\} \quad (1.9)$$

Où α est le taux de variation de la compressibilité de la fracture, ε_{max} est la déformation linéaire pour un échantillon non contraint, et p_L est la pression de Langmuir.

1.4.3.6. Transport du gaz dans le charbon

Le transport du gaz de la surface des micropores vers le puits ou vice-versa peut-être décrit par trois processus différents: sorption/désorption, diffusion, et convection. La figure 1.15 montre le schéma des trois processus intervenant dans ce transport.

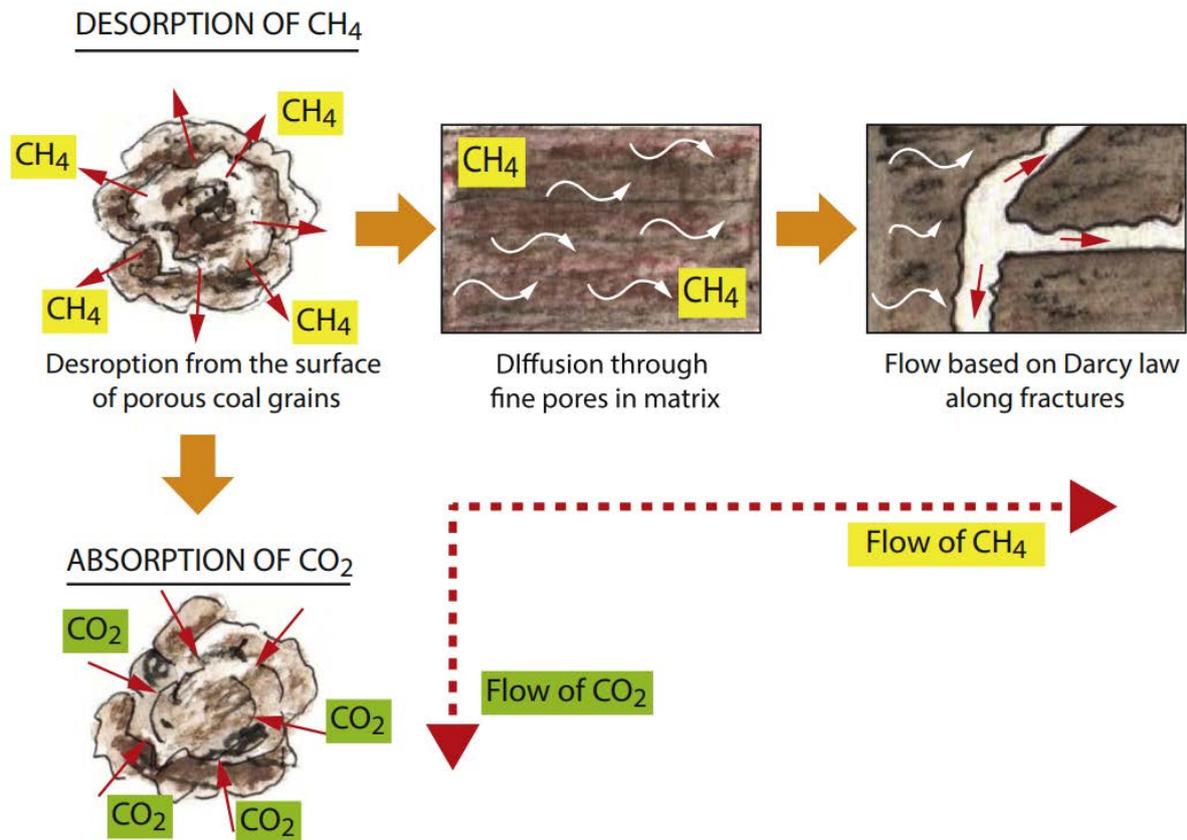


Figure 1. 15: Modèle de migration du CH₄ à travers le charbon durant l'injection du CO₂ : adsorption (CO₂), désorption (CH₄), diffusion et écoulement de Darcy (Mukherjee et Misra, 2018)

Dans le cas de la production de CBM (Coal Bed Methane), le méthane diffuse d'un site d'adsorption vers les fractures (« cleats ») avant d'être transporté par le système de fractures vers le puits. C'est le processus inverse qui s'établit dans le cas du stockage de CO₂. Lorsque le taux de désorption de gaz (par diffusion) de la matrice est supérieur à l'intensité du flux dans les fractures transversales (« face cleats »), la production de gaz est à la fois limitée par le flux et dépend de la pression. Ainsi, cela peut être modélisé par la loi de Darcy qui décrit le flux gazeux dans un solide perméable complexe (néanmoins homogène). Mais, dans le cas inverse, la production de gaz est limitée par la diffusion et dépend uniquement de la concentration. Celle-ci est habituellement modélisée avec la loi de Fick bien que le flux de Knudsen ait aussi été utilisé.

Cervik (1969) fut le premier à estimer que le flux de CH₄ dans un niveau de charbon résultait de la combinaison d'un transport de Darcy et d'un transport de Fick (figure 1. 16). Ce flux de CH₄ est la résultante d'un processus en deux étapes. Il débute avec une réduction de la pression due à l'extraction d'eau. Le gaz est désorbé par les parois des micropores et migre à travers un réseau connecté de micropores dans la matrice jusqu'à atteindre les cleats (fractures). Ensuite, le gaz et l'eau se dirigent vers le puits de production (King *et al.*, 1986). La matrice du charbon constitue la porosité primaire avec une perméabilité au gaz négligeable et la diffusion domine le déplacement des molécules. Trois mécanismes peuvent agir individuellement ou simultanément dans cette diffusion : le flux de masse avec une interaction molécule-molécule dominante, le flux de Knudsen avec une interaction molécule-surface dominante et une diffusion de surface du gaz adsorbé en deux dimensions. Notons que le flux de gaz dans la

matrice est soumis à la loi de diffusion de Fick, sans se préoccuper du mécanisme de flux dominant.

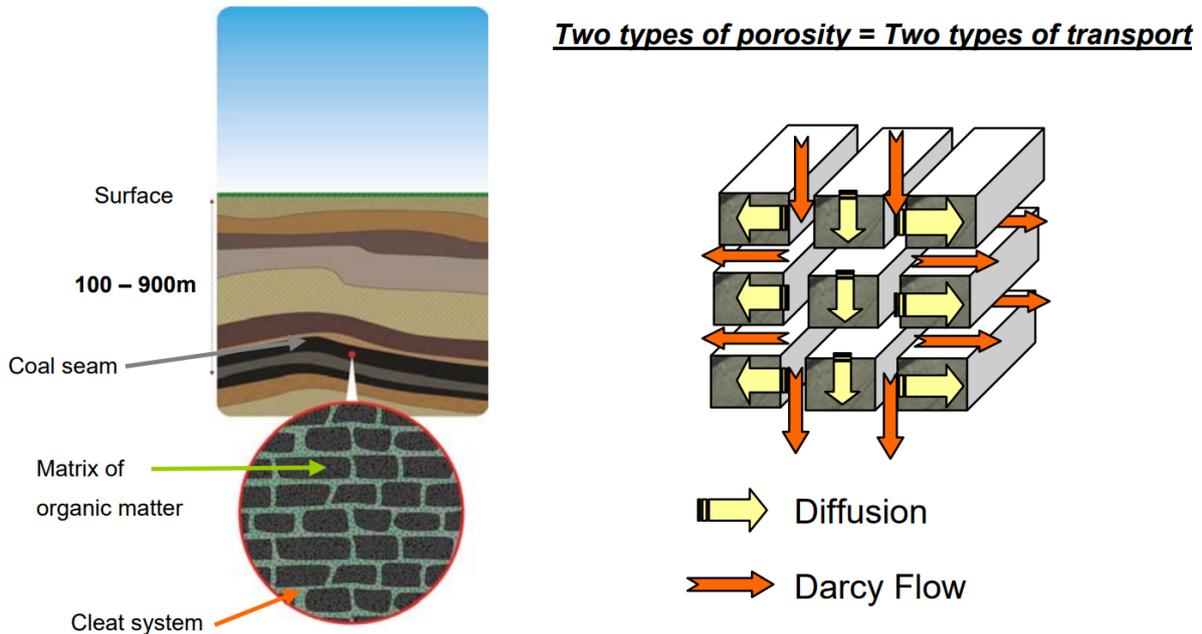


Figure 1. 16: Transport du gaz dans le charbon. Deux types de porosité (primaire dans la matrice et secondaire dans le réseau de cleat) à l'origine de deux mécanismes de transport (diffusion de Fick et écoulement de Darcy) (Defossez, 2011)

Les deux réseaux de cleats (face et butt) ont des caractéristiques uniques et constituent la porosité secondaire dans une veine de charbon. Ils jouent le rôle de siphon pour la matrice et de conduit vers le puits de production (King et Ertekin, 1989). Le gaz dans le système de cleats est sous un flux généralement laminaire et est de ce fait gouverné par la loi de Darcy.

Le transport du gaz sous ces deux modes (diffusion, écoulement laminaire) est présent dans chaque veine de charbon. Cependant, suivant le rang du charbon, la profondeur, et la densité des fractures, la production de gaz peut être plus ou moins impactée par l'un des deux (King et Ertekin, 1995).

D'après le modèle conceptuel de production de CBM proposé par Gentzis (2000), c'est la diffusion qui contrôle en premier le processus de transport lorsque la pression dans les zones les plus proches du puits diminue. Comparée à la vitesse de diffusion à laquelle le gaz peut être transporté sur une petite distance jusqu'au puits, la vitesse de diffusion du gaz à travers la matrice organique est faible. Cela s'explique par le fait que dans ce cas, la plupart des gaz produits sont très proches du puits. En s'éloignant du puits d'injection, le flux est contrôlé par la loi de Darcy et non plus par les lois de la diffusion.

La production de gaz d'une veine souterraine de charbon nécessite une chute de la pression initiale dans cette veine. Cela est possible par une extraction de l'eau piégée dans les cleats. Il s'ensuit une réduction de la pression de confinement des gaz dans les pores par rapport à la pression originale du réservoir, et ce jusqu'à ce qu'une pression critique soit atteinte lorsque la pression du CH₄ de la veine correspond à la pression de saturation. Cela entraîne la baisse de la pression dans les pores. Dès que la pression des pores est réduite, le gaz peut migrer de la matrice vers les cleats. De là, il continue son chemin jusqu'au puits.

1.5. Adsorption et liaison gaz-charbon

1.5.1. Adsorption

La sorption est un phénomène physico-chimique d'accumulation d'une espèce chimique sur ou dans une des phases présentes dans le milieu. Il en résulte une forte concentration de la substance sur ou dans la phase par rapport à l'environnement autour d'elle. Lorsque l'accumulation se fait à la surface d'une phase, on parle d'adsorption. L'espèce chimique est nommée adsorbat et la surface est un adsorbant. Mais dans le cas où la substance pénètre le volume de la phase, il s'agit d'une absorption. Par surface, on sous-entend les parties externes et internes engendrées par le réseau de fissures, de cavités et de pores à l'intérieur de l'adsorbant. La désorption est décrite comme un phénomène inverse, c'est-à-dire l'éloignement des molécules de gaz de la surface de l'adsorbant qui se traduit par une diminution de la concentration à la surface de ce dernier. En termes de cinétique, l'adsorption est proportionnelle à la surface libre et à la pression. La désorption quant à elle est proportionnelle à la surface couverte par les molécules de gaz. L'adsorption dépend des caractéristiques propres de l'adsorbat et de l'adsorbant. Elle est aussi gouvernée par des paramètres extérieurs, tels que la pression de gaz et la température.

Selon l'intensité des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux phénomènes d'adsorption : la physisorption et la chimisorption. L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène réversible qui met en jeu des liaisons de type Van der Waals de faibles énergies de l'ordre de 20 kJ mol⁻¹. La chimisorption ou adsorption chimique quant à elle met en jeu des énergies de liaisons plus fortes de l'ordre de 200 kJ mol⁻¹ (Alaqrbeh, 2021). Elle est quasiment irréversible et s'accompagne de la formation d'une liaison covalente entre l'adsorbat et l'adsorbant.

1.5.2. Liaison gaz-charbon

Le gaz présent à l'intérieur d'une veine de charbon se trouve en équilibre entre une partie libre qui remplit les fractures et une autre adsorbée dans les micropores (environ 95%) (Gray, 1987 ; Gunther, 1965 ; Kolesar, 1990). Dans le cas du gaz de houille (CH₄), les molécules sont adsorbées dans la veine de charbon sous forme d'une couche qui recouvre la surface de l'adsorbant. Il s'agit d'une adsorption physique monomoléculaire réalisée par des liaisons de type Van der Waals même pour des pressions à l'équilibre élevées de l'ordre de 5 MPa ou plus (Vandeloise, 1970). Les molécules sont logées dans le réseau poreux du charbon. Pour le CO₂, le processus de sorption peut parfois être différent du CH₄ (absorption) en raison de la forte affinité de celui-ci pour le charbon (Clarkson et Bustin, 1999). Elle s'expliquerait par la diffusivité des gaz, elle-même liée à la forme et à la taille des molécules (Cui *et al.*, 2007). Au contact du charbon, les molécules de CO₂ s'adsorbent aussi sous forme d'une couche à sa surface interne. Néanmoins, une partie d'entre elles peuvent partiellement pénétrer dans la structure macromoléculaire organique du charbon, c'est-à-dire à l'intérieur des feuilletts aromatiques qui constituent les cristallites de charbon. Cette liaison entre le gaz et le charbon ne se limite donc pas à une simple adsorption, et s'apparente plutôt à une absorption (Day *et al.*, 2005 ; Larsen, 2004).

Des techniques modernes, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman et la résonance nucléaire magnétique ainsi que la diffraction des rayons X, ont été appliquées à l'analyse de la structure moléculaire organique du charbon (Zhu *et al.*, 2021). Elles ont permis de mettre en évidence la présence de site d'adsorption avec lesquels interagissent les adsorbats (CO₂, CH₄, H₂O) lorsqu'ils sont en

contact avec le charbon. Il s'agit de groupements fonctionnels contenant de l'oxygène, notamment hydroxyle, carboxyle, carbonyle et C-H (aliphatiques et aromatiques) (Charrière et Behra, 2010 ; Gao et Wang, 2021 ; Gensterblum *et al.*, 2014a ; Nishino, 2001 ; Švábová *et al.*, 2012). Il est de ce fait possible d'étudier la liaison gaz-charbon au travers de ces groupements fonctionnels chimiques.

Concernant les quantités de gaz adsorbées, les travaux de Nishino, (2001) ont montré une corrélation positive entre la quantité adsorbée de CO₂ des charbons et les groupements fonctionnels hydroxyles et carboxyles. D'autres travaux quant à eux ont montré que la baisse de quantité adsorbée de CO₂ et de CH₄ des charbons humides est liée aux molécules d'H₂O. Celles-ci occupent deux fois plus de sites d'adsorption (groupements fonctionnels en oxygène) par rapport aux molécules de CO₂ et de CH₄ (Gao et Wang, 2021 ; Gensterblum *et al.*, 2014b ; Švábová *et al.*, 2012).

Du point de vue des effets de l'adsorption de gaz (CO₂/CH₄) sur ces groupements fonctionnels, les travaux de Li et al. (2023); et Wang et al. (2017) ont montré qu'ils sont réversibles en dessous de 6 MPa, mais irréversibles au-delà de cette pression. Ceux de Wang et al. (2022) ont montré aussi une baisse des intensités d'absorbance infrarouge des groupements hydroxyles, carboxyles et C-H aliphatiques du charbon avec l'augmentation de la pression d'injection du CO₂.

En résumé, les gaz (CO₂/CH₄) sont liés au charbon de manières différentes :

- L'adsorption physique (physisorption) sur la surface interne, qui est le principal mécanisme.
- Pénétration dans la structure moléculaire du charbon (absorption)

1.5.3. Isothermes d'adsorption/désorption et modèles théoriques

L'adsorption est évaluée par des isothermes d'adsorption, qui mesurent le volume de gaz adsorbé sous différentes pressions (relative ou absolue) expérimentales et à une température donnée. La forme de celle-ci donne une première indication sur la nature de l'adsorbant et de son affinité pour l'adsorbat. En fonction du gaz étudié, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores de l'adsorbant peuvent être déterminées. Les nombreuses études de ces isothermes de sorption et les expériences acquises ont donné lieu à différentes classifications (Brunauer, 1943 ; Donohue et Aranovich, 1998). La plus utilisée est celle proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) qui définit 6 types d'isothermes caractéristiques (figure 1. 17). Dans cette classification, les isothermes de type I décrivent une adsorption en monocouche sur un solide et sont régies par le volume accessible des micropores. Elles sont aussi appelées souvent isotherme de Langmuir et sont typiques de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes. Celles de type II sont associées à une adsorption multicouche d'un gaz sur des adsorbants non poreux ou macroporeux. Ce type d'isotherme est caractérisé par un point d'inflexion qui représente le remplissage de la monocouche (type I) et le commencement de la formation de la seconde couche (type II). Les isothermes de type III décrivent aussi une adsorption sur un solide non poreux ou macroporeux. Elles suggèrent une affinité moindre entre l'adsorbat et l'adsorbant, mais des interactions adsorbat-adsorbant relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (graphite par exemple). Le type IV similaire au type I aux basses pressions est typique d'un adsorbant mésoporeux. De plus, l'existence d'une hystérèse lors de la désorption indique une condensation capillaire dans les mésopores. Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats aux basses pressions comme le type III. Ce regroupement des molécules est suivi par le remplissage des pores aux pressions élevées. Aussi, l'existence d'une

hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores. Ces isothermes sont observées dans l'adsorption de l'eau sur des solides microporeux et mesoporeux hydrophobes. Enfin, les isothermes de type VI présentent des paliers caractéristiques d'une adsorption couche par couche sur une surface non poreuse et homogène.

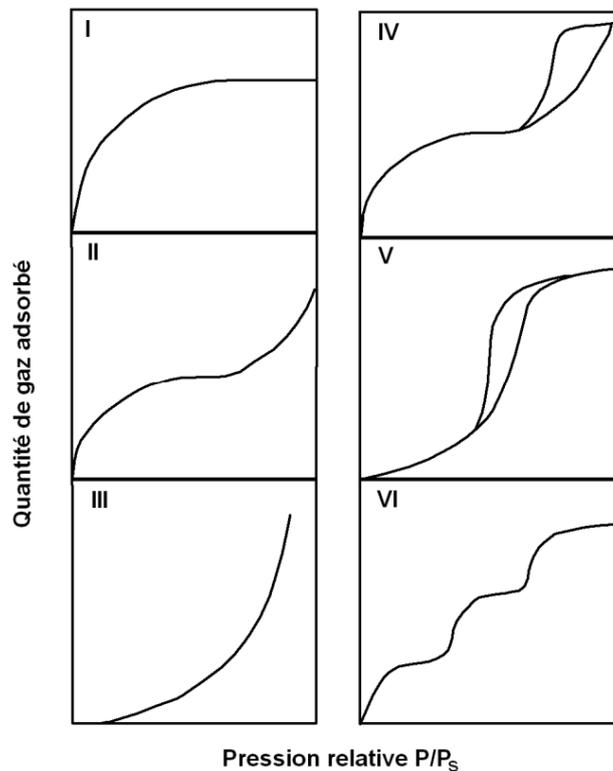


Figure 1. 17: Les différents types d'isothermes d'adsorption. P_s est la pression de vapeur saturante du gaz (IUPAC, 1972)

Il existe dans la littérature plusieurs modèles théoriques qui permettent de décrire les isothermes de sorption. Parmi eux, les plus utilisées dans l'étude de l'adsorption/désorption sur le charbon sont les suivantes : Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller (BET), Temkin, Sips, Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov et Tóth. Ils sont tous associés à des équations et font appel à des hypothèses parfois éloignées de la réalité. Les principales hypothèses de ces modèles s'appuient sur : l'état de la surface (homogène ou hétérogène), l'adsorption en mono ou en multicouche, la prise en compte des interactions latérales et la mobilité des molécules.

1.5.3.1. Modèle de Freundlich

C'est un modèle empirique basé sur les résultats expérimentaux qui fut proposé par Boedecker (Boedecker, 1859) puis largement popularisé par Freundlich (Freundlich, 1906). Il est utilisé pour les systèmes présentant un degré élevé d'hétérogénéité. Dans ce modèle, on suppose que l'adsorption se produit sur différents sites et que la formation de multicouches se produit avec différentes énergies d'adsorption. Cela conduit à une diminution exponentielle de l'énergie au fur et à mesure du recouvrement de la surface par les molécules (Do, 1998 ; Guarín Romero *et al.*, 2018). L'équation 1.10 de l'isotherme de Freundlich est la suivante :

$$q = KP^{1/n_F} \tag{1.10}$$

Où q est la quantité adsorbée, K est la constante de Freundlich et n_F est le facteur représentant la déviation de la linéarité de l'adsorption. La constante n_F varie en fonction de l'hétérogénéité de l'adsorbant et donne une idée de la favorabilité de l'adsorption (Senturk *et al.*, 2010). Lorsque n_F est compris entre 2 et 10, cela démontre une favorabilité d'adsorption élevée, tandis que les valeurs entre 1 et 2 indiquent une favorabilité d'adsorption modérée et les valeurs inférieures à 1 indiquent une faible favorabilité d'adsorption (Brdar *et al.*, 2012). Les paramètres K et n_F dépendent généralement du couple adsorbat/adsorbant à une température donnée. Généralement, ce modèle décrit mal les isothermes aux faibles pressions et n'a pas de limite finie aux pressions élevées. La validité de celui-ci est donc limitée aux pressions intermédiaires puisque son comportement n'a pas de sens physique aux basses et aux hautes pressions (Do, 1998).

1.5.3.2. Modèle de Langmuir

C'est un modèle théorique proposée par Langmuir (Langmuir, 1918) et appliquée à la description de l'adsorption monocouche sur une surface homogène, tant pour un processus physique ou chimique de l'adsorption. Le mécanisme d'adsorption que décrit ce modèle est local, spécifique, se fait sur un nombre fini de sites et peut être réversible. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et les sites voisins. On considère à l'équilibre que les molécules adsorbées sont en quantité égale à celles qui se désorbent. L'équation 1.11 de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{\alpha_L P}{1 + \alpha_L P} \quad (1.11)$$

Où q est la capacité d'adsorption (mol/kg), p est la pression d'équilibre (Pa), q_m la capacité d'adsorption à la monocouche (mol/kg) et α_L est l'affinité qui est liée à l'énergie d'adsorption. Cette dernière s'appelle aussi la constante de Langmuir et est dépendante de la température selon la relation 1.12 :

$$\alpha_L = \alpha_{0L} e^{(-\Delta H_{ads}/RT)} \quad (1.12)$$

Où ΔH_{ads} est la la chaleur molaire d'adsorption, R la constante des gaz parfaits, T la température (K) et α_{0L} une constante définie par la relation 1.13 suivante :

$$\alpha_{0L} = \frac{N\sigma\tau_0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (1.13)$$

Où N le nombre d'Avogadro, σ l'encombrement de la molécule sonde, τ_0 un facteur égal à 1.10^{-13} s et M la masse moléculaire de la molécule sonde.

La régression linéaire obtenue à partir des données graphiques P/q vs. P permet de calculer q_m à partir de la pente et α_L de l'ordonnée à l'origine. L'équation 1.14 du graphique P/q vs. P est la suivante :

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_m} P + \frac{1}{\alpha_L q_m} \quad (1.14)$$

1.5.3.3. Modèle de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Ce modèle a été développé pour la première fois par Brunauer et al. (1938) pour une surface plane (pas de courbure) et il n'y a pas de limite au nombre de couches pouvant être

accueillies sur la surface. Cette théorie repose sur les mêmes hypothèses que celles utilisées dans la théorie de Langmuir, c'est-à-dire que la surface est énergétiquement homogène (l'énergie d'adsorption ne change pas avec la progression de l'adsorption dans la même couche) et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation 1.6 de l'isotherme BET est la suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{C_{BET}P/P_0}{(1-P/P_0)[1+(C_{BET}-1)P/P_0]} \quad (1.15)$$

La constante C_{BET} peut être écrite par la relation 1.16 :

$$C_{BET} = e^{\left(\frac{E_1-E_l}{kT}\right)} \quad (1.16)$$

Où, E_1 est l'énergie d'adsorption de la première couche et E_l est l'énergie d'adsorption de toutes les autres couches et est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. Pour déterminer q_m , l'équation BET peut être exprimée sous la forme d'un tracé linéaire avec la relation 1.17 :

$$\frac{P/P_0}{q(1-P/P_0)} = \frac{C_{BET}-1}{q_m C_{BET}} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{q_m C_{BET}} \quad (1.17)$$

Tracée dans un graphique $P/q(1-P_r)$ vs P_r avec P_r la pression relative (P/P_0), la régression linéaire obtenue à partir des données permet de calculer q_m et C_{BET} à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente. Cependant, cette relation linéaire n'est vraie que pour un intervalle de pressions relatives P_r généralement comprises entre 0,05 et 0,35. Cette méthode est souvent utilisée afin de calculer la surface spécifique de l'adsorbant. Cette surface notée S_{BET} se calcule grâce à l'équation 1.18 :

$$S_{BET} = \frac{NV_m\sigma}{V_M} \quad (1.18)$$

Où N est le nombre d'Avogadro soit $6,023.10^{23}$ atomes par mole, V_m le volume adsorbé à la monocouche (cm^3/g) calculé à partir de q_m , σ l'encombrement moléculaire de l'adsorbat (m^2) et V_M le volume molaire de l'adsorbat (cm^3/mole).

1.5.3.4. Modèle de Temkin

Le processus d'adsorption est supposé être un processus multicouche selon le modèle de Temkin incluant un facteur qui prend clairement en compte les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat (Temkin, 1940). Ce modèle suppose aussi que la chaleur molaire d'adsorption Q des molécules adsorbées décroît linéairement au fur et à mesure que la couche se comble. L'équation 1.19 de l'isotherme de Temkin est la suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{RT}{Q} \ln(K_0P) \quad (1.19)$$

Où R est la constante universelle des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T la température en Kelvin, Q , la variation de la chaleur d'adsorption et K_0 (équation 1.20) est la constante d'équilibre de Temkin.

$$K_0 = k_0 e^{Q_0/RT} \quad (1.20)$$

Avec Q_0 la plus petite chaleur caractéristique d'adsorption et k_0 une constante. Tracée dans un graphique q/q_m vs. $\ln P$ (équation 1.21), la régression linéaire obtenue à partir des données permet de calculer K_0 à partir de l'ordonnée à l'origine et RT/Q de la pente.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{RT}{Q} \ln K_0 + \frac{RT}{Q} \ln P \quad (1.21)$$

Cette équation ne peut pas être utilisée pour les très faibles pressions relatives, car :

$$\lim_{P \rightarrow 0} q = \lim_{P \rightarrow 0} q_m \frac{RT}{Q} \ln(K_0 P) = -\infty \quad (1.22)$$

Comme le montre l'équation 1.22, l'isotherme tend vers moins l'infini lorsque P tend vers 0, ce qui n'a pas de sens physique. De plus, lorsque l'hétérogénéité de la surface diminue et que Q/RT tend vers zéro, l'équation de Temkin perd également toute réalité physique puisque q tend vers l'infini quelle que soit la valeur de la pression.

1.5.3.5. Modèle de Sips ou de Langmuir-Freundlich

Le modèle d'isotherme de Sips, obtenu en combinant les isothermes de Freundlich et de Langmuir, est un modèle hybride. C'est une isotherme appropriée pour prédire le comportement d'adsorption des structures hétérogènes, et qui évite la restriction de la concentration croissante de l'adsorbant que l'on rencontre dans l'isotherme de Freundlich. L'isotherme de Sips devient les isothermes de Freundlich et de Langmuir à des concentrations faibles et élevées respectivement ; il peut donc prédire correctement un système d'adsorption monocouche (Günay *et al.*, 2007 ; Pérez-Marín *et al.*, 2007). En général, les conditions de fonctionnement du système, comme le pH, la concentration et la température, régissent les paramètres du modèle de Sips. L'équation 1.23 de l'isotherme de Sips (Sips, 1948) est donnée par ce qui suit :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{(\alpha_{LF} P)^n}{1 + (\alpha_{LF} P)^n} \quad (1.23)$$

Tracée dans un graphique Pⁿ/q vs. Pⁿ (équation 1.24), la régression linéaire obtenue à partir des données permet de calculer q_m à partir de la pente et α_{LF} de l'ordonnée l'origine.

$$\frac{P^n}{q} = \frac{1}{q_m} P^n + \frac{1}{\alpha_{LF} q_m} \quad (1.24)$$

Lorsque n est petit, le matériau peut être considéré comme hétérogène ; pour des matériaux homogènes, le paramètre n sera proche de 1. Ce modèle de Langmuir-Freundlich est équivalent au modèle de Langmuir pour n = 1. Les valeurs de n sont généralement comprises entre 0 et 1. Cependant, pour n < 1, il n'est pas valable à faible concentration puisque la pente à l'origine (P = 0) tend vers l'infini. Lorsque P est faible, α_{LF}P devient petit devant 1, on retrouve l'isotherme de Freundlich.

1.5.3.6. Modèle de Dubinin-Radushkevich

L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) est une adaptation empirique de la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi pour décrire l'adsorption de gaz et de vapeurs par des adsorbants microporeux. Polanyi a proposé que l'adsorbant soit entouré d'une surface équipotentielle et que toute molécule d'adsorbant ait un potentiel d'adsorption en fonction de sa nature et de sa proximité avec la surface de l'adsorbant. Le potentiel d'adsorption s'affaiblit avec l'augmentation de la distance entre les molécules d'adsorbant et la surface de l'adsorbant (Polanyi, 1932, 1963 ; Xu *et al.*, 2008). Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) suppose que le mécanisme d'adsorption dans les micropores est le remplissage des pores par opposition à la couverture de la surface couche par couche. L'équation 1.25 est particulièrement utile pour

décrire l'équilibre de l'adsorption sur les adsorbants en carbone (Benkhedda *et al.*, 2000 ; Raganati *et al.*, 2018) :

$$W = W_0 \exp\left[-\frac{A}{\beta} RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right] \quad (1.25)$$

Où W est le volume d'adsorbat dans la structure du pore (cm³/g) et W₀ est le volume des micropores (cm³/g). A est l'énergie caractéristique d'adsorption (mol/kJ) qui est fonction de l'adsorbant et constitue un coefficient d'affinité qui permet de comparer le potentiel d'adsorption de l'adsorbat testé avec un adsorbat de référence. β est le coefficient d'affinité sans dimension qui détermine le rapport entre le potentiel d'adsorption de l'adsorbat testé et l'adsorbat de référence (Bickford *et al.*, 2004). Pour le CO₂, β est fixé à 0,37, P₀ est la pression de saturation de l'adsorbat, R est la constante des gaz parfaits (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T est la température (K).

1.5.3.7. Tóth

Ce modèle proposé par Tóth (Tóth, 1962) se distingue particulièrement du fait qu'il suggère une surface d'adsorption hétérogène contrairement au modèle de Langmuir. L'équation 1.26 de l'isotherme de Tóth est la suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{\alpha_T P}{[1+(\alpha_T P)^n]^{1/n}} \quad (1.26)$$

Où q est la capacité d'adsorption (mol/kg), p est la pression d'équilibre (Pa), q_m est la capacité d'adsorption maximale (mol/kg), α_T est l'affinité et n l'indice d'hétérogénéité de la surface d'adsorption. Pour n=1, on a l'équation de Langmuir.

La régression linéaire du graphique Pⁿ/qⁿ vs. Pⁿ va permettre de calculer q_m à partir de la pente. α_T est obtenu avec l'ordonnée à l'origine. L'équation 1.27 du graphique P/q vs. P est la suivante :

$$\frac{P^n}{q^n} = \frac{1}{q_m^n} P^n + \frac{1}{\alpha_T q_m^n} \quad (1.27)$$

1.5.3.8. Modèle de Dubinin-Astakhov

L'équation 1.28 de Dubinin-Astakhov (D-A) est adaptée aux données d'équilibre d'adsorption des adsorbants microporeux pour les basses pressions (Ferreira *et al.*, 2011). Elle est présentée comme suit :

$$q = q_{max} \exp\left\{-\left[\frac{RT}{E} \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^m\right\} \quad (1.28)$$

Où q_{max} est la capacité d'adsorption maximale (mol/kg), E est l'énergie caractéristique (kJ/mol) et m représente l'hétérogénéité de la surface. Les petites valeurs de m sont trouvées pour les adsorbants avec une large gamme de tailles de pores, tandis que les grandes valeurs de m sont liées aux adsorbants avec une distribution de taille de pores étroite de micropores (Erdem-Şenatalar *et al.*, 2000). Les valeurs de l'exposant m pour le système se situent dans la plage de 2 < m < 3, ce qui indique des micropores relativement homogènes (Goyal et Bansal, 2005). Les valeurs m > 3 pour le système sont caractéristiques des adsorbants avec des micropores étroits de petite taille (Downarowicz, 2015 ; Erdem-Şenatalar *et al.*, 2000). L'équation 1.28 est équivalente à celle de Freundlich si m = 1 et à celle de Dubinin-Radushkevich si m = 2. Ces deux premiers modèles peuvent être appliqués avec succès pour décrire le remplissage des

micropores dans des solides tels que les charbons actifs, mais seront très difficilement applicables à l'isotherme complète. Ces modèles décrivent mal les isothermes aux faibles concentrations ce qui les rend non thermodynamiquement conformes bien que le modèle de Dubinin-Radushkevich admet une limite finie à la saturation.

1.5.3.9. Discussion

L'importance du processus d'adsorption est à l'origine des efforts extraordinaires déployés pour modéliser les isothermes d'adsorption au fil des ans. De nombreuses isothermes d'adsorption ont été proposées et les travaux se poursuivent. Bien que les isothermes présentées ci-dessus s'appuient sur des résultats empiriques ou des hypothèses scientifiques, elles ont des limites que d'autres modèles ont tenté de surmonter. Le modèle de Langmuir s'applique aux surfaces homogènes et ignore les interactions adsorbant/adsorbant, tandis que les modèles de Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips et Tóth conviennent aux systèmes d'adsorption hétérogènes. Le modèle BET est appliqué à l'adsorption multicouche. Le modèle de Freundlich est plus approprié pour les métaux lourds et le modèle BET est approprié pour les gaz y compris le CH₄ et le CO₂ (Mozaffari Majd *et al.*, 2022).

L'application de tous les modèles présentés ci-dessus aux données d'isotherme de cette étude n'a pas été réalisée et le choix a été porté sur les modèles de Freundlich, Langmuir, Tóth et de Temkin au vu des limites, de l'applicabilité et des apports des modèles. L'étude du processus d'adsorption réalisée sur les charbons va viser à déterminer l'état de la surface d'adsorption (homogène/hétérogène), l'affinité de l'adsorbant (CO₂/CH₄) ainsi que les quantités adsorbées à la monocouche.

1.6. Conclusion

L'émergence des projets de CCS (captage, transport et stockage du CO₂) a fait progresser la connaissance de la structure interne du charbon et la caractérisation de sa capacité d'échange gazeux. Il en ressort que le stockage géologique du CO₂ dans le charbon (CO₂-ECBM) est réalisable, tout en contribuant efficacement à la réduction des concentrations du CO₂ atmosphérique. Cependant, le charbon reste une roche très complexe au niveau de sa composition organique et minérale, de sa structure poreuse et de son comportement vis-à-vis des fluides. C'est l'étude de ces différents paramètres physico-chimiques ainsi que de sa ressource en méthane qui vont déterminer son aptitude pour le CO₂-ECBM. Les phénomènes d'adsorption et de gonflement ainsi que leurs influences sur la porosité et la perméabilité sont tout aussi différents selon les propriétés physiques du charbon. Ils doivent faire l'objet de recherches plus approfondies pour être aussi bien compris et prévisibles avant toute implantation d'un site pilote afin de garantir la viabilité technique et économique du projet.

1.7. Bibliographie

- Ahmed, M. et Smith, J. W. (2001). Biogenic methane generation in the degradation of eastern Australian Permian coals. *Organic Geochemistry*, 32(6), 809-816. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00033-X)
- AIE. (2023). *Global Methane Tracker 2023 – Analysis*. IEA. <https://www.iea.org/reports/global-methane-tracker-2023>
- Air Liquide. (1976). *Encyclopédie des gaz*. Elsevier, Amsterdam.
- Air Liquide. (2022). *L'Encyclopédie des gaz*. <https://encyclopedia.airliquide.com/fr/encyclopedia-gaz>
- Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13(0), 43-51. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283>
- Allardice, D. J. et Evans, D. G. (1971). The-brown coal/water system: Part 2. Water sorption isotherms on bed-moist Yallourn brown coal. *Fuel*, 50(3), 236-253. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(71\)90014-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(71)90014-7)
- Al-Mahmoud, M. J., İnan, S. et Al-Duaiji, A. A. (2014). Coal occurrence in the Jurassic Dhurma Formation in Saudi Arabia: Inferences on its gas and surface mining potential. *International Journal of Coal Geology*, 124, 5-10. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.01.007>
- 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.
- Aminu, M. D., Nabavi, S. A., Rochelle, C. A. et Manovic, V. (2017). A review of developments in carbon dioxide storage. *Applied Energy*, 208, 1389-1419. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.015>
- Anderson, R. B., Bayer, J. et Hofer, L. J. E. (1965). Determining surface areas from CO₂ isotherms. *Fuel* 44, 443-452.
- Anderson, R. B., Hall, W. K., Lecky, J. A. et Stein, K. C. (1956). Sorption Studies on American Coals. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(11), 1548-1558. <https://doi.org/10.1021/j150545a018>
- Bachu, S. (2000). Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management*, 41(9), 953-970. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00149-1)
- Bae, J.-S. et Bhatia, S. K. (2006). High-Pressure Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Coal. *Energy & Fuels*, 20(6), 2599-2607. <https://doi.org/10.1021/ef060318y>
- Battistutta, E., van Hemert, P., Lutynski, M., Bruining, H. et Wolf, K.-H. (2010). Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal. *International Journal of Coal Geology*, 84(1), 39-48. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.002>

- Beamish, B. B. et Crosdale, P. J. (1998). Instantaneous outbursts in underground coal mines: An overview and association with coal type. *International Journal of Coal Geology*, 35(1), 27-55. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(97\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(97)00036-0)
- Benkhedda, J., Jaubert, J.-N., Barth, D., Perrin, L. et Bailly, M. (2000). Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(3), 401-411. <https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0613>
- Bert-Manoz, R. B. L'état supercritique en sciences de la Terre. <https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/fluide-supercritique.xml> 18 mars 2014.
- Bickford, E. S., Clemons, J., Escallón, M. M., Goins, K., Lu, Z., Miyawaki, J., Pan, W., Rangel-Méndez, R., Senger, B., Zhang, Y. et Radovic, L. R. (2004). On the adsorption affinity coefficient of carbon dioxide in microporous carbons. *Carbon*, 42(8), 1867-1871. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.026>
- Boedecker, C. (1859). *J. Landwirtschaft*, Volume 7, 48.
- Bond, R. L. (1956). Capillary Structure of Coals. *Nature*, 178(4524), 104-105. <https://doi.org/10.1038/178104b0>
- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J. B., Dlugokencky, E. J., Hauglustaine, D. A., Prigent, C., Van der Werf, G. R., Peylin, P., Brunke, E.-G., Carouge, C., Langenfelds, R. L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L. P., Tyler, S. C. et White, J. (2006). Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, 443(7110), 439-443. <https://doi.org/10.1038/nature05132>
- Bratek, K., Bratek, W., Gerus-Piasecka, I., Jasieńko, S. et Wilk, P. (2002). Properties and structure of different rank anthracites. *Fuel*, 81(1), 97-108. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00120-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00120-X)
- Brdar, M., Šćiban, M., Takači, A. et Došenović, T. (2012). Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin. *Chemical Engineering Journal*, 183, 108-111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.036>
- Brennan, J. K., Bandosz, T. J., Thomson, K. T. et Gubbins, K. E. (2001). Water in porous carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188, 539-568. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00644-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00644-6)
- BRGM. (2007). *CO2 capture and geological storage. BRGM Communication and Publications Division. ISSN: 1775-7533.*
- Brunauer, S. (1943). *The adsorption of gases and vapors*. Princeton University press; London, H. Milford, Oxford University Press.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

- Busch, A. et Gensterblum, Y. (2011). CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 87(2), 49-71. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.04.011>
- Busch, A., Gensterblum, Y. et Krooss, B. M. (2007). High-Pressure Sorption of Nitrogen, Carbon Dioxide, and their Mixtures on Argonne Premium Coals. *Energy & Fuels*, 21(3), 1640-1645. <https://doi.org/10.1021/ef060475x>
- Busch, A., Krooss, B. M., Gensterblum, Y., van Bergen, F. et Pagnier, H. J. M. (2003). High-pressure adsorption of methane, carbon dioxide and their mixtures on coals with a special focus on the preferential sorption behaviour. *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79, 671-674. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(03\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00122-5)
- Bustin, R. M. et Clarkson, C. R. (1998). Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology*, 38(1), 3-26. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00030-5)
- Cai, Y., Liu, D., Pan, Z., Yao, Y., Li, J. et Qiu, Y. (2013). Pore structure and its impact on CH₄ adsorption capacity and flow capability of bituminous and subbituminous coals from Northeast China. *Fuel*, 103, 258-268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.055>
- Ceglarska-Stefańska, G. et Brzóska, K. (1998). The effect of coal metamorphism on methane desorption. *Fuel*, 77(6), 645-648. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00177-4)
- Ceglarska-Stefańska, G. et Czapliński, A. (1993). Correlation between sorption and dilatometric processes in hard coals. *Fuel*, 72(3), 413-417. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90064-9)
- Cervik, J. (1969). *Behavior of coal gas reservoirs. US Bureau of Mines Technical Progress Report 10, 10p.*
- Charrière, D. (2009). *Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon* [Université de Toulouse].
- Charrière, D. et Behra, P. (2010). Water sorption on coals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 460-467. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.064>
- Chen, D., Pan, Z., Liu, J. et Connell, L. D. (2012). Modeling and Simulation of Moisture Effect on Gas Storage and Transport in Coal Seams. *Energy & Fuels*, 26(3), 1695-1706. <https://doi.org/10.1021/ef2014327>
- Chen, M., Cheng, Y., Li, H., Wang, L., Jin, K. et Dong, J. (2018). Impact of inherent moisture on the methane adsorption characteristics of coals with various degrees of metamorphism. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 55, 312-320. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.05.018>
- Chen, P. et Tang, X. (2001). Study on the low temperature nitrogen adsorption method and the characteristics of micropores in coal. *J. China Coal Soc.*, 11, 22-180.

- Cheng, Y. P., Wang, H. F., Zhou, H. X., Liu, H. B., Wu, D. M. et Li, W. (2010). Theories and Engineering Applications on Coal Mine Gas Control. *China University of Mining and Technology Press* (Xuzhou City, China), 840.
- Chevet, P.-F., Kalaydjian, F. et Maisonnier, G. (2022, janvier). *Captage, stockage et utilisation du carbone ; L'état de l'art du CCS et du CCUS : description, coût et contraintes* (105) [Série trimestrielle].
- Chikatamarla, L., Cui, X. et Bustin, R. M. (2004). *IMPLICATIONS OF VOLUMETRIC SWELLING/SHRINKAGE OF COAL IN SEQUESTRATION OF ACID GASES*.
- Clarkson, C. R. et 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(11), 1333-1344. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00055-1)
- Clarkson, C. R. et Bustin, R. M. (2000). *Binary gas adsorption-desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane*, 31.
- Clarkson, C. R., Bustin, R. M. et 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(12), 1689-1705. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00124-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00124-3)
- Close, J. C., Law, B. E. et Rice, D. D. (1993). (AAPG) *American Association of Petroleum Geologists stud. geol.* 38: 119-132.
- Cody, G. D. et Davis, A. (1991). Direct imaging of coal pore space accessible to liquid metal. *Energy & Fuels*, 5(6), 776-781. <https://doi.org/10.1021/ef00030a001>
- Coppens, L. (1936). [Technical report]. Ministère des affaires économiques, des classes citoyennes et de l'agriculture de Belgique.
- Crosdale, P. J., Beamish, B. B. et Valix, M. (1998a). Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology*, 35(1), 147-158. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(97\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(97)00015-3)
- Crosdale, P. J., Beamish, B. B. et Valix, M. (1998b). *Coalbed methane sorption related to coal composition*, 12.
- Crosdale, P. J., Moore, T. A. et Mares, T. E. (2008). Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir. *International Journal of Coal Geology*, 76(1), 166-174. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.04.004>
- Cui, X., Bustin, R. M. et Chikatamarla, L. (2007). Adsorption-induced coal swelling and stress: Implications for methane production and acid gas sequestration into coal seams. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 112(B10). <https://doi.org/10.1029/2004JB003482>

- Dabbous, M. K., Reznik, A. A., Taber, J. J. et Fulton, P. F. (1974). The Permeability of Coal to Gas and Water. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 14(06), 563-572. <https://doi.org/10.2118/4711-A>
- Day, S., Fry, R. et Sakurovs, R. (2008a). Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology*, 74(1), 41-52. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.09.006>
- Day, S., Fry, R. et Sakurovs, R. (2011). Swelling of moist coal in carbon dioxide and methane. *International Journal of Coal Geology*, 86(2), 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.01.008>
- Day, S., Fry, R. et Sakurovs, R. (2012). Swelling of coal in carbon dioxide, methane and their mixtures. *International Journal of Coal Geology*, 93, 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.01.008>
- Day, S., Fry, R., Sakurovs, R. et Weir, S. (2010). Swelling of Coals by Supercritical Gases and Its Relationship to Sorption. *Energy & Fuels*, 24(4), 2777-2783. <https://doi.org/10.1021/ef901588h>
- Day, S. J., Duffy, G. J., Saghafi, A. et Sakurovs, R. (2005). - Factors controlling CO₂ absorption in Australian coals. Dans E. S. Rubin, D. W. Keith, C. F. Gilboy, M. Wilson, T. Morris, J. Gale et K. Thambimuthu (dir.), *Greenhouse Gas Control Technologies 7* (p. 2221-2224). Elsevier Science Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-008044704-9/50305-0>
- Day, S., Sakurovs, R. et Weir, S. (2008b). Supercritical gas sorption on moist coals. *International Journal of Coal Geology*, 74(3), 203-214. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.01.003>
- Defossez, P. (2011). *Caractérisation de charbons en vue de leur utilisation pour le stockage géologique de CO₂* [université d'orléans].
- Del Bene, J. et Pople, J. A. (1969). Intermolecular energies of small water polymers. *Chemical Physics Letters*, 4(7), 426-428. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)85004-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(69)85004-9)
- Desmars, B. (1998). La difficile genèse du bassin houiller lorrain (1815-1870). *Histoire, économie & société*, 17(3), 505-529. <https://doi.org/10.3406/hes.1998.1999>
- Dessus, B. (2010). Effet de serre : on oublie le méthane, 290(4), 66-66. <https://doi.org/10.3917/ae.290.0066>
- Deul, M. et 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. <https://doi.org/10.3133/b1036H>
- Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* (Imperial College Press, vol. 2). Imperial College Press.
- Donohue, M. D. et Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 137-152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X)

- Downarowicz, D. (2015). Adsorption characteristics of propan-2-ol vapours on activated carbon Sorbonorit 4 in electrothermal temperature swing adsorption process. *Adsorption*, 21(1), 87-98. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9652-1>
- Dressen, R., van Tongeren, P., Laenen, B., Dusar, M. et Wolf, K. H. A. (2000). CO₂ storage/ECBM production scenarios for the Campine Basin (Belgium). 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.
- Dryden, I. G. C. (1963). Chemistry of Coal Utilization. Wiley. New York: 232-295.
- Dubinin, M. M. (1980). Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon*, 18(5), 355-364. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90007-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90007-X)
- Dubinin, M. M. et Serpinsky, V. V. (1981). Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents. *Carbon*, 19(5), 402-403. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90066-X)
- Durucan, S., Ahsanb, M. et Shia, J.-Q. (2009). Matrix shrinkage and swelling characteristics of European coals. *Energy Procedia*, 1(1), 3055-3062. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.084>
- Durucan, S. et Edwards, J. S. (1986). The effects of stress and fracturing on permeability of coal. *Mining Science and Technology*, 3(3), 205-216. [https://doi.org/10.1016/S0167-9031\(86\)90357-9](https://doi.org/10.1016/S0167-9031(86)90357-9)
- Durucan, S. et Shi, J.-Q. (2009). Improving the CO₂ well injectivity and enhanced coalbed methane production performance in coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 77(1), 214-221. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.09.012>
- Echeverría, J. C., Morera, M. T., Mazkiarán, C. et Garrido, J. J. (1999). Characterization of the porous structure of soils: adsorption of nitrogen (77 K) and carbon dioxide (273 K), and mercury porosimetry. *European Journal of Soil Science*, 50(3), 497-503. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1999.00261.x>
- Erdem-Şenatalar, A., Tatller, M. et Sirkecioğlu, A. (2000). The relationship of the geometric factor in the Dubinin–Astakhov isotherm equation with the fractal dimension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1), 51-59. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00494-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00494-5)
- Fitzgerald, J. E., Pan, Z., Sudibandriyo, M., Robinson, Jr., R. L., Gasem, K. A. M. et Reeves, S. (2005). Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany coal. *Fuel*, 84(18), 2351-2363. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.05.002>
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57, 1100-1107.
- Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Gregor, L., Hauck, J., Le Quéré, C., Luijkx, I. T., Olsen, A., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Schwingshackl, C., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Alkama, R., ... Zheng, B. (2022). Global Carbon Budget 2022. *Earth System Science Data*, 14(11), 4811-4900. <https://doi.org/10.5194/essd-14-4811-2022>

- Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Hauck, J., Olsen, A., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Le Quéré, C., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S., Aragão, L. E. O. C., Arneeth, A., Arora, V., Bates, N. R., ... Zaehle, S. (2020). Global Carbon Budget 2020. *Earth System Science Data*, 12(4), 3269-3340. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>
- Fu, X., Qin, Y., Zhang, W., Wei, C. et Zhou, R. (2005). Fractal classification and natural classification of coal pore structure based on migration of coal bed methane. *Chinese Science Bulletin*, 50(1), 66-71. <https://doi.org/10.1007/BF03184085>
- Gabrus, E., Wojtacha-Rychter, K., Aleksandrak, T., Smoliński, A. et Król, M. (2021). The feasibility of CO₂ emission reduction by adsorptive storage on Polish hard coals in the Upper Silesia Coal Basin: An experimental and modeling study of equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Science of The Total Environment*, 796, 149064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149064>
- Gan, H., Nandi, S. P. et Walker, P. L. (1972). Nature of the porosity in American coals. *Fuel*, 51(4), 272-277. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(72\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(72)90003-8)
- Gao, Z. H. et Wang, J. (2021). Effect of low-concentration steam on carbon dioxide adsorption by bituminous coal. *AIP Advances*, 11(1), 015350. <https://doi.org/10.1063/5.0022861>
- Gasem, K. A. M., Robinson, J. L. et Reeves, S. R. (2002). *Adsorption of pure methane, nitrogen and carbon and their mixtures on San Juan Basin coal* [Topical report]. US Department of Energy. https://scholar-google-com.bases-doc.univ-lorraine.fr/scholar_lookup?title=Adsorption%20of%20pure%20methane%2C%20nitrogen%20and%20carbon%20dioxide%20and%20their%20mixtures%20on%20San%20Juan%20Basin%20coals&publication_year=2002&author=K.A.M.%20Gasem&author=J.L.%20Robinson&author=S.R.%20Reeves
- Gensterblum, Y., Busch, A. et Krooss, B. M. (2014a). Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H₂O, CO₂ and CH₄ on organic material. *Fuel*, 115, 581-588. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.014>
- Gensterblum, Y., Busch, A. et Krooss, B. M. (2014b). Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H₂O, CO₂ and CH₄ on organic material. *Fuel*, 115, 581-588. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.014>
- Gentzis, T. (2000). Subsurface sequestration of carbon dioxide — an overview from an Alberta (Canada) perspective. *International Journal of Coal Geology*, 43(1), 287-305. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(99\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(99)00064-6)
- Gentzis, T., Deisman, N. et Chalaturnyk, R. J. (2007). Geomechanical properties and permeability of coals from the Foothills and Mountain regions of western Canada. *International Journal of Coal Geology*, 69(3), 153-164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.02.007>
- GIEC. (2007). *Bilan des changements climatiques : Les éléments scientifiques* [Rapport technique].

- Given, P. H., Marzec, A., Barton, W. A., Lynch, L. J. et Gerstein, B. C. (1986). The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: A debate. *Fuel*, 65(2), 155-163. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90001-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90001-3)
- Godec, M., Koperna, G. et Gale, J. (2014). CO₂-ECBM: A Review of its Status and Global Potential. *Energy Procedia*, 63, 5858-5869. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.619>
- Goyal, R. C. et Bansal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>
- Gray, I. (1987). Reservoir Engineering in Coal Seams: Part 1—The Physical Process of Gas Storage and Movement in Coal Seams. *SPE Reservoir Engineering*, 2(01), 28-34. <https://doi.org/10.2118/12514-PA>
- Gregg, S. J. et Sink, K. S. W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. Academic press, N.Y. https://www.google.com/search?q=Gregg+S.J.%2C+Sink+K.S.W.%2C+1982.+Adsorption%2C+surface+area+and+porosity.+Academic+press%2C+N.Y.&client=firefox-b-d&sxsrf=AJOqlzV-umewQT3xtU5a075zyQaXQqTTyA%3A1675678464821&ei=ANPgY5zXMeTgkdUPg8iAwAg&ved=0ahUKEwic15zd1ID9AhVkcKQEHQMkAIgQ4dUDCA8&uact=5&oq=Gregg+S.J.%2C+Sink+K.S.W.%2C+1982.+Adsorption%2C+surface+area+and+porosity.+Academic+press%2C+N.Y.&gs_lcp=Cgxnd3Mtd2l6LXNlcnAQAzIKCCMQrgIQsAMQJ0oECEEYAUoECEYYAFCmBVimBWCGDWgBcAB4AIABAIgBAJIBAJgBAKABAqABAcBAbABAQ&scient=gws-wiz-serp
- Guarín Romero, J. R., Moreno-Piraján, J. C. et Giraldo Gutierrez, L. (2018). Kinetic and Equilibrium Study of the Adsorption of CO₂ in Ultramicropores of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels Obtained in Acidic and Basic Medium. *C*, 4(4), 52. <https://doi.org/10.3390/c4040052>
- Günay, A., Arslankaya, E. et Tosun, İ. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1), 362-371. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>
- Gunter, W. D., Gentzis, T., Rottenfusser, B. A. et Richardson, R. J. H. (1997). *Gunter, W. D., Gentzis, T., Rottenfusser, B.A., Richardson, R.J.H. (1997). Energy Conversion and Management 38: 217-222.*
- Gunther, J. (1965). Etude de la liaison gaz-charbon. *Revue de l'industrie minérale* 47, 693-708.
- Gunzburger, Y. (2016). *The coal gas project in Lorraine and its integration in the territory* (final report).
- Guo, H., Cheng, Y., Wang, L., Lu, S. et Jin, K. (2015). Experimental study on the effect of moisture on low-rank coal adsorption characteristics. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 24, 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.03.037>
- Gutierrez-Rodriguez, J. A., Purcell, R. J. et Aplan, F. F. (1984). Estimating the hydrophobicity of coal. *Colloids and Surfaces*, 12, 1-25. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(84\)80086-4](https://doi.org/10.1016/0166-6622(84)80086-4)

- Hall, P. J., Brown, S. D. et Calo, J. M. (2000). The pore structure of the Argonne coals as interpreted from contrast matching small angle neutron scattering. *Fuel*, 79(11), 1327-1332. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00270-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00270-7)
- Hamelinck, C. N., Faaij, A. P., Ruijg, G. J., Jansen, D., Pagnier, H. J. M., van Bergen, F., Wolf, K.-H. A. A., Barzandji, O. H., Bruining, H. et Schreus, H. (2001). *Hamelinck, C. N., Faaij, A.P., Ruijg, G.J., Jansen, D., Pagnier, H.J.M., van Bergen, F., Wolf, K.-H.A.A., Barzandji, O.H., Bruining, H., Schreurs, H. (2001). Potential for CO2 Sequestration and Enhanced Coalbed Methane Production. N. B. N. A. f. E. a. t. Environment*.
- Hanzawa, Y., Kaneko, K., Yoshizawa, N., Pekala, R. W. et Dresselhaus, M. S. (1998). The Pore Structure Determination of Carbon Aerogels. *Adsorption*, 4(3), 187-195. <https://doi.org/10.1023/A:1008839913594>
- Hao, D. yi, Zhang, L., Li, M., Tu, S., Zhang, C., Bai, Q. et Wang, C. (2018). Experimental study of the moisture content influence on CH₄ adsorption and deformation characteristics of cylindrical bituminous coal core. *Adsorption Science & Technology*, 36, 1512-1537. <https://doi.org/10.1177/0263617418788444>
- Harpalani, S. et Chen, G. (1995). Estimation of changes in fracture porosity of coal with gas emission. *Fuel*, 74(10), 1491-1498. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00106-F](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00106-F)
- Harpalani, S. et Ouyang, S. (1999). A New Laboratory Technique to Estimate Gas Diffusion Characteristics of Coals (p. 141-149). In Proceedings of the International Coalbed Methane Symposium.
- Harpalani, S. et Schraufnagel, A. (1990a). Measurement of parameters impacting methane recovery from coal seams. *International Journal of Mining and Geological Engineering*, 8(4), 369-384. <https://doi.org/10.1007/BF00920648>
- Harpalani, S. et Schraufnagel, R. A. (1990b). Influence of Matrix Shrinkage and Compressibility on Gas Production From Coalbed Methane Reservoirs. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, OnePetro. <https://doi.org/10.2118/20729-MS>
- Harpalani, S. et Schraufnagel, R. A. (1990c). Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal. *Fuel*, 69(5), 551-556. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90137-F](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90137-F)
- Harpalani, S. et Zhao, X. (1989). An Investigation of the Effect of Gas Desorption on Coal Permeability. Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama, University of Alabama.
- Hazra, B., Singh, D. P., Crosdale, P. J., Singh, V., Singh, P. K., Gangopadhyay, M. et Chakraborty, P. (2021). Critical insights from Rock-Eval analysis of vitrains. *International Journal of Coal Geology*, 238, 103717. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103717>
- He, H., Keyu, W., Bodily, D. M. et Hucka, V. J. (1995). *energy fuels* 9: 20-24.
- Heymans, N., von Schmeling, H.-H. K.-B., Kausch, H.-H., Plummer, C.-J. et Decroly, P. (2001). *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques- Principes de mise en œuvre* (EPFL Press, vol. 14).

<https://www.epflpress.org/produit/385/9782880744151/materiaux-polymeres-proprietes-mecaniques-et-physiques-tm-volume-14>

- Hildenbrand, A., Krooss, B. M., Busch, A. et Gaschnitz, R. (2006). Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history — a case study from the Campine Basin, NE Belgium. *International Journal of Coal Geology*, 66(3), 179-203. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.07.006>
- Hodot, B. B. (1966). Outburst of Coal and Coalbed Gas. *China Industry Press*, (Beijing), 23-25.
- Iiyama, T., Nishikawa, K., Suzuki, T. et Kaneko, K. (1997). Study of the structure of a water molecular assembly in a hydrophobic nanospace at low temperature with in situ X-ray diffraction. *Chemical Physics Letters*, 274(1), 152-158. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00664-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00664-7)
- IUPAC. (1972). *International Union of pure and Applied Chemistry, Manuals of symbols and terminology for physico chemical quantities and units* (Butterworth).
- Jasinge, D., Ranjith, P. G. et Choi, S. K. (2011). Effects of effective stress changes on permeability of latrobe valley brown coal. *Fuel*, 90(3), 1292-1300. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.053>
- Jeger, C. et Liabeuf, J. (1976). *Gisement et dégagement de grisou. Industrie Minérale* Mine 2-76, pp. 25-53.
- JIANG, W.-P., SONG, X.-Z. et ZHONG, L.-W. (2011). Research on the pore properties of different coal body structure coals and the effects on gas outburst based on the lowtemperature nitrogen adsorption method. *Journal of China Coal Society*, 36(4), 609-614.
- Joubert, J. I., Grein, C. T. et Bienstock, D. (1973). Sorption of methane in moist coal. *Fuel*, 52(3), 181-185. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(73\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(73)90076-8)
- Karacan, C. Ö. (2003). Heterogeneous Sorption and Swelling in a Confined and Stressed Coal during CO₂ Injection. *Energy & Fuels*, 17(6), 1595-1608. <https://doi.org/10.1021/ef0301349>
- Karacan, C. Ö. (2007). Swelling-induced volumetric strains internal to a stressed coal associated with CO₂ sorption. *International Journal of Coal Geology*, 72(3), 209-220. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.01.003>
- Karacan, C. Ö. et Mitchell, G. D. (2003). Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 53(4), 201-217. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(03\)00030-2](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(03)00030-2)
- Karayiğit, A. İ., Mastalerz, M., Oskay, R. G. et Buzkan, İ. (2018). Bituminous coal seams from underground mines in the Zonguldak Basin (NW Turkey): Insights from mineralogy, coal petrography, Rock-Eval pyrolysis, and meso- and microporosity. *International Journal of Coal Geology*, 199, 91-112. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.09.020>

- Kelemen, S. R. et Kwiatek, L. M. (2009). Physical properties of selected block Argonne Premium bituminous coal related to CO₂, CH₄, and N₂ adsorption. *International Journal of Coal Geology*, 77(1), 2-9. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.05.020>
- Kentish, S. E., Scholes, C. A. et Stevens, G. W. (2008). Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), 52-66. <https://doi.org/10.2174/2211334710801010052>
- King, G. R. et Ertekin, T. (1989). State-of-the-art in modeling of unconventional gas recovery: Proceedings: SPE Joint Rocky Mountain Regional/Low Permeability Reservoirs Symposium and Exhibition. *Proc SPE Joint Rocky Mountain Reg Low Permeability Reservoir Symp Exhib*, 173-19118947.
- King, G. R. et Ertekin, T. (1995). State-of-the-art modeling for unconventional gas recovery, part II: Proceedings of the SPE Rocky Mountain Regional/Low Permeability Reservoirs Symposium and Exhibition (p. 289-312). <http://www.scopus.com/inward/record.url?scp=0029184297&partnerID=8YFLogxK>
- King, G. R., Ertekin, T. et Schwerer, F. C. (1986). *(SPE) Society of Petroleum Engineers Formation Evaluation: 165-183.*
- Klier, K. et Zettlemoyer, A. C. (1977). Water at interfaces: Molecular structure and dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58(2), 216-229. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90139-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90139-4)
- Kolesar, J. E. (1990). *Society of Petroleum Engineers Formation Evaluation: 81-88.*
- Koperna, G. J. et Riestenberg, D. (2009). Carbon Dioxide Enhanced Coalbed Methane and Storage: Is There Promise? SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage, and Utilization, OnePetro. <https://doi.org/10.2118/126627-MS>
- Kotlensky, W. V. et Walker, P. L. J. (1960). Crystallographic and physical changes of some carbons upon oxidation and heat treatment. 4th Conference on Carbon.
- Krzystolik, P., Skiba, J. et Jura, B. (2005). *Krzystolik, P., Skiba, J. and Jura, B. (2005). RECOPOL – Operations.*
- Kumar, H., Mishra, M. K. et Mishra, S. (2019). Sorption capacity of Indian coal and its variation with rank parameters. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(3), 2175-2184. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0621-1>
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larsen, J. W. (2003). *Prepr. Pap.sAm. Chem. Soc., Fuel Chem. Div. 2003, 48, 112-113.*
- Larsen, J. W. (2004). The effects of dissolved CO₂ on coal structure and properties. *International Journal of Coal Geology*, 57(1), 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.08.001>
- Larsen, J. W. et Wernett, P. (1988). *Energy fuels 2: 719-720.*

- Laxminarayana, C. et 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(4), 309-325. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(99\)00005-1](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(99)00005-1)
- Laxminarayana, C. et Crosdale, P. J. (2002). Controls on Methane Sorption Capacity of Indian Coals. *AAPG Bulletin*, 86(2), 201-212. <https://doi.org/10.1306/61EEDA8A-173E-11D7-8645000102C1865D>
- Levine, J. R. (1996). Model study of the influence of matrix shrinkage on absolute permeability of coal bed reservoirs. *Geological Society, London, Special Publications*, 109(1), 197-212. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.109.01.14>
- Levy, J. H., Day, S. J. et Killingley, J. S. (1997). Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties. *Fuel*, 76(9), 813-819. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00078-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00078-1)
- Li, J. et Li, B. (2017). Evolution features of coal matrix porosity with the variation in temperature and stress. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 191(1), 012050. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/191/1/012050>
- Li, J., Pan, J., Wang, X., Wang, K., Nie, S. et Gao, D. (2023). Potential effect of carbon dioxide injection on the functional groups of medium volatile bituminous coals analysed using in-situ diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 265, 104169. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104169>
- Li, X., Li, Z., Zhang, L., Gao, J., Nei, B. et Meng, Y. (2019). Pore structure characterization of various rank coals and its effect on gas desorption and diffusion. *J. China Coal Soc. (SI)*, S1, 142-156.
- Li, Y., Zhang, C., Tang, D., Gan, Q., Niu, X., Wang, K. et Shen, R. (2017). Coal pore size distributions controlled by the coalification process: An experimental study of coals from the Junggar, Ordos and Qinshui basins in China. *Fuel*, 206, 352-363. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.028>
- Liang, W., Yan, J., Zhang, B. et Hou, D. (2021). Review on Coal Bed Methane Recovery Theory and Technology: Recent Progress and Perspectives. *Energy & Fuels*, 35(6), 4633-4643. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04026>
- Lide, D. R. (2007). *CRC Handbook of chemistry and physics, 88th ed; Lide, D.R., Ed.; CRC Press: Boca Raton; 6-203.*
- Lin, W., Tang, G.-Q. et Kovscek, A. R. (2008). Sorption-Induced Permeability Change of Coal During Gas-Injection Processes. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 11(04), 792-802. <https://doi.org/10.2118/109855-PA>
- Liu, D., Qiu, F., Liu, N., Cai, Y., Guo, Y., Zhao, B. et Qiu, Y. (2022). Pore structure characterization and its significance for gas adsorption in coals: A comprehensive review. *Unconventional Resources*, 2, 139-157. <https://doi.org/10.1016/j.unres.2022.10.002>

- Liu, J., Peach, C. J. et Spiers, C. J. (2016). Anisotropic swelling behaviour of coal matrix cubes exposed to water vapour: Effects of relative humidity and sample size. *International Journal of Coal Geology*, 167, 119-135. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.09.011>
- Lyle, D. (1994). Lyle, D. (1994). *Hart's Oil Gas World*: 55-56.
- Lynch, L. J. et Webster, D. S. (1982). Effect of thermal treatment on the interaction of brown coal and water: a nuclear magnetic resonance study. *Fuel*, 61(3), 271-275. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90124-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90124-7)
- Maggs, F. a. P., Schwabe, P. H. et Williams, J. H. (1960). Adsorption of Helium on Carbons: Influence on Measurement of Density. *Nature*, 186(4729), 956-958. <https://doi.org/10.1038/186956b0>
- Mahajan, O. P. (1991). CO₂ surface area of coals: The 25-year paradox. *Carbon*, 29(6), 735-742. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90010-G](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90010-G)
- Mahajan, O. P. et Walker, J. (1978, 3 janvier). *Porosity of coals and coal products* (FE-2030-TR7) [Report]. UNT Digital Library. Pennsylvania State Univ., University Park (USA). Coal Research Section. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1189671/m1/4/>
- Mastalerz, M., Gluskoter, H. et Rupp, J. (2004). Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology*, 60(1), 43-55. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.04.001>
- Mavor, M. J. et Gunter, W. D. (2006). Secondary Porosity and Permeability of Coal vs. Gas Composition and Pressure. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 9(02), 114-125. <https://doi.org/10.2118/90255-PA>
- Mazzotti, M., Pini, R. et Storti, G. (2009). Enhanced coalbed methane recovery. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 619-627. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.013>
- McKee, C. R., Bumb, A. C. et Koenig, R. A. (1988). Stress-Dependent Permeability and Porosity of Coal and Other Geologic Formations. *SPE Formation Evaluation*, 3(01), 81-91. <https://doi.org/10.2118/12858-PA>
- Medek, J. (1977). Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm. *Fuel*, 56(2), 131-133. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(77\)90131-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(77)90131-4)
- Meng, Z., Zhang, J. et Wang, R. (2011). In-situ stress, pore pressure and stress-dependent permeability in the Southern Qinshui Basin. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 48(1), 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2010.10.003>
- Merkel, A., Gensterblum, Y., Krooss, B. M. et Amann, A. (2015). Competitive sorption of CH₄, CO₂ and H₂O on natural coals of different rank. *International Journal of Coal Geology*, 150-151, 181-192. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.09.006>
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loss, M. et Meyer, L. (2005). (Eds.), 2005. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, pp.43 doi:10.1021/cr2003272. <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/>

- Moffat, D. H. et Weale, K. E. (1955). Sorption by coal of methane at high pressures. *Fuel* 34, 34, 449-462.
- Moore, T. A. (2012). Coalbed methane: A review. *International Journal of Coal Geology*, 101, 36-81. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.05.011>
- Moore, T. A. et Crosdale, P. J. (2006). The Effect of Moisture and Temperature on Adsorption Isotherms of a Low-rank Coal: IMPLICATIONS for Reservoir Modeling. International CBM Symposium, Tuscaloosa, Al. https://scholar-google-com.bases-doc.univ-lorraine.fr/scholar_lookup?title=The%20Effect%20of%20Moisture%20and%20Temperature%20on%20Adsorption%20Isotherms%20of%20a%20Low-rank%20Coal%3A%20IMPLICATIONS%20for%20Reservoir%20Modeling&publication_year=2006&author=T.A.%20Moore&author=P.J.%20Crosdale
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A. et Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>
- Mu, R. et Malhotra, V. M. (1991). A new approach to elucidate coal-water interactions by an in situ transmission FT-i.r. technique. *Fuel*, 70(10), 1233-1235. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90246-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90246-7)
- Mukherjee, M. et Misra, S. (2018). A review of experimental research on Enhanced Coal Bed Methane (ECBM) recovery via CO₂ sequestration. *Earth-Science Reviews*, 179, 392-410. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.02.018>
- Mukherjee, M., Misra, S. et Gupta, A. (2021). Control of pore-size distribution on CO₂ adsorption volume and kinetics in Gondwana coals: Implications for shallow-depth CO₂ sequestration potential. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 89, 103901. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103901>
- Na, J., Xu, T., Yuan, Y., Feng, B., Tian, H. et Bao, X. (2015). An integrated study of fluid–rock interaction in a CO₂-based enhanced geothermal system: A case study of Songliao Basin, China. *Applied Geochemistry*, 166-177.
- Nako, M. et Fujioka, M. (2005). Nako M., Fujioka M. (2005). Multi Well Pilot Test for JCOP-Japan CO₂ Geosequestration in Coal Seams Project. *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, vol. 121, no 9, pp. 461-464.
- Nandi, S. P. et Walker, P. L. (1975). Activated diffusion of methane from coals at elevated pressures. *Fuel*, 54(2), 81-86. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(75\)90061-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(75)90061-7)
- Nandi, S. P. et Walker, P. L. J. (1964). *Fuel* 43: 385-393.
- Nie, B., Liu, X., Yang, L., Meng, J. et Li, X. (2015). Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy. *Fuel*, 158, 908-917. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.050>
- Nishino, J. (2001). *Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal*, 8.

- NOAA/GML. (2022). *National Oceanic & Atmospheric Administration/Global Monitoring Laboratory, Boulder, CO 80305, USA*. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>
- Okolo, G. N., Everson, R. C., Neomagus, H. W. J. P., Roberts, M. J. et Sakurovs, R. (2015). Comparing the porosity and surface areas of coal as measured by gas adsorption, mercury intrusion and SAXS techniques. *Fuel*, 141, 293-304. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.046>
- Olajossy, A. (2017). Some parameters of coal methane system that cause very slow release of methane from virgin coal beds (CBM). *International Journal of Mining Science and Technology*, 27(2), 321-326. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.01.006>
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G. et Mazzotti, M. (2008). Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption*, 14(4-5), 539-556. <https://doi.org/10.1007/s10450-008-9114-0>
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., Bencini, R., Quattrocchi, F., Sardu, G. et Deriu, G. (2006). Adsorption of pure carbon dioxide and methane on dry coal from the sulcis coal province (SW Sardinia, Italy). *Environmental Progress*, 25(4), 355-364. <https://doi.org/10.1002/ep.10169>
- Ozdemir, E. et Schroeder, K. (2009). Effect of Moisture on Adsorption Isotherms and Adsorption Capacities of CO₂ on Coals. *Energy & Fuels*, 23(5), 2821-2831. <https://doi.org/10.1021/ef801126a>
- Palmer, I. et Mansoori, J. (1998). How Permeability Depends on Stress and Pore Pressure in Coalbeds: A New Model. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 1(06), 539-544. <https://doi.org/10.2118/52607-PA>
- Pan, Z. et Connell, L. D. (2007a). A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling. *International Journal of Coal Geology*, 69(4), 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.04.006>
- Pan, Z. et Connell, L. D. (2007b). A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling. *International Journal of Coal Geology*, 4(69), 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.04.006>
- Pan, Z., Connell, L. D., Camilleri, M. et Connelly, L. (2010). Effects of matrix moisture on gas diffusion and flow in coal. *Fuel*, 89(11), 3207-3217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.038>
- Pan, Z., Ye, J., Zhou, F., Tan, Y., Connell, L. D. et Fan, J. (2018). CO₂ storage in coal to enhance coalbed methane recovery: a review of field experiments in China. *International Geology Review*, 60(5-6), 754-776. <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1373607>
- Parkash, S. (1985). True density and elemental composition of subbituminous coals. *Fuel*, 64(5), 631-634. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90046-8)
- Pekot, L. J. et Reeves, S. R. (2003). Modeling the Effects of Matrix Shrinkage and Differential Swelling on Coalbed Methane Recovery and Carbon Sequestration. *Proc. Int. Coalbed Methane Symp. Univ. Ala.* 328.

- Perera, M. S. A. et Ranjith, P. G. (2012). Carbon dioxide sequestration effects on coal's hydro-mechanical properties: a review. *International Journal of Energy Research*, 36(10), 1015-1031. <https://doi.org/10.1002/er.2921>
- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Airey, D. W. et Choi, S. K. (2011a). Sub- and super-critical carbon dioxide flow behavior in naturally fractured black coal: An experimental study. *Fuel*, 90(11), 3390-3397. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.05.016>
- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Choi, S. K. et Airey, D. (2011b). The effects of sub-critical and super-critical carbon dioxide adsorption-induced coal matrix swelling on the permeability of naturally fractured black coal. *Energy*, 36(11), 6442-6450. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.023>
- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Choi, S. K. et Airey, D. (2012). Investigation of temperature effect on permeability of naturally fractured black coal for carbon dioxide movement: An experimental and numerical study. *Fuel*, 94, 596-605. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.026>
- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Choi, S. K., Bouazza, A., Kodikara, J. et Airey, D. (2011c). A review of coal properties pertinent to carbon dioxide sequestration in coal seams: with special reference to Victorian brown coals. *Environmental Earth Sciences*, 64(1), 223-235. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0841-7>
- Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuño, J. F., Aguilar, M., Sáez, J. et Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008>
- Pini, R., Ottiger, S., Burlini, L., Storti, G. et Mazzotti, M. (2009). Role of adsorption and swelling on the dynamics of gas injection in coal. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114(B4). <https://doi.org/10.1029/2008JB005961>
- Polanyi, M. (1932). Section III. —Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. *Trans Faraday Soc*, volume 28, 316-333.
- Polanyi, M. (1963). The Potential Theory of Adsorption. *Science*, 141(3585), 1010-1013. <https://doi.org/10.1126/science.141.3585.1010>
- Pomeroy, C. D. et Robinson, D. J. (1967). The effect of applied stresses on the permeability of a middle rank coal to water. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 4(3), 329-343. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(67\)90014-9](https://doi.org/10.1016/0148-9062(67)90014-9)
- Prinz, D., Pyckhout-Hintzen, W. et Littke, R. (2004). Development of the meso- and macroporous structure of coals with rank as analysed with small angle neutron scattering and adsorption experiments. *Fuel*, 83(4), 547-556. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.006>
- Puri, R. et Seidle, J. P. (1992). Measurement of stress-dependent permeability in coal and its influence on coalbed methane production. *In Situ; (United States)*, 16:3. <https://www.osti.gov/biblio/7103499>

- Qi, L., Tang, X., Wang, Z. et Peng, X. (2017). Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach. *International Journal of Mining Science and Technology*, 27(2), 371-377. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.01.005>
- Radlinski, A. P., Mastalerz, M., Hinde, A. L., Hainbuchner, M., Rauch, H., Baron, M., Lin, J. S., Fan, L. et Thiyagarajan, P. (2004). Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal. *International Journal of Coal Geology*, 59(3), 245-271. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.03.002>
- Raganati, F., Alfe, M., Gargiulo, V., Chirone, R. et Ammendola, P. (2018). Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 134, 540-552. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.037>
- Ranjith, P. G. et Perera, M. S. A. (2011). A new triaxial apparatus to study the mechanical and fluid flow aspects of carbon dioxide sequestration in geological formations. *Fuel*, 90(8), 2751-2759. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.04.004>
- Reeves, S., Clarkson, C. et Erickson, D. (2002). *Reeves, S., Clarkson, C., and Erickson, D. (2002). Selected Field Practices for ECBM Recovery and CO₂ Sequestration in Coals based on Experience Gained at the Allison and Tiffany Units, San Juan Basin, DOE Topical Report.*
- Reucroft, P. J. et Patel, H. (1986). Gas-induced swelling in coal. *Fuel*, 65(6), 816-820. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90075-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90075-X)
- Rice, D. D. (1993). Composition and Origins of Coalbed Gas, 77. <https://www.searchanddiscovery.com/documents/rice/>
- Robertson, E. P. et Christiansen, R. L. (2005a). Measuring and modeling sorption-induced coal strain. Dans *4th Annual DOE/NETL Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria, Virginia* (p. 2-5).
- Robertson, E. P. et Christiansen, R. L. (2005b, 5 janvier). *Measurement of Sorption-Induced Strain* (INL/CON-05-00183) [Article]. 2005 International Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama, 05/16/2005, 05/20/2005. Idaho National Laboratory. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc880356/>
- Robertson, E. P. et Christiansen, R. L. (2008). A Permeability Model for Coal and Other Fractured, Sorptive-Elastic Media. *SPE Journal*, 13(03), 314-324. <https://doi.org/10.2118/104380-PA>
- Rodrigues, C. F. et Lemos de Sousa, M. J. (2002). The measurement of coal porosity with different gases. *International Journal of Coal Geology*, 48(3-4), 245-251. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(01\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(01)00061-1)
- Romanov, V. et Soong, Y. (2009). Helium-volume dynamics of Upper Freeport coal powder and lumps. *International Journal of Coal Geology*, 77(1), 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.05.015>

- Saghafi, A. (2010). Potential for ECBM and CO₂ storage in mixed gas Australian coals. *International Journal of Coal Geology*, 82(3), 240-251. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.01.002>
- Saghafi, A., Faiz, M. et Roberts, D. (2007). CO₂ storage and gas diffusivity properties of coals from Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 70(1), 240-254. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.03.006>
- Sakka, S. (2002). *Sol-gel science and technology: topics in fundamental research and applications*. Kluwer Academic Publishers.
- Sakurovs, R. (2012). Relationships between CO₂ sorption capacity by coals as measured at low and high pressure and their swelling. *International Journal of Coal Geology*, 90-91, 156-161. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.012>
- Saunio, M., Stavert, A. R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Raymond, P. A., Dlugokencky, E. J., Houweling, S., Patra, P. K., Ciais, P., Arora, V. K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K. M., Carrol, M., ... Zhuang, Q. (2020). The Global Methane Budget 2000–2017. *Earth System Science Data*, 12(3), 1561-1623. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020>
- Sawyer, W. K., Paul, G. W. et Schraufnagel, R. A. (1990). Development And Application Of A 3-D Coalbed Simulator. Annual Technical Meeting, OnePetro. <https://doi.org/10.2118/90-119>
- Scott, A. R. (2002). Hydrogeologic factors affecting gas content distribution in coal beds. *International Journal of Coal Geology*, 50(1), 363-387. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00135-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00135-0)
- Scott, A. R., Kaiser, W. R., Ayers, W. B. et Jr. (1994). Thermogenic and Secondary Biogenic Gases, San Juan Basin, Colorado and New Mexico--Implications for Coalbed Gas Producibility. *AAPG Bulletin*, 78(8), 1186-1209.
- Seidle, J. P. et Huitt, L. G. (1995). Experimental Measurement of Coal Matrix Shrinkage Due to Gas Desorption and Implications for Cleat Permeability Increases. International Meeting on Petroleum Engineering, OnePetro. <https://doi.org/10.2118/30010-MS>
- Senel, İ. G., Gürüz, A. G., Yücel, H., Kandas, A. W. et Sarofim, A. F. (2001). Characterization of Pore Structure of Turkish Coals. *Energy & Fuels*, 15(2), 331-338. <https://doi.org/10.1021/ef000081k>
- Senturk, H. B., Ozdes, D. et Duran, C. (2010). Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *Desalination*, 252(1), 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.021>
- Shang, X., Hou, K., Wu, J., Zhang, Y., Liu, J. et Qi, J. (2016). The influence of mineral matter on moisture adsorption property of Shengli lignite. *Fuel*, 182, 749-753. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.128>
- Shen, J., Qin, Y. et Zhao, J. (2019). Maceral Contribution to Pore Size Distribution in Anthracite in the South Qinshui Basin. *Energy & Fuels*, 33(8), 7234-7243. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01514>

- Shi, J. Q. et Durucan, S. (2003). Changes in permeability of coalbeds during primary recovery– part 1: model formulation and analysis. *Proc. 2003 Int. Coalbed Methane Symp. Univ. Ala. Tuscaloosa Ala.* 341.
- Shi, J. Q. et Durucan, S. (2004). Drawdown Induced Changes in Permeability of Coalbeds: A New Interpretation of the Reservoir Response to Primary Recovery. *Transport in Porous Media*, 56(1), 1-16. <https://doi.org/10.1023/B:TIPM.0000018398.19928.5a>
- Shi, J.-Q. et Durucan, S. (2005). - A numerical simulation study of the Allison Unit CO₂-ECBM pilot: The impact of matrix shrinkage and swelling on ECBM production and CO₂ injectivity, Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies 5– September 2004, Vancouver, Canada, pp. 431-439. https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/6215310
- Shi, J.-Q., Durucan, S. et Fujioka, M. (2008). A reservoir simulation study of CO₂ injection and N₂ flooding at the Ishikari coalfield CO₂ storage pilot project, Japan. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1), 47-57. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00112-0)
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201-2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
- Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490-495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
- Skoczylas, N., Pajdak, A. et Młynarczyk, M. (2019). CO₂ Adsorption–Desorption Kinetics from the Plane Sheet of Hard Coal and Associated Shrinkage of the Material. *Energies*, 12(20), 4013. <https://doi.org/10.3390/en12204013>
- Smith, I. M. (1999). CO₂ Reduction – Prospects for Coal. IEA Coal Research, CCC/26. , London. 84 pp. ISBN 92-9029-336-4. *Energy & Fuels*, 14(6), 1334-1334. <https://doi.org/10.1021/ef000132d>
- Somerton, W. H., Söylemezoğlu, I. M. et Dudley, R. C. (1975). Effect of stress on permeability of coal. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 12(5), 129-145. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(75\)91244-9](https://doi.org/10.1016/0148-9062(75)91244-9)
- St. George, J. D. et Barakat, M. A. (2001). The change in effective stress associated with shrinkage from gas desorption in coal. *International Journal of Coal Geology*, 45(2-3), 105-113. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(00\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(00)00026-4)
- Stevens, S. H., Kuuskraa, V. A., Spector, D. et Riemer, P. (1998). Stevens, S. H., Kuuskraa, V.A., Spector, D., Riemer, P. (1998). CO₂ Sequestration Deep Coal Seams : Pilot Results and Worldwide Potential. 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlake, Switzerland. 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlake, Switzerland.
- Susilawati, R., Esterle, J. S., Golding, S. D. et Mares, T. E. (2015). Microbial Methane Potential for the South Sumatra Basin Coal: Formation Water Screening and Coal Substrate

- Bioavailability. *Energy Procedia*, 65, 282-291.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.01.051>
- Švábová, M., Weishauptová, Z. et Příbyl, O. (2012). The effect of moisture on the sorption process of CO₂ on coal. *Fuel*, 92(1), 187-196.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.030>
- Talapatra, A. (2020). A study on the carbon dioxide injection into coal seam aiming at enhancing coal bed methane (ECBM) recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(5), 1965-1981. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00847-y>
- Tambaria, T. N., Sugai, Y. et Nguete, R. (2022). Adsorption Factors in Enhanced Coal Bed Methane Recovery: A Review. *Gases*, 2(1), 1-21. <https://doi.org/10.3390/gases2010001>
- Temkin, M. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim*, URSS 12, 327-356.
- Toda, Y. (1972). *Fuel* 51: 108-112.
- Tóth, J. (1962). *Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae*.
- Unsworth, J. F., Fowler, C. S. et Jones, L. F. (1989). Moisture in coal: 2. Maceral effects on pore structure. *Fuel*, 68(1), 18-26. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90005-7)
- Van Bergen, F., Pagnier, H. et Krzystolik, P. (2006). Field experiment of CO₂-ECBM in the Upper Silesian Basin of Poland. Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies,.
- Van Krevelen, W. D. (1993). *Coal: typology - physics - chemistry - constitution*. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5331158>
- Vandeloise, R. (1970, 8 décembre). *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.].
- Viete, D. R. et Ranjith, P. G. (2006). The effect of CO₂ on the geomechanical and permeability behaviour of brown coal: Implications for coal seam CO₂ sequestration. *International Journal of Coal Geology*, 66(3), 204.
- Vishal, V., Ranjith, P. G., Pradhan, S. P. et Singh, T. N. (2013a). Permeability of sub-critical carbon dioxide in naturally fractured Indian bituminous coal at a range of down-hole stress conditions. *Engineering Geology*, 167, 148-156.
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.10.007>
- Vishal, V., Ranjith, P. G. et Singh, T. N. (2013b). CO₂ permeability of Indian bituminous coals: Implications for carbon sequestration. *International Journal of Coal Geology*, 105, 36-47. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.11.003>
- Walker, P. L. et Geller, I. (1956). *Nature* 178: 1001.

- Walker, P. L. J., Austin, L. G. et Nandi, S. P. (1966). *Chemistry and Physics of Carbon*. M. Dekker. New York. 2: 257-371.
- Walker, P. L. et Mahajan, O. P. (1993). Pore structure in coals. *Energy & Fuels*, 7(4), 559-560. <https://doi.org/10.1021/ef00040a017>
- Walker, P. L., Verma, S. K., Rivera-Utrilla, J. et Davis, A. (1988a). Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel*, 67(12), 1615-1623. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90204-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90204-9)
- Walker, P. L., Verma, S. K., Rivera-Utrilla, J. et Khan, M. R. (1988b). A direct measurement of expansion in coals and macerals induced by carbon dioxide and methanol. *Fuel*, 67(5), 719-726. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90305-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90305-5)
- Wang, K., Du, F. et Wang, G. (2017). The influence of methane and CO₂ adsorption on the functional groups of coals: Insights from a Fourier transform infrared investigation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 45, 358-367. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.06.003>
- Wang, X., Liu, H., Zhang, D., Yuan, X., Zeng, P. et Zhang, H. (2022). Effects of CO₂ adsorption on molecular structure characteristics of coal: Implications for CO₂ geological sequestration. *Fuel*, 321, 124155. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124155>
- Wei, Z. et Zhang, D. (2010). Coupled fluid-flow and geomechanics for triple-porosity/dual-permeability modeling of coalbed methane recovery. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 47(8), 1242-1253. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2010.08.020>
- Weishauptová, Z. et Medek, J. (1998). Bound forms of methane in the porous system of coal. *Fuel*, 77(1), 71-76. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00178-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00178-6)
- 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.
- Wo, S. et Liang, J. T. (2005). CO₂ storage in coal beds: CO₂/N₂ injection and seepage modeling. In: Benson, S.M. (Ed.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations—Results from the CO₂ Capture Project*, vol. 2: *Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification*. Elsevier, London, UK, pp. 897–924.
- Wunch, D., Jones, D. B. A., Toon, G. C., Deutscher, N. M., Hase, F., Notholt, J., Sussmann, R., Warneke, T., Kuenen, J., Denier van der Gon, H., Fisher, J. A. et Maasackers, J. D. (2019). Emissions of methane in Europe inferred by total column measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(6), 3963-3980. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3963-2019>
- Xu, X., Meng, Z. et Wang, Y. (2019). Experimental comparisons of multiscale pore structures between primary and disturbed coals and their effects on adsorption and seepage of coalbed methane. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, 704-715. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.082>

- Xu, Z., Zhang, W., Pan, B., Hong, C., Lv, L., Zhang, Q., Pan, B. et Zhang, Q. (2008). Application of the Polanyi potential theory to phthalates adsorption from aqueous solution with hyper-cross-linked polymer resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319(2), 392-397. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.015>
- Yalçın, E. et Durucan, Ş. (1991). Methane capacities of Zonguldak coals and the factors affecting methane adsorption. *Mining Science and Technology*, 13(2), 215-222. [https://doi.org/10.1016/0167-9031\(91\)91346-J](https://doi.org/10.1016/0167-9031(91)91346-J)
- Yang, Y., Li, X., Zhang, Y., Mei, Y. et Ding, R. (2020). Insights into moisture content in coals of different ranks by low field nuclear resonance. *Energy Geoscience*, 1(3), 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2020.05.004>
- Yin, T., Liu, D., Cai, Y. et Zhou, Y. (2019). Methane adsorption constrained by pore structure in high-rank coals using FESEM, CO₂ adsorption, and NMRC techniques. *Energy Science & Engineering*, 7(1), 255-271. <https://doi.org/10.1002/ese3.275>
- Zhai, X., Ge, H., Wang, T., Shu, C.-M. et Li, J. (2020). Effect of water immersion on active functional groups and characteristic temperatures of bituminous coal. *Energy*, 205, 118076. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118076>
- Zhang, H. (2001). Genetical type of pores in coal reservoir and its research significance. *Mei T'an Hsueh Pao (Journal of China Coal Society)*, 26. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20205018>
- Zhang, S., Wu, C. et Liu, H. (2020). Comprehensive characteristics of pore structure and factors influencing micropore development in the Laochang mining area, eastern Yunnan, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 190, 107090. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107090>
- Zhang, X. G., Ranjith, P. G., Perera, M. S. A., Ranathunga, A. S. et Haque, A. (2016). Gas Transportation and Enhanced Coalbed Methane Recovery Processes in Deep Coal Seams: A Review. *Energy & Fuels*, 30(11), 8832-8849. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01720>
- Zhao, J., Xu, H., Tang, D., Mathews, J. P., Li, S. et Tao, S. (2016). A comparative evaluation of coal specific surface area by CO₂ and N₂ adsorption and its influence on CH₄ adsorption capacity at different pore sizes. *Fuel*, 183, 420-431. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.076>
- Zhao, P., Zhong, L., Zhao, Y. et Luo, Z. (2015). Comparative studies on the effect of mineral matter on physico-chemical properties, inherent moisture and drying kinetics of Chinese lignite. *Energy Conversion and Management*, 93, 197-204. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.020>
- Zhao, Y., Guo, X., Tai, Z., Gao, Y. et Li, S. (2023). Evolution of anthracite nanopores with CO₂ adsorption at different pressures by synchrotron radiation small angle X-ray scattering. *Fuel*, 345, 128261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128261>
- Zheng, Y., Li, Q., Yuan, C., Tao, Q., Zhao, Y., Zhang, G. et Liu, J. (2019). Influence of temperature on adsorption selectivity: Coal-based activated carbon for CH₄ enrichment

from coal mine methane. *Powder Technology*, 347, 42-49.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.02.042>

Zhu, H., He, X., Xie, Y., Guo, S., Huo, Y. et Wang, W. (2021). A Study on the Effect of Coal Metamorphism on the Adsorption Characteristics of a Binary Component System: CO₂ and N₂. *ACS Omega*, 6(1), 523-532. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05008>

Zutshi, A. et Harpalani, S. (2004). *MATRIX SWELLING WITH CO₂ INJECTION IN A CBM RESERVOIR AND ITS IMPACT ON PERMEABILITY OF COAL*.

Chapitre 2 : Etude comparative de différents charbons du bassin lorrain en vue d'un stockage souterrain type CO₂-ECBM

2.1. Introduction

Tous les charbons ne sont pas aptes pour le CO₂-ECBM, car ils n'ont pas les mêmes aptitudes concernant l'adsorption et la désorption des gaz (CO₂/CH₄). La sélection d'une ou de plusieurs veines de charbon pour le CO₂-ECBM marque le point de départ et la clé de la réussite de ce type de projet. Cette sélection basée sur les propriétés physico-chimiques et les capacités d'adsorption de gaz doit être effectuée en utilisant toutes les techniques et outils disponibles. Les travaux de Defossez, (2011) sur une vingtaine d'échantillons d'origine et de maturité diverses allant des lignites aux anthracites ont permis de différencier les charbons. Après une étude comparative d'échantillons provenant d'Europe (France, Espagne, Pologne, Sardaigne), d'Amérique du Sud (Colombie) et d'Afrique (Maroc), Defossez, (2011) a défini les critères essentiels qu'un charbon doit posséder pour être un bon candidat pour le CO₂-ECBM et en particulier, la teneur en cendre, la capacité d'adsorption et les affinités des gaz (CO₂/CH₄). Sur la base des capacités de stockage (d'adsorption) et affinités des gaz (CO₂/CH₄) pour les charbons, il a pu distinguer des charbons aptes pour le stockage et d'autres aptes pour l'ECBM. Ceux aptes pour le stockage ont une affinité et une capacité de stockage toutes deux fortes pour le CO₂. Ceux aptes pour le CO₂-ECBM ont une faible affinité pour le CH₄ par rapport au CO₂ et des capacités d'adsorption des gaz (CO₂/CH₄) élevées. Ces travaux ont aussi permis de prédire de potentiels candidats pour l'ECBM dont le meilleur était celui provenant de La Houve (France). En outre, une étude en laboratoire de faisabilité réalisée par Gabrus et al. (2021) sur des charbons de rangs différents du bassin houiller de Silésie (Pologne) a permis de distinguer le plus apte au stockage du CO₂ sur la base aussi des quantités adsorbées. Le récent article de Wu et al. (2023) a encore mentionné que la quantité adsorbée de CO₂ est un facteur important dans l'évaluation de l'aptitude au stockage d'un charbon après une observation de l'ensemble des sites pilotes localisés en Chine.

La présente étude s'inscrit dans le cadre du projet REGALOR (Ressources gazières de Lorraine). Son objectif est de déterminer l'aptitude du charbon de Folschviller (site pilote du projet REGALOR) pour l'ECBM et parallèlement étudier l'influence des facteurs tels que l'eau et la température sur le processus d'adsorption des gaz (CO₂/CH₄).

L'aptitude du charbon de Folschviller pour le CO₂-ECBM a été évaluée à l'échelle du laboratoire, sur différents échantillons du bassin Lorrain (France) en utilisant diverses techniques d'analyse et de caractérisation : isothermes de sorption, courbes de percée, analyses thermogravimétriques et infrarouge.

2.2. Matériel et méthodes

2.2.1. Echantillons de charbon

Les échantillons de charbon étudiés appartiennent au bassin Lorrain. Deux d'entre eux (Box 18 et Box 109) proviennent du forage de Folschviller (site pilote REGALOR, Grand Est, France) et l'autre (TH01) est issu de la mine de La Houve (Grand Est, France). Ce dernier sera notre référence dans la suite du manuscrit, car il a déjà été identifié comme un bon candidat pour le CO₂-ECBM dans les travaux de Defossez (2011). Le forage de Folschviller recoupe 10 veines de charbon d'une épaisseur comprise entre 4 et 16 m. Pour cette étude, les échantillons choisis appartiennent aux deux veines (respectivement veine 9 et veine $\gamma\beta\alpha$) les plus épaisses, car elles sont susceptibles de stocker le plus de CO₂. Les échantillons Box 18 et Box 109 ont été extraits respectivement à 817 et 1166m de profondeur. L'échantillon TH01 provient de la veine Albert située à une profondeur d'environ 900m.

2.2.2. Méthodes de caractérisation des charbons

2.2.2.1. Analyses élémentaires et pétrographiques

La composition élémentaire (carbone, hydrogène, oxygène et soufre) des charbons a été déterminée par un analyseur «Elementar Vario Micro Cube ». La teneur en cendres a été obtenue en suivant la norme française NF M 03-003. L'indice de matières volatiles est obtenu selon la norme AFNOR MO3-004. Le carbone organique total (TOC) et le T_{max} ont été réalisés sur 20 à 30 mg de poudre de charbon, avec un Rock-Eval® 6 de Vinci Technologies, dans des conditions standards (Lafargue *et al.*, 1998). La composition pétrographique, la teneur en matière minérale et la réflectance de la vitrinite des charbons ont été estimées en suivant la procédure standard ainsi que les recommandations de l'ICCP (Comité International de la Pétrologie du Charbon).

2.2.2.2. Porosité totale (n_t), surface spécifique et volume des micropores

Des analyses de porosimétrie au mercure ont été effectuées sur un bloc cubique de charbon d'environ 1 cm³ afin de déterminer la porosité connectée, la porosité libre, la porosité piégée, la distribution de la taille des pores et la densité du charbon. La porosité totale (n_t) est calculée à partir des masses volumiques comme indiqué dans la relation 2.1 :

$$n_t = \left(1 - \left(\frac{\rho_d}{\rho_s} \right) \right) * 100 \quad (2.1)$$

Où ρ_d est la masse volumique sèche apparente obtenue sur un échantillon cylindrique de charbon d'environ 80 cm³ et ρ_s est la masse volumique de la matrice constituée des grains solides (taille des particules <80 µm) obtenue avec le pycnomètre à hélium. Il convient de noter que les densités ont été obtenues sur des échantillons de charbon séchés au four à 60°C. L'appareil AccuPyc II 1340 (Micromeritics, Inc.) a été utilisé pour estimer ρ_s en mesurant le changement de pression dans un volume calibré. L'adsorption d'hélium sur les charbons a été supposée inexistante ou négligeable. La surface spécifique a été mesurée par l'adsorption d'azote à -196°C avec l'appareil Autosorb iQ (Quantachrome Instruments) et déterminée en utilisant l'équation de Brunauer-Emmett et Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938). L'isotherme d'adsorption du CO₂ à 30°C et le modèle de Dubinin-Radushkevich (Benkhedda *et al.*, 2000 ; Raganati *et al.*, 2018) ont été utilisés pour évaluer le volume des micropores (W_0) dans les charbons.

2.2.3. Spectroscopie infrarouge

2.2.3.1. Spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER IFS 55 équipé d'un détecteur MCT (mercure-cadmium-telluride) refroidi à l'azote liquide. Les spectres de réflectance diffuse (DRIFT) ont été collectés à l'aide d'un accessoire de réflectance diffuse (Praying Mantis™, Harrick) équipé d'une chambre de réaction environnementale (HVC) avec un dôme comportant deux fenêtres en ZnSe (séléniure de zinc) et une fenêtre d'observation en verre. La chambre de réaction est connectée à une ligne de mise sous vide standard et peut fonctionner sous une pression allant de 5.10⁻⁷ à 0,1 MPa. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de l'infrarouge moyen de 5000 à 500 cm⁻¹ par accumulation de 200 balayages à une résolution de 2 cm⁻¹. Les échantillons ont été

analysés avec une dilution de 15% en masse dans du KBr (bromure de potassium) utilisé comme référence.

2.2.3.2. Mesures d'adsorption du CO₂ et du CH₄

Le couplage des spectres infrarouges aux injections de CO₂ ou de CH₄ à basse pression et à température ambiante a été réalisé pour étudier la liaison gaz-charbon par l'intermédiaire des groupements fonctionnels chimiques du charbon. Une ligne standard de mise sous vide a été utilisée pour acheminer à travers une canalisation en acier inoxydable les gaz purs (CO₂/CH₄) vers le charbon en poudre contenu dans la chambre de réaction environnementale (HVC). Les gaz (CO₂/CH₄) ont été injectés à une pression de 0.17 MPa pour saturer l'échantillon de charbon et sont restés en contact avec l'échantillon pendant 60 heures. L'échantillon a ensuite été remis à pression atmosphérique afin de permettre la désorption du gaz. Certaines expériences en vue d'étudier l'influence de l'eau ont également été réalisées en introduisant de la vapeur d'eau avant et pendant l'adsorption des gaz.

2.2.4. Isothermes de sorption et liaison gaz-charbon

Les isothermes de sorption ont été utilisées pour évaluer les quantités de gaz adsorbées (CO₂/CH₄) sur les échantillons de charbon. Les isothermes de sorption du CO₂ et du CH₄ ont été réalisées sur une poudre de charbon séchée d'environ 1 g avec une taille de particule comprise entre 40 et 200 μm par la méthode manométrique. Ces isothermes d'adsorption ont été mesurées à une température constante de 30°C et jusqu'à 50 bars. Les données obtenues ont ensuite été traitées avec différents modèles. L'étude des interactions gaz-charbon a consisté à déterminer par microcalorimétrie les enthalpies d'adsorption du CO₂ et du CH₄ pour les échantillons Box 18, Box 109 et TH01. Les expériences de microcalorimétrie d'adsorption ont été réalisées à l'aide d'un dispositif interne combinant un système de dosage manométrique et un microcalorimètre isotherme de type Tian-Calvet à haute sensibilité (Poyet, 2002). Cet appareil peut être thermorégulé à 30°C et permet de mesurer simultanément les isothermes et les enthalpies pseudo- différentielles d'adsorption en fonction de la couverture jusqu'à 50 bars. Les erreurs dans les isothermes sont inférieures à 5% et les erreurs dans les enthalpies sont de $\pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'injection de gaz par doses est plus adaptée à ce système (pour pouvoir atteindre des pressions relativement élevées). Le microcalorimètre de type Tian-Calvet est constitué de deux thermopiles, comprenant chacune environ 500 thermocouples en chromel-alumel, montés en opposition électrique (Calvet et Prat, 1958 ; Rouquerol *et al.*, 1977). Tous les détails de ce dispositif et de son fonctionnement sont développés par Llewellyn and Maurin (2005). Les quantités adsorbées de gaz ont été calculées de deux manières différentes selon la pression. A basse pression, les gaz sont supposés parfaits et la loi des gaz parfaits a été utilisée. Cependant, pour les mesures au-delà de 8 bars, la loi des gaz parfaits n'est plus applicable car les gaz ne peuvent plus être considérés comme parfaits. Ainsi, une correction à l'idéalité a été effectuée en utilisant une expression expérimentale de la masse volumique du gaz en fonction de la pression. Les détails de ces corrections sont expliqués dans les travaux de Bourrelly, 2006.

2.2.5. Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été utilisées pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption du CO₂ des échantillons (capacités et cinétiques d'adsorption). Les variations de masse du charbon soumis à des flux de CO₂ et d'hélium à température constante

ont été suivies par l'outil d'analyses thermogravimétrique. Les mesures ont été effectuées sur une masse d'environ 250 mg de charbon et à différentes températures comprises entre 25 et 85°C. Le cycle de mesure comprend une première phase où le charbon est soumis à un flux de CO₂ suivi d'une phase où il est soumis à l'hélium. Le débit de gaz a été fixé à 50 ml/min. La durée d'exposition du charbon au flux de gaz pendant chaque phase est de 30 minutes. Ce cycle de mesure a été répété deux fois pour évaluer la reproductibilité de l'analyse. Avant chaque cycle de mesure, le charbon était soumis à un flux d'hélium et chauffé à 200°C pendant 2 heures pour le dégazer. La vitesse de montée en température était de 10°C/min.

2.2.6. Courbes de percée

Les courbes de percée ont été utilisées pour étudier l'influence de l'eau sur les quantités adsorbées de CO₂. Les analyses ont été effectuées à température ambiante sous un débit de gaz constant (25 mL/min) et à différents pourcentages d'humidité (0, 10 et 50%).

Le principe de la courbe de percée est basé sur l'envoi d'un flux de gaz constant dans un réacteur (tube de verre contenant du charbon en poudre) et sur le suivi des concentrations de gaz à la sortie du réacteur au cours du temps. Le réacteur est constitué d'un tube de 50 cm de long et de 1 cm de diamètre et de deux pièces en verre vissées aux extrémités. De la fibre de verre a été utilisée pour maintenir fixe le lit de charbon et la hauteur du lit était de 30 cm. La taille des particules de charbon était comprise entre 40 et 200 µm. Pour contrôler la composition du mélange gazeux, des régulateurs de débit séparés ont été utilisés pour ajuster le débit des différents composants. Un micro-GC (chromatographie en phase gazeuse) a été utilisé pour mesurer la concentration du gaz à la sortie du réacteur (figure 2. 1 A et B).

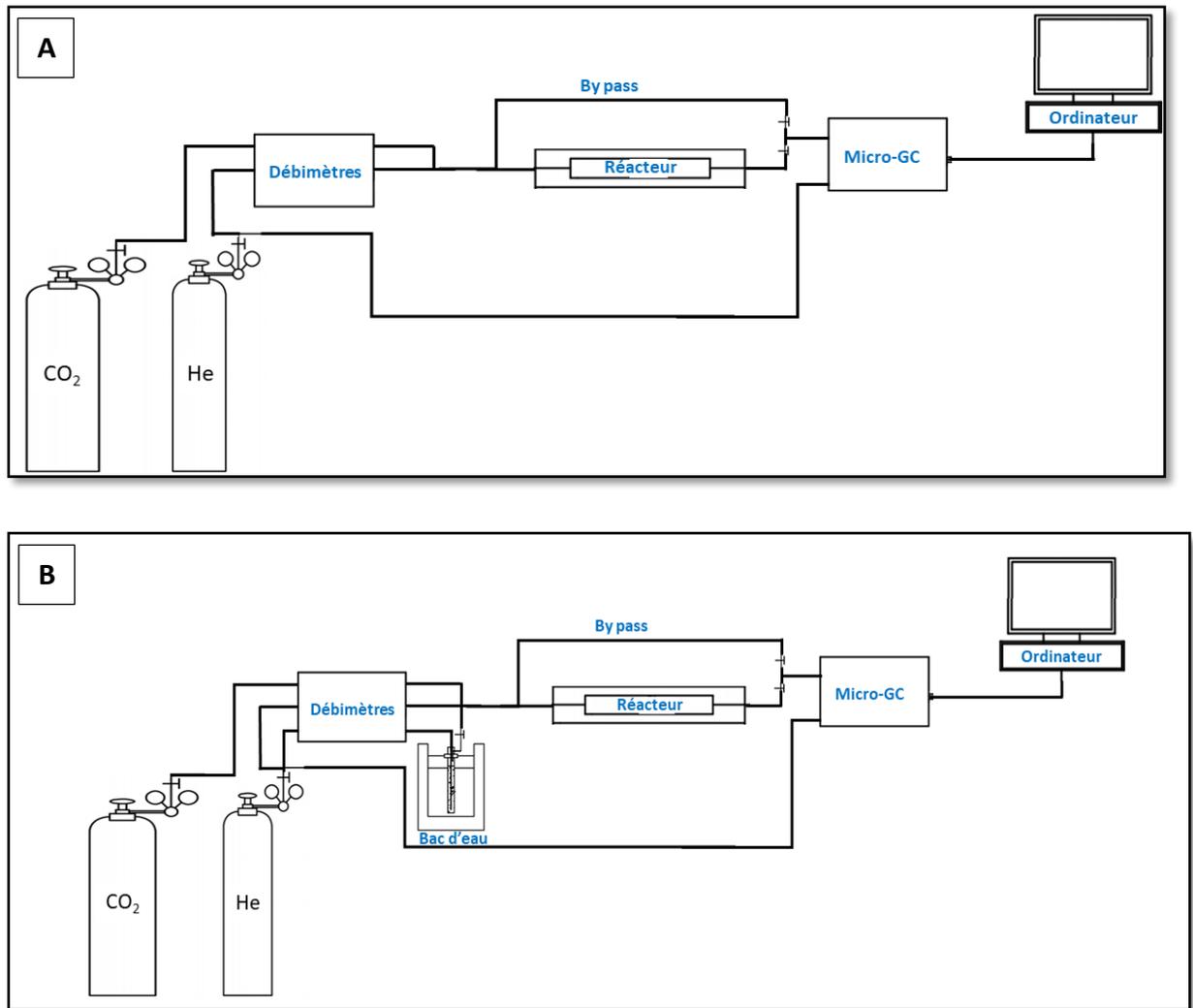


Figure 2. 1: Dispositif expérimental pour l'acquisition des courbes de percée. A) échantillon sec, B) échantillon humidifié.

Les courbes de percée ont été réalisées deux fois pour chaque échantillon sur environ 8,5 g de charbon. La concentration de CO₂ (pureté : 99,99%) a été fixée à 0,4%. Le gaz vecteur utilisé était l'hélium. Avant chaque expérience, le charbon était chauffé à 200°C avec un gradient de 10°C/minute pendant 3 heures sous un flux d'hélium pour le dégazer. Après le dégazage et à température ambiante, le charbon était préhumidifié pendant 1h avec un flux d'hélium chargé en H₂O. Cette humidité a été maintenue pendant l'expérience en envoyant le même flux d'hélium chargé d'eau (pourcentage H₂O) sur le charbon.

2.3. Résultats

2.3.1. Caractérisation des échantillons de charbon

2.3.1.1. Propriétés physico-chimiques des échantillons

Les caractéristiques des échantillons de charbon sont données dans le tableau 2. 1. Les paramètres les plus utilisés pour déterminer le rang d'un charbon sont la température (T_{max}), le pourcentage de matières volatiles (MV), le carbone organique (TOC) et la réflexion de la

vitritinite (R_o). Selon la classification de Copard (2002), les échantillons de Folschviller (Box 18 et Box 109) se classent parmi les charbons bitumineux riches en matières volatiles, tandis que TH01 (La Houve) est classé comme un charbon subbitumineux. Ces échantillons de charbon se sont formés au cours de la catagenèse (étape de maturation de la matière organique) correspondant à la fenêtre pétrolière ou à la production d'hydrocarbures liquides. Ils ne sont pas très matures et riches en matières volatiles, comme le montrent les données T_{max} qui se situent autour de 435°C et les données relatives aux matières volatiles qui se situent autour de 35 % wt. D'un point de vue macéral, les trois échantillons sont dominés par la vitritinite (>47% vol., mmf) et l'inertinite (> 25% vol., mmf). Les échantillons de Folschviller contiennent le plus de vitritinite mais moins d'inertinite et de liptinite que celui de la Houve (TH01) (tableau 2. 1). Les pourcentages de cendres et de soufre des trois échantillons sont très faibles (respectivement <5% et <0.4%).

Tableau 2. 1: Caractéristiques physico-chimiques des échantillons de charbon

| | Box 18 | Box 109 | TH01 |
|--|--------|---------|-------|
| Analyses élémentaires | | | |
| Carbone (% wt., db) | 44.87 | 68.94 | 73.68 |
| Hydrogène (% wt., db) | 3.17 | 4.28 | 6.73 |
| Oxygène (% wt., db) | 10.47 | 11.95 | 12.24 |
| Azote (% wt., db) | 0.76 | 1.11 | 1.70 |
| Soufre (% wt., db) | 0.40 | 0.53 | 0.33 |
| Analyses des cendres et Rock-Eval | | | |
| Cendres (% wt., db) | 0.67 | 2.45 | 4.08 |
| Matières volatiles (% wt., db) | 37.00 | 34.70 | 34.90 |
| TOC (% wt., db) | 45.21 | 69.57 | 69.69 |
| T_{max} (°C) | 427 | 438 | 441 |
| Analyses pétrographiques | | | |
| Vitritinite (% vol., mmf) | 57.67 | 56.00 | 47.48 |
| Liptinite (% vol., mmf) | 14.25 | 18.49 | 23.52 |
| Inertinite (% vol., mmf) | 26.51 | 25.51 | 26.98 |
| Matière minérale (% vol.) | 1.57 | 0.00 | 2.02 |
| R_o | 0.78 | 0.86 | 0.50 |

TOC : carbone organique total, T_{max} : température Rock-Eval, R_o : réflectance vitritinite, (mmf : matériau sec sans matière minérale; db : matériau sec, wt : masse, vol : volume).

2.3.1.2. Caractérisation de la structure des pores

Le tableau 2. 2 montre des différences de porosité dans les échantillons Box18, Box 109 et TH01. L'échantillon Box18 présente la porosité totale la plus élevée (27,9 %) suivie du Box 109 (12.2 %) et du TH01 (4 %). Une porosité totale élevée (n_t) étant un atout prometteur pour un éventuel stockage de CO₂ en raison de la présence de vides disponibles (Chowdhury *et al.*, 2022 ; Wu *et al.*, 2023). Il est intéressant de noter que les échantillons de Folschviller présentent des valeurs de porosités totales particulièrement élevées par rapport à l'échantillon de La Houve dues probablement à la présence de nombreuses fissures (figure 2. 2). Les valeurs de densité (ρ_d et ρ_s) obtenues sur les échantillons cylindriques et poudreux indiquent que le charbon de Folschviller est plus dense que celui de La Houve. Pour tous les échantillons étudiés, la masse volumique obtenue sur l'échantillon en poudre est supérieure à celle obtenue sur le cylindre.

Tableau 2. 2: Masses volumiques et porosité totale des échantillons de charbon

| | Box 18 | Box 109 | TH01 |
|--------------------------------|--------|---------|--------|
| Echantillon cylindrique | | | |
| Masse (g) | 103.26 | 86.58 | 105.05 |
| Volume (cm ³) | 83.50 | 67.14 | 87.54 |
| ρ_d (g/cm ³) | 1.24 | 1.29 | 1.20 |
| Echantillon en poudre | | | |
| Masse (g) | 4.43 | 3.89 | 4.16 |
| Volume (cm ³) | 2.57 | 2.65 | 3.33 |
| ρ_s (g/ cm ³) | 1.72 | 1.47 | 1.25 |
| n_t (%) | 27.90 | 12.20 | 4.00 |

ρ_d : densité de l'échantillon cylindrique sec, ρ_s : densité des grains solide, n_t : porosité totale (matériau rocheux)

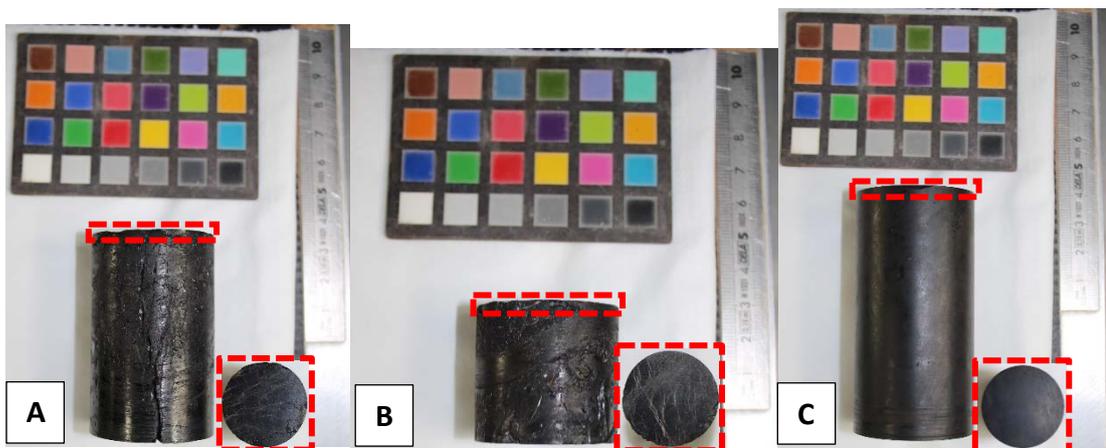


Figure 2. 2: Eprouvettes cylindriques des charbons étudiés. A: Box 18, B: Box 109, C: TH01

La porosimétrie au mercure a permis de déterminer les porosités (connectée, libre et piégée), la distribution de la taille des pores (macropores, mésopores et micropores) et la densité

du charbon. La porosité connectée au mercure est obtenue à partir du volume total de mercure qui pénètre dans l'échantillon lors de la première injection. Le volume de mercure qui pénètre lors de la seconde injection est utilisé pour déterminer la porosité libre. La différence de ces volumes de mercure permet de calculer la porosité piégée. En effet, la forme et le réseau des pores du matériau ne permettent pas une récupération totale du mercure injecté lors de la première injection. Le volume total des pores ouverts a été calculé à partir de l'équation (2.2):

$$V_p = 1/\rho_{Hg} - 1/\rho_{He} \quad (2.2)$$

Où ρ_{Hg} et ρ_{He} sont respectivement les masses volumiques du charbon au mercure (porosimétrie au mercure) et à l'hélium (pycnomètre à hélium). Celles-ci sont recalculées en soustrayant le taux de cendres. Ces masses volumiques permettent également de calculer la porosité accessible à l'hélium notée ε via l'équation (2.3).

$$\varepsilon = 100 * \rho_{Hg} * (1/\rho_{Hg} - 1/\rho_{He}) \quad (2.3)$$

Tous les paramètres de porosité sont consignés dans le tableau 2. 3. Dans ce tableau, le volume des macropores (V_M) définit le volume des pores d'un diamètre supérieur à 0,05 μm saturés en mercure. La somme des volumes des mésopores (V_m) et des micropores (V_μ) est obtenue par la différence entre le volume des pores V_p et le volume des macropores (V_M). Cette somme est dérivée de la classification des pores de (Gan *et al.*, 1972) et de l'équation (2.4) :

$$V_p = V_M + V_m + V_\mu \quad (2.4)$$

Où V_M est le volume des macropores, V_m est le volume des mésopores et V_μ est le volume des micropores.

Le tableau 2. 3 montre que les porosités accessibles au mercure et à l'hélium des échantillons de Folschviller sont supérieures à celle de La Houve avec le classement suivant Box 18 > Box 109 > TH01. Les porosités accessibles à l'hélium des échantillons étudiés sont comprises entre 2 et 28 % et sont proches des valeurs obtenues par (Parkash et Chakrabarty, 1986) qui ont conclu que cette porosité accessible à l'hélium des charbons est essentiellement due à la présence de micropores. Le tableau 2. 3 montre également que pour les différents volumes de pores (V_p , V_M et $V_m + V_\mu$), les valeurs des échantillons de Folschviller sont plus importantes que celles de La Houve et la proportion de macropores est plus faible que la somme des mésopores et micropores. C'est donc ces derniers qui représentent l'essentiel de la porosité des échantillons de charbon étudiés. La porosité totale des charbons étudiés comprend principalement de la porosité libre (tableau 2. 3). La valeur élevée de cette dernière indique la présence d'un réseau de pores unimodal faiblement dispersé et une distribution aléatoire des vides, favorisant le retrait du mercure (Grgic, 2009). Les courbes des premières injections (figures 2. 3, 2. 4 et 2. 5) de mercure fournissent une distribution de la taille des pores. Les mésopores dominent la porosité des trois charbons. Cependant, les valeurs estimées de $V_m + V_\mu$ dans le tableau 2. 3 montrent une co-dominance des mésopores et des micropores dans la porosité des charbons étudiés. En effet, l'intrusion maximale de mercure dans les échantillons étudiés est atteinte dans la gamme de rayons attribués aux mésopores. Les histogrammes de distribution des pores non bouclés sont liés au fait que le porosimètre est à la limite de détection des rayons de pores (pression de Hg) qu'il peut atteindre. Il est donc probable que les valeurs de porosité soient sous-estimées parce qu'il n'est pas possible d'accéder à tous les mésopores et micropores avec la porosimétrie mercure. Les surfaces spécifiques des charbons étudiés sont assez faibles (< 6m²/g) et le TH01 (La Houve) se distingue comme celui ayant la plus grande valeur par comparaison aux échantillons de Folschviller (Box 18 et Box 109). Les volumes de micropores obtenues avec l'adsorption du CO₂ (30°C) indiquent que les échantillons de

Folschviller (Box 18 et Box 109) contiennent environ 2.5 fois plus de micropores que celui de la Houve (TH01).

Tableau 2. 3: Porosités au mercure et volumes des pores des échantillons de charbon

| | Box 18 | Box 109 | TH01 |
|---|--------|---------|--------|
| Porosimétrie Hg | | | |
| Porosité totale (%) | 8.00 | 7.30 | 5.60 |
| Porosité libre(%) | 6.90 | 5.90 | 5.50 |
| Porosité piégée (%) | 1.10 | 1.40 | 0.10 |
| V _p (cm ³ /g) | 0.22 | 0.13 | 0.02 |
| ε (%) | 27.90 | 15.9 | 2.50 |
| V _M (cm ³ /g) | 0.014 | 0.018 | 0.007 |
| V _m + V _μ (cm ³ /g) | 0.206 | 0.112 | 0.013 |
| ρ _{He} (dmmf), (g/cm ³) | 1.72 | 1.45 | 1.22 |
| ρ _{Hg} (dmmf), (g/cm ³) | 1.24 | 1.22 | 1.19 |
| Adsorption N₂ à -196°C | | | |
| Surface spécifique (S _{BET}), (m ² /g) | 0.7 | 5.0 | 5.8 |
| Modèle de Dubinin-Radushkevich | | | |
| R ² | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 |
| W ₀ (cm ³ /g) | 0.87 | 0.92 | 0.37 |

V_p: volume des pores, ε: porosité accessible à l'hélium, V_M: volume des macropores, V_m: volume des mesopores, V_μ: volume des micropores, ρ_{He}: densité à l'hélium du charbon, ρ_{Hg}: densité au mercure du charbon, dmmf– dry : matériau sec sans matière minérale, W₀ : volume des micropores obtenu par le modèle de Dubinin-Radushkevich.

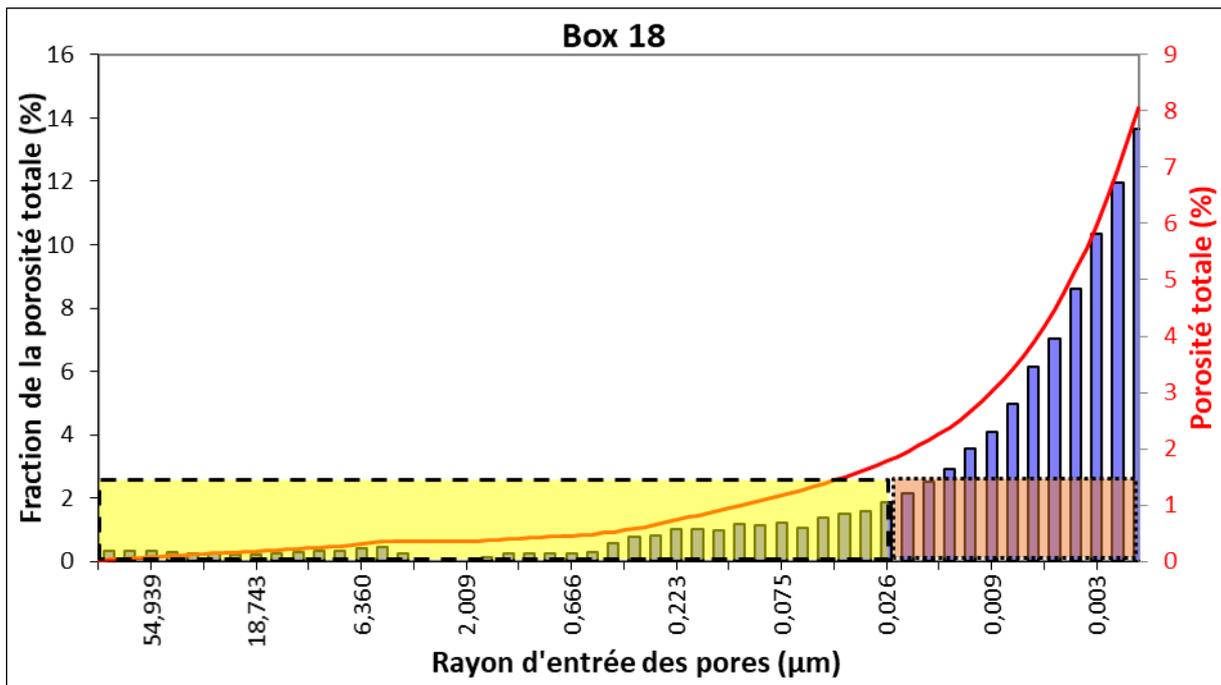


Figure 2. 3: Distribution des pores et porosité totale du Box 18. Le domaine des macropores est délimité par des tirets et le domaine des mésopores est délimité par des points.

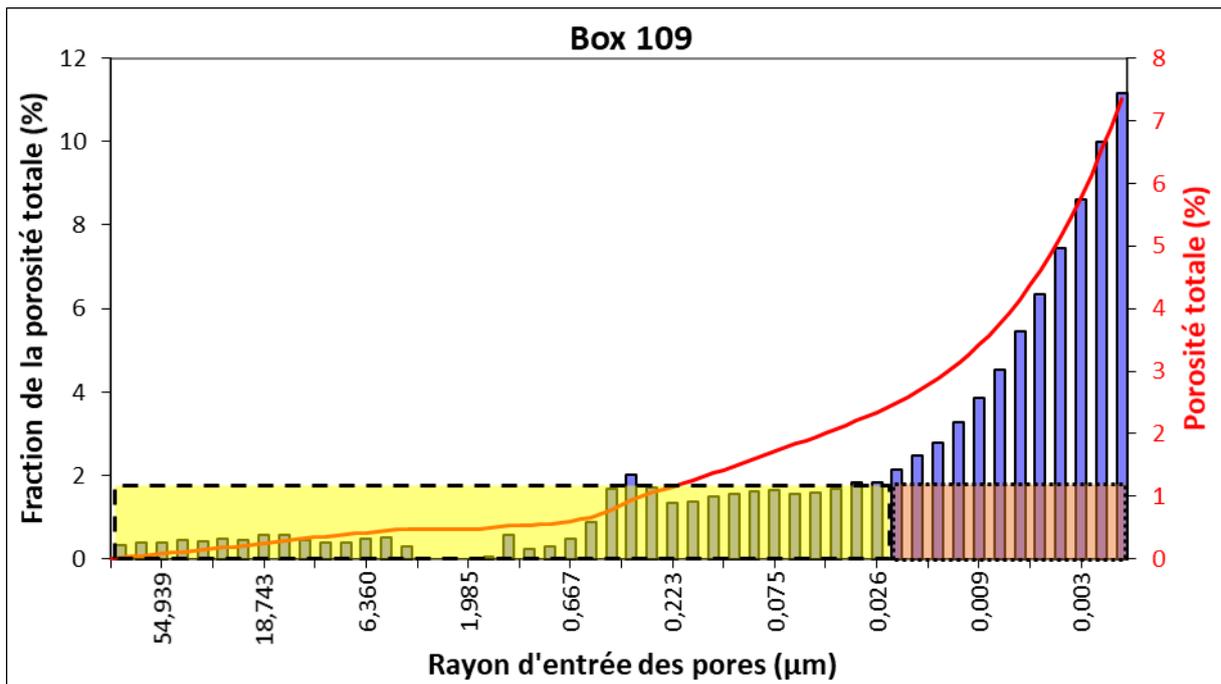


Figure 2. 4: Distribution des pores et porosité totale du Box 109. Le domaine des macropores est délimité par des tirets et le domaine des mésopores est délimité par des points.

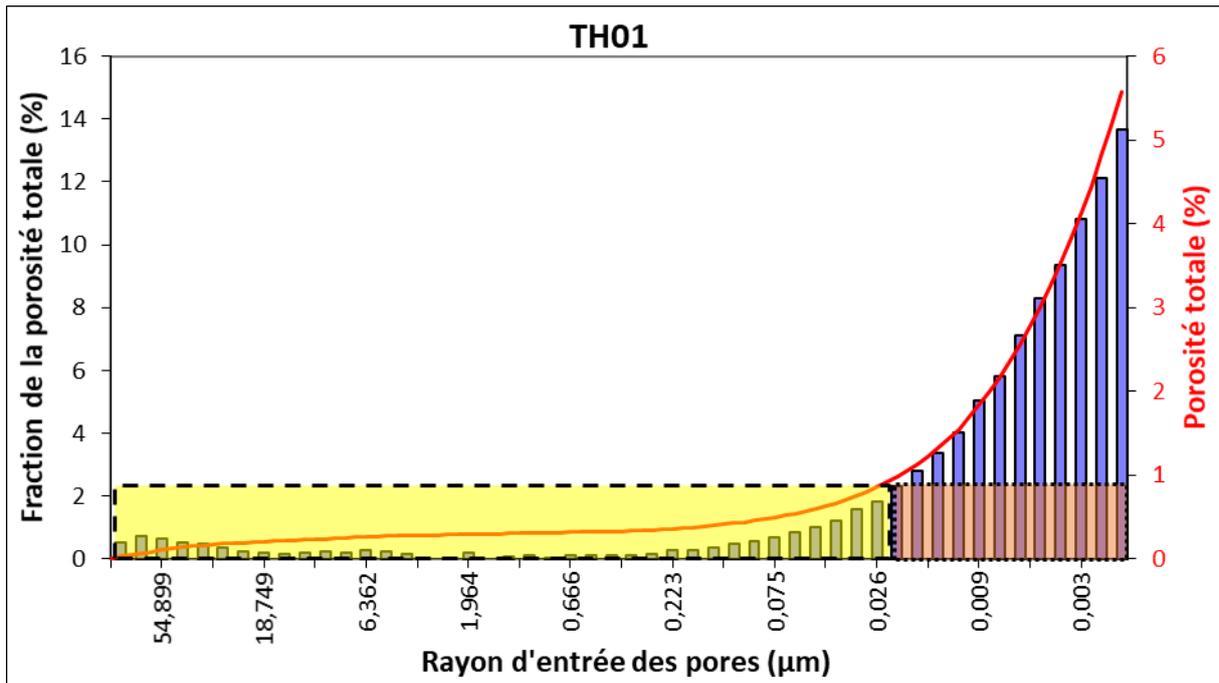


Figure 2. 5: Distribution des pores et porosité totale du TH01. Le domaine des macropores est délimité par des tirets et le domaine des mésopores est délimité par des points.

2.3.1.3. Groupements fonctionnels des échantillons de charbons

La figure 2. 6 montre les spectres DRIFT des trois échantillons étudiés à la pression atmosphérique. Les échantillons de charbon présentent principalement des bandes d'absorption de groupes hydroxyles, de groupes aliphatiques, d'hydrocarbures contenant de l'oxygène et de groupes aromatiques ; et leurs pics correspondants sont répertoriés dans le tableau 2. 4. De nombreux pics sur ces spectres indiquent la présence de groupements fonctionnels tels que O-H, C-H, CH₂, CH₃, C=C, C=O et C-O. La large bande centrée autour de 3400 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirement de l'eau liquide contenue dans le charbon. Parmi tous les groupements fonctionnels, les groupes contenant de l'oxygène sont particulièrement utiles pour la liaison entre le gaz et le charbon. En effet, ces groupements fonctionnels sont des sites d'adsorption préférentiels pour le CO₂ (Gao et Wang, 2021 ; Gensterblum *et al.*, 2014 ; Nishino, 2001). Ils influencent donc la capacité d'adsorption et contribuent à la bonne affinité du CO₂ pour le charbon. Leur présence importante dans les échantillons est un atout pour le stockage du CO₂.

Les pics attribués au groupement -CH₂ (2925 et 2851 cm⁻¹) sont plus intenses sur le spectre du TH01 que sur ceux de Box 18 et Box 109. Les vibrations à 2955 cm⁻¹ du groupement CH₃ apparaissent comme un épaulement sur le spectre du TH01. Cela signifie que les chaînes aliphatiques sont plus longues dans TH01 que dans les échantillons Box 18 et Box 109 ou que les chaînes aliphatiques sont plus ramifiées dans Box 18 et Box 109 par rapport à TH01. La bande autour de 3057 cm⁻¹ correspond à l'étirement des liaisons C-H dans les anneaux aromatiques. L'intensité des bandes attribuées aux liaisons aromatiques C-H (autour de 3060 cm⁻¹) et aux liaisons aromatiques C=C (autour de 1600 cm⁻¹) est plus élevée pour les échantillons de Folschviller (Box 18 et Box 109) que pour le TH01, ce qui indique un contenu aromatique plus élevé dans la structure moléculaire de ceux-ci. Le profil spectral des bandes aliphatiques CH₃ et CH₂ (3000-2800 cm⁻¹) et des bandes aromatiques CH (900-700cm⁻¹) peut être utilisé pour évaluer le degré d'aromaticité et identifier la maturité du charbon (Wang *et al.*, 2021). En effet ces auteurs ont montré que le degré d'aromaticité croît avec la maturité du

charbon. Les bandes aromatiques ayant des intensités plus élevées dans les échantillons de Folschviller que dans celui de La Houve, alors ceux-ci se positionnent comme étant les plus matures.

Les échantillons contiennent également des composés minéraux. En effet, les groupements Si-O ou Al-O (bandes entre 1200 et 1000 cm⁻¹) indiquent la présence de silico-aluminates tels que la kaolinite (bandes de flexion O-H à 933 et 914 cm⁻¹). Les bandes caractéristiques des vibrations d'étirement O-H (3695, 3649 et 3620 cm⁻¹) de la kaolinite sont particulièrement visibles sur l'échantillon Box 18. L'échantillon TH01 montre la présence de chlorite (3535 cm⁻¹).

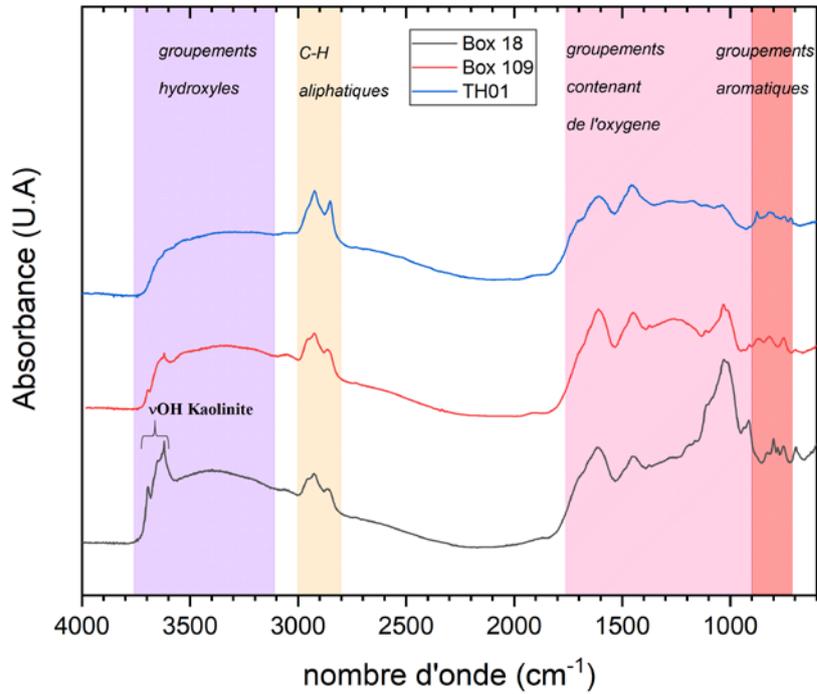


Figure 2. 6: Spectres IR des échantillons étudiés

Tableau 2. 4: Positions et attributions des bandes d'absorption IR des échantillons de charbon

| Gammes spectrales (cm ⁻¹) | Groupements fonctionnels | Echantillons | | |
|---------------------------------------|--------------------------|--|--|--|
| | | Box 18 | Box 109 | TH01 |
| | | Positions des pics (cm ⁻¹) | Positions des pics (cm ⁻¹) | Positions des pics (cm ⁻¹) |
| 3750-3100 | O-H argiles | 3695 | 3695 | |
| | | 3649 | 3649 | |
| | | 3620 | 3620 | 3616 |
| | O-H eau | | | 3535 |
| | | 3400 | 3400 | 3306 |
| 3100-3000 | C-H anneaux aromatiques | 3057 | 3057 | 3062 |

Chapitre 2 : Etude comparative de différents charbons du bassin lorrain en vue d'un stockage souterrain type CO₂-ECBM

| | | | | |
|-----------|---|---------------------------------|------|------|
| 3000-2800 | -CH ₃ et - | 2955 | 2955 | |
| | CH ₂ - | 2927 | 2927 | 2925 |
| | composants aliphatiques | 2864 | 2864 | 2851 |
| 1750-1650 | C=O | 1700 | 1700 | 1705 |
| | | 1653 | 1653 | 1652 |
| 1650-1550 | anneaux aromatiques | 1613 | 1613 | 1610 |
| 1500-1450 | C=C anneaux aromatiques | 1488 | 1488 | 1490 |
| | | 1447 | 1447 | 1454 |
| 1460-1200 | -CH ₂ composants aliphatiques, - | 1451 | 1451 | 1459 |
| | | C-O in éthers aryliques, éthers | 1270 | 1270 |
| | aliphatiques, alcools, phénols | 1183 | 1183 | 1173 |
| | -CH ₃ composants aliphatiques | 1375 | 1375 | 1377 |
| 1200-900 | Si-O kaolinite | 1104 | 1104 | 1112 |
| | | 1030 | 1030 | 1036 |
| | O-H kaolinite | 933 | 933 | |
| 900-600 | C-H anneaux aromatiques | 914 | 914 | 913 |
| | | | | |

Les figures 2. 7, 2. 8 et 2. 9 montrent les spectres DRIFT des échantillons de charbon Box 18, Box 109 et TH01 respectivement. Pour chaque échantillon, les spectres IR ont été réalisés à la pression atmosphérique puis sous vide primaire ($5,10^{-7}$ MPa). Ce dernier ayant permis de dégazer l'échantillon avant l'injection de gaz. Les spectres IR ont ensuite été enregistrés après l'adsorption des gaz (CH₄, CO₂) et après une remise à l'atmosphère de l'échantillon pour permettre la désorption des gaz adsorbés. Les bandes de vibration/rotation du CO₂ (harmoniques : 3800-3550 cm⁻¹, étirement : 2450-2250 cm⁻¹, flexion : 750-600 cm⁻¹) et du CH₄ (étirement : 3200-2800 cm⁻¹, flexion : 1400-1200 cm⁻¹) sont visibles dans les spectres IR des échantillons de charbon saturés en gaz. Cependant, après libération dans l'atmosphère (désorption), les bandes caractéristiques des gaz disparaissent complètement et aucune modification des bandes n'est observée par rapport à celles des échantillons initiaux (avant la saturation en gaz). Il y a donc une réversibilité de l'interaction entre les molécules de gaz et le charbon. Ainsi, une physisorption du CO₂ et du CH₄ semble être observée.

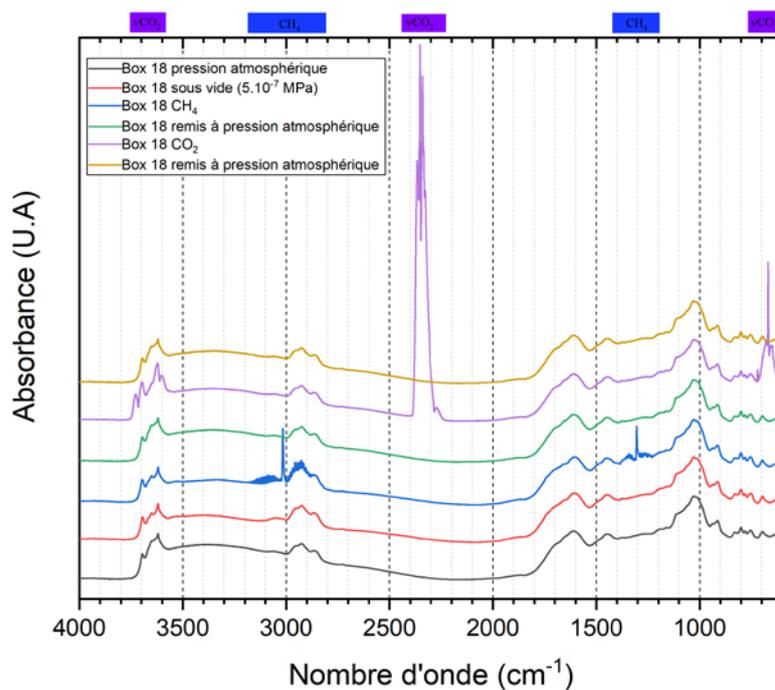


Figure 2. 7: Spectres IR de l'échantillon Box 18 sous différents flux de gaz (CO₂, CH₄) et à pression atmosphérique

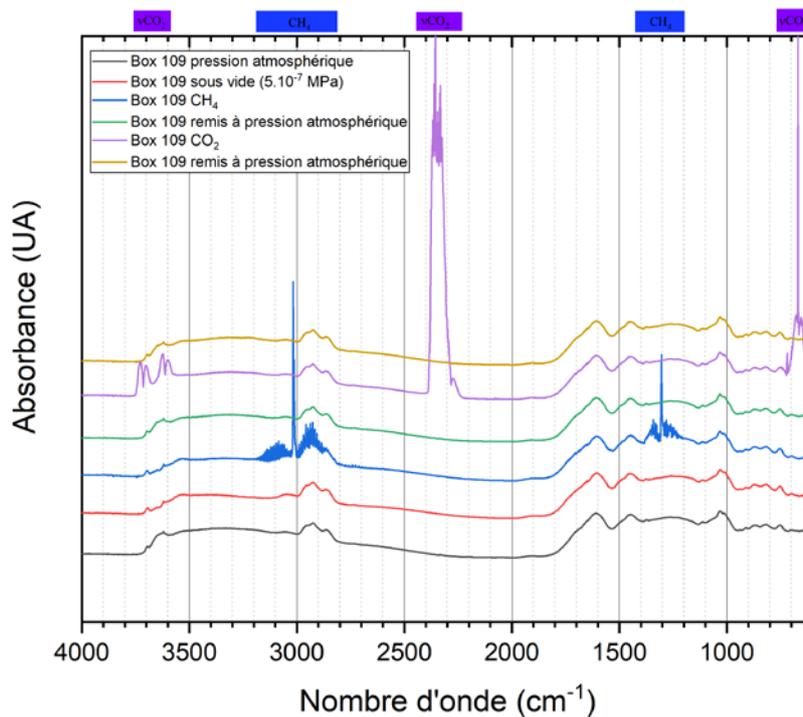


Figure 2. 8: Spectres IR de l'échantillon Box 109 sous différents flux de gaz (CO₂, CH₄) et à pression atmosphérique

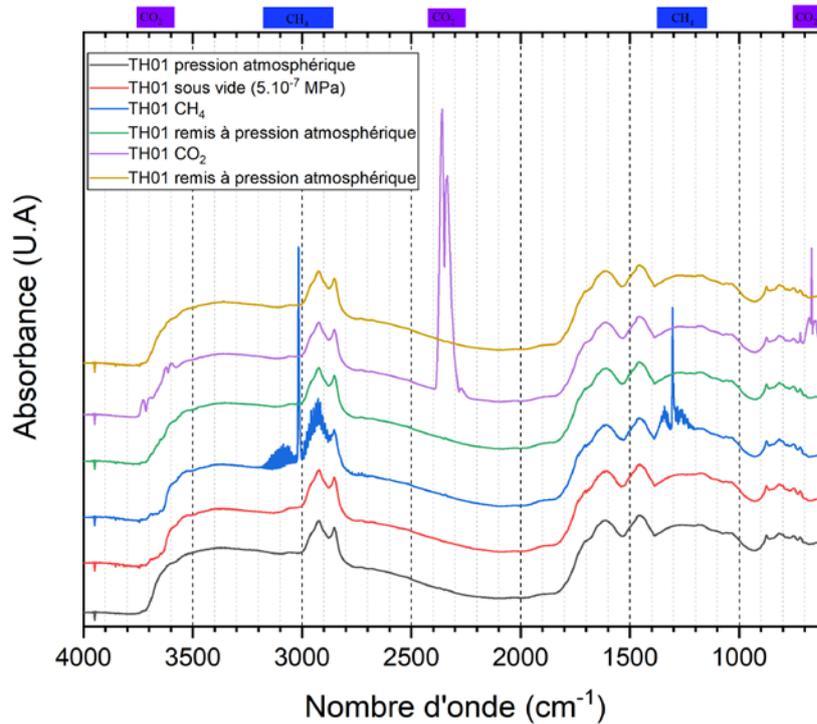


Figure 2. 9: Spectres IR de l'échantillon TH01 sous différents flux de gaz (CO₂, CH₄) et à pression atmosphérique

Les figures 2. 10, 2. 11 et 2. 12 montrent les spectres DRIFT enregistrés sur les échantillons lors d'injections de CO₂ sur du charbon humide, l'objectif étant d'étudier l'influence de l'eau sur les groupements fonctionnels du charbon. La réversibilité des interactions entre les molécules de gaz et le charbon est confirmée, car les bandes de CO₂ initialement présentes sur les échantillons après adsorption, disparaissent sur les spectres des échantillons remis à pression atmosphérique. Les mêmes résultats sont obtenus pour CH₄ (figures 2. 13, 2. 14 et 2. 15). Cependant, une légère augmentation de l'intensité de la bande de l'eau (3750-3100 cm⁻¹) est observée lors de l'injection de la vapeur d'eau, indiquant que de l'eau a été adsorbée sur les échantillons de charbon. Lorsque l'échantillon est sous vide primaire, la bande OH de l'eau diminue légèrement tout comme lors du passage du charbon à la pression atmosphérique et lors de l'injection simultanée de gaz humide (CO₂ + H₂O). Ces observations sont aussi identiques dans le cas de l'injection du mélange (CH₄ + H₂O).

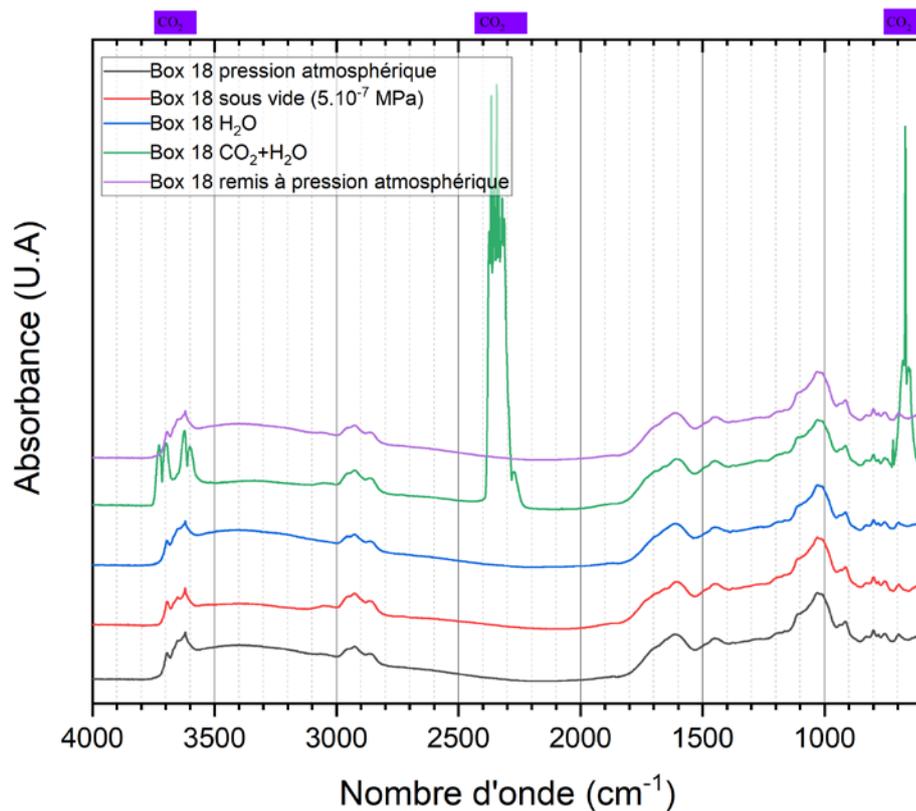


Figure 2. 10: Spectres IR de l'échantillon Box 18 sous flux de CO₂ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique

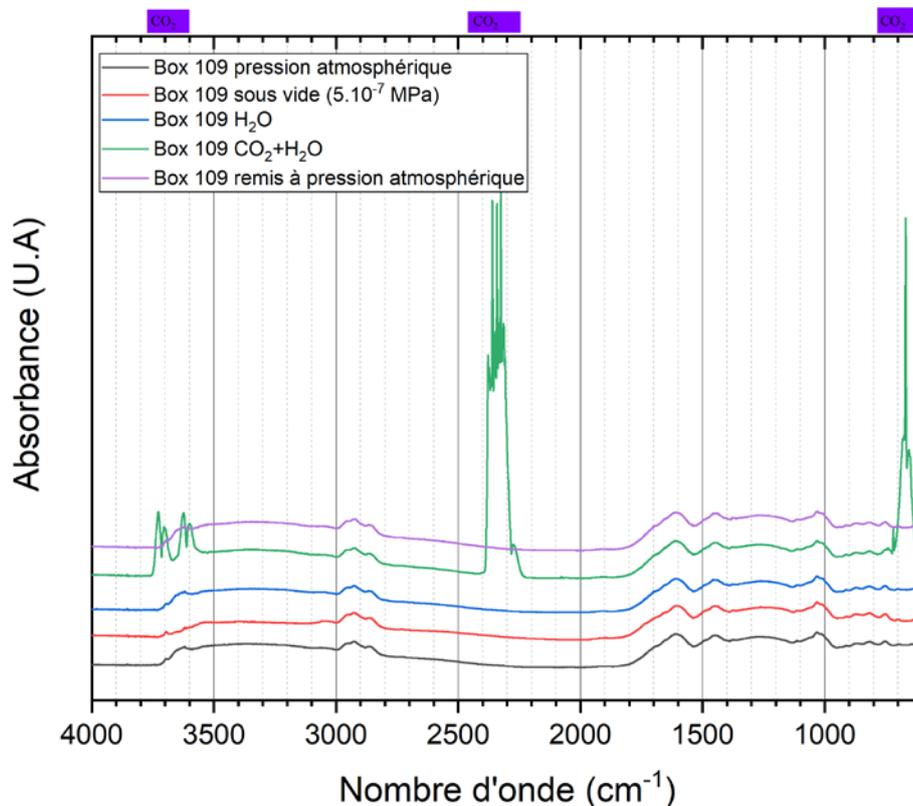


Figure 2. 11: Spectres IR de l'échantillon Box 109 sous flux de CO₂ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique

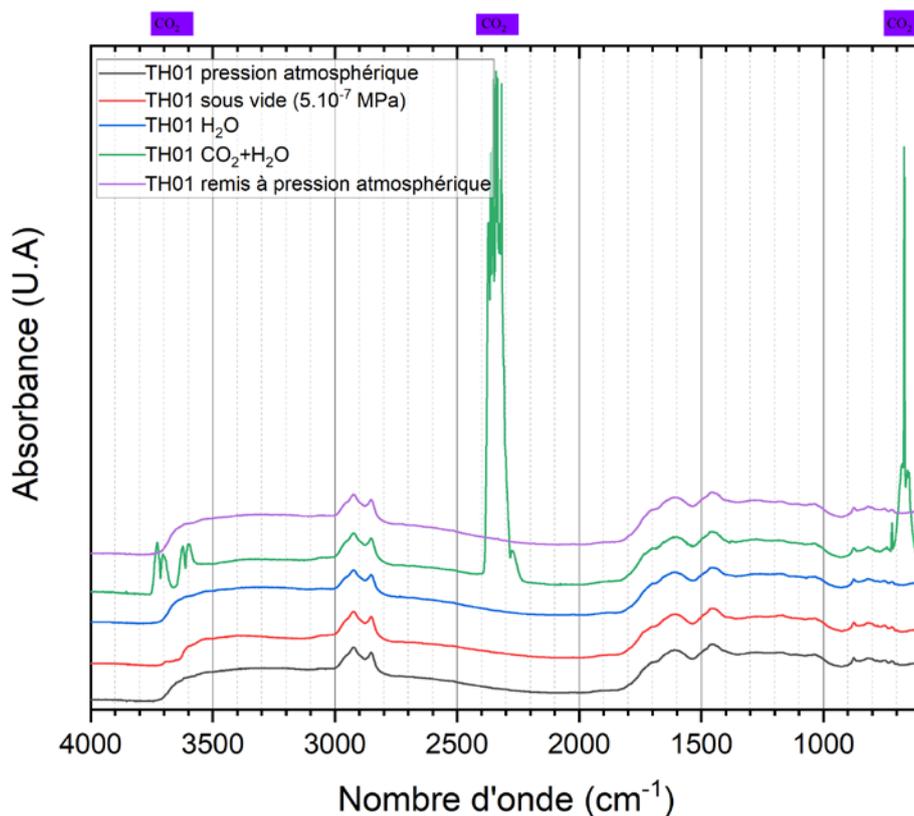


Figure 2. 12: Spectres IR de l'échantillon TH01 sous flux de CO₂ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique

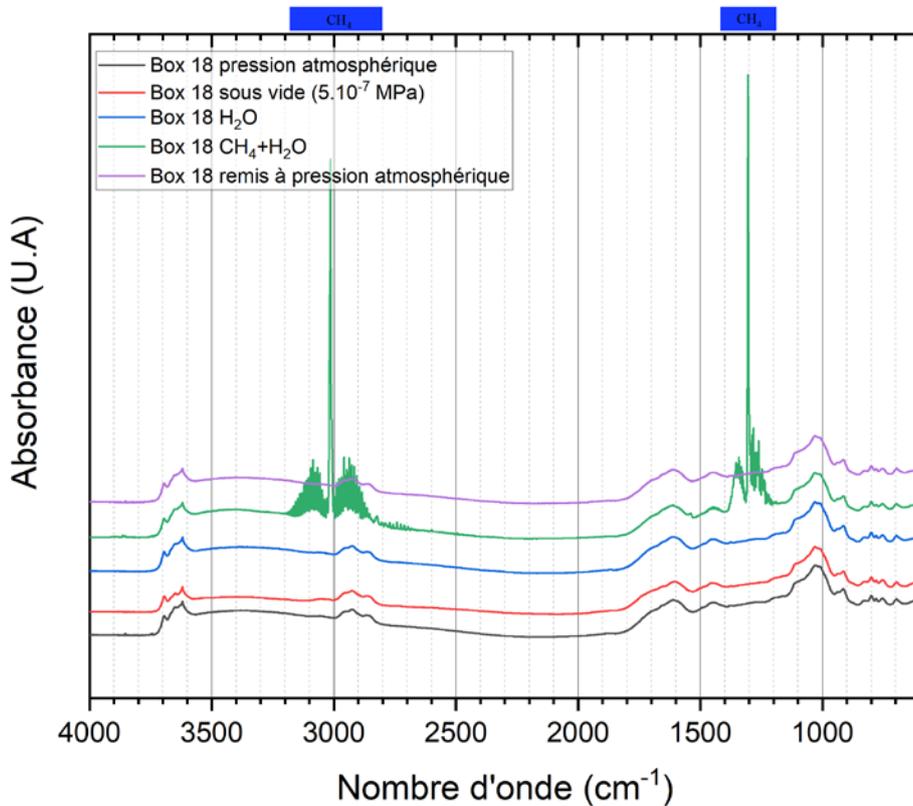


Figure 2. 13: Spectres IR de l'échantillon Box 18 sous flux de CH₄ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique

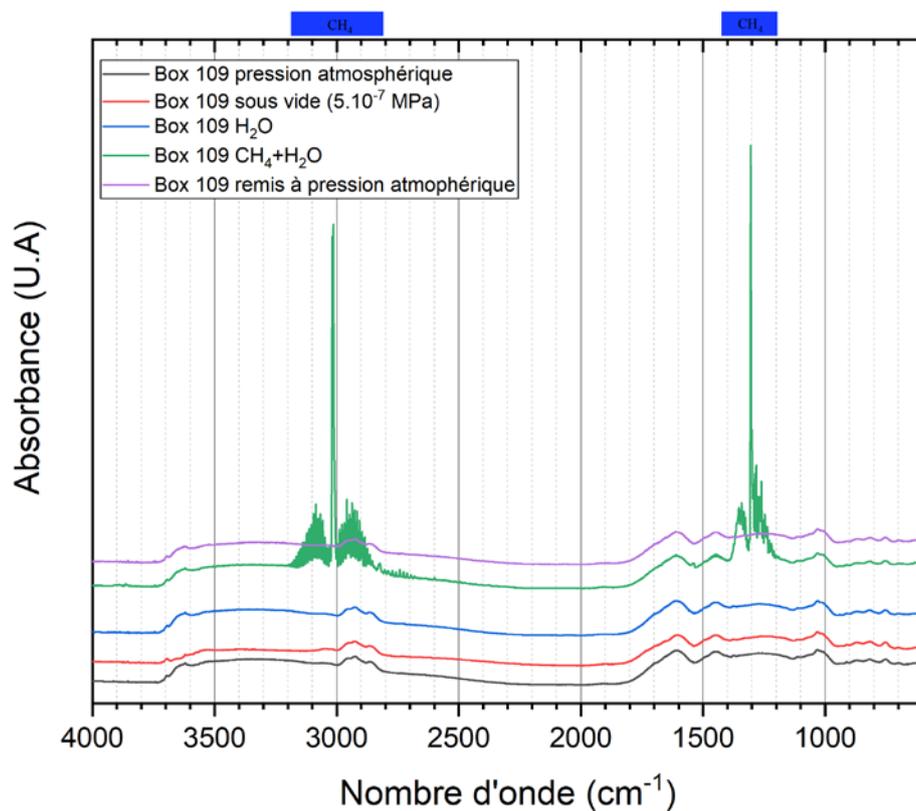


Figure 2. 14: Spectres IR de l'échantillon Box 109 sous flux de CH₄ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique

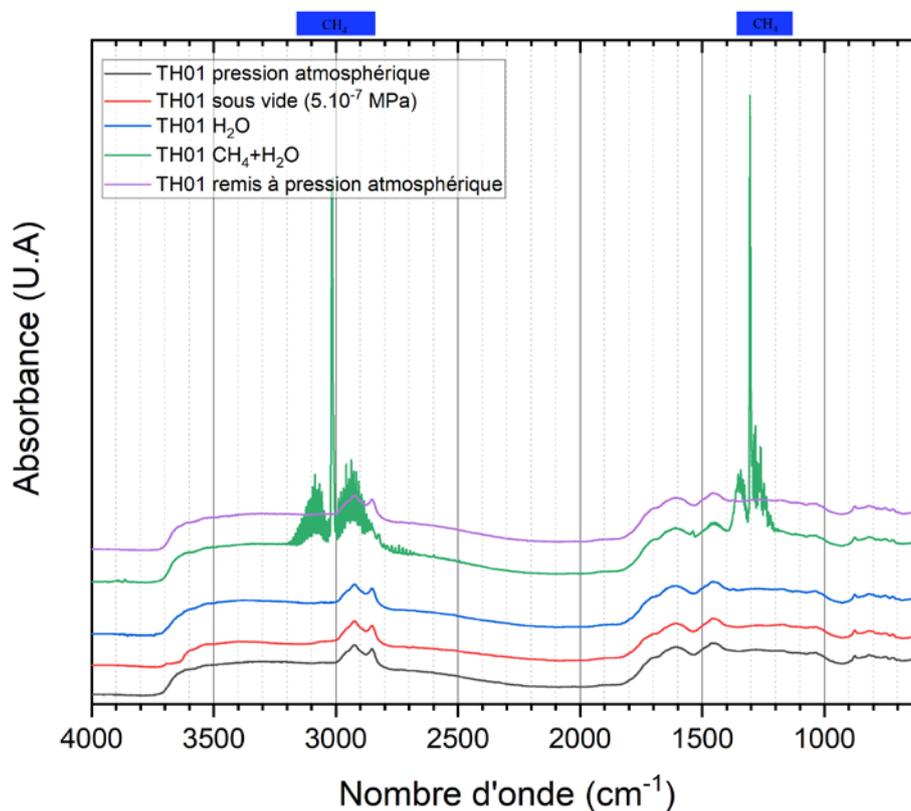


Figure 2. 15: Spectres IR de l'échantillon TH01 sous flux de CH₄ humidifié, vapeur d'eau et à pression atmosphérique

2.3.2. Adsorption des gaz

2.3.2.1. Isothermes d'adsorption et enthalpies d'adsorption

Les isothermes de sorption du CO₂ et du CH₄ des charbons étudiés sont présentées dans les figures 2. 16 A et B. Pour les trois échantillons, la capacité d'adsorption du CO₂ est plus grande que celle du CH₄ (environ 2 fois plus). Les principales différences entre les charbons sont la concavité des courbes à basse pression et la quantité de CO₂ adsorbée à saturation. Les échantillons de Folschviller (Box18 et Box 109) ont les plus grandes quantités adsorbées de CO₂. En outre, l'adsorption du CO₂ à basse pression est beaucoup plus forte pour ces échantillons que pour l'échantillon TH01 (La Houve). La même observation est faite pour l'adsorption du CH₄.

En parallèle, les valeurs des enthalpies d'adsorption obtenues par calorimétrie sont aussi données dans les figures 2. 17, 2. 18 et 2. 19. Pour le CO₂, elles sont autour de 35 KJ/mol alors que pour le CH₄ elles sont autour de 22 KJ/mol. Les enthalpies d'adsorption du CO₂ sont nettement plus élevées que celles du CH₄, ce qui est une bonne indication en faveur du stockage du CO₂ et de la récupération du CH₄. Les courbes calorimétriques indiquent que les enthalpies d'adsorption diminuent progressivement avec l'augmentation de la pression du gaz jusqu'à ce qu'elles se stabilisent entre 8 et 13 KJ/mol pour le CO₂ et entre 4 et 5 KJ/mol pour le CH₄. En d'autres termes, la chaleur d'adsorption libérée n'est pas la même pendant le remplissage des sites d'adsorption dans les échantillons de charbon.

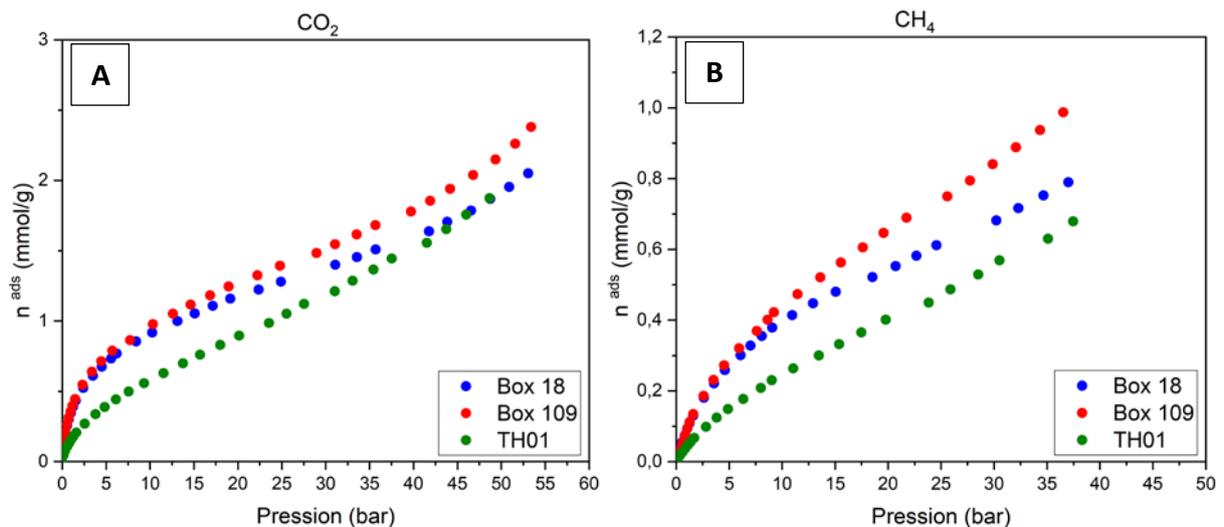


Figure 2. 16: Isothermes d'adsorption des échantillons étudiés (30°C). (A) CO₂ ; (B) CH₄

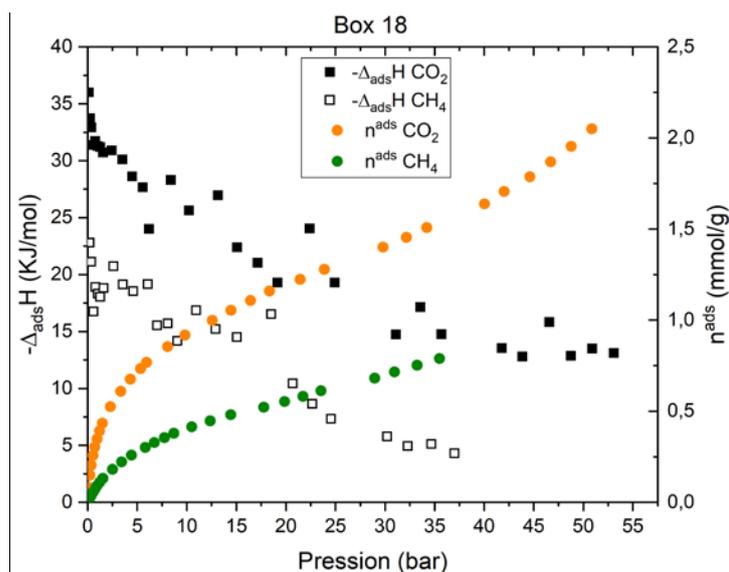


Figure 2. 17: Isothermes d'adsorption et enthalpies correspondantes du CO₂ et du CH₄ pour l'échantillon Box 18 (30°C)

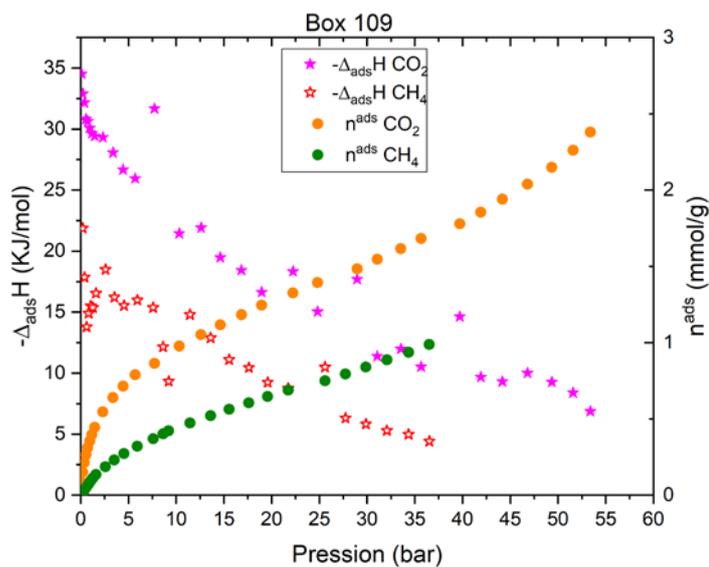


Figure 2. 18: Isothermes d'adsorption et enthalpies correspondantes du CO₂ et du CH₄ pour l'échantillon Box 109 (30°C)

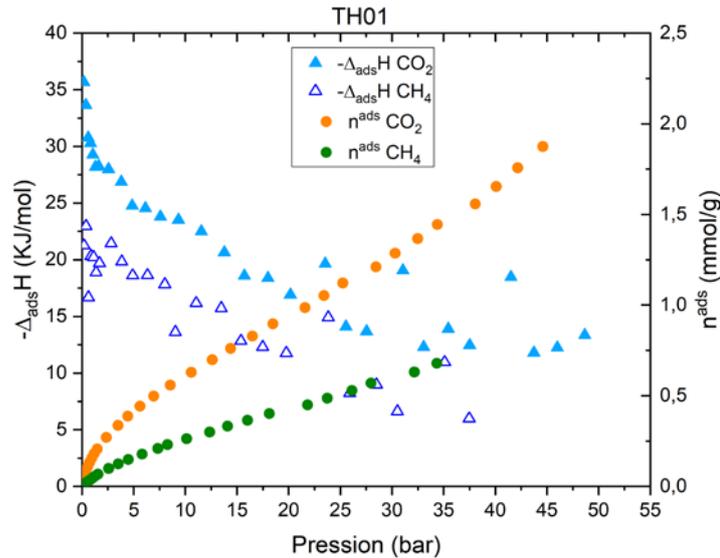


Figure 2. 19: Isothermes d'adsorption et enthalpies correspondantes du CO₂ et du CH₄ pour l'échantillon TH01 (30°C)

2.3.2.2. Capacités d'adsorption des échantillons de charbon secs/humides

La figure 2. 20 présente les isothermes d'adsorption de l'eau qui ont été réalisées sur les échantillons de charbons étudiés (Box 18, Box109 et TH01). Ces isothermes montrent les quantités d'eau adsorbées par les échantillons de charbons en fonction de l'humidité relative. Une humidité relative de 20% par exemple correspond à une pression relative P/P0 égale à 0.2. Les isothermes de l'eau des échantillons Box 18 (Folschviller) et TH01 (La Houve) ont des allures similaires correspondant au type V de la classification de l' IUPAC, (1972) ; marqué par la présence d'une boucle d'hystérésis. L'isotherme de l'échantillon Box 109 (Folschviller) quant à elle présente une allure singulière, différente de celles des échantillons Box 18 et TH01 et ne correspond à aucune des formes décrites dans la classification de l' IUPAC, (1972). L'absence de boucle d'hystérésis dans l'isotherme du Box 109 indique qu'il n'y a pas de condensation des molécules d'eau lors de la phase de désorption en comparaison avec les deux autres échantillons (Box 18 et TH01). Entre les pressions relatives de 0 et de 0.7, l'échantillon Box 109 adsorbe plus d'eau que les deux autres échantillons (Box 18 et TH01). Au-delà de 0.7, l'échantillon Box 18 prend largement le dessus sur les échantillons Box 109 et TH01. Puis l'échantillon TH01 à la pression relative de 0.8, fini par prendre le dessus sur l'échantillon Box 109.

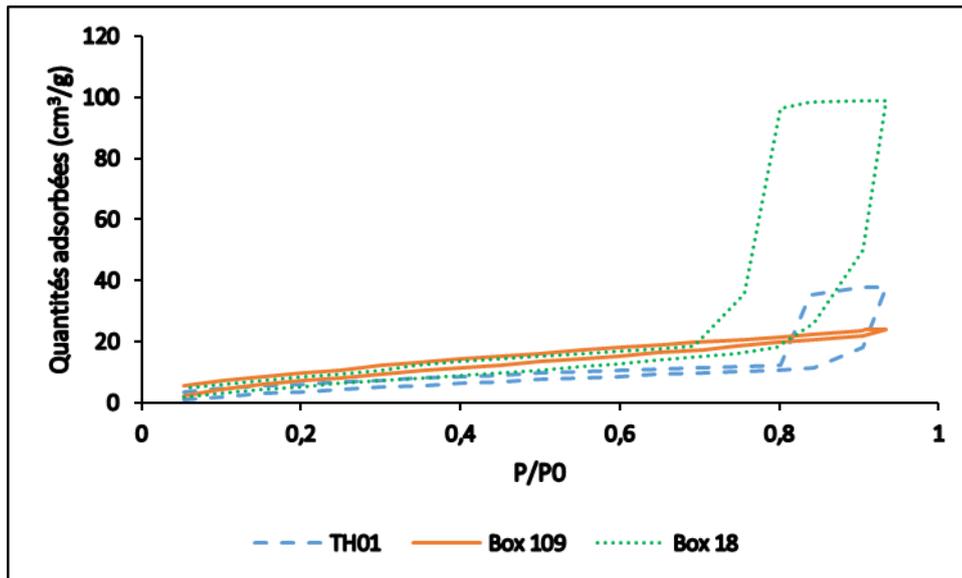


Figure 2. 20: Isothermes d'adsorption de l'eau des échantillons étudiés à 30°C

Pour étudier l'effet de l'humidité sur le charbon, des courbes de percée ont été réalisées à pression atmosphérique et température ambiante. La figure 2. 21 présente les courbes de percée comparatives des colonnes à lit fixe des 3 échantillons de charbon. Les données ont été recueillies au moyen d'un micro-GC et la concentration initiale du CO₂ (C₀) était de 0,4 %. Il convient de noter que (C) est la concentration de gaz analysée à la sortie du réacteur par la micro-GC. Le temps de percée est plus court pour TH01 que pour les échantillons de Folschviller (Box18 et Box 109). Un temps de percée d'environ 600s a été enregistré pour Box18, suivi par le Box 109 (environ 250s) et enfin le TH01 à environ 150s. Le temps de percée plus long signifiant une adsorption plus importante du gaz, de ce fait les échantillons de Folschviller adsorbent beaucoup plus de CO₂ que celui de La Houve.

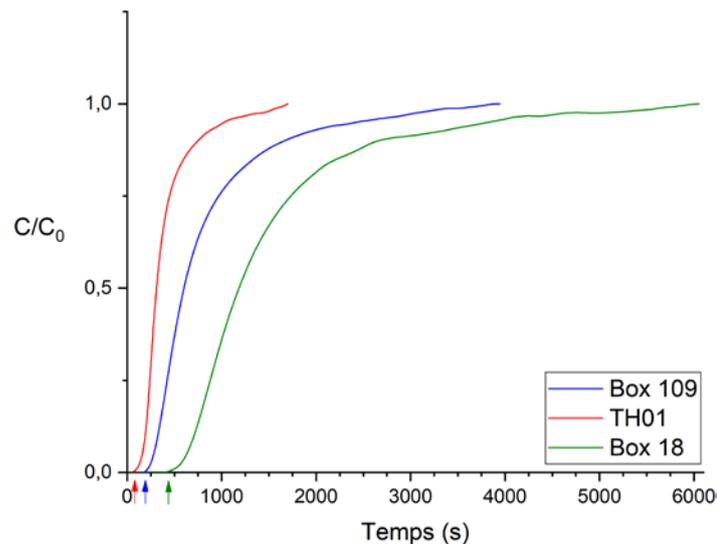


Figure 2. 21: Courbes de percée au CO₂ des échantillons de charbon

La figure 2. 22 A montre l'effet de l'humidité sur le charbon Box18. Le temps de percée sur échantillon sec est supérieur à ceux sur échantillons humides (10 et 50% H₂O). Il est passé de 600s (échantillon sec) à environ 370s pour les échantillons humides (10 et 50% H₂O). Ce qui est cohérent avec la quantité adsorbée de CO₂ sur échantillon sec ($12,7 \times 10^{-3}$ mmol/g) qui

est plus élevée que celles obtenues sur échantillons humides (11.8×10^{-3} mmol/g à 10% et 11.0×10^{-3} mmol/g à 50%). Le même comportement est observé avec le charbon TH01 (figure 2. 22 C) où le temps de percée est passé d'environ 80s (échantillon sec) à environ 40s pour les échantillons humides. Les quantités adsorbées de CO₂ sont de 3.8×10^{-3} , 3.0×10^{-3} et 3.3×10^{-3} mmol/g respectivement pour l'échantillon sec et ceux humidifiés à 10 et 50%. Dans le cas du Box 109 (figure 2. 22 B), c'est plutôt l'effet inverse qui est constaté avec un temps de percée sur échantillon sec qui est passé de 200s (échantillon sec) à environ 250s pour les échantillons humides. Ce qui est aussi cohérent avec la quantité adsorbée de CO₂ sur échantillon sec (7.8×10^{-3} mmol/g) qui est plus élevée que celles obtenues sur échantillons humides (11.0×10^{-3} mmol/g à 10% et 8.8×10^{-3} mmol/g à 50%). En outre, les temps de percée des échantillons de Folschviller (Box 18 et Box 109) sont supérieurs à celui de TH01 (La Houve) aux différentes humidités (figures 2. 22 A, B et C). Notons que les quantités adsorbées de CO₂ des échantillons (secs et humides) ont été obtenues ici par intégration de l'aire sur la courbe de percée (tableau 2. 5).

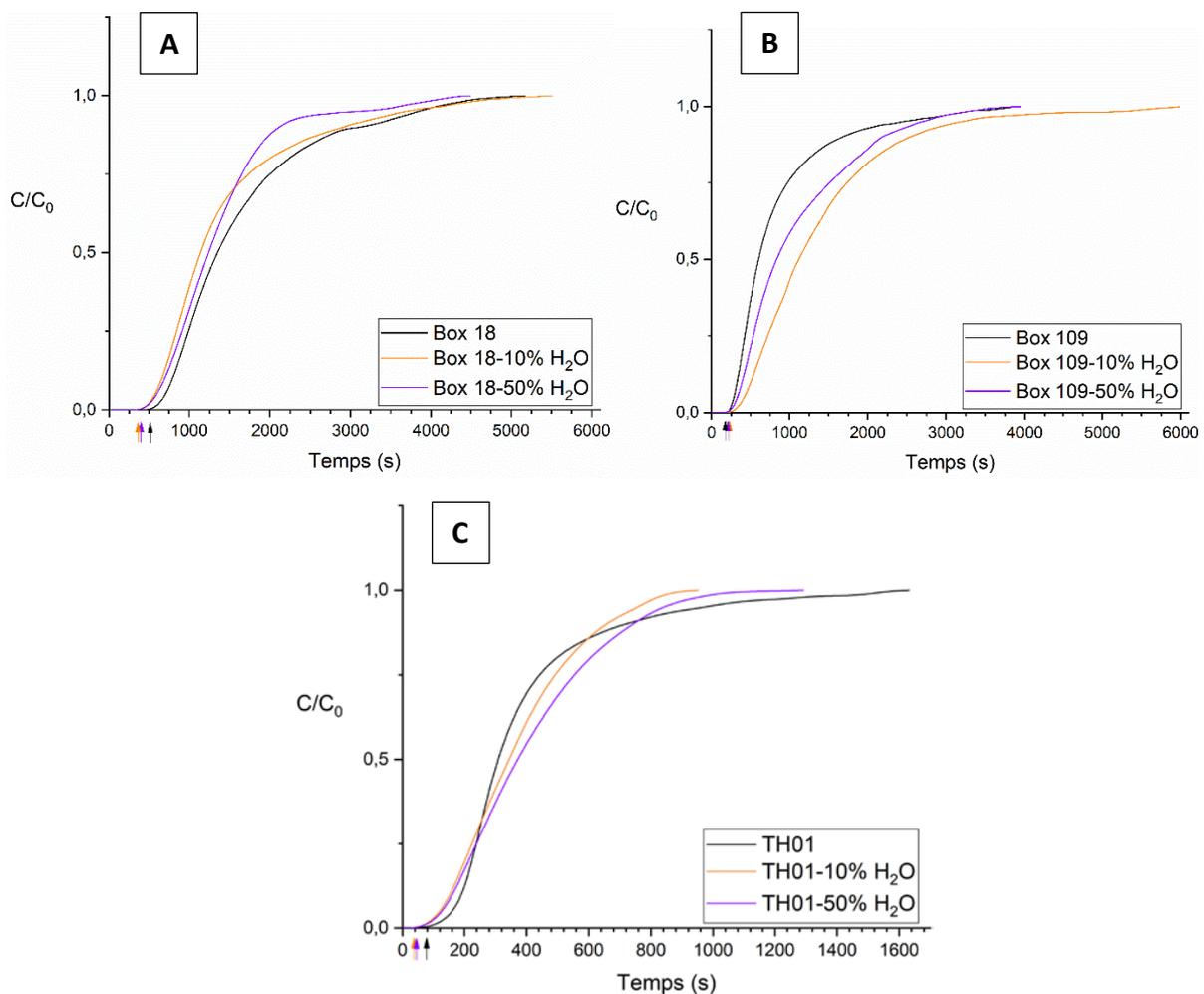


Figure 2. 22: Courbes de percée au CO₂ des échantillons de charbon secs et humides. (A) Box 18; (B) Box 109; (C) TH01.

Tableau 2. 5: Quantités adsorbées de CO₂ des échantillons Box 18, Box 109 et TH01, obtenues à partir des courbes de percée.

| | Box 18 | Box 109 | TH01 |
|---|--------|---------|------|
| Charbon sec (x10 ⁻³ mmol/g) | 12.7 | 7.8 | 3.8 |
| Charbon humide à 10% (x10 ⁻³ mmol/g) | 11.8 | 11.0 | 3.0 |
| Charbon humide à 50% (x10 ⁻³ mmol/g) | 11.0 | 8.8 | 3.3 |

2.3.2.3. Capacité d'adsorption des charbons en fonction de la température

La température augmente avec la profondeur des veines de charbon. Il est de fait important d'évaluer son impact sur les charbons pour lesquels une opération de type ECBM est envisagée. Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées pour mesurer la capacité d'adsorption du CO₂ des échantillons à différentes températures et à pression atmosphérique. La figure 2. 23 donne les résultats obtenus pour les 3 charbons. Pour toutes les températures appliquées, les échantillons de Folschviller (Box 18 et Box 109) adsorbent beaucoup plus de CO₂ que celui de La Houve (TH01), environ 3 fois plus. La quantité de CO₂ adsorbée diminue avec l'augmentation de la température pour tous les échantillons. Les capacités d'adsorption ont été réduites d'environ 80% avec une augmentation de 60°C de la température (25°C à 85°C) pour tous les échantillons étudiés (figure 2. 23).

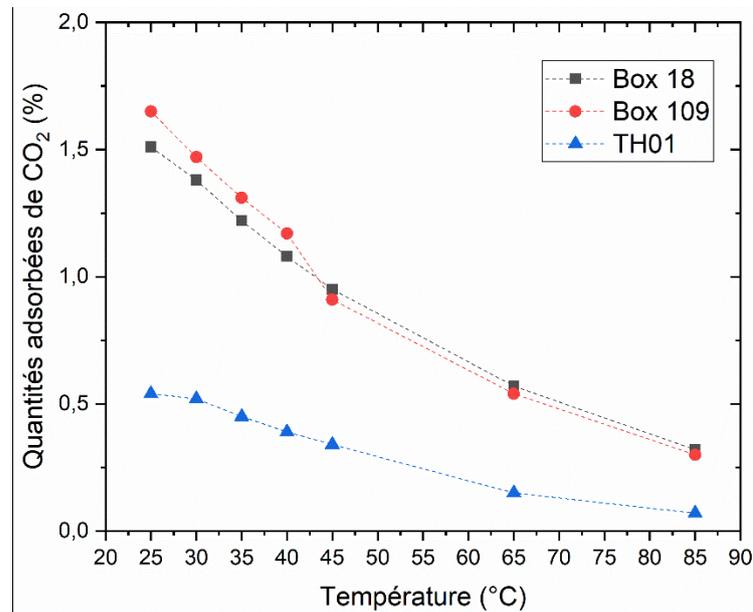


Figure 2. 23: Quantités de CO₂ adsorbées (exprimée en % par rapport à la masse initiale de charbon) en fonction de la température obtenues par ATG (analyse thermo-gravimétrique) à pression atmosphérique

Les analyses thermogravimétriques ont aussi permis d'évaluer le type de liaison gaz-charbon dans les échantillons étudiés. Lors de la phase de désorption avec un gaz inerte (Hélium) à température constante (30°C), aucun retour total à la ligne de bas (0%) n'a été observé. Une faible proportion du CO₂ reste adsorbée à la surface du charbon (figure 2. 24). Tous les échantillons désorbent à 30°C plus de 94% du CO₂ qu'ils ont adsorbé correspondant à la physisorption et environ 6% du CO₂ reste lié au charbon après le passage de l'He correspondant à la chimisorption. Les pentes des courbes thermogravimétriques lors de la prise

en masse sont beaucoup plus importantes pour les échantillons de Folschviller indiquant une cinétique d'adsorption plus rapide. Par exemple, 0,5% est la quantité maximale de CO₂ adsorbée pour TH01 qui est atteinte en environ 25 min contre environ 5 min nécessaire pour atteindre la même valeur pour Box18 et Box 109.

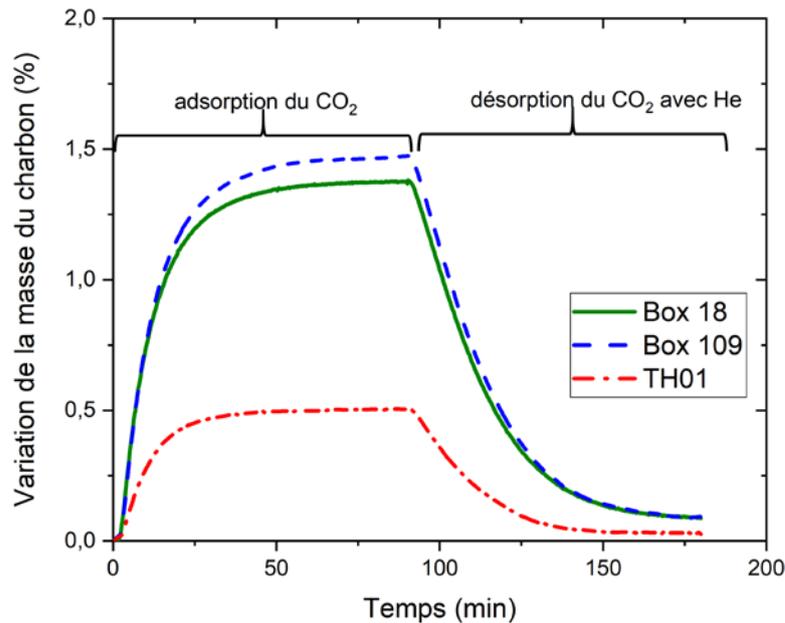


Figure 2. 24: Variation de la masse des charbons déterminée par des analyses thermogravimétriques sous un flux de CO₂ suivi d'un flux He à température constante (30 °C) et pression atmosphérique

2.4. Discussions

2.4.1. Capacités de stockage, modélisations des isothermes à 30°C, propriétés physico-chimiques et volumes poreux des charbons

Les capacités d'adsorption du CO₂ des charbons étudiés ont été obtenues à pression atmosphérique par diverses techniques que sont la thermogravimétrie, les courbes de percée et les isothermes de sorption. Celles du CH₄ ont été obtenues seulement avec les isothermes d'adsorption. L'absence de résultats avec la thermogravimétrie s'explique par la variation non significative de la masse des échantillons après l'envoi du flux de CH₄. Ceci est lié probablement au fait que les quantités adsorbées de gaz étaient trop faibles pour induire une variation de masse. Dans le cas des courbes de percée, le flux de gaz a traversé le lit de charbon dès le début de l'injection avec un temps de percée nul. Les mesures n'ont pas été concluantes et les quantités adsorbées de CH₄ n'ont pas pu être déterminées par ce dispositif expérimental. Les capacités d'adsorption de gaz (CO₂/CH₄) à pression atmosphérique obtenues par ces 3 techniques indiquent que les échantillons de Folschviller (Box 18 et Box 109) adsorbent plus de gaz que celui de La Houve (TH01) (figures 2. 16, 2. 17, 2. 18, 2. 19, 2. 21 et 2. 24).

Sur la base des données expérimentales obtenues à 30°C, les isothermes d'adsorption des échantillons de charbon ont été modélisées entre 0 et 30 bars (figures 2. 25 et 2. 26). Le choix a été porté sur les modèles de Freundlich, Langmuir, Tóth et de Temkin au vu de leur applicabilité au charbon et des apports de ces modèles sur la compréhension du processus d'adsorption (état de surface, affinité de l'adsorbant et/ou interaction gaz charbon et quantités adsorbées de gaz à la monocouche). Le paramètre (q_m) qui estime la capacité d'adsorption

maximale correspondant à une couverture monocouche complète à la surface du charbon n'est pas identique pour tous les modèles (tableau 2. 6). Ceci s'explique par le fait que chaque modèle s'appuie sur un concept particulier (voir chapitre 1, 1.5.3). Néanmoins, les valeurs de (q_m) pour tous les modèles tout comme les données expérimentales traduisent le fait que les échantillons de Folschviller adsorbent beaucoup plus de gaz (CO₂/CH₄) que l'échantillon de La Houve (tableau 2. 5). Les affinités calculées à partir des modèles de Langmuir (α_L) et de Tóth (α_T) montrent que les échantillons de Folschviller ont des affinités beaucoup plus élevées pour le CO₂ et le CH₄ que l'échantillon de La Houve (tableau 2. 5). Ces affinités calculées indiquent aussi que les charbons étudiés ont plus d'affinités pour le CO₂ que pour le CH₄. La même observation est faite au niveau du paramètre de Temkin (K_0) qui exprime l'intensité des interactions adsorbant-adsorbat (tableau 2. 5).

Le modèle de Langmuir ne décrit pas totalement bien les données expérimentales. Il surestime légèrement l'adsorption du CO₂ et du CH₄ pour des pressions inférieures à 25 bars et sous-estime celle-ci au-delà de 25 bars (figures 2. 25 et 2. 26). Il en est de même pour le modèle de Temkin qui surestime légèrement l'adsorption du CO₂ et du CH₄ pour des pressions inférieures à 13 bars et sous-estime celle-ci au-delà de 13 bars (figures 2. 25 et 2. 26). Le modèle de Freundlich quant à lui décrit mal l'adsorption des gaz sur les échantillons étudiés, mais montre quelques cohérences avec les données expérimentales aux basses pressions (< 2 bars). Au-delà de 2 bars, le modèle de Freundlich s'écarte largement des données expérimentales (figures 2. 25 et 2. 26). De plus les valeurs $1/n_F$ comprises entre 0.61 et 0.97 alors inférieures à 1, traduisent une adsorption favorable entre les molécules de gaz (CO₂/CH₄) et la surface des charbons étudiés. Les valeurs $1/n_F$ du CO₂ étant plus faibles que ceux obtenus pour le CH₄ indiquent une adsorption plus favorable avec les molécules de CO₂ en comparaison avec celles du CH₄ avec le CO₂ (Jarrah, 2017 ; Mozaffari Majd *et al.*, 2022). Ces résultats sur la favorabilité de l'adsorption sont cohérents avec les affinités obtenues avec les modèles de Langmuir (α_L) et Tóth (α_T) ainsi qu'avec les valeurs du paramètre de Temkin (K_0). La modélisation réalisée à partir des données expérimentales montre que le modèle de Tóth est celui qui décrit bien l'adsorption du CO₂ et du CH₄ des échantillons étudiés et indique que la surface d'adsorption est hétérogène du fait d'un indice d'hétérogénéité n compris entre de 0,12 et 0,38 (figures 2. 25, 2. 26 et tableau 2. 5). En outre, le modèle de Tóth est celui ayant les meilleurs coefficients de détermination R^2 (≈ 0.99) indiquant une meilleure adéquation de celui-ci aux données expérimentales en comparaison avec les autres modèles utilisées dans cette étude.

La forme des courbes calorimétriques (figures 2. 17, 2. 18 et 2. 19) suggère à la fois une interaction des molécules de gaz (CO₂/CH₄) avec une surface hétérogène et un remplissage progressif des pores du plus petit au plus grand (Llewellyn et Maurin, 2005). En effet, le charbon énergétiquement hétérogène en raison d'une distribution de la taille des pores et/ou d'une chimie de surface variable, va induire initialement à des interactions relativement fortes entre les molécules de gaz et sa surface. La force de ces interactions diminuera ensuite au fur et à mesure que ces sites spécifiques seront occupés. Ainsi, pour les adsorbants énergétiquement hétérogènes, on s'attend à une diminution progressive du signal calorimétrique. Par conséquent, la chaleur mesurée diminue rapidement au début, mais progressivement avec l'augmentation de la quantité de molécules adsorbées (Deng *et al.*, 2019). De plus, pour des pressions supérieures à 30 bars, nous observons que les enthalpies d'adsorption se réduisent à des valeurs proches de celles des enthalpies de condensation du CO₂ ou du CH₄ (environ -17 KJ/mol pour le CO₂ et - 8 KJ/mol pour le CH₄). Ceci peut être attribué à l'achèvement du processus l'adsorption (couverture totale des sites d'adsorption) ou au remplissage des volumes méso/macroporeux résultant des interactions gaz-gaz (Bourrelly, 2006).

La plus grande capacité d'adsorption de gaz (CO₂/CH₄) des échantillons de Folschviller peut s'expliquer par la porosité (pourcentage de vide) contenue dans ce charbon. En effet, ces

échantillons contiennent des vides (porosité totale n_t et pores accessibles à l'hélium) entre 6 et 11 fois plus élevés que l'échantillon La Houve, ce qui leur confère d'avoir plus d'espace de stockage pour les gaz (CO₂/CH₄) (tableaux 2. 2 et 2. 3). De plus, la somme des volumes de mésopores et des micropores des échantillons de Folschviller est environ 15 fois plus importante que celle de l'échantillon TH01 (tableau 2. 3). Le remplissage des pores étant le processus par lequel le gaz incorpore le charbon en vue de son stockage, un charbon sera d'autant plus adapté au stockage du CO₂ qu'il présentera une grande quantité de pores. De plus, les mésopores et les micropores étant les endroits où se produisent la majorité du phénomène d'adsorption, un grand volume de ces deux derniers constitue un atout pour le stockage.

La dominance des mésopores et des micropores dans les échantillons de charbons étudiés est en accord avec leur niveau macéral. En fait, selon le tableau 2. 1, tous les échantillons étudiés sont dominés par la vitrinite (>47% vol, mmf) et l'inertinite (>26% vol, mmf). La vitrinite est un macéral qui affecte la structure des pores du charbon, en particulier les micropores et la distribution des pores, tandis que l'inertinite contient plus de macropores et moins de micropores (Bustin et Clarkson, 1998 ; Shen *et al.*, 2019 ; Unsworth *et al.*, 1989). Le volume de vides plus important dans les échantillons de Folschviller peut s'expliquer par sa teneur en vitrinite plus élevée que dans l'échantillon de La Houve. En effet, le volume de vides plus important d'un charbon est étroitement lié à sa teneur élevée en vitrinite (Rodrigues et Lemos de Sousa, 2002). Il est visible que la porosité totale n_t (équation 2.1) et les vides accessibles à l'hélium ε (équation 2.3), qui sont du même ordre de grandeur, sont très différents des valeurs obtenues avec la porosimétrie mercure. Cela pourrait s'expliquer par un effet d'échelle lié à la différence de taille et de densité de fracture des échantillons. En effet, les échantillons utilisés pour la porosimétrie au mercure avaient un volume de 1 cm³ alors que les carottes utilisées pour l'estimation de la densité sèche apparente et n_t avaient un volume d'environ 80 cm³. Puisque la densité de fracture est réduite lorsque le volume de l'échantillon diminue, la proportion de vide diminuera selon la même tendance, réduisant ainsi considérablement la porosité du matériau d'une technique à l'autre. Cette différence pourrait s'expliquer aussi par le fait que la porosimétrie mercure ne permet pas d'accéder à tous les mésopores et micropores du charbon. La taille de la molécule de mercure étant plus grande que celle de l'hélium, cette dernière aura alors accès à un volume plus important donnant alors une porosité plus importante.

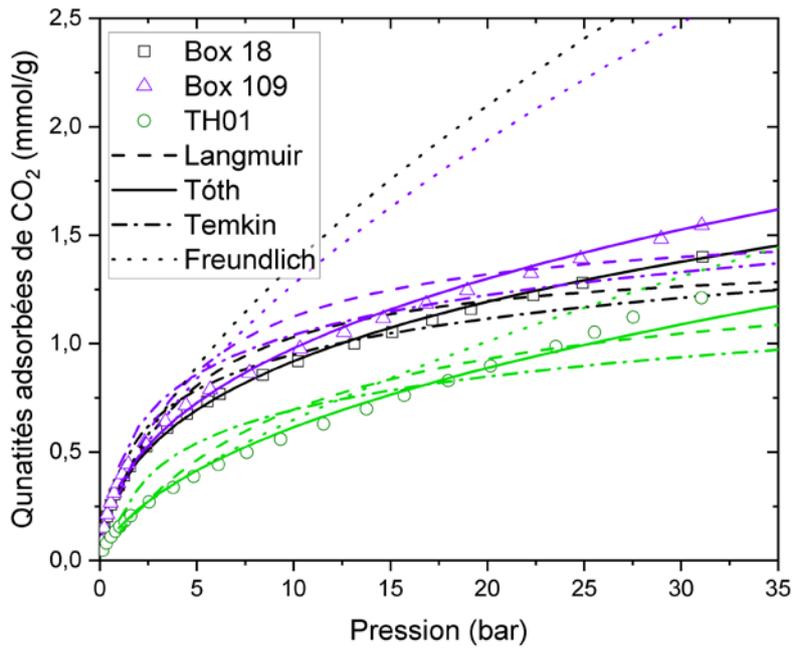


Figure 2. 25: Différents modèles réalisés à partir des isothermes d'adsorption au CH₄ des échantillons de charbon à 30 °C. Données expérimentales (symboles), Langmuir (tirets), Tóth (ligne continue), Temkin (tirets et points) et de Freundlich (points).

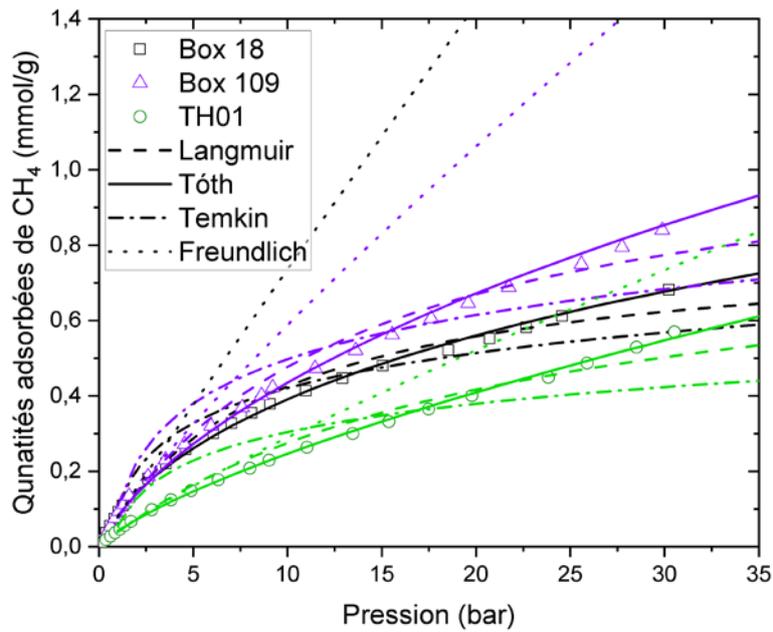


Figure 2. 26: Différents modèles réalisés à partir des isothermes d'adsorption au CH₄ des échantillons de charbon à 30 °C. Données expérimentales (symboles), Langmuir (tirets), Tóth (ligne continue), Temkin (tirets et points) et de Freundlich (points).

Tableau 2. 6: Paramètres des isothermes d'adsorption

| | Box 18 (CO ₂) | Box 109 (CO ₂) | TH01 (CO ₂) | Box 18 (CH ₄) | Box 109 (CH ₄) | TH01 (CH ₄) |
|-------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Langmuir | | | | | | |
| R ² | 0.9757 | 0.9723 | 0.9114 | 0.9794 | 0.9693 | 0.9119 |
| α_L | 0.26 | 0.24 | 0.10 | 0.11 | 0.07 | 0.05 |
| q _m (mmol/g) | 1.35 | 1.51 | 1.23 | 0.71 | 0.92 | 0.63 |
| Tóth | | | | | | |
| R ² | 0.9983 | 0.9967 | 0.9933 | 0.9940 | 0.9680 | 0.9935 |
| n | 0.18 | 0.12 | 0.20 | 0.38 | 0.29 | 0.13 |
| α_T | 1.21 | 1.52 | 0.04 | 0.06 | 0.01 | 0.00 |
| q _m (mmol/g) | 1.83 | 2.12 | 1.64 | 0.90 | 1.25 | 0.89 |
| Freundlich | | | | | | |
| R ² | 0.9842 | 0.9860 | 0.9991 | 0.9844 | 0.9844 | 0.9983 |
| 1/n _F | 0.61 | 0.62 | 0.64 | 0.85 | 0.97 | 0.85 |
| q _m (mmol/g) | 4.21 | 4.62 | 2.29 | 2.69 | 4.14 | 1.31 |
| Temkin | | | | | | |
| R ² | 0.9513 | 0.9436 | 0.8702 | 0.9280 | 0.9032 | 0.8432 |
| K ₀ | 5.56 | 5.22 | 2.31 | 2.31 | 1.89 | 1.66 |

q_m: quantité adsorbée à la monocouche, α_L : affinité de Langmuir, α_T : affinité de Tóth, n : facteur d'hétérogénéité, 1/n_F : facteur de Freundlich indiquant la favorabilité de l'adsorption, K₀ : constante d'équilibre de Temkin

2.4.2. Liaison gaz-charbon

L'adsorption du gaz sur le charbon se caractérise par deux types de liaisons : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). La chimisorption se caractérise par des potentiels d'interaction élevés (liaisons ioniques, métalliques ou chimiques) avec des liaisons peu réversibles ou irréversibles. Dans le cas de la physisorption, les interactions impliquées sont de type Van der Waals et de faible énergie avec un processus réversible. La liaison gaz-charbon des échantillons a été étudiée à basse pression par l'analyse infrarouge. La physisorption a été identifiée par les spectres IR et la réversibilité de la liaison chimique a été obtenue par la mise à pression atmosphérique de l'échantillon. Ces résultats sont en accord avec les données à basse pression de Li et al. (2023) qui ont étudié par spectroscopie IR l'effet de l'injection du CO₂ sur les groupes fonctionnels des charbons bitumineux moyennement riches en matières volatiles. Néanmoins, leurs travaux ont montré des effets

irréversibles du CO₂ à des pressions élevées (7-8 MPa) sur les groupes fonctionnels C=O de ces charbons, ce qui soulève des questions sur une éventuelle chimisorption dans l'interaction entre le CO₂ et le charbon. En outre, Wang et al. (2017) ont également montré des effets irréversibles du CO₂ et du CH₄ à des pressions élevées (6 MPa) sur les groupements fonctionnels de ces charbons, ce qui suggère des interactions de type chimisorption à haute pression. D'autre part, la thermogravimétrie a permis d'obtenir des informations supplémentaires sur le type de liaison gaz-charbon dans les charbons étudiés. Ceci du fait de la faible quantité de CO₂ chimisorbé qui a été détectée en plus de la proportion de CO₂ physisorbé détectée principalement dans le charbon (figure 2. 24). L'absence de chimisorption sur les spectres IR pourrait s'expliquer par le fait que la proportion chimisorbée de CO₂ était trop faible et probablement inférieure au seuil de détection des capteurs infrarouges. Les valeurs d'enthalpies d'adsorption des gaz (CO₂/CH₄) bien inférieures à 200 KJ/mol (Alaqaarbeh, 2021) obtenues par calorimétrie corroborent l'adsorption physique observée à la fois sur les spectres IR et les données thermogravimétriques (figures 2. 17, 2. 18 et 2. 19).

2.4.3. Analyse comparative des charbons étudiés pour le CO₂-ECBM

Dans une étude précédente, Defossez (2011) a qualifié le charbon de La Houve comme l'un des meilleurs candidats au CO₂-ECBM après une comparaison de nombreux échantillons de charbon d'origines diverses. Cette analyse comparative lui a permis de mettre en évidence un certain nombre de critères que doit posséder un bon candidat au CO₂-ECBM. La faisabilité de l'utilisation des échantillons de Folschviller (site pilote du projet REGALOR) sera étudiée sur la base de ces critères :

- le pourcentage de cendres. Les échantillons étudiés ont une faible teneur en cendres (<5%), c'est donc un point positif selon de nombreux auteurs qui ont observé que les cendres ont un impact négatif sur la capacité de sorption du charbon (Clarkson et Bustin, 2000; Dutta et al., 2011).

- les capacités d'adsorption. Les échantillons de charbon de Folschviller (Box 18 et Box 109) adsorbent davantage de CO₂ et de CH₄ que le TH01, ce qui constitue un point positif pour le stockage du CO₂ et l'exploitation des réserves disponibles de CH₄.

- la liaison gaz-charbon et les affinités des gaz pour le charbon. Les échantillons étudiés ont une faible énergie de liaison avec les gaz (CO₂/CH₄) correspondant à la physisorption, néanmoins une faible part de CO₂ chimisorbé a pu être détectée. Les échantillons de charbon de Folschviller ont une meilleure affinité pour le dioxyde de carbone que l'échantillon de La Houve, ce qui les rend beaucoup plus adaptés au stockage. En revanche, les trois échantillons de charbons (Folschviller et La Houve) ont une affinité beaucoup plus faible pour le méthane que pour le dioxyde de carbone, ce qui laisse envisager un bon taux de récupération du méthane. Cette comparaison montre que les échantillons de charbon de Folschviller sont également un de bons candidats pour le CO₂-ECBM et qu'ils sont même meilleurs que l'échantillon de charbon de La Houve.

2.4.4. Effet de l'eau sur la capacité d'adsorption et sur les groupements O-H

L'ECBM est une opération dans laquelle le méthane est récupéré par pompage d'eau et déshydratation des veines de charbon. Il est donc important d'étudier l'influence sur la capacité d'adsorption du CO₂. Les valeurs des capacités d'adsorption du CO₂ obtenues pour les échantillons Box 18 et TH01 (figures 2. 22 A et C) qui montrent que les charbons secs adsorbent

plus de CO₂ que les charbons humides sont en accord avec ce qui est généralement observé dans la littérature (Gensterblum *et al.*, 2014 ; Weishauptová *et al.*, 2015). Gao et Wang (2021) ; Švábová et al. (2012) expliquent cette diminution de l'adsorption des charbons humides par une occupation des sites de sorption du CO₂ par des molécules d'eau. Gensterblum et al. (2014) vont plus loin en spécifiant une compétition entre les molécules d'eau et le CO₂ pour les sites de sorption du charbon. Il a indiqué dans ses travaux que cette compétition est indépendante du type de gaz (CO₂/CH₄) et qu'une molécule d'eau peut occuper le site d'une molécule de CH₄ ou le site de 2.2 molécules de CO₂. Le processus d'occupation des sites de sorption du charbon par les molécules d'eau a été présenté par Charrière et Behra (2010). Ils ont montré à partir des isothermes de sorption de l'eau et des coefficients de diffusion calculés, que les molécules d'eau s'adsorbent sur les sites primaires du charbon (groupements fonctionnels contenant de l'oxygène) avant de former des clusters H₂O par coalescence et de remplir les micropores. Les deux derniers processus sont plus lents que le premier. Nishino (2001) a montré une corrélation positive entre la capacité d'adsorption de CO₂ des charbons et les groupements fonctionnels hydroxyles (OH) et carboxyles (COOH). Il a souligné dans son travail que l'adsorption du CO₂ en présence d'eau est liée au nombre de groupes fonctionnels hydroxyles dans le charbon. Il ressort de ce qui précède que la diminution de l'adsorption du CO₂ à partir de charbons humides est liée à une compétition entre l'eau et le gaz pour les sites d'adsorption OH et COOH du charbon.

Le cas particulier de l'échantillon Box 109 n'est pas couramment observé dans la littérature et suscite des interrogations. Il est le seul des trois échantillons étudiés pour lequel l'eau favoriserait l'adsorption du CO₂ à pression atmosphérique. En théorie, une dissolution du CO₂ dans l'eau du charbon pourrait produire des ions carbonates et hydrogénocarbonates tous capables de former des liaisons avec le CO₂. Alors les interactions entre le CO₂ et le charbon ne seraient plus seulement au niveau des groupements fonctionnels OH et COOH (cas des échantillons secs). Ces nouveaux sites d'adsorption (ions carbonates et hydrogénocarbonates) en plus des groupements fonctionnels contribueraient à accroître les interactions avec le CO₂. Il en résulterait alors une augmentation de la capacité d'adsorption du CO₂ du charbon humide en comparaison à celui d'un charbon sec. Néanmoins, cette proposition d'explication de la quantité de CO₂ adsorbée du Box 109 en présence d'eau nécessite une comparaison des affinités du CO₂ et de l'eau par quantification des énergies de liaison via des analyses par calorimétrie. De plus la formation des ions carbonates et hydrogénocarbonates doit être investiguée via des analyses par spectrométrie de masse ou chromatographie ionique. En outre, les travaux de Le Guen (2006) sur l'interaction du CO₂ et de roches calcaires et gréseuses ont montré que la dissolution de certains minéraux comme les minéraux carbonatés, due à une eau enrichie en CO₂, induisait une augmentation de la porosité du massif charbonneux et de la capacité de stockage. L'eau pourrait de ce fait avoir un effet positif sur la sorption du CO₂ dans la veine de charbon, dans le cas où les matières minérales des charbons sont composées de carbonates.

L'augmentation de la bande O-H de l'eau (figures 2. 10, 2. 11, 2. 12, 2. 13, 2. 14 et 2. 15) lors de l'injection de la vapeur d'eau sur les charbons est en accord avec les travaux de Zhai et al. (2020) qui ont montré que la présence d'eau augmente l'intensité de l'absorbance IR des groupements fonctionnels O-H des charbons. L'aspiration créée lors de la mise sous vide est responsable de l'élimination des molécules d'eau de la surface du charbon et donc de la diminution de l'intensité de la bande O-H de l'eau (3750-3100 cm⁻¹). Alors que l'injection simultanée de gaz (CO₂/CH₄) humides a provoqué plus d'interactions avec cette bande O-H en raison de la présence de deux adsorbats qui sont attirés par les groupements fonctionnels hydroxyles du charbon (Charrière, 2009).

2.4.5. Effet de la température sur la capacité d'adsorption

La diminution de la capacité d'adsorption du CO₂ avec l'augmentation de la température observée dans cette étude (figure 2. 23) est cohérente avec les travaux de (Busch *et al.*, 2003 ; Charrière, 2009 ; Guan *et al.*, 2018 ; Krooss *et al.*, 2002). Ces auteurs ont montré à partir de l'étude des isothermes de sorption du CO₂ à différentes températures (de 10 à 70 °C) que la capacité d'adsorption du CO₂ des charbons diminue avec l'augmentation de la température. En effet, au cours du processus d'adsorption, une augmentation de la température va conduire le système adsorbant-adsorbat à un nouvel état d'équilibre thermodynamique marqué par la diminution de la capacité d'adsorption (Gabrus *et al.*, 2021).

L'effet de la température a été caractérisé par thermogravimétrie, car ces analyses sont plus rapides et les résultats sont comparables à ceux obtenus sur l'isotherme d'adsorption à la même pression. Par exemple, les isothermes d'adsorption obtenues à 30°C ont montré que les quantités adsorbées sont quasiment identiques (environ 0,35 mmol/g) pour les échantillons de Folschviller et de 0,16 mmol/g pour TH01 à 1 bar (figures 2. 17, 2. 18 et 2. 19). Les valeurs obtenues par thermogravimétrie sont assez proches, 0,32, 0,34 et 0,11 mmol/g respectivement pour Box 18, Box 109 et TH01 (figure 2. 24). Il n'a pas été possible de faire la même chose avec le méthane, car les variations de masse (thermogravimétrie) durant l'adsorption de celui-ci étaient indétectables, probablement du fait qu'on était aux limites de détection de l'appareil.

2.5. Conclusion

Une étude comparative de l'aptitude au CO₂-ECBM a été réalisée sur différents charbons du bassin lorrain à l'aide d'isothermes de sorption, d'analyses thermogravimétriques, de la spectroscopie infrarouge et des courbes de percée. Deux échantillons de charbon bitumineux riche en matières volatiles du site pilote de Folschviller ont été comparés au charbon sub-bitumineux de la mine de La Houve, qui a déjà été identifié comme un bon candidat pour la récupération du CH₄ via une exploitation de type CO₂-ECBM, et les conclusions suivantes ont été tirées :

Les quantités de CO₂ adsorbées, obtenues à partir des isothermes de sorption, des courbes de percée et des données thermogravimétriques, ont montré que le charbon de Folschviller adsorbe davantage que le charbon de La Houve. Cela est dû à la porosité et à l'affinité pour le gaz beaucoup plus élevée du charbon de Folschviller, ce qui en fait le meilleur candidat pour le stockage du CO₂. Il en est de même pour le CH₄, ce qui suggère une meilleure réserve de CH₄ pour le charbon de Folschviller. L'affinité des trois échantillons de charbon (Folschviller et La Houve) pour le CO₂ est plus élevée que pour le CH₄, ce qui laisse entrevoir un bon taux de récupération du CH₄. Par conséquent, le charbon de Folschviller est également un bon candidat pour le CO₂-ECBM et est globalement meilleur que l'échantillon de La Houve.

Le modèle Tóth correspond mieux aux isothermes d'adsorption des trois échantillons de charbon, reflétant l'hétérogénéité de leurs surfaces d'adsorption. La forme des courbes calorimétriques indique que l'hétérogénéité de l'énergie des sites d'adsorption est due à la distribution des pores et/ou à une chimie de surface variable.

La présence de groupements fonctionnels chimiques contenant de l'oxygène dans les spectres IR confirme la disponibilité de sites d'adsorption pour l'établissement de la liaison gaz-charbon. Cette dernière est de faible énergie (<200 KJ/mol), ce qui correspond à une adsorption physique. Les enthalpies d'adsorption calorimétriques et les spectres IR confirment ce type de

liaison. Les données thermogravimétriques ont fourni des informations supplémentaires sur la présence d'une très petite quantité de CO₂ chimisorbée (6 %).

Les courbes de percée réalisées à la pression atmosphérique ont montré que la présence d'eau réduit la capacité d'adsorption du CO₂ des deux charbons en accord avec la majorité des résultats publiés dans la littérature. Les analyses thermogravimétriques réalisées à la pression atmosphérique ont montré que la température réduit logiquement la capacité d'adsorption du CO₂ des deux charbons.

Le travail présenté pourrait être d'une grande importance pour le partenaire industriel du projet REGALOR (la Française de l'Energie, FDE) qui souhaite exploiter le méthane et stocker dans les veines de charbon, le CO₂ émis durant la production. C'est également une grande opportunité pour les grands émetteurs de CO₂ situés dans le bassin lorrain et désireux de réduire leurs émissions de dioxyde de carbone grâce au stockage souterrain.

2.6. Bibliographie

- Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13(0), 43-51. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283>
- Benkhedda, J., Jaubert, J.-N., Barth, D., Perrin, L. et Bailly, M. (2000). Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(3), 401-411. <https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0613>
- Bourrelly, S. (2006). *Propriétés thermodynamiques de nouveaux matériaux nanoporeux hybrides organiques / inorganiques pour l'adsorption de gaz à effet de serre* [These de doctorat, Aix-Marseille 1]. <https://www.theses.fr/2006AIX11061>
- Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Busch, A., Krooss, B. M., Gensterblum, Y., van Bergen, F. et Pagnier, H. J. M. (2003). High-pressure adsorption of methane, carbon dioxide and their mixtures on coals with a special focus on the preferential sorption behaviour. *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79, 671-674. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(03\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00122-5)
- Bustin, R. M. et Clarkson, C. R. (1998). Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology*, 38(1), 3-26. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00030-5)
- Calvet, E. et Prat, H. (1958). *Récents progrès en calorimétrie* (Dunod). Dunod.
- Charrière, D. (2009). *Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon* [Université de Toulouse].
- Charrière, D. et Behra, P. (2010). Water sorption on coals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 460-467. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.064>
- Chowdhury, S., Rakesh, M., Medhi, S., Trivedi, J. et Sangwai, J. S. (2022). Pore-scale flow simulation of supercritical CO₂ and oil flow for simultaneous CO₂ geo-sequestration and enhanced oil recovery. *Environmental Science and Pollution Research International*, 29(50), 76003-76025. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21217-7>
- Clarkson, C. R. et Bustin, R. M. (2000). *Binary gas adsorption-desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane*, 31.
- Copard, Y. (2002). *Altération diagénétique et post-diagénétique (thermicité, oxydation) des charbons carbonifères du Massif Central français (Saint-Etienne, Graissessac et autres lieux)*.
- Defossez, P. (2011). *Caractérisation de charbons en vue de leur utilisation pour le stockage géologique de CO₂* [université d'Orléans].

- Deng, J., Kang, J., Zhou, F., Li, H., Zhang, D. et Li, G. (2019). The adsorption heat of methane on coal: Comparison of theoretical and calorimetric heat and model of heat flow by microcalorimeter. *Fuel*, 237, 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.123>
- Dutta, P., Bhowmik, S. et Das, S. (2011). Methane and carbon dioxide sorption on a set of coals from India. *International Journal of Coal Geology*, 85(3), 289-299. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.12.004>
- Gabruś, E., Wojtacha-Rychter, K., Aleksandrak, T., Smoliński, A. et Król, M. (2021). The feasibility of CO₂ emission reduction by adsorptive storage on Polish hard coals in the Upper Silesia Coal Basin: An experimental and modeling study of equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Science of The Total Environment*, 796, 149064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149064>
- Gan, H., Nandi, S. P. et Walker, P. L. (1972). Nature of the porosity in American coals. *Fuel*, 51(4), 272-277. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(72\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(72)90003-8)
- Gao, Z. H. et Wang, J. (2021). Effect of low-concentration steam on carbon dioxide adsorption by bituminous coal. *AIP Advances*, 11(1), 015350. <https://doi.org/10.1063/5.0022861>
- Gensterblum, Y., Busch, A. et Krooss, B. M. (2014). Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H₂O, CO₂ and CH₄ on organic material. *Fuel*, 115, 581-588. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.014>
- Grgic, D. (2009). *ESSAIS DE PERCOLATION D'AZOTE ET DE CO₂ SOUS HAUTES CONTRAINTES ET PRESSIONS SUR DIFFERENTS CHARBONS* (ANR.PSI.RPRE.09.0460.B).
- Guan, C., Liu, S., Li, C., Wang, Y. et Zhao, Y. (2018). The temperature effect on the methane and CO₂ adsorption capacities of Illinois coal. *Fuel*, 211, 241-250. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.046>
- IUPAC. (1972). *International Union of pure and Applied Chemistry, Manuals of symbols and terminology for physico chemical quantities and units* (Butterworth).
- Jarrah, N. (2017). Competitive adsorption isotherms of rhodium 6G and methylene blue on activated carbon prepared from residual fuel oil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4319-4326. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.006>
- Krooss, B. M., van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H. J. M. et David, P. (2002). High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology*, 51(2), 69-92. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00078-2)
- Lafargue, E., Marquis, F. et Pillot, D. (1998). Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 53(4), 421-437. <https://doi.org/10.2516/ogst:1998036>
- 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*. [Université Joseph Fourier de Grenoble, France].

- Li, J., Pan, J., Wang, X., Wang, K., Nie, S. et Gao, D. (2023). Potential effect of carbon dioxide injection on the functional groups of medium volatile bituminous coals analysed using in-situ diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 265, 104169. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104169>
- Llewellyn, P. L. et Maurin, G. (2005). *Comptes Rendus Chimie*.
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A. et Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>
- Nishino, J. (2001). *Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal*, 8.
- Parkash, S. et Chakrabartty, S. K. (1986). Microporosity in Alberta Plains coals. *International Journal of Coal Geology*, 6(1), 55-70. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(86\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0166-5162(86)90025-X)
- Poyet, T. (2002). *Etude thermodynamique de l'adsorption des gaz sous pression par des tamis moléculaires* [University of Provence (Aix-Marseille I)].
- Raganati, F., Alfe, M., Gargiulo, V., Chirone, R. et Ammendola, P. (2018). Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 134, 540-552. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.037>
- Rodrigues, C. F. et Lemos de Sousa, M. J. (2002). The measurement of coal porosity with different gases. *International Journal of Coal Geology*, 48(3-4), 245-251. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(01\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(01)00061-1)
- Rouquerol, J., Partyka, S. et Rouquerol, F. (1977). Calorimetric evidence for a bidimensional phase change in the monolayer of nitrogen or argon adsorbed on graphite at 77 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73(0), 306-314. <https://doi.org/10.1039/F19777300306>
- Shen, J., Qin, Y. et Zhao, J. (2019). Maceral Contribution to Pore Size Distribution in Anthracite in the South Qinshui Basin. *Energy & Fuels*, 33(8), 7234-7243. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01514>
- Švábová, M., Weishauptová, Z. et Příbyl, O. (2012). The effect of moisture on the sorption process of CO₂ on coal. *Fuel*, 92(1), 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.030>
- Unsworth, J. F., Fowler, C. S. et Jones, L. F. (1989). Moisture in coal: 2. Maceral effects on pore structure. *Fuel*, 68(1), 18-26. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90005-7)
- Wang, C., Feng, Z. et Wang, X. (2021). Effect of Functional Groups in Coal on the Depth of Adsorption Potential Well. *Adsorption Science & Technology*, 2021, e3820762. <https://doi.org/10.1155/2021/3820762>
- Wang, K., Du, F. et Wang, G. (2017). The influence of methane and CO₂ adsorption on the functional groups of coals: Insights from a Fourier transform infrared investigation.

Journal of Natural Gas Science and Engineering, 45, 358-367.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.06.003>

Weishauptová, Z., Příbyl, O., Sýkorová, I. et Machovič, V. (2015). Effect of bituminous coal properties on carbon dioxide and methane high pressure sorption. *Fuel*, 139, 115-124.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.030>

Wu, M., Qin, Y., Zhang, Y., Zhu, S., Zhang, G., Lan, F., Song, X., Feng, L. et Qin, Y. (2023). Influence Factors and Feasibility Evaluation on Geological Sequestration of CO₂ in Coal Seams: A Review. *ACS Omega*, 8(19), 16561-16569.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01148>

Zhai, X., Ge, H., Wang, T., Shu, C.-M. et Li, J. (2020). Effect of water immersion on active functional groups and characteristic temperatures of bituminous coal. *Energy*, 205, 118076. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118076>

*Chapitre 3 : Influence de l'adsorption de gaz
sur les propriétés poro-élastiques et la
perméabilité du charbon rocheux en cellule
triaxiale*

3.1. Introduction

Durant le CO₂-ECBM, la pression d'injection et l'adsorption du CO₂ dans la couche de charbon sont tous deux critiques, car ces facteurs affectent la structure du charbon (gonflement de sa matrice et réduction du flux de circulation de gaz) et donc la récupération du méthane (Hol *et al.*, 2011 ; Mukherjee et Misra, 2018 ; Pan et Connell, 2007). Malgré les nombreux travaux de recherche sur les processus physico-chimiques et facteurs intervenants lors des opérations CO₂-ECBM, l'ensemble des interactions gaz-charbon ainsi que leurs impacts sur la structure du charbon, donc sur l'efficacité du stockage du CO₂ et de la récupération du CH₄ ne sont pas totalement compris. Cela en raison de la grande variabilité des propriétés physiques et chimiques du charbon qui est liée à sa maturité et à son processus de mise en place (Busch et Gensterblum, 2011 ; Tambaria *et al.*, 2022 ; White *et al.*, 2005). Sur la base d'analyses d'adsorption précises incluant des facteurs tels que le gonflement/rétrécissement du lit, l'extraction efficace du méthane ainsi que le stockage du CO₂ peuvent être envisagés (Godec *et al.*, 2014 ; Mukherjee et Misra, 2018 ; Pan et Connell, 2012).

Pour que la séquestration du CO₂ dans le charbon soit efficace, il faut s'assurer de sa durabilité et vérifier ses risques éventuels à long terme. L'injection du CO₂ peut par exemple perturber les propriétés pétro-physiques (porosité et perméabilité) et mécaniques (déformabilité, rupture) et induire des transformations minéralogiques. Les modifications des propriétés pétro-physiques (porosité, perméabilité), qui sont le point qui nous intéresse ici, sont dues à deux mécanismes principaux, physico-chimique et hydro-mécanique, qui agissent de façon opposée :

- L'injection de CO₂ sous pression va générer un gonflement de la matrice rocheuse dû au processus d'adsorption et ce gonflement va réduire l'espacement entre les blocs matriciels, ce qui peut conduire à une diminution importante de la porosité et de la perméabilité du charbon. Cette modification est connue sous le nom de mécanisme physico-chimique de gonflement matriciel et de réduction de porosité associée (figure 3. 1 A).

- L'injection du CO₂ sous pression va induire une contraction de la matrice due à la diminution des contraintes effectives. Cette contraction de la matrice va augmenter les espacements entre les blocs matriciels et donc augmenter la porosité du charbon. C'est le couplage hydro-mécanique d'augmentation de la porosité (figure 3. 1 B)

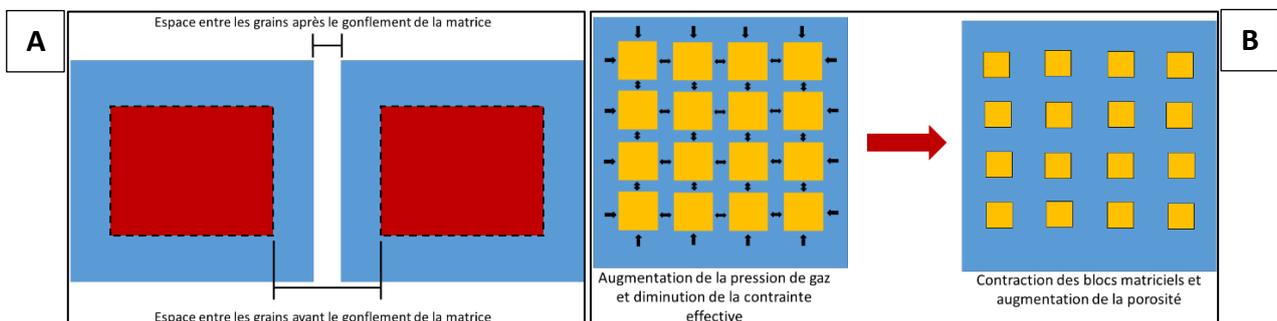


Figure 3. 1: (A) Schéma du gonflement physico-chimique de la matrice de charbon et de réduction de la porosité associée. (B) Schéma du mécanisme hydro-mécanique (diminution des contraintes effectives) de contraction de la matrice et de l'augmentation de la porosité associée.

Généralement, le transport dans les roches se fait par la loi d'écoulement de Darcy. Dans le cas des charbons, le problème est plus complexe, car c'est un matériau qui possède une double porosité : fractures naturelles ou « cleat system » qui constitue les macropores (> 500Å)

et la matrice rocheuse constituée des mésopores et micropores) formant la porosité primaire ($< 500\text{\AA}$). Le gaz est à l'état adsorbé dans la matrice rocheuse (mésopores + micropores), tandis qu'il est à l'état libre dans les fractures. Le phénomène de sorption, reconnu comme le principal mécanisme de production ou de séquestration de gaz dans les charbons (Wu *et al.*, 2010), est le plus souvent décrit dans les modélisations par l'isotherme de sorption de Langmuir. Les micropores ont donc une grande capacité de stockage mais ne contribuent que peu au transport longue distance des fluides du réservoir qui transitent principalement par le système de fractures. Par conséquent, le gaz stocké dans ces deux états (adsorbé et libre) du fait de cette double porosité caractéristique (avec la présence de micropores et des macropores) obéit à des lois différentes et le transport de gaz à travers une veine de charbon se fait en deux étapes. Les lois souvent utilisées sont celles de Darcy pour décrire l'écoulement de fluides.

Outre ces processus de transport et d'adsorption à prendre en compte, Karacan (2003) a montré que le CO_2 est un solvant organique qui peut se dissoudre dans la matrice organique du charbon qu'il peut alors modifier physiquement et chimiquement. Le CO_2 agit comme un plastifiant qui favorise la relaxation/réarrangement des structures macromoléculaires du charbon qui peut changer la structure des pores en raison de gonflements (Larsen *et al.*, 1997). L'augmentation de volume par adsorption de CO_2 à 15 bars peut atteindre 4 % pour certains charbons. Ainsi, le gonflement de la matrice du charbon lié à l'adsorption de CO_2 ou de méthane CH_4 peut réduire significativement sa porosité et donc sa perméabilité (Karacan, 2003 ; Levine, 1996 ; Ottiger *et al.*, 2008). Il existe de nombreux modèles de perméabilité-porosité des charbons prenant en compte à la fois le couplage hydro-mécanique et les phénomènes de sorption, et permettant de décrire les différents phénomènes inclus dans le processus d'extraction/stockage de gaz des veines de charbon (Cui et Bustin, 2005 ; Gray, 1987 ; Harpalani et Zhao, 1989 ; Palmer et Mansoori, 1998 ; Pekot et Reeves, 2003 ; Sawyer *et al.*, 1990 ; Seidle et Huitt, 1995 ; Shi et Durucan, 2004).

Les perturbations induites par l'injection de CO_2 sous forte pression dans le charbon peuvent donc être d'ordre hydro-mécanique (diminution de la contrainte effective) et physico-chimique (adsorption et gonflement) et induire des modifications significatives des propriétés pétrophysiques (perméabilité, porosité) du charbon et donc influencer (positivement et négativement, respectivement) sur le processus d'injectivité à l'échelle du site de stockage. En effet, la prise en compte du gonflement des veines de charbon *in situ* pour les opérations CO_2 -ECBM est importante du fait de son impact sur la circulation du gaz dans la structure du charbon (Mukherjee et Misra, 2018). L'importance de ces phénomènes couplés physico-chimio-poro-mécaniques (également influencés par la température) dans le comportement des géomatériaux est prouvée depuis longtemps dans les charbons et leur prise en compte est nécessaire dans les modélisations (lois de comportement phénoménologiques homogénéisées, simulations numériques à l'échelle d'un site de stockage) (Mostafa *et al.*, 2023).

C'est dans ce cadre que l'étude de laboratoire présentée ici sur l'influence du gonflement lié à la sorption de gaz sur les propriétés poro-élastiques et la perméabilité du charbon rocheux en cellule triaxiale est réalisée. Il s'agit plus précisément de déterminer sur des échantillons de charbon du bassin Lorrain à l'état rocheux en cellule de compression triaxiale :

- Les valeurs des coefficients poro-élastiques du charbon (coefficient de Biot, modules d'incompressibilité de la matrice solide et du squelette, module de gonflement) en fonction de la nature du gaz (He, Ar, CH_4 et CO_2).
- L'impact de la pression et la nature du gaz sur la perméabilité mesurée en régime permanent.

3.2. Matériaux et méthodes

3.2.1. Rappels théoriques

3.2.1.1. Mécaniques des milieux poreux adsorbants

Le concept de contrainte effective a été largement appliqué aux réservoirs de gaz non conventionnels (tels que les shales riches en matière organique et les couches de charbon) où les quantités de gaz adsorbées peuvent être très importantes et pour lesquels la déformabilité et la perméabilité de fracture sont fortement dépendantes à la fois de la contrainte effective et de l'adsorption de gaz. En étendant la théorie de la contrainte effective de Terzaghi (développée pour les sols) au cas tridimensionnel et pour tout type de chargement mécanique et matériau dans le cadre rigoureux de la théorie de l'élasticité, Biot (1941) a fourni une forme plus générale et largement acceptée de la loi de contrainte effective pour les milieux poreux. Sous forme tensorielle, la contrainte effective s'écrit donc ainsi :

$$\underline{\underline{\sigma'}} = \underline{\underline{\sigma}} - \alpha p \underline{\underline{1}} \quad (3.1)$$

Où $\underline{\underline{\sigma'}}$ et $\underline{\underline{\sigma}}$ sont respectivement les formes tensorielles de la contrainte effective et de la contrainte totale, α le coefficient de Biot ou le coefficient de contrainte effective élastique et la p est la pression de pore

Et la contrainte moyenne effective s'exprime ainsi :

$$\sigma'_m = \sigma_m - \alpha p \quad (3.2)$$

Où p est la pression de pore et α le coefficient de Biot ou le coefficient de contrainte effective élastique.

Le coefficient de Biot α est donné par la formule suivante (Biot, 1941 ; Coussy, 2004) :

$$\alpha = 1 - \frac{K}{K_s} \quad (3.3)$$

Où K est le module d'incompressibilité isotrope drainé du squelette (matrice solide + réseau poreux) et K_s le module d'incompressibilité isotrope de la matrice solide.

Le coefficient de Biot α indique dans quelle proportion la pression interstitielle soulage le squelette par rapport à la contrainte totale qui s'exerce sur le matériau. Il s'agit donc d'un coefficient de couplage poro-élastique. Cette formulation du coefficient de Biot (équation 3.3) est celle qui intègre le moins d'erreurs expérimentales.

K_s est obtenu à partir d'un essai de compressibilité isotrope de la matrice solide au cours duquel la pression de confinement (P_c ou P) est augmentée en même temps que la pression de pore p sur une éprouvette équipée d'une jaquette, afin de ne solliciter que la matrice solide. Autre configuration (celle qui sera utilisée par la suite) : l'éprouvette n'est soumise qu'à une pression de fluide p (gaz dans notre cas) sans jaquette et donc sans pression de confinement appliquée. Dans les 2 cas, $P = p$ et K_s est obtenu à partir de la courbe pression P (ou p) vs déformation volumique ε_v :

$$K_s = \frac{\Delta P = \Delta p}{\Delta \varepsilon_v} \quad (3.4)$$

K_s correspond donc à la pente de cette courbe. La déformation volumique mesurée sur l'éprouvette est donc celle de la matrice solide. La déformation volumique est la somme des 3 déformations principales (ε_1 , ε_2 et ε_3).

Le paramètre K est obtenu à partir d'un essai de compressibilité isotrope du squelette qui consiste à appliquer une contrainte isotrope (pression de confinement P) sur une éprouvette équipée d'une jaquette afin de solliciter la matrice solide et le réseau poreux en condition drainée (sans pression de pore). K est obtenu à partir de la courbe pression P vs déformation volumique ε_v :

$$K = \frac{\Delta P}{\Delta \varepsilon_v} \quad (3.5)$$

Il est à noter que l'on considérera par la suite la convention des compressions positives et dilatations négatives (pour les contraintes et déformations). Il est important de noter à ce stade que pour un milieu poreux standard non gonflant, le coefficient de Biot α est compris entre 0 à 1 (sa limite basse est la valeur de la porosité connectée). Lorsque $\alpha = 1$, la matrice du matériau est considérée comme élastiquement incompressible et le couplage poro-mécanique (ou hydromécanique) est alors maximal. A contrario, dans le cas où α est nul, alors il n'y a pas de couplage hydromécanique. Dans le cas d'un matériau poreux gonflant comme le charbon, l'adsorption de gaz peut mener à un coefficient de Biot du milieu microporeux supérieur à 1 ou négatif du fait du gonflement de la matrice. On parlera alors de coefficient de Biot apparent par opposition au coefficient de Biot intrinsèque déterminé en l'absence du phénomène de gonflement de la matrice. Ce concept de coefficient de Biot apparent est largement utilisé dans la modélisation des milieux microporeux (c.à.d. les milieux poreux dans lesquels les pores ont une taille nanométrique) pour lesquels la poro-mécanique conventionnelle ne s'applique plus (Brochard *et al.*, 2012 ; Sang *et al.*, 2017).

La loi de contrainte effective présentée ci-dessus a été établie pour décrire le comportement de milieux poreux inertes, non adsorbants. Elle doit donc être étendue pour les milieux poreux adsorbants tels que le charbon (Liu et Harpalani, 2014 ; Sang *et al.*, 2017) :

$$\alpha_s = 1 - \frac{K}{K_s} + \frac{3Ka\rho RT \ln(1+bp)}{E_A V_0 p} \quad (3.6)$$

Où α_s est le coefficient de contrainte effective révisé, a et b sont les constantes de sorption de Langmuir, ρ est la masse volumique de la phase solide du charbon, R est la constante universelle des gaz parfaits, T est la température, E_A est le module d'expansion du solide et V_0 est le volume molaire du gaz.

Ces paramètres sont dérivés d'un modèle de gonflement/retrait induit par la sorption (Liu et Harpalani, 2013).

Dans ce nouveau concept de contrainte effective, un nouveau terme est introduit, la déformation volumique liée au gonflement/retrait de la matrice $\varepsilon_{v,s}$ qui s'exprime en fonction de la pression de gaz :

$$\varepsilon_{v,s} = -\frac{p}{Z_p} \quad (3.7)$$

Où Z_p est le module de gonflement.

Considérant la théorie de Langmuir, cette déformation volumique induite par la sorption ainsi que le module de gonflement peuvent s'écrire ainsi (Sang *et al.*, 2017 ; Shi et Durucan, 2004) :

$$\varepsilon_{v,s} = -\frac{\varepsilon_l p}{P_L + p} \quad Z_p = \frac{P_L + p}{\varepsilon_l} \quad (3.8)$$

Où ε_l et P_L sont les constantes de type Langmuir pour l'adsorption de gaz sur le substrat du milieu poreux adsorbant. ε_l représente la déformation volumique maximale à une pression de pore infinie, et P_L est la pression de pore pour laquelle la déformation volumique mesurée atteint $0.5\varepsilon_l$.

Puisque la contrainte déviatorique n'a pas d'effet sur la déformation volumique, la déformation volumique totale causée par la contrainte hydrostatique, la pression de pore et le gonflement/retrait de la matrice peut donc s'écrire ainsi (Sang *et al.*, 2017) :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \frac{1}{K} \sigma'_m = \frac{1}{K} (\sigma_m - \alpha_s p) \quad (3.9)$$

Le coefficient de contrainte effective révisé α_s est finalement défini ainsi :

$$\alpha_s = \frac{K}{H} + \frac{K}{Z_p} = 1 - \frac{K}{K_s} + \frac{K\varepsilon_l}{P_L + p} \quad (3.10)$$

Où H est le module isotrope équivalent introduit par Biot (1941) :

$$H = \frac{K}{1 - \frac{K}{K_s}} \quad (3.11)$$

Le module de gonflement Z_p mesure la résistance au gonflement d'un milieu poreux adsorbant en réponse à la sorption lorsque la pression de pore est appliquée par un gaz adsorbant. Cependant, Z_p n'est pas une constante ; il augmente linéairement avec la pression de pore comme le montre l'équation (3.8). Ainsi, pour un gaz adsorbant, plus la pression de pore est élevée, plus le module de gonflement Z_p est grand, et plus la déformation de gonflement incrémentale due à la sorption de gaz est faible. Le concept de module de gonflement explique d'un point de vue mécaniste pourquoi le taux de gonflement (induit par la sorption) d'un milieu poreux adsorbant diminue avec l'augmentation de la pression de pore.

Dans le cas d'un essai de compressibilité isotrope de la matrice solide pour lequel ΔP ($= \sigma_m$) $= \Delta p$, l'équation de la déformation volumique totale (équation 3.9) peut s'écrire ainsi :

$$\varepsilon_v = \frac{p}{K_s} - \frac{p}{Z_p} \quad (3.12)$$

Le module de gonflement Z_p et les coefficients de contrainte effective peuvent être mesurés pour différents gaz adsorbants/gonflants (He, Ar, CH₄, CO₂). Pour être complet, il faut réaliser des essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec des gaz adsorbants/gonflants et aussi avec un gaz non adsorbant/gonflant (He) pour avoir la réponse purement mécanique.

3.2.1.2. Perméabilité au gaz en régime permanent

Les mesures de perméabilité au gaz seront réalisées sur une éprouvette initialement séchée pour évacuer toute trace d'eau ; ainsi on sera dans le cas d'un écoulement monophasique (seulement gaz). Par ailleurs, nous allons négliger l'influence des effets de glissement des gaz aux parois des pores, ou effet Klinkenberg (Klinkenberg, 1941), sur les mesures de perméabilité au gaz en régime permanent. Cette hypothèse est raisonnable pour deux raisons. D'abord parce que l'écoulement de gaz dans le charbon se fait essentiellement dans les fractures naturelles dont la grande taille limite les effets Klinkenberg. Ensuite, parce que les essais de perméabilité seront réalisés à des pressions de gaz suffisamment élevées pour que cet effet soit négligeable. En considérant tout cela, on peut raisonnablement supposer que la perméabilité apparente

mesurée au gaz est égale à la perméabilité intrinsèque. La perméabilité de Darcy apparente de l'échantillon au gaz, corrigée pour prendre en compte la compressibilité de ce fluide, est donnée par :

$$k_a = \frac{2\mu L Q P_{out}}{A(P_{in}^2 - P_{out}^2)} \quad (3.13)$$

Où k_a est la perméabilité apparente en m^2 , μ la viscosité dynamique du gaz en Pa.s, Q le débit du fluide (on utilisera le débit moyen entre amont et aval) en m^3/s , L la longueur de l'échantillon en m, A l'aire de section transversale de l'échantillon en m^2 , P_{in} la pression d'entrée ou amont de la cellule en Pa et P_{out} la pression de sortie ou aval de la cellule en Pa.

3.2.2. Echantillons de charbon

Les coefficients poro-élastiques et le taux de gonflement ont été mesurés sur des échantillons cubiques de 20 mm d'arête en cellules triaxiales. Trois échantillons de charbon cubiques ont été usinés pour cela. Deux d'entre eux (Box 18-1 et Box 18-2) proviennent de Folschviller (site pilote REGALOR, Grand Est, France) tandis que le dernier (TH01) est issu l'ancienne mine de La Houve (Grand Est, France). Le choix de faire deux cubes pour le charbon Box 18 (Folschviller) était d'évaluer la répétabilité des mesures. Ces cubes ont été usinés à l'aide d'une scie à fil diamanté. Les cubes de charbon ont été par la suite placés pour séchage dans une étuve à 60 °C avant les essais en cellules triaxiales.

Pour les mesures de perméabilité en régime permanent, l'échantillon de charbon étudié (Box 18) appartient toujours au bassin Lorrain et provient du forage de Folschviller (site pilote REGALOR, Grand Est, France). Une éprouvette cylindrique d'un diamètre et d'une hauteur d'environ 20 mm a été usinée pour ces essais de perméabilité aux gaz réalisés en cellule de compression triaxiale en PEEK. L'obtention d'une éprouvette saine et solide s'est révélée assez complexe du fait de la fragilité du charbon. L'éprouvette a subi un séchage à l'étuve à 60°C suivant la norme NF P 94-410-1 en vue de l'assécher de toute l'eau prise lors du carottage. En effet, le carottage du charbon à l'eau s'est montré plus efficace pour usiner l'éprouvette cylindrique. A la suite du séchage, des mesures strictes du diamètre, de la hauteur et de la masse de l'éprouvette ont été effectuées.

La porosité de ces 2 charbons a été étudiée dans le chapitre 2. Connaissant la masse volumique des grains solides (1.72 g/cm³ pour Box 18 et 1.25 g/cm³ pour TH01), la masse volumique sèche des différentes éprouvettes (1.26 g/cm³ pour le cube Box 18-1, 1.26 g/cm³ pour le cube Box 18-2, 1.15 g/cm³ pour le cube TH01 et 1.25 g/cm³ pour le cylindre Box 18), il est possible de calculer leur porosité totale :

Cube Folschviller Box 18-1 : 26,7%
Cube Folschviller Box 18-2 : 26,7%
Cylindre Folschviller Box 18 : 27.3%
Cube La Houve TH01 : 8%

Le charbon de Folschviller est donc beaucoup plus poreux que celui de La Houve. Par ailleurs, la porosimétrie au mercure (réalisée sur des petits fragments de charbon) a confirmé la nature essentiellement microscopique de leur porosité. En considérant les porosités connectées obtenues au mercure (8% pour Box 18 et 5.6% pour TH01), on constate qu'une seule partie de la porosité du charbon de Folschviller (Box 18) est accessible au mercure, alors qu'une large partie de la porosité du charbon de La Houve est accessible au mercure.

Les photos des différentes éprouvettes utilisées pour les essais sont représentées sur la figure 3. 2. Le charbon de Folschviller (Box 18) est généralement plus fissuré que le charbon de La Houve (TH01).

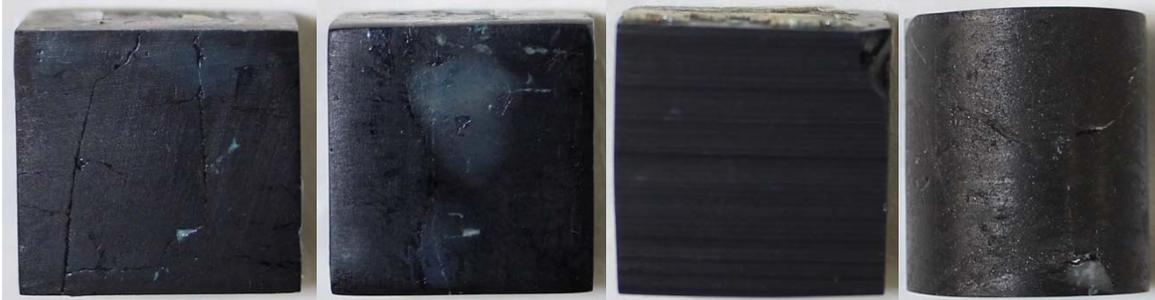


Figure 3. 2: Photographie des différentes éprouvettes (cubes et cylindre) utilisées pour les essais. De gauche à droite : cube Box 18-1, cube Box 18-2, cube TH01, cylindre Box-18.

3.2.3. Dispositifs et protocoles expérimentaux

3.2.3.1. Essais sur cubes en cellules triaxiales : détermination des coefficients poro-élastiques et du taux de gonflement

L'objectif ici est de mesurer les paramètres poro-élastiques d'un matériau poreux adsorbant isotrope (on va considérer que le charbon a un comportement mécanique isotrope pour simplifier) avec différents gaz (He, Ar, CH₄ et CO₂) sous différentes pressions: le module d'incompressibilité isotrope de la matrice solide du charbon K_s , le module d'incompressibilité isotrope drainé du squelette (matrice solide + réseau poreux) K , le coefficient de Biot α ou coefficient de contrainte effective élastique, le module de gonflement Z_p .

Pour cela, on réalise d'abord des essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) sur les cubes de charbon avec mesure des déformations afin de déterminer le module d'incompressibilité isotrope de la matrice solide et le module de gonflement volumique avec différents gaz (He, Ar, CH₄ et CO₂). Pour cela, chaque cube est équipé de 6 jauges (10 mm de long) qui sont disposées pour enregistrer les déformations dans les trois directions de l'espace (avec la direction 1 perpendiculaire aux plans de litage) en considérant le charbon comme un matériau isotrope transverse (figures 3. 3 A et B).

Du fait de la longue durée (plus de 3 mois) des essais pour compléter les cycles d'adsorption/désorption, trois cellules triaxiales ont été montées simultanément et connectés les unes aux autres afin de réaliser les 3 essais en parallèle. Celles-ci sont reliées directement à une bouteille de gaz via un détendeur pour l'injection. Chaque cellule contient un échantillon cubique. La pression d'injection dans les cellules était maintenue au moyen du détendeur de la bouteille et les différents paliers de pression testés sont 1, 2, 3, 4 et 5 MPa. La température était maintenue constante (30°C) au moyen d'un bain thermostaté dans lequel sont immergées les cellules triaxiales (figures 3. 4 A et B).

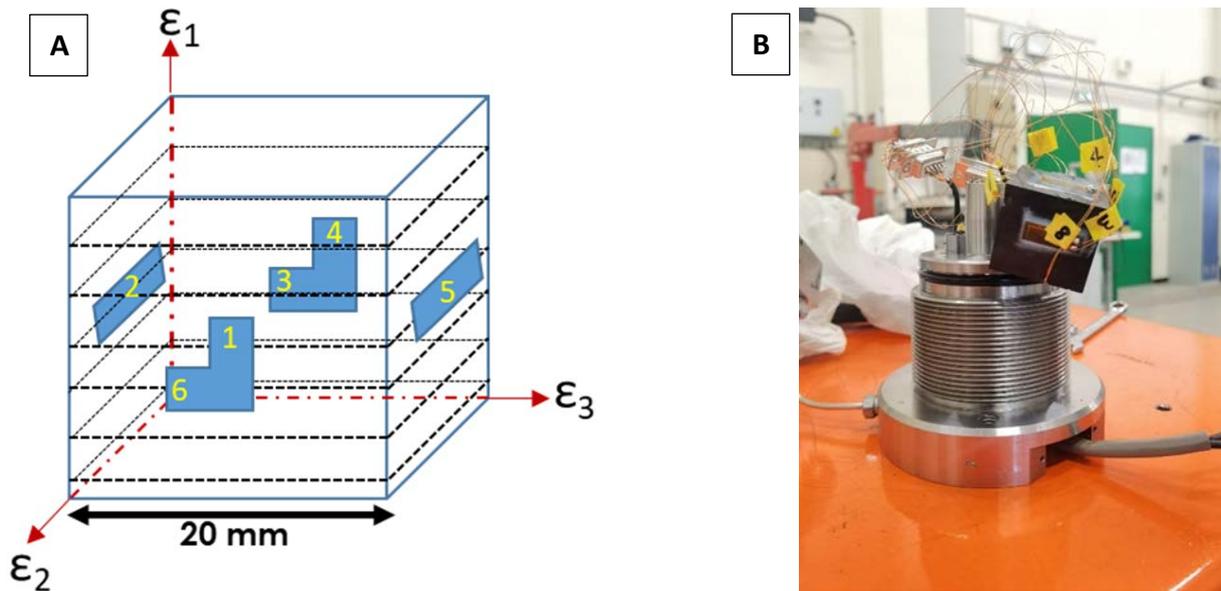


Figure 3. 3: (A) Positions schématiques des six jauges de déformation sur les faces de l'échantillon cubique de charbon couvrant les trois directions (ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_3) dans l'espace. Les plans horizontaux formés par les lignes noires en pointillés correspondent au plan de litage. (B) Image de l'échantillon cubique de charbon équipé des jauges de déformation et placé sur la base inférieure de la cellule triaxiale.

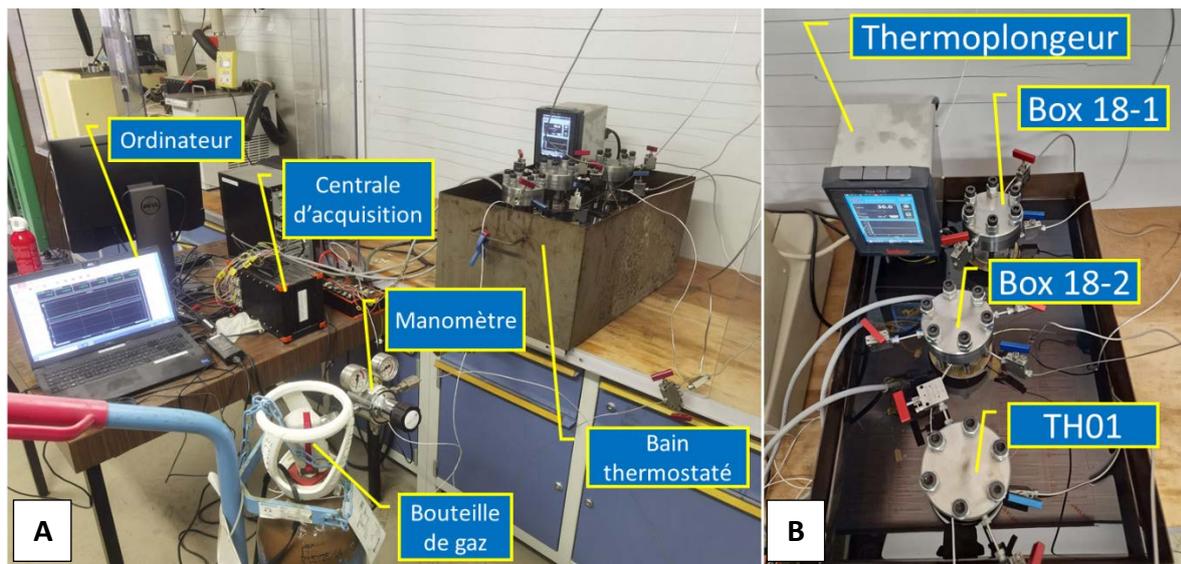


Figure 3. 4: (A) Dispositif expérimental des essais de gonflement libre sur cube. (B) Cellules triaxiales immergées dans le bain thermostaté

Pour ces essais, le protocole expérimental est le suivant :

- a) Purger l'air des cellules triaxiales avec 1 bar d'hélium pendant 10 s.
- b) Lancer l'acquisition des données de déformation à partir des jauges installées sur les cubes de charbon.
- c) Injecter le gaz choisi à 1 MPa avec ouverture lente du manomètre (pendant 1 min). Passer à un autre palier d'injection lorsque les déformations enregistrées par les jauges sont stabilisées.
- d) Monter successivement aux autres paliers d'injection (2, 3, 4 et 5 MPa) sans décompresser entre chaque palier. Maintenir l'ouverture lente du manomètre (pendant 1 min) pour chaque palier d'injection.

- a) Mise en place de l'éprouvette dans la cellule triaxiale en PEEK. Deux éprouvettes cylindriques de grès vosgien de diamètre 20 mm et de hauteur 10 mm sont posées sur les deux faces planes de l'éprouvette de charbon. Elles servent à la fois de cales à l'intérieur de la cellule PEEK et vont permettre une diffusion homogène du gaz sur les deux faces planes de l'éprouvette de charbon (figure 3. 7).
- b) Rechercher la pression de percée de gaz (He, CO₂). Il s'agit de la pression à partir de laquelle le gaz traverse l'éprouvette à l'intérieur de la cellule PEEK. Cette recherche de la pression de percée s'est faite avec une seule pompe Teledyne ISCO en gaz (pompe 1) branchée à l'amont. A l'aval, l'éprouvette est à la pression atmosphérique.
- c) Saturer l'échantillon en gaz (He) à la pression de percée obtenue majorée de 1 MPa. Ce sera la pression de référence P_{ref} . La saturation se fera avec une seule pompe Teledyne ISCO en gaz (pompe 1 branchée à l'amont et à l'aval). Dès que le volume de gaz injecté par la pompe 1 se stabilise, l'équilibre de l'adsorption de gaz dans l'éprouvette est considéré comme atteint.
- d) Connecter une seconde pompe Teledyne ISCO en gaz (pompe 2) à l'aval de la cellule PEEK et injecter du gaz (He) à la pression de référence P_{ref} de sorte à équilibrer la pression interstitielle à l'intérieur de la cellule. A cet instant, les 2 pompes (1 et 2) sont branchées aux 2 extrémités de l'échantillon (amont et aval) et appliquent la même pression de gaz (P_{ref}).
- e) Augmenter la pression amont (pompe 1) de 0.5 MPa et diminuer la pression aval (pompe 2) de 0.5 MPa.
- f) Attendre la stabilisation des débits sur les pompes 1 et 2 avant de calculer une perméabilité. Le débit de gaz doit être constant pour obtenir une mesure en régime permanent et le débit amont doit être égal au débit aval.
- g) Augmenter successivement la pression de gaz amont et aval de 1 MPa jusqu'à 5 MPa. On maintient donc le différentiel de pression constant de 1 MPa à chaque palier. Pour chaque palier de pression, on attend la stabilisation des débits amont et aval et on mesure la perméabilité.
- h) Après le dernier palier, laisser dégazer l'échantillon une demi-journée environ à l'atmosphère puis à l'hélium pendant quelques secondes avant de passer à l'injection du gaz suivant.
- i) Suivre les mêmes étapes pour les autres gaz (CO₂ puis CH₄) à partir du point (e).

L'acquisition des données est réalisée en continu durant tous les essais de percolation (un scan toutes les 10 secondes).



Figure 3. 6: Dispositif expérimental pour les essais de perméabilité en cellule PEEK



Figure 3. 7: Echantillon de charbon (Box 18) et morceaux de grès avant la mise en place dans la cellule PEEK

3.3. Résultats et discussions

3.3.1. Essais de compressibilité aux gaz sur cubes en cellules triaxiales

3.3.1.1. Détermination du module d'incompressibilité isotrope drainé du squelette K

La figure 3. 8 présente l'évolution des déformations en fonction de la pression de confinement pour les 3 cubes testés au cours des essais de compressibilité du squelette. On constate dans un premier temps que pour tous les échantillons testés, il n'y a pas d'évidence d'une anisotropie mécanique sous chargement isotrope (aucune tendance ne se dégage clairement quant à l'évolution des 3 déformations principales). On peut donc raisonnablement considérer que les 2 charbons ont un comportement mécanique isotrope. Par ailleurs, les échantillons Box 18-1 et Box 18-2 présentent des déformations volumiques avec une très légère forme incurvée au début du chargement correspondant à la phase de fermeture des fissures initiales. La porosité de fissures initiales est donc très faible. Dans le cas de l'échantillon TH01, cette phase est quasi inexistante, ce qui est cohérent avec l'observation visuelle de cet échantillon qui ne présente aucune fissure visible à l'œil nu (contrairement aux 2 échantillons de Box 18). Passé cette phase initiale de fermeture des fissures initiale, le comportement est quasi linéaire et les cycles de déchargement-rechargement sont pratiquement confondus avec la courbe de chargement (surtout pour les 2 échantillons de Box 18), ce qui indique un comportement parfaitement élastique jusqu'à 10 MPa de pression de confinement. Les modules d'incompressibilité drainés du squelette K ont donc été déterminés à partir de la pente des courbes de chargement volumique, dans la partie linéaire, et ces valeurs sont représentées dans le tableau 3. 1. Les 2 échantillons de Box 18 ont des valeurs de K très proches (tableau 3. 1), ce qui permet de s'assurer de la répétabilité des mesures. L'échantillon TH01 est un peu plus déformable.

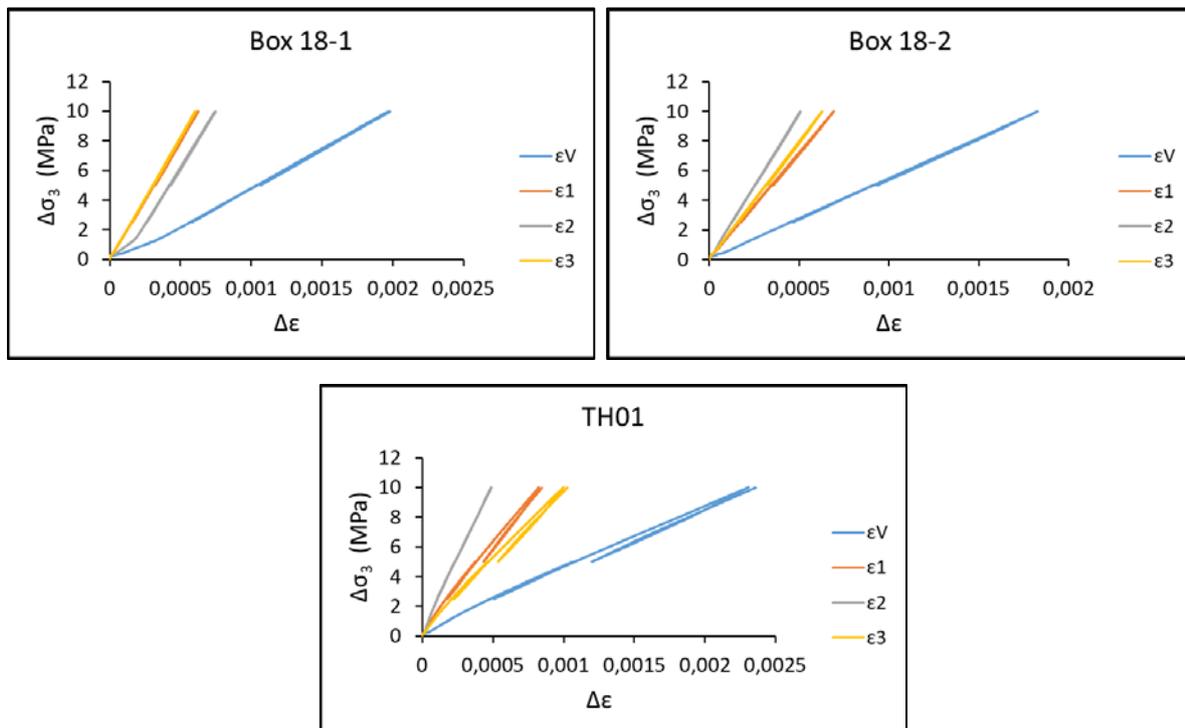


Figure 3. 8: Déformations en fonction de la pression de confinement pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité du squelette

Tableau 3. 1: Paramètres poro-élastiques pour les 3 échantillons de charbon testés (Box 18-1, Box 18-2, TH01) : module d'incompressibilité drainé du squelette K , module d'incompressibilité de la matrice solide K_s , coefficient de Biot α

| | Folschviller | | | La Houve |
|-------------|--------------|----------|---------|----------|
| | Box 18-1 | Box 18-2 | Moyenne | TH01 |
| K (MPa) | 5400 | 5500 | 5450 | 4100 |
| K_s (MPa) | 5860 | 6150 | 6050 | 8450 |
| α | 0.08 | 0.11 | 0.09 | 0.51 |

3.3.1.2. Détermination du module d'incompressibilité isotrope de la matrice solide K_s , du coefficient de Biot α_s et du module de gonflement Z_p

Les figures 3. 9, 3. 10, 3. 11 et 3. 12 représentent l'évolution des déformations avec le temps pour les 3 cubes testés au cours des essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec He, Ar, CH₄ et CO₂, respectivement. La figure 3. 13 représente les déformations volumiques à l'équilibre (i.e., le maximum mesuré pour chaque palier de pression) en fonction de la pression de gaz pour les 3 cubes testés au cours de ces mêmes essais de compressibilité de la matrice.

Concernant les essais à l'He (figure 3. 9), qui est un gaz inerte et a très peu ou pas d'interaction avec le charbon (García *et al.*, 2010; Day *et al.*, 2008 ; Mukherjee et Misra, 2018; Wang *et al.*, 2022) en comparaison avec les autres gaz utilisés, les déformations sont contractantes (positives) quel que soit l'échantillon, signe d'une compression de la matrice sous l'effet de la pression de gaz. Il n'y a pas d'anisotropie évidente dans les déformations contractantes de la matrice solide. Pour les 3 échantillons de charbon, le module d'incompressibilité de la matrice solide K_s (équation 3.4) peut être calculé à partir de la pente (régression linéaire sur les 5 points correspondant aux 5 paliers de pression) de la courbe déformations volumiques vs pression d'injection obtenue à l'hélium (figure 3. 13). Les valeurs de K_s sont représentées dans le tableau 3. 1. Les 2 échantillons de Box 18 ont des valeurs de K_s très proches, ce qui permet encore une fois de s'assurer de la répétabilité des mesures. L'échantillon TH01 a une matrice solide moins déformable.

Concernant les essais aux gaz adsorbants (Ar, CH₄, CO₂), les déformations sont dilatantes (négatives) pour les 2 échantillons de Box 18, signe d'un gonflement de la matrice sous l'effet de la pression de gaz (figures 3. 10, 3. 11 et 3. 12). Il n'y a pas d'anisotropie évidente dans les déformations de gonflement de la matrice solide, quel que soit le gaz adsorbant. Les courbes de déformations des 2 échantillons de Box 18 sont très semblables, ce qui permet encore une fois de s'assurer de la répétabilité des mesures. La figure 3. 13 montre que pour les 2 échantillons de Box 18, le gonflement et donc l'adsorption sont les plus importants pour le CO₂, suivi par le CH₄ et finalement l'Ar qui s'adsorbe le moins. Il est important de noter à ce stade que l'Ar n'est pas totalement inerte vis-à-vis du charbon de Folschviller (Box 18). Par ailleurs, le gonflement (ou dilatation) est plus important avec le CO₂ par rapport au CH₄, ce qui est lié à l'affinité et à la quantité adsorbée plus importante de CO₂ (voir au chapitre 2 : 2.4.2).

Dans le cas de l'échantillon de La Houve TH01 avec les gaz adsorbants (Ar, CH₄, CO₂), le comportement est complètement différent des 2 échantillons de Box 18 (figures 3. 9, 3. 10, 3. 11, 3. 12 et 3. 13). Les déformations sont contractantes (positives) pour tous les gaz. La déformation volumique contractante est la moins importante avec He, puis elle augmente en

fonction de la nature du gaz dans l'ordre suivant : $\text{He} < \text{Ar} < \text{CH}_4 < \text{CO}_2$. Pour expliquer cela, on suppose que plus la taille de l'élément chimique est grande ($\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{Ar} > \text{He}$), moins cet élément chimique rentre dans l'échantillon et moins la matrice solide est sollicitée mécaniquement seule (et moins l'échantillon gonfle du fait de l'adsorption). En fait, plus la taille de l'élément chimique est grande, plus le squelette est sollicité mécaniquement et donc plus la déformation volumique contractante est grande. Cette explication est plausible compte tenu du fait que cet échantillon de charbon est très peu fissuré comparé au charbon de Folschviller qui n'est donc pas affecté par ce phénomène de non-pénétration des grosses molécules de gaz (figure 3. 2). Au final, pour l'élément chimique de plus grande taille (CO_2), on arrive à la configuration de l'essai de compressibilité du squelette représenté sur la Figure 3. 8. Il faut noter que les déformations volumiques contractantes à l'Ar, CH_4 et CO_2 sont encore plus grandes que pour cet essai de compressibilité du squelette (figure 3. 8), ce qui peut paraître étrange mais qui peut être expliqué par le fait que les déformations ne sont pas bien stabilisées pour l'échantillon TH01, quel que soit le gaz et le palier de pression (figures 3. 10, 3. 11 et 3. 12). On notera que pour le CO_2 à partir de 3 MPa, la déformation volumique commence à devenir dilatante, ce qui indique que le gonflement commence à être visible pour ce gaz qui a une affinité avec le charbon, supérieure à celle du CH_4 . La conclusion de tout ceci est que pour cet échantillon TH01, le coefficient de contrainte effective (Biot) révisé α_s et le module de gonflement Z_p ne pourront pas être déterminés. Seuls K et K_s (déterminé avec l'He) peuvent être conservés (tableau 3. 1) même si ce dernier est aussi entaché d'une incertitude (il n'est pas sûr que He ait parfaitement pénétré l'échantillon et sollicité uniquement la matrice solide).

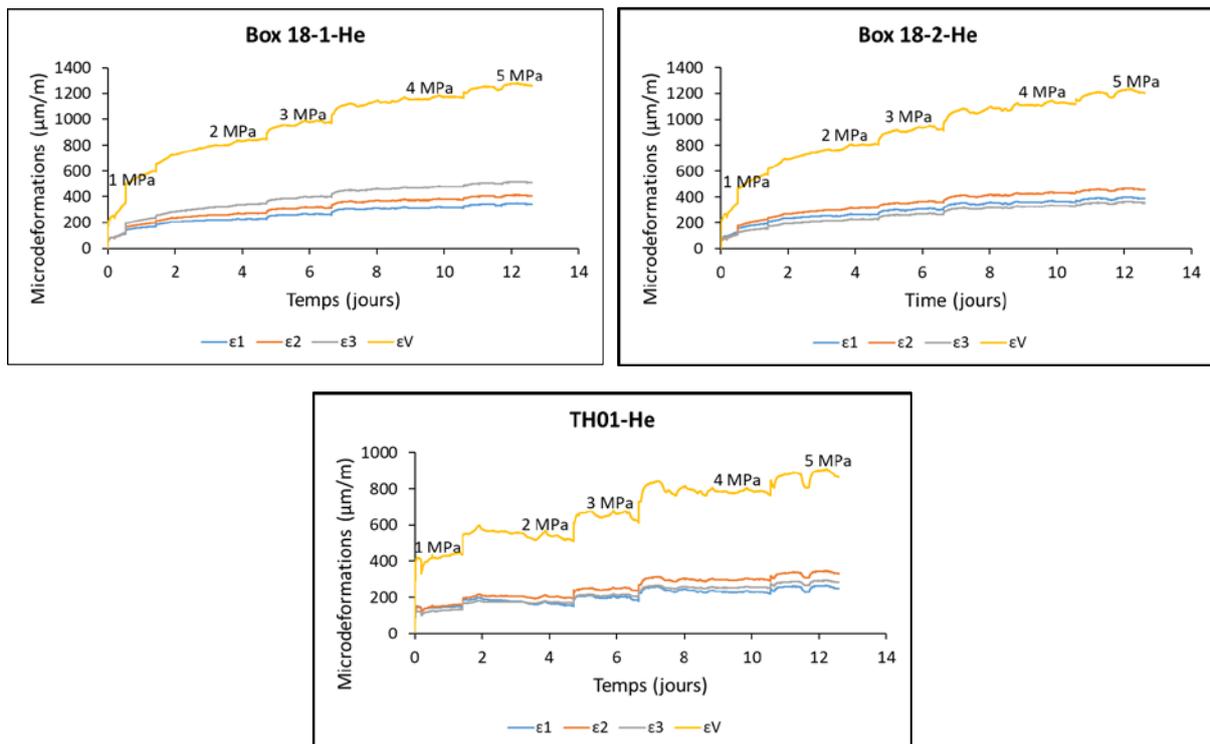


Figure 3. 9: Evolution des déformations avec le temps pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec He.

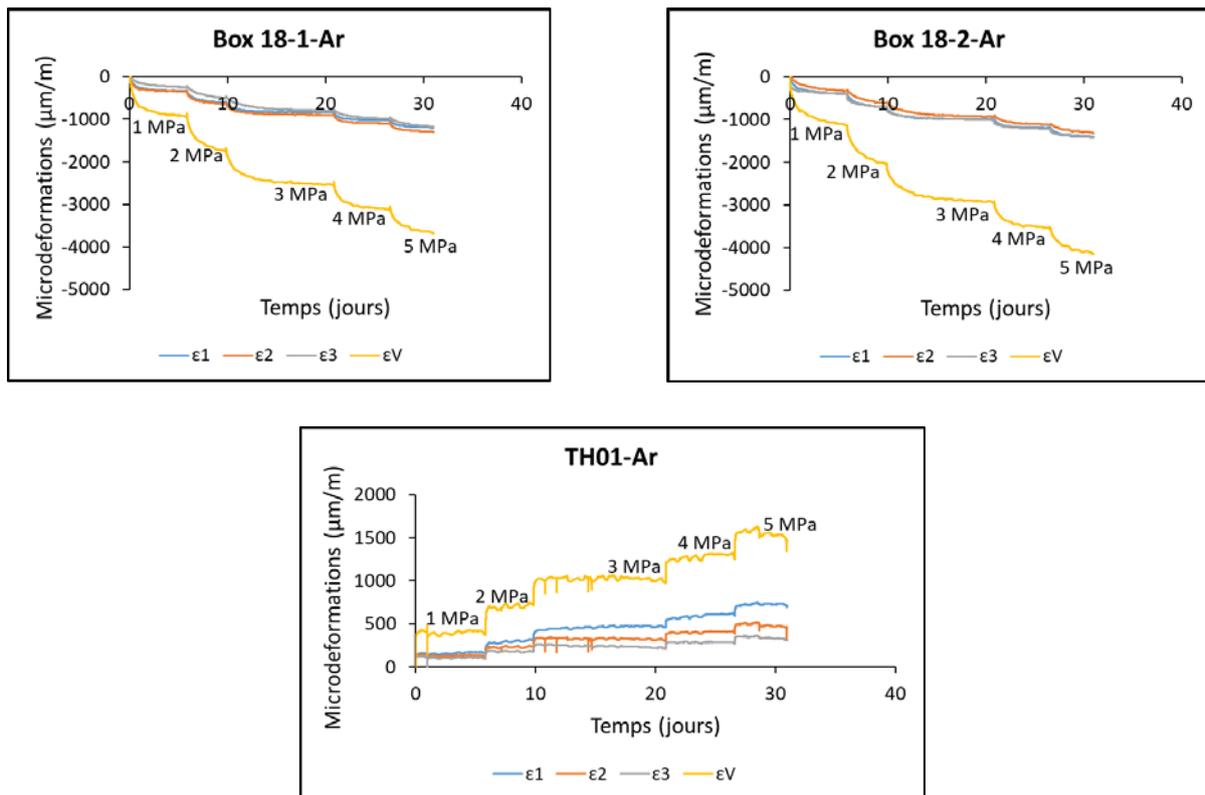


Figure 3. 10: Evolution des déformations avec le temps pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec Ar.

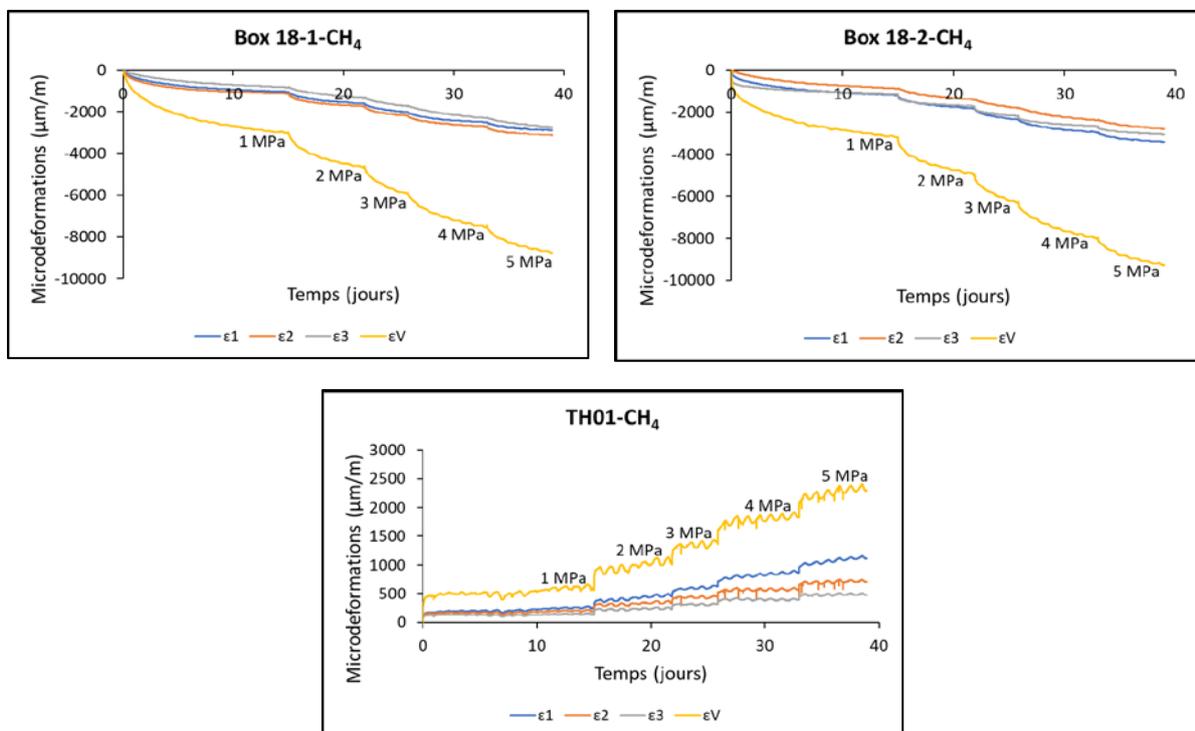


Figure 3. 11: Evolution des déformations avec le temps pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec CH_4 .

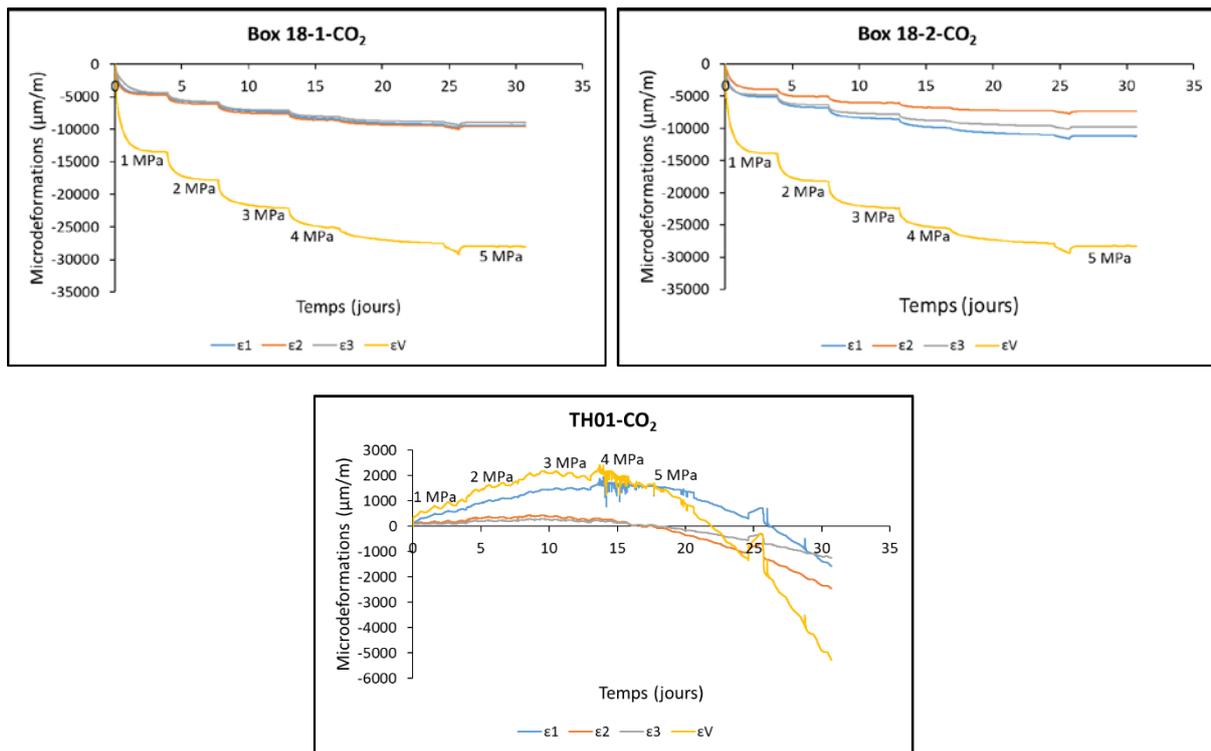


Figure 3. 12: Evolution des déformations avec le temps pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec CO_2 .

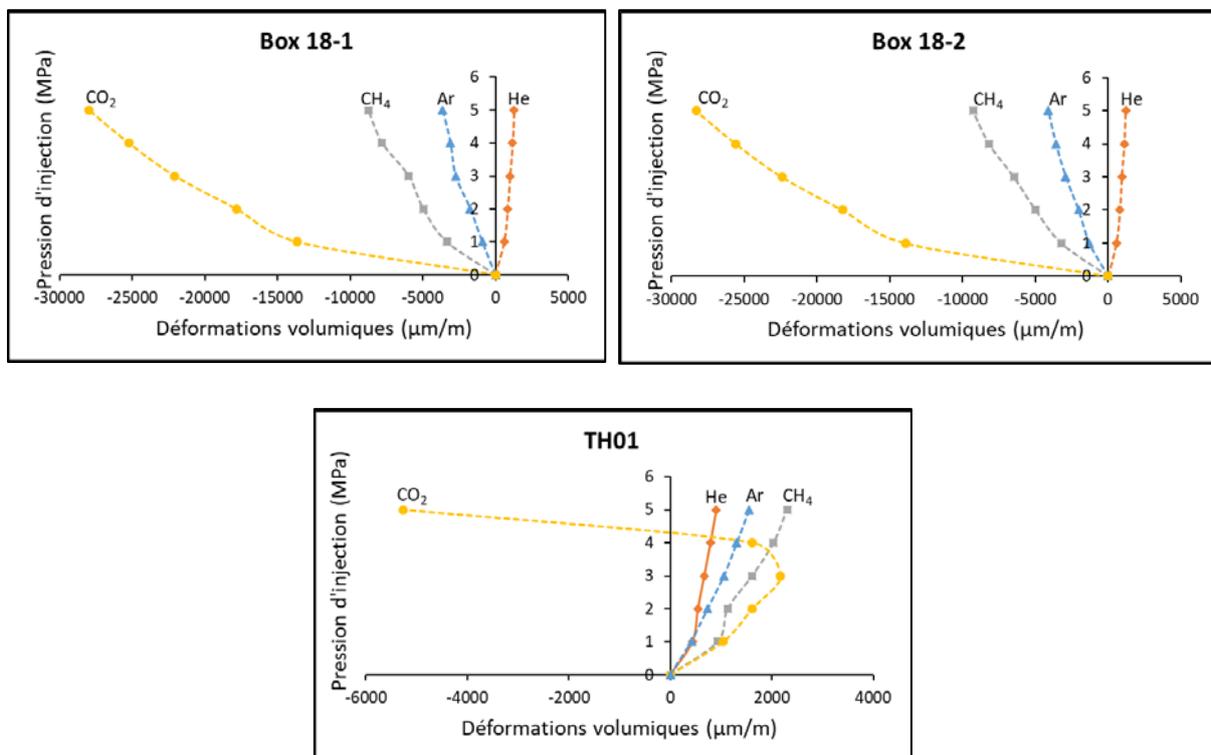


Figure 3. 13: Déformations volumiques à l'équilibre en fonction de la pression de gaz pour les 3 cubes testés : essais de compressibilité de la matrice ($\Delta P = \Delta p$) avec He, Ar, CH_4 et CO_2 .

Il est maintenant possible de déterminer le coefficient de Biot α_s et le module de gonflement Z_p pour chaque gaz adsorbant (Ar, CH₄ et CO₂). Commençons par le module de gonflement Z_p et les paramètres du modèle de Langmuir (la déformation volumique maximale ε_l et la pression P_L) associés en résolvant l'équation 3.8. La contribution de la compression mécanique (déterminée avec l'He) à la déformation volumique totale (mesurée au cours des essais avec les gaz adsorbants) n'est pas négligeable (figure 3. 13). Donc pour obtenir la déformation volumique dilatante induite par la sorption, il faut soustraire la déformation volumique contractante purement mécanique mesurée à l'He de la déformation volumique totale mesurée à l'Ar, CH₄ et CO₂. Ainsi, on peut résoudre l'équation de l'évolution de la déformation volumique liée au gonflement/retrait de la matrice $\varepsilon_{v,s}$ en fonction de la pression de gaz p (équation 3.8) et obtenir les constantes de Langmuir ε_l (déformation volumique maximale à une pression de pore infinie) et P_L (pression de pore pour laquelle la déformation volumique mesurée atteint $0.5\varepsilon_l$). L'obtention de ces 2 constantes de Langmuir a été faite par régression non linéaire avec le logiciel de calcul formel Mathematica (Wolfram Research).

La figure 3. 14 représente les ajustements non linéaires pour les 2 échantillons de Box 18 et pour les 3 gaz adsorbants (Ar, CH₄ et CO₂). On constate que le modèle de l'isotherme de Langmuir ajuste très bien les données expérimentales pour les 2 échantillons de Box 18 et pour tous les gaz. On observe clairement que le gonflement est le plus important avec le CO₂, suivi par le CH₄ et enfin l'Ar. A 5 MPa de pression, le gonflement est d'environ 3% pour les 2 échantillons de Box 18 avec le CO₂, d'environ 1% avec le CH₄ et seulement 0.5% environ avec l'Ar. On a donc un facteur de 3 entre le CO₂ et le CH₄, rapport déjà observé expérimentalement par Sang *et al.* (2017) sur des échantillons de charbon du bassin de l'Illinois (Etats-Unis). Cependant, le charbon de Folschviller (Box 18) a un taux de gonflement (au CO₂ et au CH₄) plus de 50% supérieur par rapport au charbon du bassin de l'Illinois, à la même pression de gaz de 5 MPa.

Les constantes de Langmuir (ε_l et P_L) obtenues à partir des ajustements non linéaires sont représentées dans le tableau 3. 2. Elles sont similaires pour les 2 échantillons de Box-18, ce qui montre encore une fois l'homogénéité de cube et la répétabilité des mesures. La déformation volumique maximale à une pression de pore infinie ε_l est d'environ 1% pour l'Ar, 2% pour le CH₄ et 4% pour le CO₂, ce qui illustre encore une fois que le CO₂ a une affinité avec le charbon, supérieure à celle du CH₄, deux fois plus grande donc selon le modèle théorique de Langmuir. Concernant l'Argon, il génère également un gonflement (assez léger) dans le charbon de Folschviller (Box 18), ce qui est un point important à prendre en considération lorsque l'on cherche à utiliser un gaz inerte pour des essais sur le charbon. L'Hélium est un gaz inerte pour le charbon et donc l'Argon ne l'est pas. Les valeurs de ε_l obtenues sur le charbon de Folschviller sont légèrement supérieures à celles obtenues par Sang *et al.* (2017) sur le charbon du bassin de l'Illinois : 1.4% pour le CH₄ et 3.6% pour le CO₂. P_L , i.e. la pression de pore pour laquelle la déformation volumique mesurée atteint $0.5\varepsilon_l$, est d'environ 6 MPa pour l'Ar, 4.6 MPa pour le CH₄ et 2.1 MPa pour le CO₂. Ceci signifie que le gonflement maximal est atteint plus rapidement (c.à.d. avec une pression moindre) avec le CO₂. Les valeurs de P_L obtenues sur le charbon de Folschviller sont significativement inférieures à celles obtenues par Sang *et al.* (2017) sur le charbon du bassin de l'Illinois : 5.7 MPa pour le CH₄ et 4.8 MPa pour le CO₂. Ceci indique finalement que le charbon de Folschviller (Box 18) gonfle plus et atteint son potentiel de gonflement plus rapidement (c.à.d. avec une pression moindre) que le charbon du bassin de l'Illinois, que ce soit avec CH₄ ou CO₂.

Tableau 3. 2: Paramètres du modèle de Langmuir (ε_L et P_L) pour les échantillons du charbon de Folschviller (Box 18-1, Box 18-2)

| | Folschviller | | |
|--------------------------|--------------|----------|---------|
| | Box 18-1 | Box 18-2 | Moyenne |
| Langmuir Ar | | | |
| ε_L | 0.0113 | 0.0113 | 0.0113 |
| P_L (MPa) | 6.42 | 5.54 | 5.98 |
| Langmuir CH ₄ | | | |
| ε_L | 0.0180 | 0.0211 | 0.0195 |
| P_L (MPa) | 4.14 | 5.14 | 4.64 |
| Langmuir CO ₂ | | | |
| ε_L | 0.0407 | 0.0406 | 0.0407 |
| P_L (MPa) | 2.13 | 2.06 | 2.09 |

Connaissant le module d'incompressibilité K_s et les constantes de Langmuir ε_L et P_L (tableau 3. 2), il est maintenant possible de calculer et représenter l'évolution du module de gonflement Z_p (équation 3.8) et du coefficient de contrainte effective (Biot) révisé α_s (équation 3.10). L'évolution de ces 2 coefficients est représentée sur la figure 3. 15 en fonction de la pression des différents gaz (Ar, CH₄, CO₂) pour le charbon de Folschviller (Box 18). Le module de gonflement Z_p augmente linéairement avec la pression de gaz, ce qui signifie que la capacité de gonflement diminue avec la pression de gaz. Les valeurs de Z_p pour tous les gaz sont largement inférieures au module d'incompressibilité des grains solides même pour les pressions de gaz les plus élevées (jusqu'à 7 MPa sur la figure 3. 15), ce qui indique que la déformation volumique est beaucoup plus sensible à l'effet du gonflement induit par la sorption des gaz qu'à l'effet purement mécanique. Le module de gonflement Z_p est le plus important pour l'Ar, suivi par CH₄ et finalement CO₂, montrant que la capacité de gonflement du charbon au CO₂ est la plus importante.

Le coefficient de contrainte effective (Biot) α obtenu avec l'He, c.à.d. un gaz inerte n'induisant pas de gonflement, est égal à 0.09 en moyenne pour le charbon de Folschviller (Box 18) et 0.51 pour le charbon de La Houve (tableau 3. 1). Dans le concept classique de la loi de contrainte effective pour les milieux poreux non-adsorbants, α est inférieur à l'unité (sa limite basse est la porosité connectée). La très faible valeur de α pour le charbon de Folschviller (Box 18) est liée au fait que le module d'incompressibilité de la matrice solide K_s est à peine supérieur au module d'incompressibilité drainé du squelette K (équation 3.3). Ceci peut être expliqué par le fait que malgré une très forte porosité (près de 27%) de cet échantillon, une très faible partie de celle-ci est connectée (« cleat system » ou macropores > 500 Å) et que l'essentiel est non connecté ou occlus/fermé dans la matrice rocheuse (microporosité primaire < 500 Å). En effet, le coefficient de Biot diminue avec la diminution de la porosité connectée et avec l'augmentation de la porosité occluse (K et K_s se rapprochent). Puisque le gaz ne participe à la réponse (couplage) hydromécanique que dans les macropores où il est à l'état libre et non pas dans les micropores où il est à l'état adsorbé, le couplage hydromécanique est donc très faible pour ce charbon et la contrainte effective (équations 3.1 et 3.2) est donc très faiblement influencée par la pression de pore si le fluide interstitiel est un gaz inerte non adsorbant/gonflant comme l'He. Dans le cas du charbon de La Houve (TH01), α est beaucoup plus grand (0.51) et donc le couplage hydromécanique est beaucoup plus important. Ceci peut être expliqué par le

fait que malgré une faible porosité (8%) de cet échantillon, une large partie de celle-ci est connectée. Par rapport au charbon de Folschviller, cela doit se traduire par un module K plus faible et un module K_s plus élevé, ce qui est confirmé par nos mesures (tableau 3. 1).

Concernant le coefficient de contrainte effective (Biot) révisé pour prendre en compte le gonflement induit par l'adsorption des différents gaz α_s (équation 3.10), les valeurs obtenues sont très largement supérieures à la limite unitaire et diminuent avec l'augmentation de la pression de gaz (ce qui est la conséquence de l'augmentation linéaire du module de gonflement Z_p avec la pression évoquée plus haut et qui traduit le fait que la capacité de gonflement diminue avec la pression de gaz). Ce coefficient est beaucoup plus important pour le CO₂ que pour les autres gaz, ce qui suggère que plus la capacité de gonflement est élevée, plus le coefficient de contrainte effective est grand et plus l'influence du gonflement volumique est grande (Sang *et al.*, 2017). Ces valeurs très élevées de α_s indiquent également que les variations de la déformation volumique totale (équations 3.9 et 3.10) sont plus sensibles à la pression du gaz adsorbant qu'à la pression de confinement. Les valeurs très élevées de α_s (équation 3.10) obtenues sur le charbon de Folschviller, avec le CH₄ mais surtout avec le CO₂, sont liées au fait que le module d'incompressibilité drainé du squelette K est à peine inférieur au module d'incompressibilité de la matrice solide K_s (tableau 3. 1). La valeur de K_s obtenue sur le charbon de Folschviller est normale et semblable à celle obtenue sur le charbon du bassin de l'Illinois (Sang *et al.*, 2017). Par contre, la valeur de K est bien plus élevée pour le charbon de Folschviller. Ceci est lié au fait que ce charbon a une très faible porosité connectée (ce qui n'est par ailleurs pas le cas du charbon de La Houve). Si K se rapproche de K_s , cela signifie d'une certaine manière que la porosité connectée tend vers 0 et donc qu'il n'y a plus de couplage hydromécanique induit par la pression de pore (la partie gauche de l'équation 3.10 s'annule). Par contre, si K augmente (ce qui signifie que la raideur du squelette augmente et se rapproche donc de celle de la matrice solide K_s), le couplage hydromécanique induit par le gonflement de la matrice du charbon augmente également (la partie droite de l'équation 3.10 augmente).

Connaissant le coefficient de Biot α pour l'He (équation 3.3) et α_s pour les autres gaz adsorbants/gonflants (équation 3.10), et en considérant qu'aucune contrainte extérieure n'est appliquée sur les cubes ($\sigma_m = 0$), il est possible de calculer la contrainte moyenne effective σ'_m (équation 3.9) en fonction de la pression du gaz. Celle-ci est représentée sur la figure 3. 16 pour tous les gaz. On constate que pour He, la contrainte moyenne effective reste assez modérée et son évolution est évidemment linéaire puisque α est une constante. Pour les autres gaz adsorbants/gonflants, la contrainte moyenne effective est beaucoup plus élevée, surtout pour le CO₂, et son évolution suit celle de α_s (figure 3. 15). On arrive ainsi pour 5 MPa de pression de CO₂ à une contrainte moyenne effective de -157 MPa. Cette contrainte en traction (négative) très importante correspondrait physiquement selon cette théorie à la surpression dans les pores (générée par la pression de gaz et le gonflement de la matrice) nécessaire pour arriver à la déformation volumique dilatante mesurée sur les cubes (figure 3. 13). Dans la configuration où l'échantillon serait bloqué aux limites (i.e., volume constant), on annule le terme ε_v dans l'équation (3.9) et on peut calculer la contrainte moyenne totale σ_m qui est donc égale à $-\sigma'_m$ calculé précédemment et représenté sur la figure 3. 16. Cette contrainte représenterait physiquement la surpression induite dans les pores par la pression de gaz et le gonflement de la matrice, car l'échantillon ne peut pas se déformer. Il s'agit ici évidemment d'une approche théorique destinée à modéliser le gonflement (déformation volumique ou pression de gonflement) induit par l'adsorption de gaz mais qui sort du cadre de la mécanique classique des milieux poreux et ses garde-fous thermodynamiques associés (notamment sur les valeurs admissibles du coefficient de Biot).

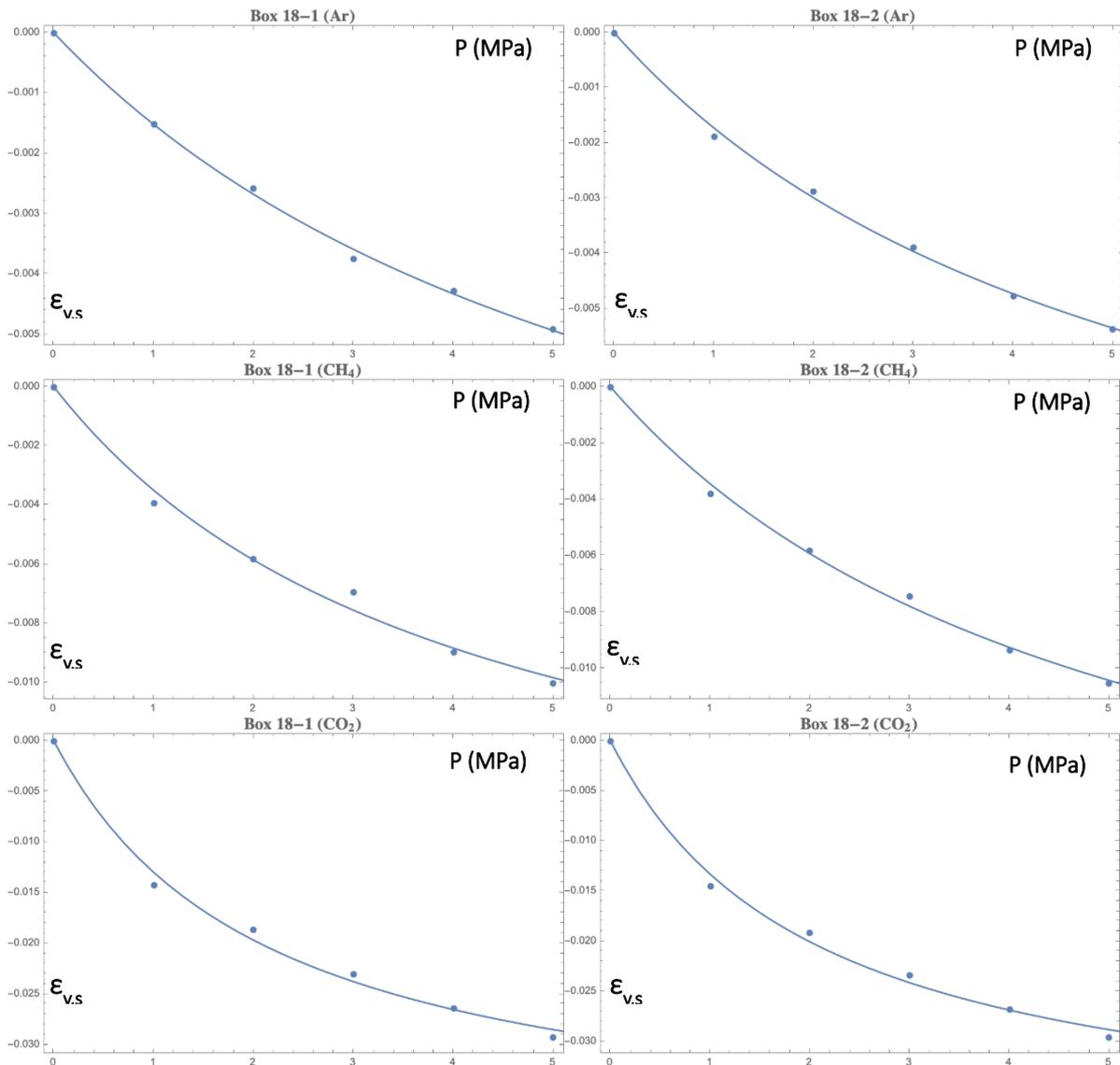


Figure 3. 14: Déformations volumiques liées au gonflement/retrait de la matrice $\epsilon_{v,s}$ en fonction de la pression du gaz adsorbant (He, Ar, CH₄ et CO₂) pour les 2 échantillons de Box 18 : points expérimentaux et ajustements non linéaires avec la loi de Langmuir.

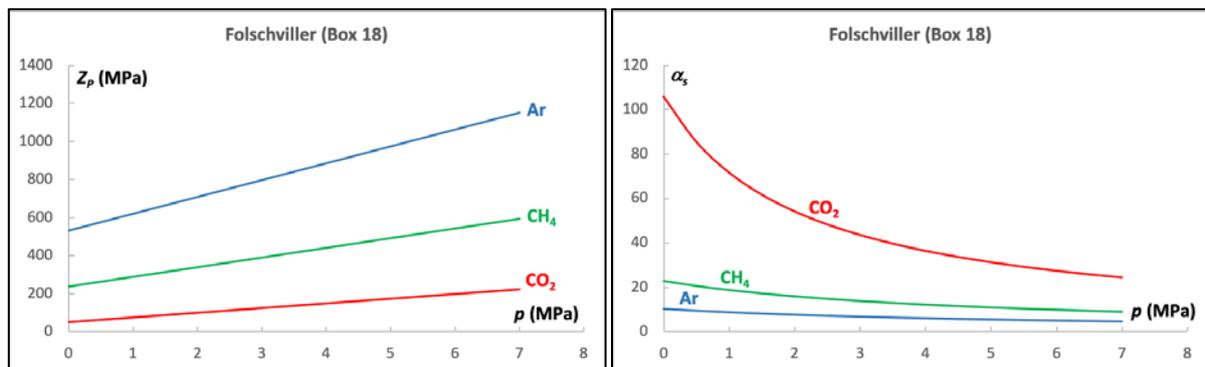


Figure 3. 15: Evolution du module de gonflement Z_p (à gauche) et du coefficient de contrainte effective α_s (à droite) en fonction de la pression des différents gaz (Ar, CH₄, CO₂) pour le charbon de Folschviller (Box 18).

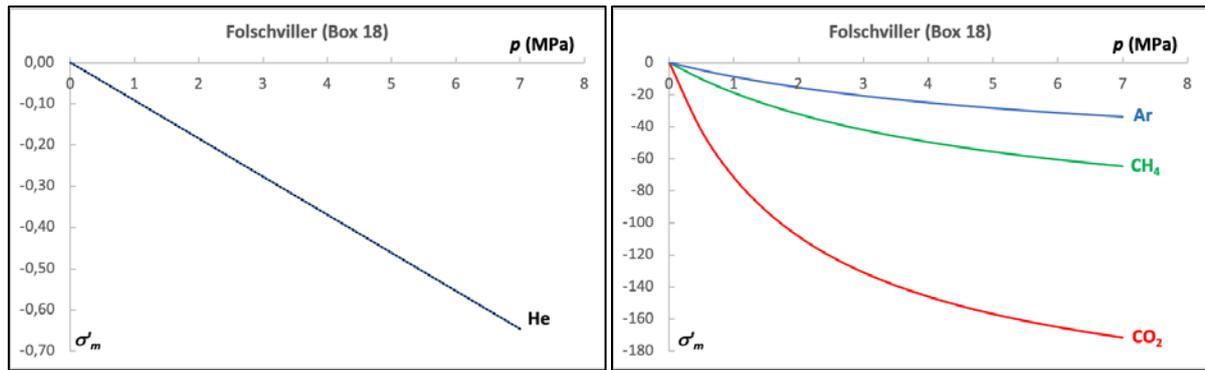


Figure 3. 16: Evolution de la contrainte moyenne effective σ'_m en fonction de la pression des différents gaz (He, Ar, CH₄, CO₂) pour le charbon de Folschviller (Box 18).

3.3.2. Essais de perméabilité au gaz sur cylindre en cellule triaxiale

3.3.2.1. Mesures de perméabilité

La pression de percée obtenue avec l'échantillon de Folschviller (Box 18) est de 0.5 MPa. La pression de référence pour les mesures de perméabilité sera donc de 1.5 MPa, pression suffisamment élevée pour pouvoir raisonnablement négliger les effets de glissement (Klinkenberg). Les tableaux 3. 3 et 3. 4 présentent respectivement les différents paliers de pression d'injection de l'hélium et du CO₂ ainsi que les perméabilités correspondantes. La différence de pression (1 MPa) entre l'amont et l'aval de la cellule est constante à chaque palier. La figure 3. 17 représente l'évolution de la perméabilité à l'hélium et au CO₂ de l'échantillon Box 18 (Folschviller) en fonction de la pression moyenne de gaz.

La perméabilité à l'He est globalement plus élevée que celle au CO₂ mais reste dans le même ordre de grandeur. Ce résultat a déjà été montré par ailleurs, notamment par Liu et Spiers, (2022) sur le charbon très bitumineux et volatile de Brzeszcze (Pologne). Par ailleurs, la perméabilité à l'He augmente de manière exponentielle avec la pression (de $3.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ à $9.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ de 1.5 MPa à 5.5 MPa), tandis que la perméabilité au CO₂ augmente à peine et tend à se stabiliser avec la pression (de $1.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ à $1.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ de 1.5 MPa à 4.5 MPa). Pour expliquer ces évolutions, il faut prendre en compte à la fois le couplage hydromécanique induit par l'augmentation de la pression de pore (gaz) et le gonflement de la matrice du charbon. Les équations présentées précédemment dans le cadre de la mécanique des milieux poreux adsorbants permettent de décrire l'évolution de la déformation volumique totale causée par la contrainte hydrostatique, la pression de pore et le gonflement de la matrice du charbon (via le modèle de Langmuir). Ceci est obtenu via le concept du coefficient de contrainte effective (Biot) révisé α_s (équation 3.10). Cette théorie conduit à des valeurs du coefficient de Biot α_s (très largement supérieures à 1 (figure 3. 15).

Pour formaliser l'évolution de la perméabilité en fonction de la nature et pression du gaz, il faut décrire l'évolution de la porosité connectée. Pour cela, nous devons revenir dans le cadre plus classique de la mécanique des milieux poreux pour lequel le coefficient de Biot α est compris entre 0 à 1 (sa limite basse est la valeur de la porosité connectée). Considérant le cas d'un fluide classique non adsorbant comme l'He, la variation de la porosité Lagrangienne s'écrit dans le cas isotherme (Coussy, 2004) :

$$\phi - \phi_0 = -\alpha \varepsilon_v + \frac{(\alpha - \phi_0)(p - p_0)}{K_s} \quad (3.14)$$

Où ϕ_0 est la porosité connectée initiale.

Dans le cas de gaz adsorbants (Ar, CH₄ et CO₂), on peut considérer le modèle d'adsorption de Langmuir (1918) réécrit en termes de déformation volumique (Shi et Durucan, 2004) donné par l'équation (3.8). La plupart des modèles de porosité/perméabilité sont basés sur cette formulation (e.g., Connell *et al.*, 2010 ; Cui et Bustin, 2005 ; Palmer et Mansoori, 1998 ; Pekot et Reeves, 2003 ; Saliya *et al.*, 2015 ; Sawyer *et al.*, 1990 ; Seidle et Huitt, 1995 ; Shi et Durucan, 2004 ; Wu *et al.*, 2010). En suivant une approche similaire à celle de Palmer et Mansoori (1998), on intègre l'équation de la déformation volumique induite par la sorption (équation 3.8) dans l'expression (3.14) pour obtenir finalement la variation de la porosité Lagrangienne prenant en compte le gonflement lié au phénomène de sorption (en considérant que $p_0 = 0$) :

$$\phi - \phi_0 = -\alpha\varepsilon_v + \frac{p(\alpha - \phi_0)}{K_s} - \frac{\varepsilon_l p}{P_L + p} \quad (3.15)$$

Finalement, pour prendre en compte la variation de la perméabilité k avec la porosité ϕ , on utilise la relation bien connue suivante (Cui et Bustin, 2005 ; Liu *et al.*, 1999 ; McKee *et al.*, 1988) :

$$\frac{k}{k_0} = \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^3 \quad (3.16)$$

En prenant en compte ce cadre théorique, on peut expliquer de manière plus claire l'évolution des mesures de perméabilité à l'He et au CO₂ (figure 3. 17). A l'He, l'augmentation de la pression induit par couplage hydromécanique (diminution de la contrainte effective moyenne) une augmentation plus ou moins linéaire de la porosité (équation 3.14) qui, selon la fonction puissance (équation 3.16), génère une augmentation « exponentielle » de la perméabilité qui colle bien avec les résultats expérimentaux. Au CO₂, selon l'équation 3.15, l'augmentation de la pression induit d'une part une augmentation plus ou moins linéaire de la porosité par couplage hydromécanique (diminution de la contrainte effective moyenne) et d'autre part une diminution non linéaire de la porosité due au gonflement volumique de la matrice du charbon (figure 3. 14). Cette évolution complexe de la porosité, couplée à la fonction puissance (équation 3.16) entre la perméabilité et la porosité, peut expliquer pourquoi la perméabilité mesurée au CO₂ est plus faible que celle à l'He, et pourquoi elle augmente très peu d'abord puis tend à se stabiliser avec la pression. A partir d'environ 3.5 MPa de pression de CO₂, le gonflement de la matrice prend le pas sur le couplage hydromécanique.

Évidemment, il faudrait vérifier cela en appliquant les équations (3.14 et 3.16) aux données expérimentales. Cependant, tous les paramètres de ces équations ne peuvent être renseignés pour cette expérience, ce qui ne permet pas de déterminer correctement l'évolution de la porosité et de la perméabilité au cours de l'essai de perméabilité. En effet, on ne peut utiliser tous les coefficients poro-élastiques déterminés précédemment sur les cubes (tableau 3. 1). Il y a de fortes chances que K_s et les paramètres de l'isotherme de Langmuir soient les mêmes, car ce sont des données de la matrice qui sont les mêmes pour les cubes et le cylindre. Par contre, K peut varier fortement d'un échantillon à un autre, car c'est une donnée de la structure qui varie en fonction de la porosité et des fissures. Donc le coefficient de Biot α peut varier d'un échantillon à un autre. Les mesures de K et K_s n'ont pas pu être faites sur ce cylindre, car il n'était pas équipé de jauges de déformation. Ces jauges de déformation auraient également permis de mesurer les déformations volumiques totales ε_v , (équations 3.14 et 3.15) au cours de l'essai de perméabilité. Finalement, la porosité connectée initiale du cylindre ϕ_0 , qui est une

donnée essentielle, n'est pas connue parfaitement. Elle devrait être mesurée précisément aux gaz, ce qui n'est actuellement pas possible au laboratoire.

Tableau 3. 3: Paliers d'injections de He et perméabilités correspondantes de l'échantillon Box 18

| Pression amont (MPa) | Pression aval (MPa) | Perméabilité k_a (m ²) |
|----------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 2 | 1 | 2.94*10 ⁻¹⁸ |
| 3 | 2 | 3.75*10 ⁻¹⁸ |
| 4 | 3 | 4.85*10 ⁻¹⁸ |
| 5 | 4 | 6.37*10 ⁻¹⁸ |
| 6 | 5 | 8.98*10 ⁻¹⁸ |

Tableau 3. 4: Paliers d'injections du CO₂ et perméabilités correspondantes de l'échantillon Box 18

| Pression amont (MPa) | Pression aval (MPa) | Perméabilité k_a (m ²) |
|----------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 2 | 1 | 1.16*10 ⁻¹⁸ |
| 3 | 2 | 1.38*10 ⁻¹⁸ |
| 4 | 3 | 1.53*10 ⁻¹⁸ |
| 5 | 4 | 1.56*10 ⁻¹⁸ |

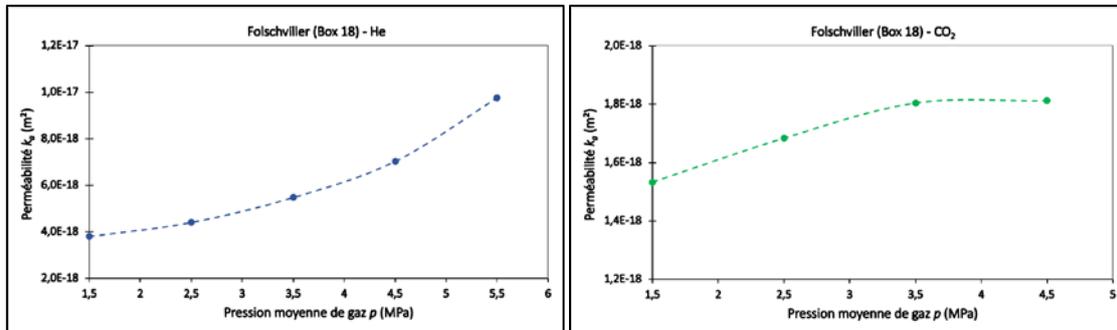


Figure 3. 17: Evolution de la perméabilité à l'hélium (à gauche) et au CO₂ (à droite) de l'échantillon Box 18 en fonction de la pression moyenne de gaz

3.4. Conclusion

Dans le cas du charbon, l'injection d'un gaz adsorbant sous pression induit deux types de perturbations : physico-chimique (adsorption et gonflement) et par couplage hydromécanique (diminution de la contrainte effective), ce qui a pour conséquence d'impacter significativement les propriétés pétro-physiques (perméabilité, porosité) de ce milieu poreux adsorbant et donc d'influer sur le processus d'injectivité à l'échelle du site de stockage. Afin de caractériser ces phénomènes couplés physico-chimio-poro-mécaniques, des essais de

laboratoire sur du charbon à l'état de roche ont été réalisés en cellule de compression triaxiale afin de déterminer les valeurs des coefficients poro-élastiques (coefficient de Biot, modules d'incompressibilité de la matrice solide et du squelette, module de gonflement) en fonction de la nature du gaz (He, Ar, CH₄ et CO₂) et de caractériser l'impact de la pression et la nature du gaz sur la perméabilité mesurée en régime permanent. Deux charbons ont été testés, celui de Folschviller (Box 18) et celui de La Houve (TH01). Les résultats ont été interprétés dans le cadre de la mécanique des milieux poreux adsorbants.

Le charbon de Folschviller (Box 18) est initialement plus fissuré que celui de La Houve (TH01). Les 2 charbons ont été testés sous un état de contrainte isotrope et leur comportement mécanique reste globalement élastique isotrope. Le squelette du charbon de Folschviller est moins déformable que celui de La Houve. Le module d'incompressibilité de la matrice solide a été déterminé à l'He (gaz non absorbant). Il est plus élevé pour le charbon de la Houve. Il en résulte un coefficient de contrainte effective élastique (Biot) de 0.1 environ pour le charbon de Folschviller et d'environ 0.5 pour celui de La Houve. Les essais de compressibilité de la matrice aux gaz adsorbants (Ar, CH₄, CO₂) génèrent des gonflements liés à l'adsorption dans tous les cas pour le charbon de Folschviller, même pour l'Ar (supposé inerte initialement). A 5 MPa de pression de gaz, le gonflement est d'environ 3% avec le CO₂, d'environ 1% avec le CH₄ et seulement 0.5% environ avec l'Ar. On a donc un facteur de 3 entre le CO₂ et le CH₄. Cela illustre la grande affinité aux gaz adsorbants de ce charbon, ce qui en fait un très bon candidat pour les opérations de type CO₂-ECBM. Dans le cas de l'échantillon de La Houve, les déformations sont contractantes pour tous les gaz soulignant l'absence de gonflement de la matrice (sauf pour le CO₂ à partir de 3 MPa). Ceci s'explique par le fait que les gaz n'arrivent pas à pénétrer cet échantillon très peu fissuré, contrairement au charbon de Folschviller. Par conséquent, les propriétés de gonflement n'ont pu être déterminées que sur le charbon de Folschviller.

Considérant la théorie de Langmuir, les constantes de Langmuir et donc la déformation volumique dilatante induite par la sorption, le module de gonflement ainsi que le coefficient de contrainte effective élastique révisé (pour prendre en compte le gonflement de la matrice) ont été calculés pour le charbon de Folschviller à partir d'un ajustement non linéaire des données expérimentales. Le modèle de l'isotherme de Langmuir ajuste très bien les données expérimentales pour tous les gaz. Ce modèle prévoit une déformation volumique maximale à une pression de pore infinie d'environ 1% pour l'Ar, 2% pour le CH₄ et 4% pour le CO₂, ce qui illustre encore une fois que le CO₂ a une affinité avec le charbon bien supérieure à celle du CH₄. Le module de gonflement augmente linéairement avec la pression de gaz, ce qui signifie que la capacité de gonflement diminue avec la pression de gaz. Il est largement inférieur au module d'incompressibilité des grains solides même pour les pressions de gaz les plus élevées, ce qui indique que la déformation volumique est beaucoup plus sensible à l'effet du gonflement induit par la sorption des gaz qu'à l'effet purement mécanique. Le module de gonflement est le plus faible pour le CO₂, ce qui indique que la capacité de gonflement du charbon est la plus importante pour ce gaz. Les valeurs du coefficient de contrainte effective révisé sont très largement supérieures à la limite unitaire et diminuent avec l'augmentation de la pression de gaz, ce qui traduit le fait que la capacité de gonflement diminue avec la pression de gaz. Elles sont beaucoup plus importantes pour le CO₂, ce qui suggère que plus la capacité de gonflement est élevée, plus l'influence du gonflement dans la réponse mécanique est grande.

Les essais de perméabilité au gaz sur le charbon de Folschviller ont montré que la perméabilité à l'He est globalement plus élevée que celle au CO₂ mais reste dans le même ordre de grandeur. Par ailleurs, la perméabilité à l'He augmente de manière exponentielle avec la pression (de 3.8×10^{-18} m² à 9.8×10^{-18} m² de 1.5 MPa à 5.5 MPa), tandis que la perméabilité au CO₂ augmente à peine et tend à se stabiliser avec la pression (de 1.5×10^{-18} m² à 1.8×10^{-18} m² de

1.5 MPa à 4.5 MPa). Ces résultats expérimentaux s'expliquent bien avec les relations constitutives de la mécanique des milieux poreux classique et le modèle de Langmuir :

- A l'He, l'augmentation de la pression induit par couplage hydromécanique une augmentation plus ou moins linéaire de la porosité qui, selon la fonction puissance perméabilité-porosité, génère une augmentation « exponentielle » de la perméabilité.
- Au CO₂, l'augmentation de la pression induit d'une part une augmentation plus ou moins linéaire de la porosité par couplage hydromécanique et d'autre part une diminution non linéaire de la porosité due au gonflement volumique de la matrice du charbon. En considérant la fonction puissance perméabilité-porosité, cela explique pourquoi la perméabilité mesurée au CO₂ est plus faible que celle à l'He, et pourquoi elle augmente à peine d'abord puis tend à se stabiliser avec la pression (à partir d'environ 3.5 MPa).

3.5. Bibliographie

- Biot, M. A. (1941). General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics*, 12(2), 155-164. <https://doi.org/10.1063/1.1712886>
- Brochard, L., Vandamme, M. et Pellenq, R. J.-M. (2012). Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60(4), 606-622. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2012.01.001>
- Busch, A. et Gensterblum, Y. (2011). CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 87(2), 49-71. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.04.011>
- Connell, L. D., Lu, M. et Pan, Z. (2010). An analytical coal permeability model for tri-axial strain and stress conditions. *International Journal of Coal Geology*, 84(2), 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.011>
- Coussy, O. (2004). *Poromechanics* (Wiley, Hoboken, NJ.). Wiley, Hoboken, NJ. <https://www.wiley.com/en-us/Poromechanics-p-9780470849200>
- Cui, X. et Bustin, R. M. (2005). Volumetric strain associated with methane desorption and its impact on coalbed gas production from deep coal seams. *AAPG Bulletin*, 89(9), 1181-1202. <https://doi.org/10.1306/05110504114>
- García, C. P., Fernández, M. I. Á., Nicieza, C. G., Vigil, A. E. Á. et Gayarre, F. L. (2010). Storage of N₂, He and CH₄ in coal: Study and application in a practical case in the central Asturian coal basin (northern Spain). *International Journal of Coal Geology*, 81(1), 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.10.003>
- Godec, M., Koperna, G. et Gale, J. (2014). CO₂-ECBM: A Review of its Status and Global Potential. *Energy Procedia*, 63, 5858-5869. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.619>
- Gray, I. (1987). Reservoir Engineering in Coal Seams: Part 1—The Physical Process of Gas Storage and Movement in Coal Seams. *SPE Reservoir Engineering*, 2(01), 28-34. <https://doi.org/10.2118/12514-PA>
- Harpalani, S. et Zhao, X. (1989). An Investigation of the Effect of Gas Desorption on Coal Permeability. Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama, University of Alabama.
- Hol, S., Peach, C. J. et Spiers, C. J. (2011). Applied stress reduces the CO₂ sorption capacity of coal. *International Journal of Coal Geology*, 85(1), 128-142. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.10.010>
- Karacan, C. Ö. (2003). Heterogeneous Sorption and Swelling in a Confined and Stressed Coal during CO₂ Injection. *Energy & Fuels*, 17(6), 1595-1608. <https://doi.org/10.1021/ef0301349>
- Klinkenberg, L. J. (1941). The Permeability Of Porous Media To Liquids And Gases. *Drilling and production practice*, 200-213.

- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larsen, J. W., Flowers, R. A., Hall, P. J. et Carlson, G. (1997). Structural Rearrangement of Strained Coals. *Energy & Fuels*, 11(5), 998-1002. <https://doi.org/10.1021/ef970014z>
- Levine, J. R. (1996). Model study of the influence of matrix shrinkage on absolute permeability of coal bed reservoirs. *Geological Society, London, Special Publications*, 109(1), 197-212. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.109.01.14>
- Liu, J., Elsworth, D. et Brady, B. H. (1999). Linking stress-dependent effective porosity and hydraulic conductivity fields to RMR. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 36(5), 581-596. [https://doi.org/10.1016/S0148-9062\(99\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S0148-9062(99)00029-7)
- Liu, J. et Spiers, C. J. (2022). Permeability of Bituminous Coal to CH₄ and CO₂ Under Fixed Volume and Fixed Stress Boundary Conditions: Effects of Sorption. *Frontiers in Earth Science*, 10. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2022.877024>
- Liu, S. et Harpalani, S. (2013). A new theoretical approach to model sorption-induced coal shrinkage or swelling. *AAPG Bulletin*, 97(7), 1033-1049. <https://doi.org/10.1306/12181212061>
- Liu, S. et Harpalani, S. (2014). Determination of the Effective Stress Law for Deformation in Coalbed Methane Reservoirs. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 47(5), 1809-1820. <https://doi.org/10.1007/s00603-013-0492-6>
- McKee, C. R., Bumb, A. C. et Koenig, R. A. (1988). Stress-Dependent Permeability and Porosity of Coal and Other Geologic Formations. *SPE Formation Evaluation*, 3(01), 81-91. <https://doi.org/10.2118/12858-PA>
- Mostafa, A., Scholtès, L. et Golfier, F. (2023). Pore-scale hydro-mechanical modeling of gas transport in coal matrix. *Fuel*, 345, 128165. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128165>
- Mukherjee, M. et Misra, S. (2018). A review of experimental research on Enhanced Coal Bed Methane (ECBM) recovery via CO₂ sequestration. *Earth-Science Reviews*, 179, 392-410. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.02.018>
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G. et Mazzotti, M. (2008). Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption*, 14(4-5), 539-556. <https://doi.org/10.1007/s10450-008-9114-0>
- Palmer, I. et Mansoori, J. (1998). How Permeability Depends on Stress and Pore Pressure in Coalbeds: A New Model. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 1(06), 539-544. <https://doi.org/10.2118/52607-PA>
- Pan, Z. et Connell, L. D. (2007). A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling. *International Journal of Coal Geology*, 4(69), 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.04.006>

- Pan, Z. et Connell, L. D. (2012). Modelling permeability for coal reservoirs: A review of analytical models and testing data. *International Journal of Coal Geology*, 92, 1-44. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.12.009>
- Pekot, L. J. et Reeves, S. R. (2003). Modeling the Effects of Matrix Shrinkage and Differential Swelling on Coalbed Methane Recovery and Carbon Sequestration. *Proc. Int. Coalbed Methane Symp. Univ. Ala.* 328.
- Saliya, K., Grgic, D., Giot, R. et Giraud, A. (2015). Thermo-hydro-mechanical modeling with Langmuir's adsorption isotherm of the CO₂ injection in coal. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 39(6), 594-617. <https://doi.org/10.1002/nag.2328>
- Sang, G., Elsworth, D., Liu, S. et Harpalani, S. (2017). Characterization of Swelling Modulus and Effective Stress Coefficient Accommodating Sorption-Induced Swelling in Coal. *Energy & Fuels*, 31(9), 8843-8851. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00462>
- Sawyer, W. K., Paul, G. W. et Schraufnagel, R. A. (1990). Development And Application Of A 3-D Coalbed Simulator. Annual Technical Meeting, OnePetro. <https://doi.org/10.2118/90-119>
- Seidle, J. P. et Huitt, L. G. (1995). Experimental Measurement of Coal Matrix Shrinkage Due to Gas Desorption and Implications for Cleat Permeability Increases. International Meeting on Petroleum Engineering, OnePetro. <https://doi.org/10.2118/30010-MS>
- Shi, J. Q. et Durucan, S. (2004). Drawdown Induced Changes in Permeability of Coalbeds: A New Interpretation of the Reservoir Response to Primary Recovery. *Transport in Porous Media*, 56(1), 1-16. <https://doi.org/10.1023/B:TIPM.0000018398.19928.5a>
- Tambaria, T. N., Sugai, Y. et Nguele, R. (2022). Adsorption Factors in Enhanced Coal Bed Methane Recovery: A Review. *Gases*, 2(1), 1-21. <https://doi.org/10.3390/gases2010001>
- White, C. M., Smith, D. H., Jones, K. L., Goodman, A. L., Jikich, S. A., LaCount, R. B., DuBose, S. B., Ozdemir, E., Morsi, B. I. et Schroeder, K. T. (2005). Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery A Review. *Energy & Fuels*, 19(3), 659-724. <https://doi.org/10.1021/ef040047w>
- Wu, Y., Liu, J., Elsworth, D., Chen, Z., Connell, L. et Pan, Z. (2010). Dual poroelastic response of a coal seam to CO₂ injection. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(4), 668-678. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.02.004>

*Chapitre 4 : Adsorption et gonflement du
charbon en poudre en cellule œdométrique*

4.1. Introduction

L'adsorption de gaz par les veines de charbon est l'un des processus physico-chimiques intervenant dans les opérations de stockage souterrain de type CO₂-ECBM. La pression d'injection de gaz et la température elle-même dépendante de la profondeur des veines de charbon sont connues pour être des facteurs affectant les quantités adsorbées de gaz qui déterminent l'aptitude des veines de charbon au stockage du CO₂ (Gabruś *et al.*, 2021 ; Mukherjee et Misra, 2018). Les techniques d'analyse souvent utilisées permettant d'évaluer les quantités de gaz adsorbées que sont les isothermes de sorption et les courbes de percée (étudiées dans le chapitre 2) ne tiennent pas compte des conditions de contraintes *in situ* agissant sur les veines de charbon (Gao et Wang, 2021 ; Tambaria *et al.*, 2022) ni de son état de compactage initial. Dans l'optique de se rapprocher des conditions dans lesquelles les veines de charbon vont être utilisées lors des opérations de type CO₂-ECBM, l'étude de l'adsorption de gaz doit aussi prendre en compte ces conditions. L'objectif de la présente étude est donc d'évaluer en laboratoire les quantités de gaz adsorbées par les charbons du bassin Lorrain à l'état de poudre en tenant compte des contraintes *in situ* pour le compactage initial de l'échantillon. Des quantités de matériau plus représentatives que celles (très faibles) des isothermes de sorption et des courbes de percée seront utilisées pour les analyses. Les expériences seront réalisées dans des cellules de compression œdométriques sous différentes pressions de gaz (CH₄, CO₂) et les résultats seront interprétés en termes de quantités de gaz adsorbées, de déformations et de pressions de gonflement.

4.2. Matériaux et méthodes

4.2.1. Echantillons de charbon

Des poudres de charbon de granulométrie comprise entre 40 et 200 µm ont été utilisées pour les essais d'adsorption en cellule œdométrique. Ces poudres de charbon ont été séchées dans une étude à 60°C avant les essais en cellule œdométrique. Le choix de cette granulométrie réside dans le fait que la majeure partie des interactions gaz-charbon (ou des gaz retenus dans le charbon) se situent dans la microporosité même si le réseau poreux du charbon risque d'être endommagé à cause du broyage (Pokryszka, 2010). De plus les travaux de Charrière, (2009) ont montré que le temps d'équilibre de sorption est d'autant plus grand que la taille des grains est importante. Les échantillons de charbons utilisés sont Box 18 et TH01 provenant respectivement de Folschviller (site pilote du projet REGALOR) et de La Houve.

4.2.2. Dispositifs expérimentaux

Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été utilisés dans cette étude de l'adsorption de la matrice carbonneuse sous des conditions expérimentales proches de celles *in situ*. Ils sont présentés succinctement en vue d'explicitier l'apport de chacun d'eux et les raisons qui ont conduit à leur utilisation dans cette étude. Les outils et équipements constituant ces différents dispositifs sont les suivants :

- Les cellules œdométriques : elles sont de diamètre 38 mm et de hauteur 60 mm. C'est à l'intérieur de celles-ci que la poudre de charbon a été compactée et les différentes injections de gaz ont été effectuées.

- Les pompes Teledyne ISCO : elles renferment chacune un réservoir de 100 ml. Elles ont été remplies à l'huile ou au gaz respectivement pour générer de la contrainte sur les cellules œdométriques ou injecter du gaz sous pression à l'intérieur de ces dernières.
- La presse mécanique : elle a été utilisée pour compacter la poudre de charbon à l'intérieur de la cellule œdométrique et pour appliquer une contrainte mécanique verticale (axiale) sur l'échantillon en poudre dans le cas des essais d'adsorption sous contrainte.
- Capteurs de déplacement LVDT : ils sont montés sur la cellule œdométrique afin de mesurer les déformations de la matrice charbonneuse durant les injections de gaz.
- Le bain thermostaté : il s'agit d'un bac rempli d'huile dans lequel étaient plongées les cellules œdométriques pour les maintenir sous une température constante.
- Les thermoplongeurs : ils ont permis d'imposer et de maintenir la température constante au sein du bain thermostaté.
- Le bain chauffant : il s'agit d'un thermostat de laboratoire chauffant équipé d'une pompe qui a permis d'envoyer de l'huile chauffée aux pompes Teledyne ISCO pour maintenir les pompes et le gaz qu'elle contenait sous une température constante.
- Système d'acquisition : il comprend un ordinateur et une centrale d'acquisition à laquelle sont connectées les pompes ISCO, la presse mécanique, les capteurs (déformation, température).

4.2.3. Protocoles expérimentaux

4.2.3.1. Essais d'adsorption à volume constant sous presse mécanique (dispositif 1)

Ce premier dispositif (figure 4. 1) comprend deux pompes ISCO, une presse mécanique, une cellule œdométrique et un système d'acquisition des données. Le choix de ce dispositif est lié à sa simplicité. L'idée initiale étant de mesurer à température ambiante, les quantités de gaz adsorbées par la poudre de charbon compactée en un volume maintenu constant à l'intérieur de la cellule œdométrique. Le choix de maintenir un volume constant de l'échantillon durant toute la phase d'injection de gaz est lié au fait qu'il permettrait de détecter le signe d'un éventuel gonflement de la matrice charbonneuse à travers la mesure d'une pression de gonflement. Cette pression de gonflement à volume constant correspond à une force générée lors des déformations de la matrice charbonneuse du fait de la sorption des gaz.

La presse mécanique est d'abord pilotée « en force » afin d'atteindre la consigne de 22.70 kN (correspondant à une contrainte axiale de 20 MPa) pour compacter la poudre. Cette contrainte de 20 MPa correspondant à la contrainte *in situ* à laquelle sont soumises les veines souterraines de charbon. Ensuite, la contrainte axiale est déchargée (jusqu'à une petite charge d'environ 0.1 kN) et le piston de la presse est juste maintenu en contact avec l'échantillon et son déplacement est bloqué pour maintenir un volume constant. La mesure de la pression de gonflement du charbon a été réalisée au moyen du capteur de pression à l'intérieur du piston de la presse mécanique (figure 4. 1). Les différentes étapes de cet essai d'adsorption en cellule œdométrique à volume constant sont énumérées comme suit :

- i) Mettre 20 g de la poudre de charbon (40-200 μm) dans la cellule œdométrique.
- j) Compacter la poudre de charbon en appliquant une force de 22.70 kN sur la cellule au moyen de la presse mécanique (pilotage en force). La durée du compactage est de 24h.
- k) Décharger le piston de la presse mécanique jusqu'à une précharge de 0.1 kN et maintenir fixe cette position du piston de la presse. La poudre se trouve alors compactée en un volume maintenu constant durant l'essai.

- l) Injecter le gaz (CO_2) à 25 bar avec la pompe 1. Le gaz utilisé est pur à 99.99%. Tous les capillaires et la pompe 1 d'injection de gaz sont remplis de gaz à la pression souhaitée et seule la cellule est isolée via un robinet d'arrêt. L'injection dans la cellule ne débute que lorsque ce robinet est ouvert.
- m) Suivre le volume de gaz injecté dans la cellule, la pression de gaz et la force axiale du piston de la presse au cours du temps grâce au système d'acquisition.
- n) Désorber le gaz à l'intérieur de la cellule œdométrique en utilisant la pompe 2 comme réservoir avant de l'évacuer vers un évent. Cette mise à la pression atmosphérique des cellules œdométriques a duré environ 24h pour assurer une bonne désorption du gaz initialement adsorbé sur le charbon.
- o) Purger l'air ou le gaz initialement présent dans les cellules œdométriques avec 5 bar d'argon pendant 10 s.
- p) Répéter les étapes expérimentales du point (d) au point (f) pour le second palier à 50 bar.

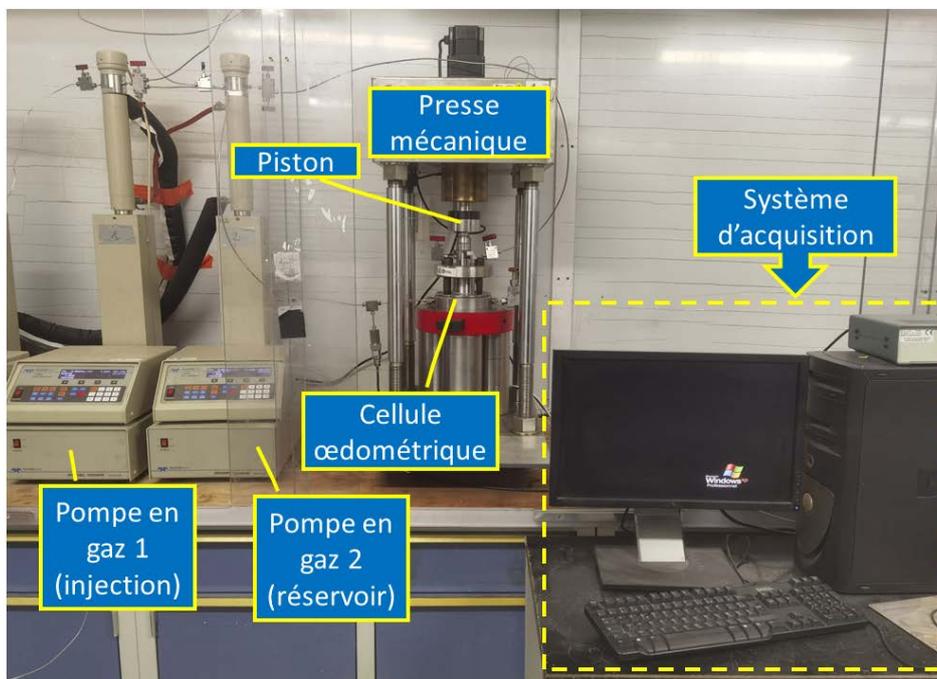


Figure 4. 1: Dispositif expérimental 1 pour les essais d'adsorption à volume constant

4.2.3.2. Essais d'adsorption à volume libre (dispositif 2)

Le deuxième dispositif (dispositif 2) utilisé a pour objectif de mesurer une éventuelle déformation de gonflement de la matrice de charbon du fait de l'adsorption de gaz. Deux cellules œdométriques ont été utilisées en parallèle pour pouvoir tester simultanément deux échantillons (figure 4. 2). Il comprend en plus des cellules, deux pompes Teledyne ISCO en gaz, une pompe Teledyne ISCO en huile et un système d'acquisition. L'objectif étant de mesurer à température ambiante, les quantités de gaz adsorbées par la poudre de charbon compactée tout en mesurant la déformation liée au gonflement (et donc sans mesure d'une éventuelle pression de gonflement). La pompe Teledyne ISCO en huile supplémentaire remplace l'axe force de la presse mécanique (utilisée dans le dispositif 1) pour l'application de la contrainte verticale (axiale) sur l'échantillon en poudre. La déformation axiale de gonflement du charbon est mesurée grâce aux capteurs de déplacement axial LVDT (2 capteurs en vis-à-

vis pour chaque cellule œdométrique), comme illustré sur la figure 4. 2. Les différentes étapes de cet essai d'adsorption en cellule œdométrique à volume libre sont énumérées comme suit :

- a) Mettre 20 g de la poudre de charbon (40-200 μm) dans chaque cellule œdométrique.
- b) Compacter la poudre de charbon en appliquant une contrainte verticale de 20 MPa sur chaque cellule au moyen d'un générateur de pression (pompe ISCO en huile). La durée du compactage est de 24h.
- c) Décharger la contrainte verticale appliquée sur chaque cellule jusqu'à une pression équivalente à la pression d'injection de gaz souhaité (25 bar). Ainsi, aucune contrainte effective n'est appliquée sur l'échantillon après compactage.
- d) Le piston de la cellule œdométrique conserve cette contrainte appliquée (identique à la pression d'injection) pendant toute la durée du palier d'adsorption. Le piston reste sensible aux déformations qui pourraient survenir dans la cellule du fait de l'adsorption de gaz par l'échantillon de charbon.
- e) Injecter le gaz (CH_4) à 25 bar avec les pompes ISCO en gaz 1 et 2 respectivement dans les cellules contenant les échantillons TH01 et Box 18. Le gaz utilisé est pur à 99.99%. Tous les capillaires et les pompes 1 et 2 d'injection de gaz sont remplis de gaz à la pression souhaitée et chaque cellule est isolée via un robinet d'arrêt. L'injection dans les cellules ne débute que lorsque ces robinets sont ouverts (figure 4. 2).
- f) Suivre le volume de gaz injecté dans la cellule, la pression de gaz et les déformations enregistrées par les capteurs au cours du temps grâce au système d'acquisition.
- g) Désorber directement le gaz à l'intérieur de chaque cellule œdométrique via une évacuation vers un évent. Cette mise à la pression atmosphérique des cellules œdométriques a duré environ 24h pour assurer une bonne désorption du gaz initialement adsorbé sur le charbon.
- h) Purger l'air ou le gaz initialement présent dans les cellules œdométriques avec 5 bar d'argon pendant 10 s.
- i) Répéter les étapes expérimentales du point (c) au point (h) pour le second palier à 50 bar.

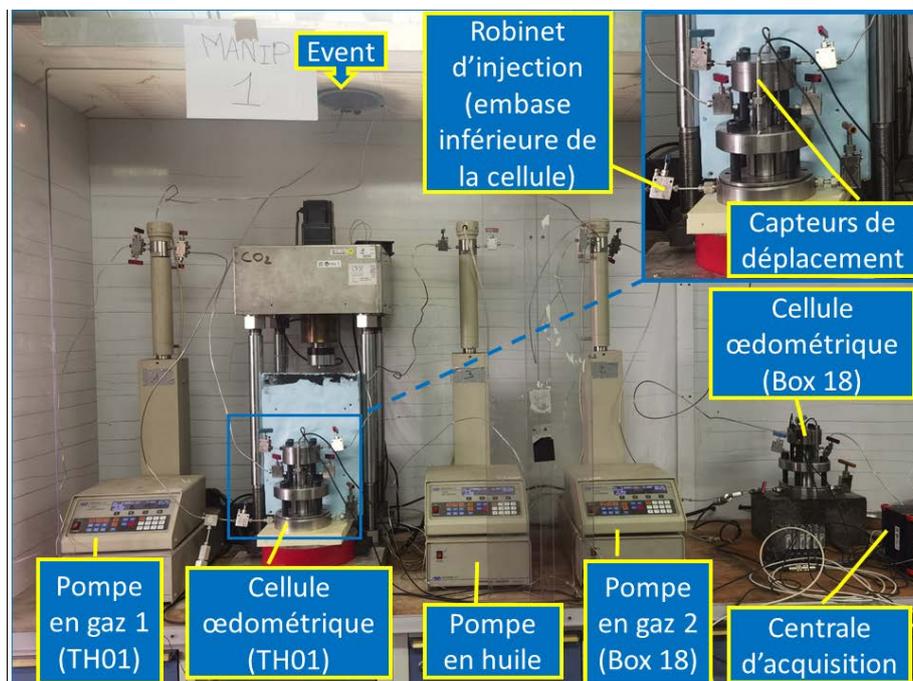


Figure 4. 2: Dispositif expérimental 2 pour les essais d'adsorption à volume libre

4.2.3.3. Essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlée (dispositif 3)

Ce dernier dispositif (dispositif 3) utilisé lors de cette série d'essais en cellule œdométrique a quant à lui pour but de mesurer les capacités d'adsorption de gaz de la matrice carbonneuse sous une température maintenue constante et sous une contrainte verticale équivalente à celle *in situ*. Le choix d'effectuer ces mesures sous température contrôlée (30°C) est de réduire l'influence de la température sur les quantités adsorbées de gaz. Le dispositif 3 (figure 4. 3) est constitué quasiment des mêmes équipements que ceux utilisés dans le dispositif 2, à la différence qu'il y a en plus des outils pour réguler la température. Il s'agit du bain thermostaté dans lequel sont plongées les cellules œdométriques, sans capteurs de déplacement LVDT puisqu'on ne mesure pas de déformation de gonflement dans cette configuration (contrainte verticale trop importante) ni de pression de gonflement d'ailleurs. Il y a aussi un bain chauffant équipé d'une pompe qui fait circuler de l'huile à 30°C dans les pompes ISCO en gaz, en vue de maintenir constante la température du gaz. Les différentes étapes de cet essai d'adsorption en cellule œdométrique sous température constante sont énumérées comme suit :

- a) Mettre 20 g de la poudre de charbon (40-200 μm) dans chaque cellule œdométrique. Notons ici que les cellules sont plongées dans le bain thermostaté (figure 4. 4).
- b) Compacter la poudre de charbon en appliquant une contrainte verticale de 20 MPa sur chaque cellule au moyen d'un générateur de pression (pompe ISCO en huile). La durée du compactage est de 24h.
- c) Mettre en route le bain chauffant pour faire circuler l'huile à 30°C dans les pompes ISCO en gaz
- d) Maintenir la contrainte verticale de 20 MPa appliquée sur chaque cellule en vue de rester sous des conditions de contrainte *in situ* durant l'essai. Ainsi, dans cette configuration, la contrainte effective appliquée sur l'échantillon après compactage ne sera pas nulle pendant l'injection du gaz sous pression, contrairement au dispositif 2.
- e) Injecter le gaz à 25 bar avec les pompes ISCO en gaz 1 et 2 respectivement dans les cellules contenant les échantillons TH01 et Box 18. Le gaz utilisé est pur à 99.99%. Tous les capillaires et les pompes 1 et 2 d'injection de gaz sont remplis de gaz à la pression souhaitée et chaque cellule est isolée via un robinet d'arrêt. L'injection dans les cellules ne débute que lorsque ces robinets sont ouverts.
- f) Suivre le volume de gaz injecté dans la cellule, et la pression de gaz au cours du temps grâce au système d'acquisition.
- g) Désorber directement le gaz à l'intérieur de chaque cellule œdométrique via une évacuation vers un évent. Cette mise à la pression atmosphérique des cellules œdométriques a duré environ 24h pour assurer une bonne désorption du gaz initialement adsorbé sur le charbon.
- h) Purger l'air ou le gaz initialement présent dans les cellules œdométriques avec 5 bar d'hélium pendant 10 s.
- i) Répéter les étapes expérimentales du point (c) au point (h) pour le second palier à 50 bar.

Les gaz ont été injectés dans l'ordre suivant : He, CH₄ et CO₂.

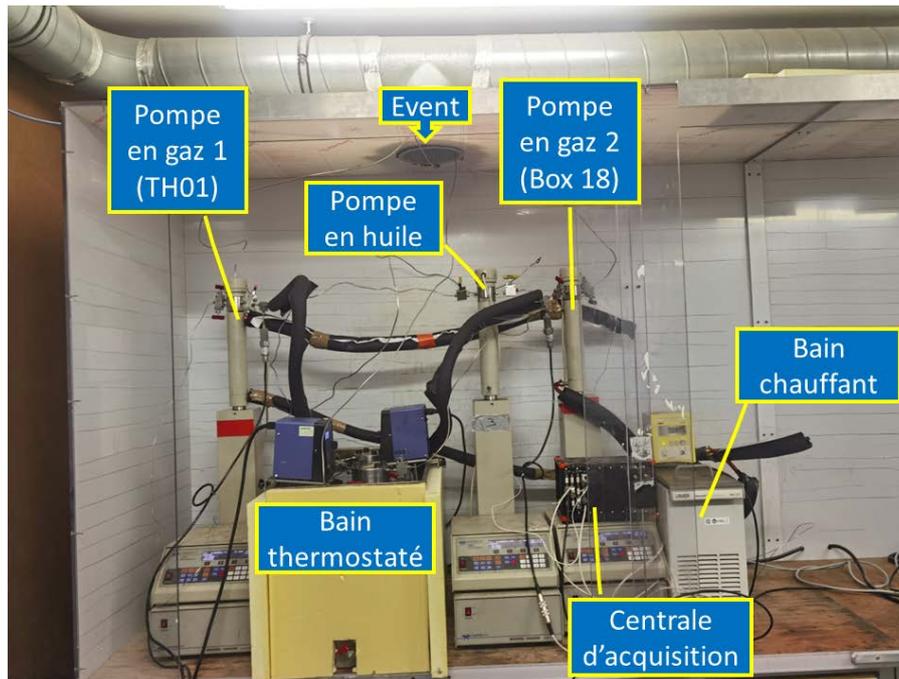


Figure 4. 3: Dispositif expérimental 3 pour les essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlée (30°C)

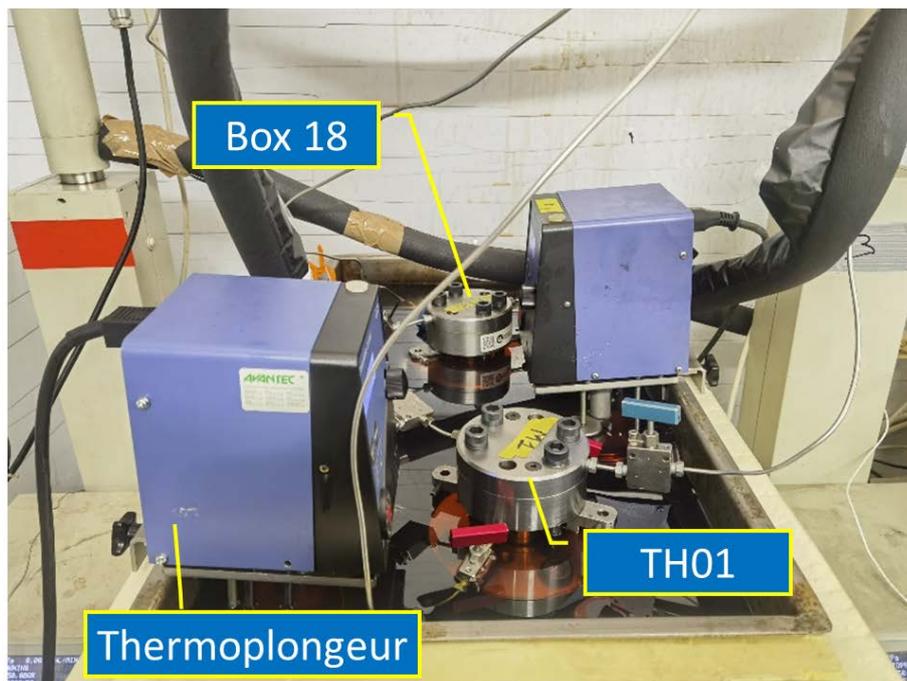


Figure 4. 4: Dispositif expérimental 3 pour les essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlée (30°C): zoom sur les cellules œdométriques au sein du bain thermostaté

4.3. Résultats expérimentaux

4.3.1. Indices des vides des échantillons durant les différents essais

Les échantillons de charbon (poudre) ont tous subi un compactage durant 24h dans les 3 dispositifs mis en place dans cette étude. Notons que la même masse de 20 g de charbon a été

utilisée pour chaque essai. Dans le dispositif 1, la hauteur après compactage est de 16.83 mm pour Box 18 (Folschviller) et de 19.26 mm pour le TH01 (La Houve). Pour le dispositif 2, la hauteur après compactage est de 15.49 mm pour Box 18 et de 19.43 mm pour le TH01. Et dans le dispositif 3, la hauteur après compactage est de 16.26 mm pour Box 18 et de 19.43 mm pour le TH01.

Un indice des vides e qui traduit le rapport entre le volume des vides et le volume des particules solides, ainsi que la porosité totale (n) qui traduit le rapport entre le volume des vides et le volume total, ont été déterminés pour chaque échantillon après le compactage.

$$e = \left(\left(\frac{\rho_s}{\rho_d} \right) - 1 \right) \quad n = \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \right) \quad (4.1)$$

Où ρ_d est la masse volumique sèche apparente obtenue sur l'échantillon après compactage. L'échantillon est de forme cylindrique et son volume est calculé à partir de sa hauteur après compactage et du diamètre de la cellule œdométrique (38 mm). ρ_s est la masse volumique de la matrice constituée des grains solides (taille des particules $<80 \mu\text{m}$) obtenue avec le pycnomètre à hélium. Elle est de 1.72 g/cm^3 pour le Box 18 et de 1.25 g/cm^3 pour le TH01. Le tableau 4. 1 présente les indices des vides et les porosités totales des échantillons dans les 3 dispositifs expérimentaux. Dans les 3 dispositifs expérimentaux, l'échantillon Box 18 (Folschviller) a un indice des vides (et une porosité totale) supérieur à celui de La Houve traduisant une proportion des vides plus importante.

Tableau 4. 1: Indice des vides et porosité totale après compactage des échantillons étudiés dans les dispositifs expérimentaux utilisés

| | Indice des vides e | | Porosité totale n | |
|---------------------|----------------------|------|---------------------|------|
| | Box 18 | TH01 | Box 18 | TH01 |
| Dispositif 1 | 0.64 | 0.35 | 0.39 | 0.26 |
| Dispositif 2 | 0.52 | 0.37 | 0.34 | 0.27 |
| Dispositif 3 | 0.59 | 0.37 | 0.37 | 0.27 |

4.3.2. Essais d'adsorption à volume constant sous presse mécanique (dispositif 1)

Les figures 4. 5 A et B présentent les volumes de CO_2 injectés et la force axiale en fonction du temps respectivement à 25 et 50 bars. Les volumes injectés augmentent très rapidement en début d'essai, ce qui correspond à la phase de saturation de l'échantillon au sein de la cellule à la pression d'injection (figures 4. 6 A et B). Il en est de même pour les valeurs de la force axiale qui augmentent en raison de la montée rapide en pression dans la cellule œdométrique mais au-delà de la pression de gaz appliquée (figures 4. 6 A et B). Puis les volumes injectés et les forces axiales dans les deux échantillons oscillent en raison de variations journalières de température qui affectent le dispositif (essentiellement le volume de gaz contenu dans les générateurs de pression ISCO qui ne sont pas régulés en température ici) (figures 4. 7 A et B). Pour l'échantillon TH01 (La Houve), les volumes injectés à 50 bars sont plus importants sur une durée d'essai moindre en comparaison des volumes injectés à 25 bars. Cela traduit une quantité de gaz adsorbée plus grande de cet échantillon et une cinétique d'adsorption

beaucoup plus rapide aux pressions d'injections plus élevées. Concernant la force axiale à 25 bars de CO₂, elle est montée à 4.5 kN (39.7 bar) à la fin de l'essai. A 50 bars de CO₂, cette force est passée à 7.4 kN (65.3 bar) en fin d'essai.

Les tests avec l'échantillon Box 18 (Folschviller) ne sont pas allés jusqu'au terme (correspondant à une durée d'essai d'au moins 2 semaines) à cause des problèmes de fuites de gaz nécessitant une reprise des essais. De ce fait, dans un souci de planning, le choix de mettre fin à cet essai au CO₂ pour le Box 18 pour réaliser les essais suivants (protocole expérimental 2) s'est présenté comme étant le plus judicieux. Néanmoins, il est visible sur une durée courte que les volumes injectés à 25 et 50 bars sont similaires en fin d'essai. La force axiale à 25 bars de CO₂ est quant à elle montée à 2.96 kN (26.1 bar) à la fin de l'essai. Tandis qu'à 50 bars de CO₂, elle est passée à 5.87 kN (51.8 bar).

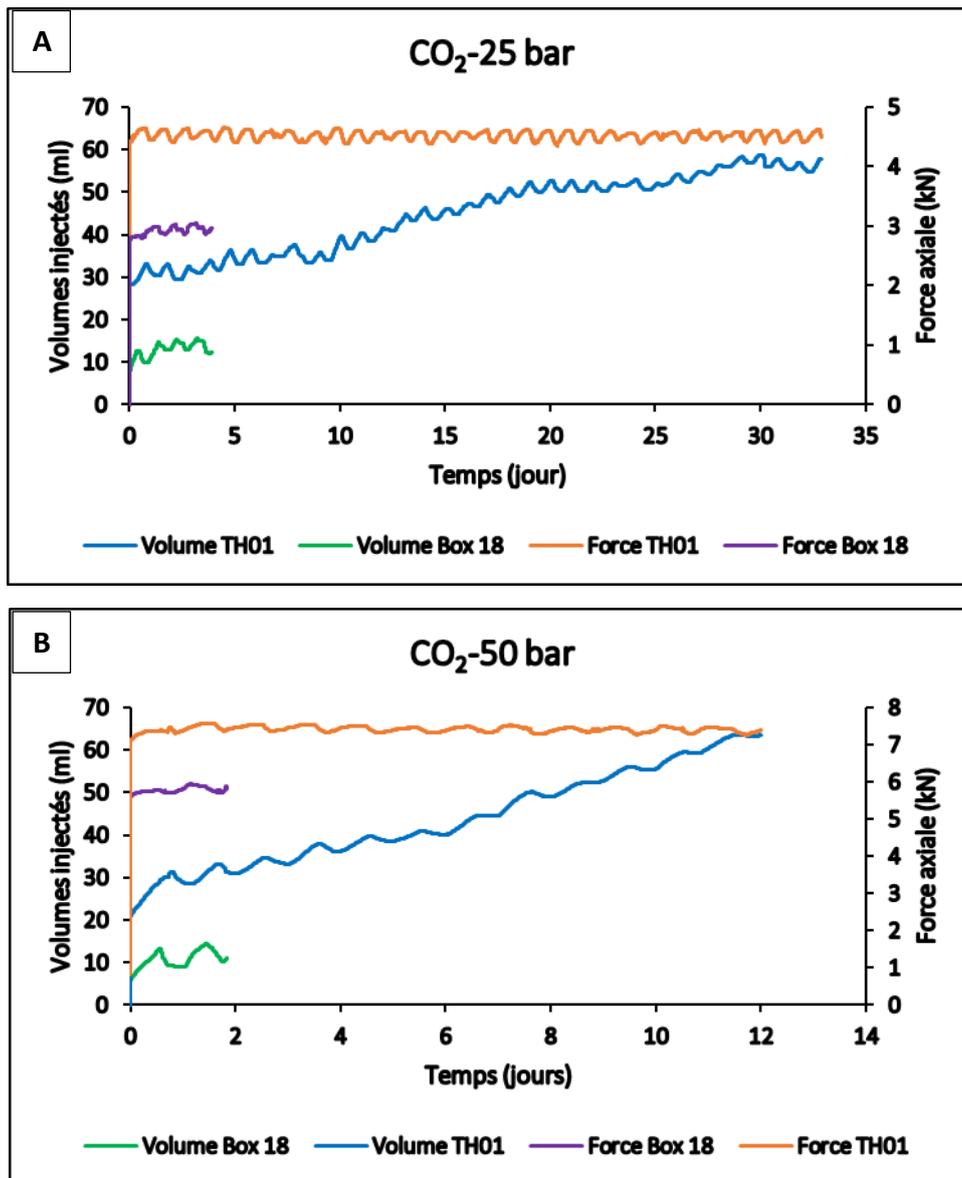


Figure 4. 5: Evolution des volumes injectés de CO₂ et de la force axiale lors des essais d'adsorption à volume constant sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars

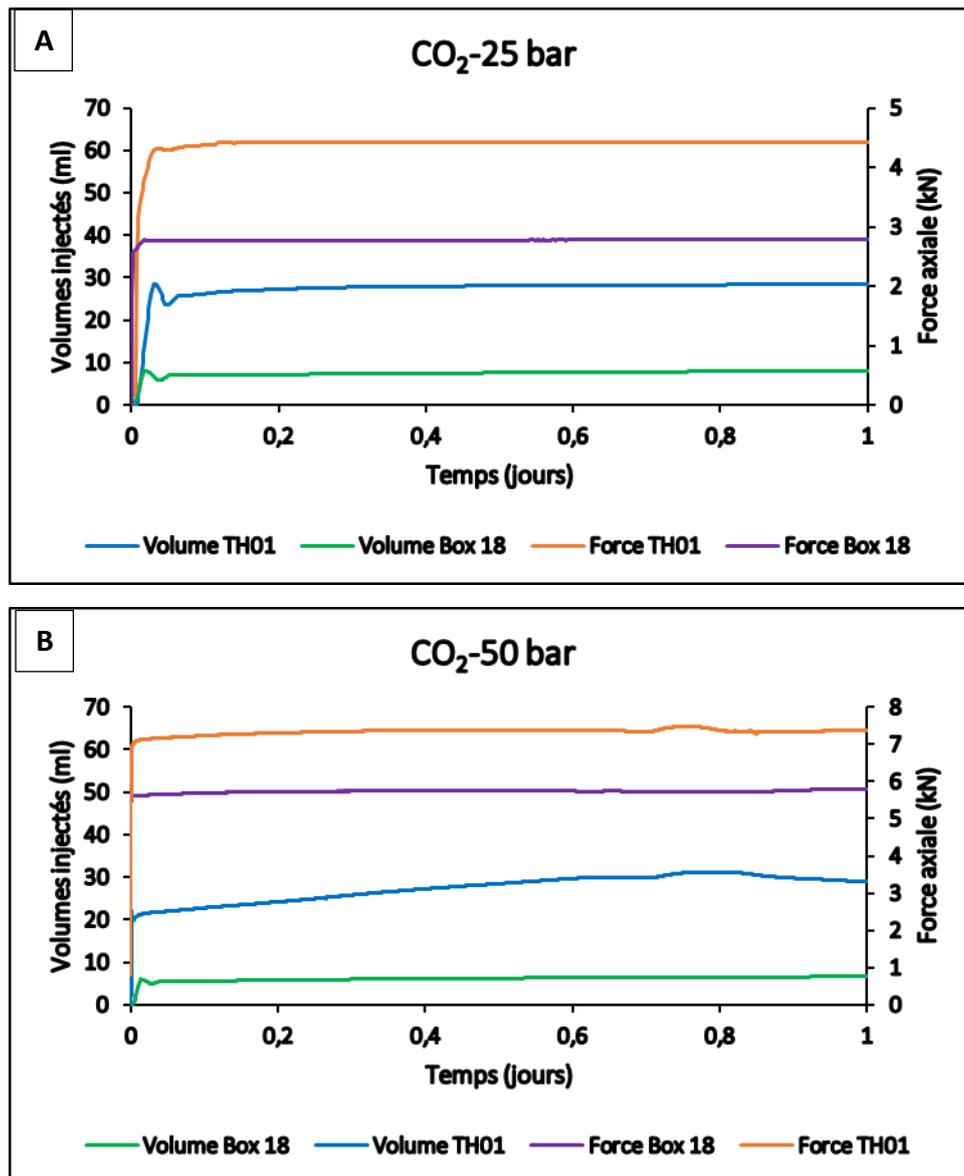


Figure 4. 6: Evolution des volumes injectés de CO₂ et de la force axiale en début des essais d'adsorption à volume constant (phase de saturation) sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars

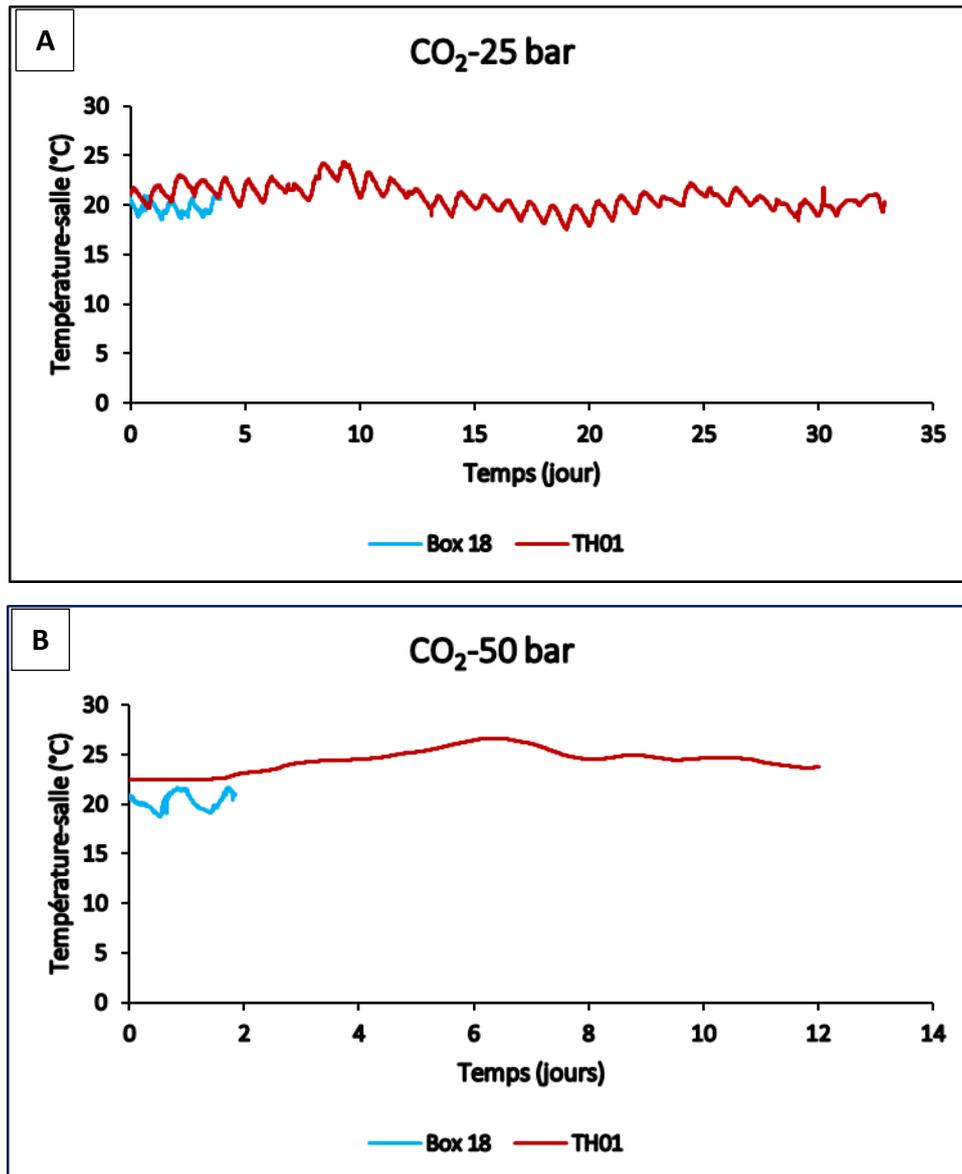


Figure 4. 7: Variations de la température dans la salle durant les essais d’adsorption à volume constant sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars

4.3.3. Essais d’adsorption à volume libre (dispositif 2)

Les figures 4. 8 A et B présentent les volumes de CH₄ injectés des deux échantillons et les variations de la température dans la salle en fonction du temps, respectivement à 25 et 50 bars. Les volumes injectés augmentent très rapidement en début d’essai, ce qui correspond à la phase de saturation de l’échantillon comme observé dans les essais d’adsorption à volume constant (dispositif 1). Puis ils oscillent en raison de variations journalières de la température qui affectent le dispositif (essentiellement le volume de gaz contenu dans les générateurs de pression ISCO qui ne sont pas régulés en température ici). Pour les deux échantillons TH01 (La Houve) et Box 18 (Folschviller), les volumes injectés à 50 bars de l’échantillon sont plus importants sur une durée d’essai moindre en comparaison des volumes injectés à 25 bars. Cela traduit tout comme dans le cas du dispositif 1 avec le CO₂ que la quantité de CH₄ adsorbée par ces échantillons est plus grande et que la cinétique d’adsorption est beaucoup plus rapide aux pressions d’injections plus élevées. Les volumes de CH₄ injectés à 25 et 50 bars de l’échantillon

Box 18 (Folschviller) sont supérieurs à ceux de La Houve (TH01). Cela traduit une plus grande capacité d'adsorption du CH₄ du charbon de Folschviller en comparaison à celui de La Houve. Les déformations de la matrice charbonneuse ont évolué durant tout l'essai avec l'adsorption du CH₄ pour les deux échantillons (TH01 et Box 18). Elles sont présentées en valeurs négatives pour traduire une expansion en volume (dilatation de la matrice charbonneuse) des échantillons durant ces essais d'adsorption à volume libre (figures 4. 9 A et B). Ces déformations de la matrice charbonneuse des deux échantillons oscillent aussi en raison de variations journalières de la température qui affectent le dispositif 2 et augmentent durant l'essai avec les volumes injectés de CH₄. L'échantillon TH01 (La Houve) présente à 25 bars des déformations supérieures à celui de Folschviller (Box 18). Tandis qu'à 50 bars, c'est l'échantillon de Folschviller (Box 18) qui se déforme beaucoup plus par rapport à TH01 (La Houve).

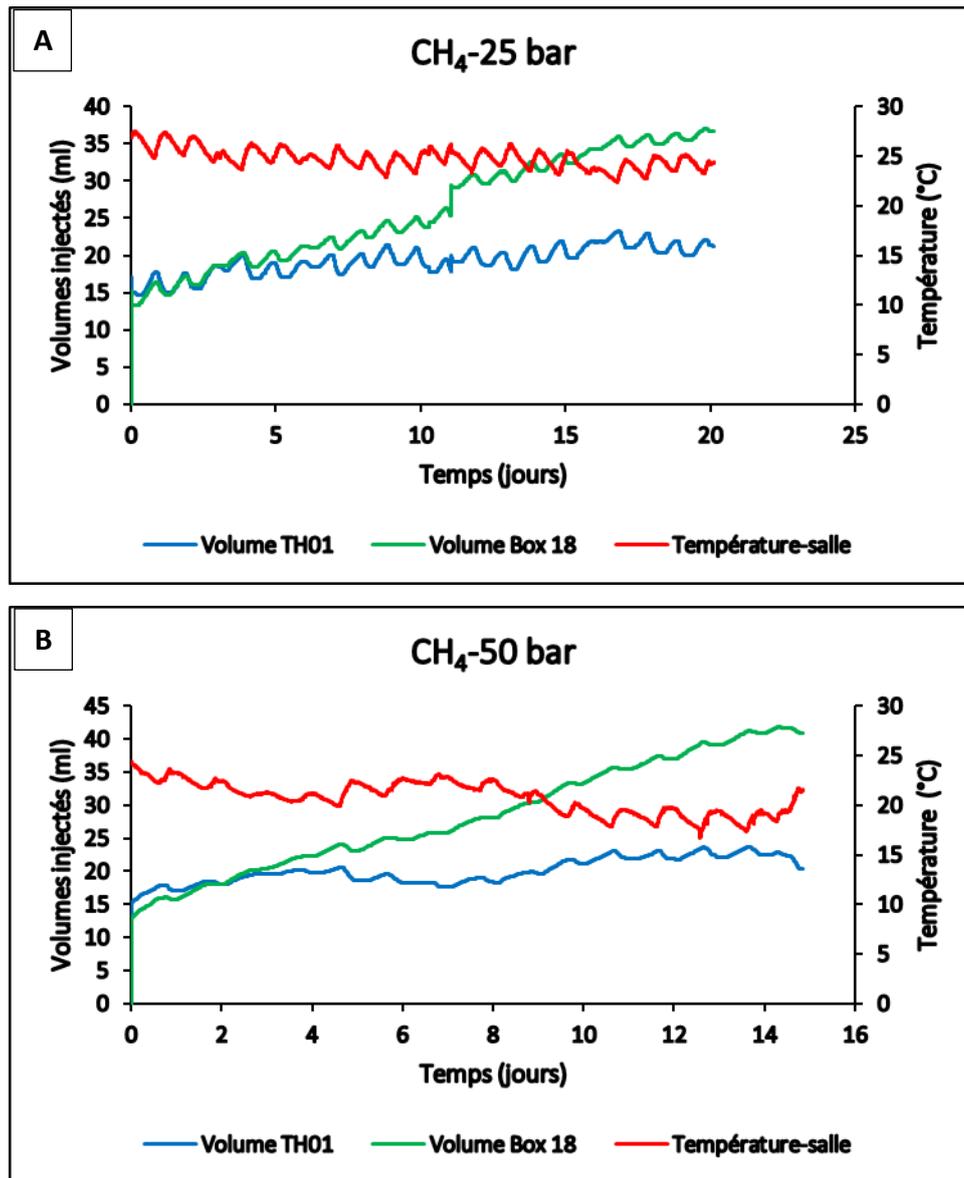


Figure 4. 8: Evolution des volumes injectés et les variations de la température dans la salle lors des essais d'adsorption à volume libre sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars

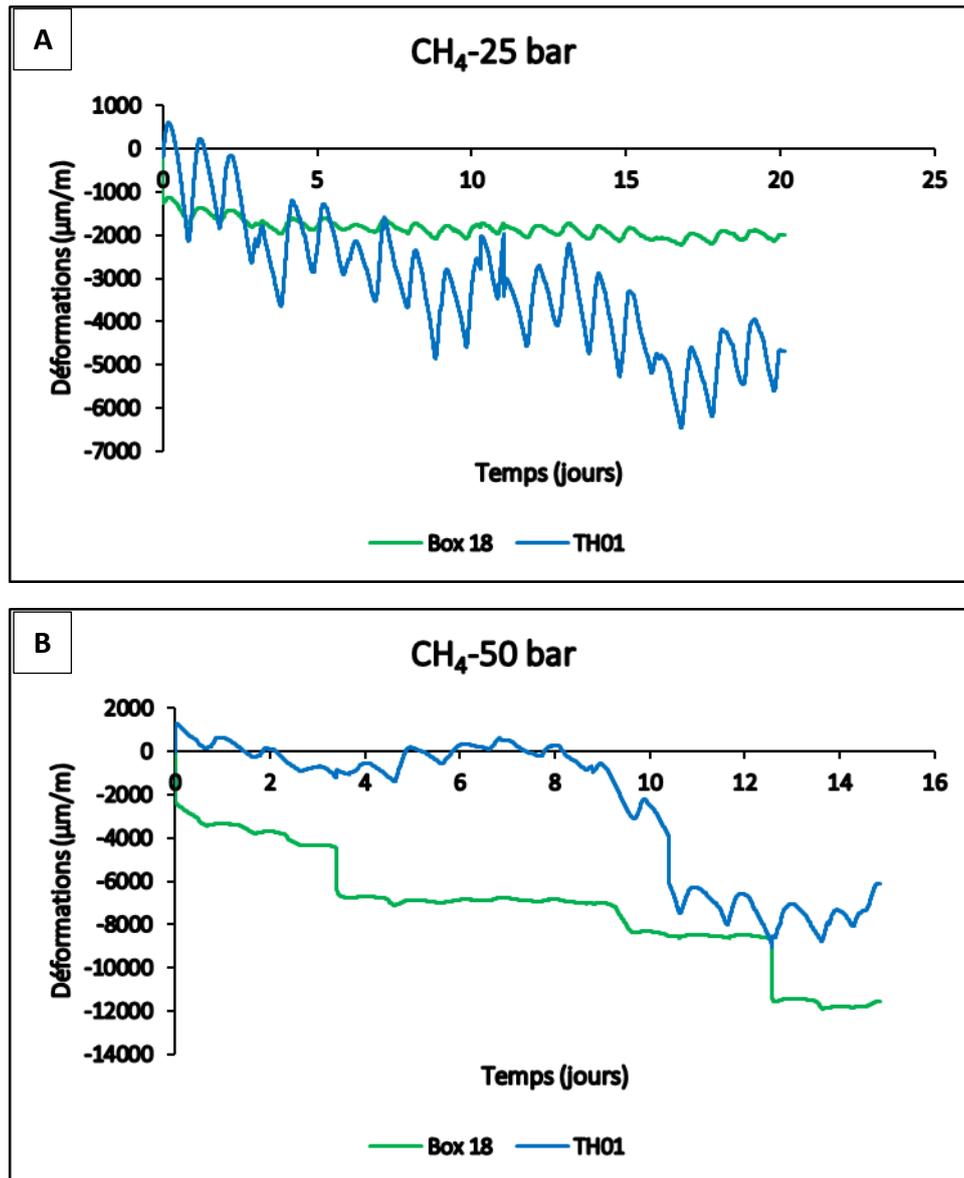


Figure 4. 9: Evolution des déformations lors des essais d'adsorption à volume libre sur les 2 charbons étudiés. (A) 25 bars, (B) 50 bars

4.3.4. Essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlée (dispositif 3)

Les figures 4. 10 et 4. 11 présentent les volumes injectés de CO₂ et de CH₄ à 25 et 40 bars dans les cellules œdométriques contenant les échantillons Box 18 (Folschviller) et TH01 (La Houve). L'évolution de la température du bain thermostaté durant les essais y est représentée. Les volumes injectés de CO₂ et de CH₄ augmentent très rapidement en début d'essai, ce qui correspond à la phase de saturation de l'échantillon au sein de la cellule jusqu'à la pression d'injection. Puis ils oscillent légèrement en raison des variations journalières de température qui affectent le dispositif malgré le contrôle de la température, mais moins que pour les essais précédents à température ambiante non contrôlée. Cela souligne l'influence très importante de la température sur les mesures expérimentales. En effet, les variations de température induisent des variations de la pression du gaz dans les capillaires. Ce qui va emmener les pompes Télédyne ISCO à compenser en faisant varier les volumes injectés de gaz. Notons que certains essais sont marqués par des coupures occasionnelles d'électricité entraînant

un dysfonctionnement du thermostat (figures 4. 10 A et B et 4. 11 A). D'où le manque de données dans une partie des courbes (volumes injectés) et les variations brusques de la température du bain thermostaté.

Les volumes injectés de CO₂ à 40 bars sont supérieurs à ceux à 25 bars sur une durée d'essai assez similaire (environ 2 semaines) traduisant pour les deux échantillons étudiés que la cinétique et les quantités adsorbées de CO₂ sont plus grandes aux pressions élevées (figures 4. 10 A et B). Pour le CH₄, les volumes injectés à 40 bars dans l'échantillon TH01 (La Houve) sont inférieurs à ceux à 25 bars. Dans le cas de l'échantillon Box 18 (Folschviller), les volumes injectés à 25 et 40 bars sont quasi-similaires en fin d'essai (figures 4. 11 A et B).

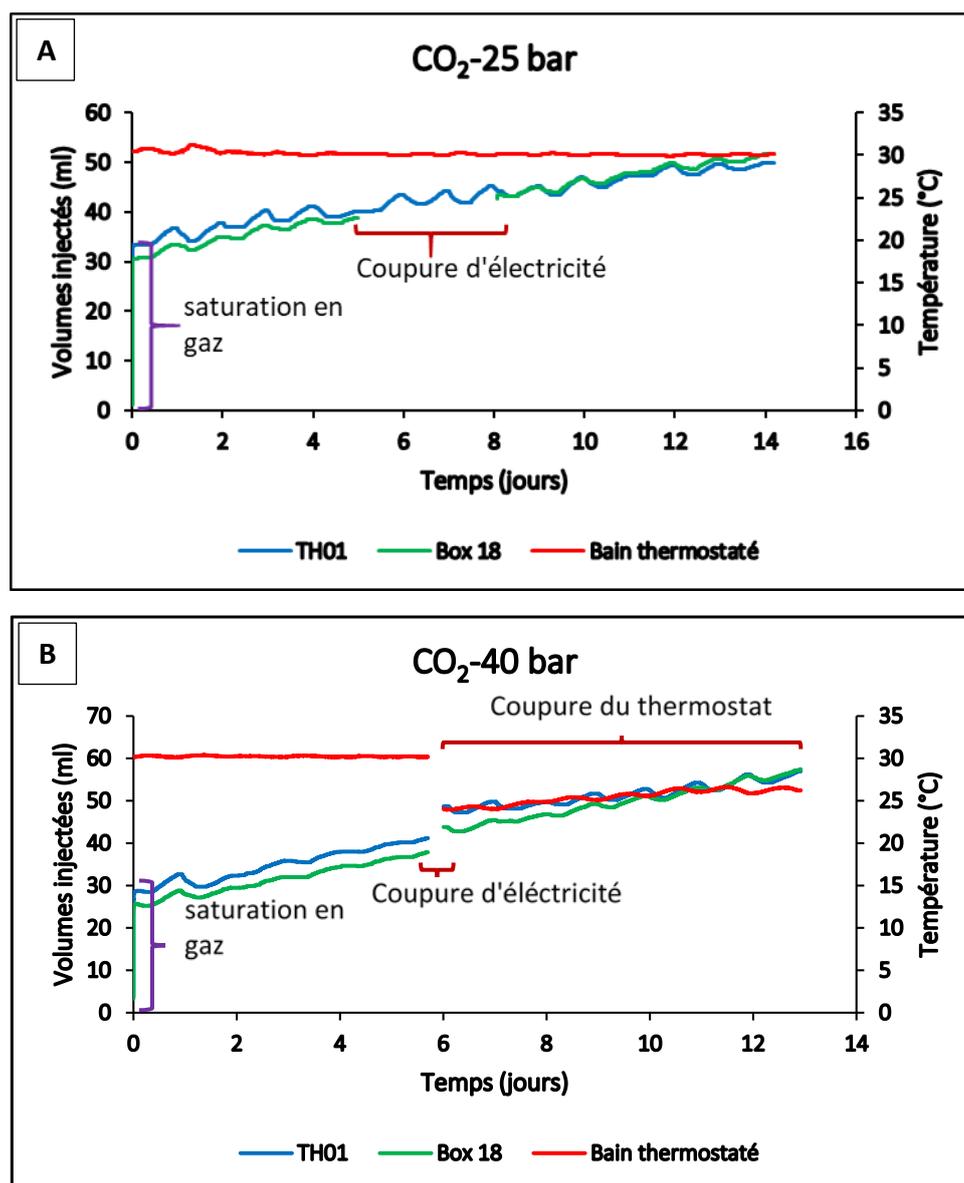


Figure 4. 10: Evolution des volumes injectés de CO₂ et de la température du bain thermostaté lors des essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlée. (A) 25 bars, (B) 40 bars

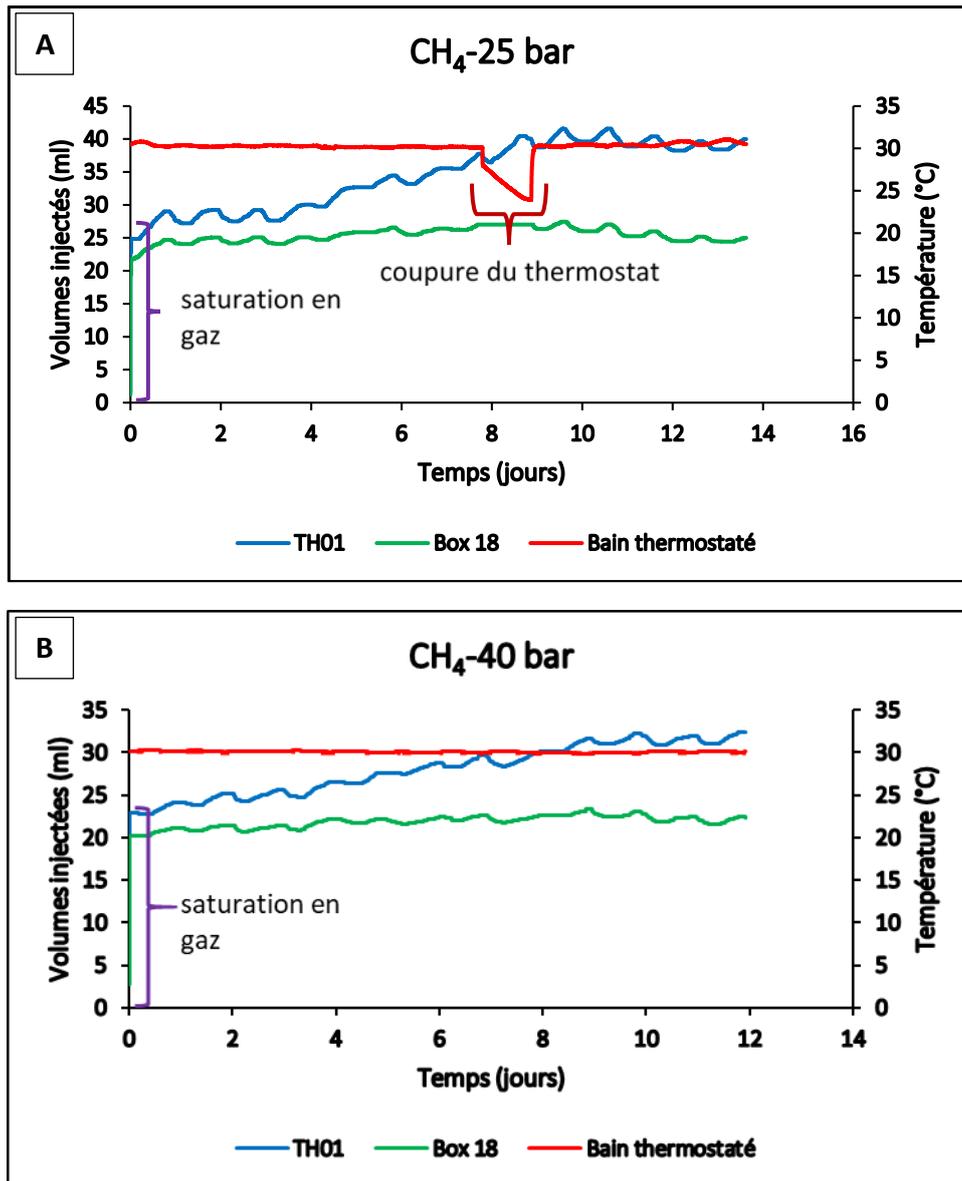


Figure 4. 11: Evolution des volumes injectés de CH₄ et de la température du bain thermostaté lors des essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlée. (A) 25 bars, (B) 40 bars

4.4. Discussions

4.4.1. Quantités adsorbées de gaz et cinétique d'adsorption (isothermes vs cellule œdométrique)

Dans chacun des dispositifs expérimentaux, des volumes adsorbés de gaz ont été calculés durant les différents essais d'adsorption. Ces volumes sont issus de la soustraction entre les volumes injectés de gaz en fin d'essai et ceux en début d'essai pendant la phase de saturation (figure 4. 6). Dans le cadre du dispositif 3, une mesure à l'He a également été effectuée à 25 bars afin de calibrer d'une certaine manière les volumes morts (figure 4. 12). Ainsi, dans ce cas, les volumes de gaz effectivement adsorbés peuvent être obtenus par la soustraction entre les volumes injectés de gaz en fin d'essai et les volumes injectés lors de ce test à l'hélium aussi à 25 bars (sur environ 2 jours). L'hélium étant un gaz inerte, il n'y a

quasiment pas d'interaction avec le charbon et le volume injecté obtenu correspond donc au volume nécessaire à la saturation en gaz de la cellule œdométrique à 25 bars. Cette méthode donne des résultats quasi similaires à la première méthode décrite juste au-dessus qui a finalement été appliquée pour tous les essais.

Connaissant les volumes de gaz adsorbés, il est possible de calculer les quantités (masses) adsorbées. L'utilisation de la loi des gaz parfaits pour cela n'est exacte que pour les gaz pour lesquels les effets des diverses interactions moléculaires sont négligeables, tels les gaz rares. Bien que cette loi s'applique mal aux molécules plus lourdes, elle constitue une bonne approximation des propriétés de la plupart des gaz réels sous pression (moins de 10 atm) et température modérées. Cependant, dans le cas de nos expériences, l'utilisation de la loi des gaz parfaits n'est plus pertinente du fait de la nature des gaz et des pressions élevées utilisées. En effet, dans le cas d'un gaz réel sous haute pression, ses molécules ont un volume et interagissent par les forces de van der Waals, ce qui diffère d'un gaz parfait (idéal et théorique). L'équation de van der Waals modifie l'équation des gaz parfaits en prenant en compte l'effet du volume des molécules de gaz ainsi que les forces intermoléculaires sous hautes pressions (supérieurs à 10 bar). Ainsi, les quantités adsorbées sont calculées à partir de l'équation de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = n \times R \times T \quad (4.2)$$

Où P est la pression d'injection du gaz en atm, V est le volume de gaz adsorbé en L, n la quantité de matière en mol, R la constante des gaz parfaits égale à $0.083144621 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, et T la température en Kelvin. Les constantes a et b de Van der Waals sont spécifiques à chaque gaz. Pour le CO_2 , ces constantes sont respectivement égales à $3.59 \text{ L}^2\text{atm/mol}^2$ et 0.0427 L/mol . Quant au CH_4 , les valeurs sont respectivement de $2.25 \text{ L}^2\text{atm/mol}^2$ et 0.0427 L/mol . La quantité adsorbée de gaz en mol est par la suite convertie en mmol puis divisée par 20 g correspondant à la masse de charbon. La quantité de gaz adsorbée est ainsi exprimée en mmol/g. La température renseignée dans l'équation (4.2) doit être celle de l'expérience, car ce paramètre a une influence importante pour le calcul des quantités adsorbées. Pour les dispositifs 1 et 2, la température est comprise entre 20 et 25 °C (température ambiante dans la salle d'expérimentation). Pour le dispositif 3, la température est réglée à 30 °C. Ainsi, lorsque les comparaisons des quantités adsorbées au cours des différentes expériences seront effectuées, il faudra tenir en compte du fait que celles-ci n'ont pas été obtenues pour la même température.

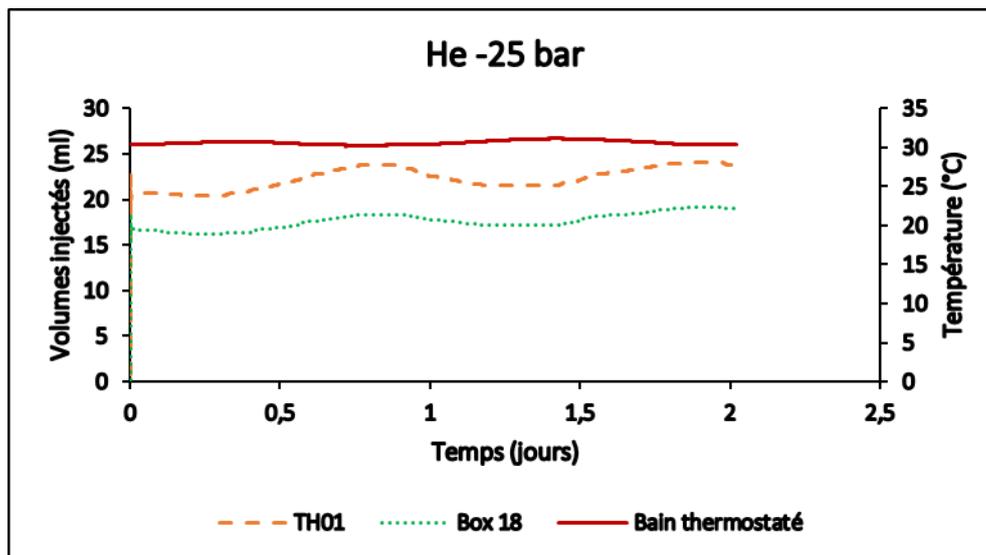


Figure 4. 12: Evolution des volumes injectés lors des essais d'adsorption sous contrainte et température contrôlée (30 C) à 25 bar de He sur les 2 charbons étudiés

Le tableau 4. 2 présente les quantités adsorbées des gaz (CO₂ et CH₄) lors des essais d'adsorption avec les 3 dispositifs expérimentaux utilisés et les isothermes d'adsorption (cf. Chapitre 2). Il est déjà important de noter que les quantités adsorbées ont des valeurs différentes d'un dispositif à l'autre et que l'équilibre (qui dépend de la durée de l'expérience) ne semble pas avoir été atteint dans tous les cas, ce qui aura son importance dans l'interprétation des résultats et les différentes comparaisons.

Tableau 4. 2: Quantités de gaz adsorbées (en rouge : courbe apparemment non stabilisée ; en vert : courbe apparemment stabilisée) par les échantillons étudiés avec les 3 dispositifs expérimentaux utilisés (entre parenthèses, la durée de l'essai) et les isothermes de sorption (cf. chapitre 2)

| Quantités adsorbées de gaz (mmol/g) | | | | | | |
|-------------------------------------|--------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| | | CO ₂ | | | CH ₄ | |
| | T (°C) | Pression de gaz (bar) | Box 18 | TH01 | Box 18 | TH01 |
| Dispositif 1 | | 25 | 0.30 (4 j) | 1.87 (33 j) | NDV | NDV |
| | 20 | 50 | 0.71 (2 j) | 6.04 (12 j) | NDV | NDV |
| Dispositif 2 | 25 | 25 | NDV | NDV | 1.24 (20 j) | 0.32 (20 j) |
| | 20 | 50 | NDV | NDV | 3.25 (15 j) | 0.60 (15 j) |
| Dispositif 3 | | 25 | 1.19 (14 j) | 0.93 (14 j) | 0.17 (14 j) | 0.79 (14 j) |
| | 30 | 40 | 3.13 (13 j) | 2.77 (13 j) | 0.20 (12 j) | 0.83 (12 j) |
| Isothermes de sorption | | 25 | 1.28 | 1.05 | 0.61 | 0.49 |
| | 30 | 40 | 1.68 | 1.56 | 0.79 | 0.73 |

NDV : no data value (aucune mesure effectuée)

Dans un premier temps, on constate que, quel que soit le gaz (CO₂ ou CH₄), le charbon ou le dispositif expérimental, les quantités adsorbées augmentent avec la pression de gaz, ce qui est cohérent avec les données des isothermes de sorption. Ceci s'explique par le fait qu'une pression plus élevée augmente la densité de l'adsorbat et permet une plus grande couverture de la surface d'adsorption et des interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat et le charbon (Tambaria *et al.*, 2022 ; Zhang *et al.*, 2011 ; Zheng *et al.*, 2019). Mais une exception est constatée au niveau du dispositif 3 où les quantités adsorbées de CH₄ des deux échantillons sont quasiment similaires à 25 et 40 bars. Cette singularité pourrait s'expliquer par le fait que les interactions CH₄-charbon n'ont pas totalement atteint l'équilibre sur la durée de l'essai à 40 bars, ce qui semble au contraire être le cas pour l'essai à 25 bars (figures 4. 11 A et B). Cet essai

est le seul cas de figure où l'équilibre est atteint à la pression de gaz la plus faible et non atteint à la pression de gaz la plus forte. Ceci pouvant donc expliquer cela. De plus, l'essai à 40 bars est un peu moins long (12 jours) que l'essai à 25 bars (14 jours).

Deuxièmement, quel que soit le cas de figure, les quantités adsorbées sont rarement identiques à celles obtenues à l'aide des isothermes de sorption. Cependant, on reste toujours dans le même ordre de grandeur. Pour expliquer ces différences, il faut considérer plusieurs facteurs : la durée de l'essai en cellule œdométrique (qui a un impact sur l'atteinte de l'équilibre), l'état de compactage initial de la poudre de charbon (et donc la porosité initiale), la contrainte effective appliquée à l'échantillon pendant la sorption, la température qui n'est pas la même entre les différentes expériences et l'éventualité de fuites (surtout pour le CO₂). Par ailleurs, on considère évidemment que dans le cas des isothermes de sorption, l'équilibre est atteint.

Même en considérant ces différents facteurs, il est difficile d'expliquer de prime abord les valeurs obtenues au cours des différentes expériences d'adsorption (tableau 4. 2). Il n'y a pas vraiment de tendances identifiables. Le point le plus important à souligner est que l'équilibre est rarement atteint malgré une durée d'expérience parfois très longue (jusqu'à plus d'un mois). Quand l'équilibre semble atteint, les quantités adsorbées au cours des expériences en cellule œdométrique peuvent être soit supérieures soit inférieures aux valeurs obtenues avec les isothermes de sorption. A l'inverse, lorsque l'équilibre ne semble pas avoir été atteint (ce qui représente la majorité des cas), les quantités adsorbées au cours des expériences en cellule œdométrique peuvent également être soit supérieures soit inférieures aux valeurs obtenues avec les isothermes de sorption. De plus, la capacité d'adsorption de gaz (CO₂/CH₄) plus grande du charbon de Folschviller (Box 18) en comparaison à celui de La Houve (TH01) du fait de ses caractéristiques physico-chimiques (macéraux et affinités) bien meilleures (voir chapitre 2, 2.4.1), n'est pas toujours vérifiée dans nos expériences.

D'abord, d'un point de vue cinétique, l'équilibre des interactions gaz-charbon prend beaucoup plus de temps dans les expériences en cellule œdométrique que pour les isothermes de sorption. En effet, les essais en cellule œdométrique ont duré jusqu'à plus d'un mois sans atteindre l'équilibre dans la majorité des cas, tandis que les résultats d'isothermes s'obtiennent en une seule journée. Cette différence s'explique par la grande quantité de charbon utilisée en cellule œdométrique (20 g) en comparaison à celle utilisée pour les isothermes (0.2 g) et par le fait que la poudre est compactée dans l'œdomètre. Des travaux réalisés par Sadasivam *et al.*, 2022 sur la cinétique de l'adsorption du CO₂ sur du charbon bitumineux confirment cette hypothèse. En effet, ces auteurs ont montré, sur des carottes de charbon intact, que la cinétique d'adsorption du CO₂ était beaucoup plus longue sur les échantillons de grande taille en comparaison à ceux de taille plus faible. Dans notre cas, les échantillons sont en poudre compactée avec une porosité assez importante (cf. tableau 4. 1) mais la problématique reste la même, à savoir que le gaz doit pouvoir atteindre toute la matrice du charbon via la porosité intergranulaire et ceci est d'autant plus lent que l'échantillon est de grande taille. Ceci n'est pas le cas pour la masse de 0.2 g de poudre utilisée dans les isothermes de sorption qui constitue une couche très fine de grains étalés sur une surface. De plus, la porosité intergranulaire (i.e., connectée) peut évoluer au cours des essais d'adsorption en cellule œdométrique à cause de l'injection d'un gaz adsorbant sous pression. Cette évolution peut être quantifiée grâce à l'équation de la variation de la porosité Lagrangienne prenant en compte les paramètres poro-élastiques et le gonflement lié au phénomène de sorption, définie dans le chapitre 3 (équation. 3.15) :

$$\phi - \phi_0 = -\alpha\varepsilon_v + \frac{p(\alpha - \phi_0)}{K_s} - \frac{\varepsilon_l p}{P_L + p} \quad (4.3)$$

Cette équation peut être calculée seulement pour le charbon de Folschviller, car on a pu obtenir les valeurs des constantes de Langmuir (équation 3.8) que pour celui-ci. On ne fera ce calcul de la variation de la porosité connectée que pour la pression de gaz la plus élevée. Les valeurs des différents coefficients (obtenues sur des cubes de charbon rocheux) sont données dans le tableau 3. 1 (chapitre 3). On peut garder les valeurs du module d'incompressibilité des grains solides K_s et donc celles du modèle de Langmuir (ε_L et P_L). Pour le coefficient de Biot α , nous prendrons la valeur de 1 étant donné que l'on a affaire à une poudre pour laquelle le module d'incompressibilité du squelette K est très faible (équation 3.3). Les valeurs de la porosité connectée initiale ϕ_0 seront prises dans le tableau 4.1 en considérant que la porosité totale est égale à la porosité connectée. C'est une hypothèse très réaliste pour une poudre très fine. Concernant la déformation volumique totale ε_v , elle est évidemment nulle dans le cas du dispositif 1 (essais d'adsorption à volume constant). Dans le cas du dispositif 3 (essais d'adsorption sous contrainte), il n'y a pas eu de mesures de déplacement axial mais on peut considérer qu'il était quasi nul compte tenu de la forte contrainte axiale appliquée pendant les essais d'adsorption (20 MPa), donc $\varepsilon_v = 0$. Dans le cas du dispositif 2 (essais d'adsorption à volume libre), le déplacement axial a été mesuré et la déformation volumique totale ε_v est égale dans les conditions œdométriques à la déformation axiale : ~ -0.012 pour 50 bar de CH_4 (figure 4. 9). Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau 4. 3 avec le détail des 3 termes de l'équation 4.3.

On constate dans le cas des dispositifs 1 et 3 une diminution notable de la porosité (et, de facto, de la perméabilité) liée à l'injection de CO_2 . En effet, pour ces 2 dispositifs, la déformation volumique (1^{er} terme de l'équation. 4.3) est nulle, donc il n'y a pas d'augmentation de la porosité liée à l'augmentation du volume de l'échantillon. Par ailleurs, l'augmentation de la porosité liée à la compression de la matrice solide du fait de l'augmentation de la pression de gaz (2nd terme de l'équation. 4.3) est très faible, car le module d'incompressibilité K_s est relativement élevé. Du coup, l'injection de CO_2 sous pression induit une diminution de la porosité liée au phénomène d'adsorption via l'isotherme de Langmuir (3^{ème} terme de l'équation. 4.3). Pour le dispositif 3, dans le cas du CH_4 , la diminution de la porosité est beaucoup plus faible, car ce gaz s'adsorbe moins (3^{ème} terme de l'équation 4.3 plus faible).

Dans le cas du dispositif 2 (essais d'adsorption à volume libre), on constate une très légère augmentation de la porosité liée à l'injection de CH_4 . En effet, pour ce dispositif, la déformation volumique n'est plus nulle puisque l'échantillon peut se déformer librement (figure 4. 9), donc il y a une augmentation significative de la porosité liée à l'augmentation du volume de l'échantillon (1^{er} terme de l'équation 4.3). Cette augmentation significative de la porosité est compensée par une diminution de la porosité liée au phénomène d'adsorption via l'isotherme de Langmuir (3^{ème} terme de l'équation 4.3). Dans ce bilan, l'augmentation de la porosité liée à la compression de la matrice solide du fait de l'augmentation de la pression de gaz (2nd terme de l'équation 4.3) reste toujours négligeable. Le bilan final est une porosité qui n'évolue pratiquement pas.

Pour conclure, dans le cas du dispositif 2 (essais d'adsorption à volume libre), le gonflement de la poudre lié à l'adsorption du gaz déterminé avec les paramètres du modèle de Langmuir, se traduit quantitativement par une augmentation de la déformation volumique sans pratiquement modifier le volume poreux, i.e. le gonflement de l'échantillon est quasiment égal au gonflement de la matrice. Ce résultat est logique puisque l'échantillon peut se déformer librement dans ce dispositif et il valide sur de la poudre les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir obtenues sur les cubes (chapitre 3) avec les mesures de gonflement réalisées. Par contre, dans le cas des dispositifs 1 et 3 (essais d'adsorption à volume constant), le gonflement

de la poudre lié à l'adsorption du gaz se traduit quantitativement par une diminution de la porosité puisque l'échantillon ne peut pas se déformer librement dans ces configurations.

Tableau 4. 3: Variation de la porosité connectée (intergranulaire) au cours des essais d'adsorption de CO₂ et CH₄ en cellule œdométrique sur le charbon de Folschviller (Box 18), avec le détail des 3 termes de l'équation 4.3.

| | T (°C) | Pression de gaz (bar) | ϕ_0 | $\phi - \phi_0$ CO ₂ | $\phi - \phi_0$ CH ₄ |
|---------------------|--------|-----------------------|----------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Dispositif 1 | 20 | 50 | 0.39 | -0.028 0 ; 0.000504 ; -0.028651 | - |
| Dispositif 2 | 20 | 50 | 0.34 | - | 0.002 0.012 ; 0.000545 ; -0.010137 |
| Dispositif 3 | 30 | 40 | 0.37 | -0.026 0 ; 0.000417 ; -0,026681 | -0.009 0 ; 0.000417 ; -0,009049 |

En considérant les données du tableau 4. 3 et les interprétations correspondantes proposées ci-dessus, on ne peut toujours pas expliquer les quantités de gaz adsorbées par le charbon de Folschviller et les différences avec les valeurs obtenues avec les isothermes de sorption (tableau 4. 2). Les variations de la porosité calculées au cours des essais en cellule œdométrique sont trop faibles pour suggérer une quelconque influence. Quel que soit le cas de figure (dispositif, nature du charbon, nature du gaz, pression du gaz), les quantités adsorbées sont rarement identiques à celles obtenues à l'aide des isothermes de sorption même si on reste globalement dans le même ordre de grandeur. Par ailleurs, dans tous les cas, les quantités adsorbées augmentent avec la pression du gaz, quel que soit la nature du gaz et du charbon, ce qui est cohérent avec les données des isothermes d'adsorption.

Finalement, il est important de souligner l'extrême difficulté de ces expériences : problèmes de fuites lentes de gaz, variations journalières de la température (dans le cas des dispositifs 1 et 2) et longue durée des mesures (plusieurs semaines parfois pour un palier de pression). Par ailleurs, beaucoup d'essais ont échoué et ont dû être relancés. Les dispositifs expérimentaux ont évolué au cours de la thèse et ces différents aléas ont entraîné de nombreux retards, alourdissant les contraintes sur le planning de l'étude. Cela a conduit notamment à l'interruption brusque des essais au CO₂ avec le Box 18 dans le dispositif 1. Ces aléas sont aussi à l'origine de l'absence de données fiables pour le CH₄ avec le dispositif 1 et pour CO₂ avec le dispositif 2 (Tableau 4. 2).

4.4.2. Analyse du gonflement lié à l'adsorption en cellule œdométrique

Nous avons vu précédemment que le modèle de Langmuir, paramétré à partir d'essais d'adsorption sur cubes de charbon rocheux (cf. chapitre 3), prédisait bien le gonflement (déformation volumique dilatante) de la poudre de charbon dans le cas de l'essai d'adsorption de CH₄ à volume libre (dispositif 2) sur le charbon de Folschviller. Cela signifie que le gonflement libre du charbon de Folschviller est le même qu'il soit à l'état de poudre compactée ou à l'état de roche. La structure du matériau (grains non liés pour la poudre vs grains avec liens diagénétiques pour la roche) n'a donc pas d'impact sur la déformation volumique totale due au gonflement. Seules comptent donc la porosité du matériau (qui est assez proche dans les deux cas : 34% pour la poudre et 27% pour les cubes) et les propriétés (module d'incompressibilité, paramètres de Langmuir) de la matrice qui est la même dans les deux cas. L'équation de la

variation de la porosité Lagrangienne prenant en compte le gonflement lié au phénomène de sorption (équation 3.15) est donc pour ainsi dire vérifiée. Par ailleurs, on le constate tout simplement en comparant la déformation volumique dilatante mesurée en cellule œdométrique pour le charbon de Folschviller qui est d'environ 1.2% à 50 bars de CH₄ (figure 4. 9) avec celle mesurée sur les 2 cubes du même charbon qui est d'environ 0.9% pour le même gaz (figure 3. 12 du chapitre 3). Ces valeurs sont effectivement assez proches, aux incertitudes expérimentales près. Cette comparaison ne peut pas être faite pour le charbon de La Houve, car les paramètres du modèle de Langmuir n'ont pas pu être obtenus pour ce charbon (cf. chapitre 3).

Concernant les essais d'adsorption à volume constant sous presse mécanique (dispositif 1), la pression de gonflement obtenue pour le charbon de Folschviller est de 0.11 MPa à 25 bars de CO₂ et de 0.18 MPa à 50 bars de CO₂. Dans le cas du charbon de La Houve, les pressions de gonflement obtenues sont plus élevées : 1.47 MPa à 25 bars de CO₂ et de 1.53 MPa à 50 bars de CO₂. La pression de gonflement est liée à l'accumulation de forces en compression qui se développent au contact des grains de l'échantillon qui gonflent (à cause de l'adsorption du gaz), car celui-ci ne peut pas se déformer librement. L'accumulation de ces forces importantes dépend forcément de la structure du réseau poreux ; elle ne sera pas la même si l'échantillon est sous forme de poudre (grains non liés) ou sous forme de roche intacte (grains liés au cours de la diagenèse). Dans le premier cas, la déformation (gonflement) générée par l'adsorption de gaz peut être accommodée par un réarrangement des grains et donc par une diminution de la porosité inter-granulaire, résultant ainsi à des pressions de gonflement modestes, ce qui est le cas dans nos expériences en cellule œdométrique. Dans le second cas, la déformation (gonflement) générée par l'adsorption de gaz ne peut être accommodée que par une réduction (élastique) modeste de la porosité, résultant ainsi des pressions de gonflement très élevées. En effet, d'après la figure 3. 15 du chapitre 3 (approche théorique !), dans le cas du charbon de Folschviller, la pression de gonflement théorique serait de 121 MPa pour 25 bars de CO₂ et de 157 MPa à 50 bars de CO₂ ! Pour le charbon de La Houve, les paramètres du modèle de Langmuir n'ont pas pu être obtenus mais si cela avait été le cas, on aurait certainement obtenu des différences aussi importantes entre poudre et roche. Les valeurs de pression de gonflement sont plus élevées dans le cas de la poudre de charbon de La Houve que dans le cas de la poudre de charbon de Folschviller, ce qui peut s'expliquer par une porosité initiale plus faible pour La Houve (tableau 4. 1). En effet, une porosité initiale plus faible réduit forcément la capacité de réarrangement des grains au cours du gonflement, ce qui explique des pressions de gonflement plus élevées.

4.5. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer les quantités de gaz adsorbées par les charbons du bassin Lorrain à l'état de poudre, en tenant compte des contraintes *in situ* pour le compactage initial de l'échantillon et en utilisant des quantités de matériau plus représentatives que celles (très faibles) utilisées pour les isothermes de sorption et les courbes de percée. Les expériences ont été réalisées dans des cellules de compression œdométriques sous différentes pressions de gaz (CH₄, CO₂). Ces expériences ont également permis d'étudier les caractéristiques de gonflement des charbons lorrains étudiés (Folschviller et La Houve). Pour cela, trois types d'expériences différentes ont été réalisés : essais d'adsorption à volume constant sous presse mécanique, essais d'adsorption à volume libre, essais d'adsorption sous contrainte et avec température contrôlée.

Les quantités adsorbées des gaz (CO_2 et CH_4) lors des essais d'adsorption avec les 3 dispositifs expérimentaux utilisés ont été comparées avec les quantités obtenues avec les isothermes d'adsorption (cf. Chapitre 2). Ces quantités adsorbées ont des valeurs différentes d'un dispositif à l'autre et l'équilibre (qui dépend de la durée de l'expérience) ne semble pas avoir été atteint dans tous les cas. Quel que soit le gaz (CO_2 ou CH_4), le charbon ou le dispositif expérimental, les quantités adsorbées augmentent avec la pression de gaz, ce qui est cohérent avec les données des isothermes de sorption. Par ailleurs, quel que soit le cas de figure (dispositif, nature du charbon, nature et pression du gaz), les quantités adsorbées sont rarement identiques à celles obtenues à l'aide des isothermes de sorption. Mais on reste toujours dans le même ordre de grandeur. Même en considérant la durée de l'essai en cellule œdométrique (qui a un impact sur l'atteinte de l'équilibre), l'état de compactage initial de la poudre de charbon (et donc la porosité initiale), la contrainte effective appliquée à l'échantillon pendant la sorption, la variation de la porosité connectée (i.e., accessible) la température qui n'est pas la même entre les différentes expériences, il est difficile d'expliquer ces différences ; il n'y a pas vraiment de tendances identifiables.

D'un point de vue cinétique, l'équilibre des interactions gaz-charbon prend beaucoup plus de temps dans les expériences en cellule œdométrique (dont la durée a varié de quelques jours jusqu'à plus d'un mois) que pour les isothermes de sorption (obtenus en une seule journée). Cette différence s'explique par la grande quantité de charbon utilisée en cellule œdométrique en comparaison à celle utilisée pour les isothermes et par le fait que la poudre est compactée dans l'œdomètre même si elle conserve une porosité importante. La difficulté de l'adsorption réside dans l'accès du gaz dans toute la matrice du charbon via la porosité intergranulaire (i.e., connectée). Celle-ci peut évoluer au cours des essais d'adsorption en cellule œdométrique à cause de l'injection d'un gaz adsorbant sous pression. Cette évolution a été quantifiée dans le chapitre 3 grâce à l'équation de la variation de la porosité Lagrangienne prenant en compte les paramètres poro-élastiques et de gonflement lié au phénomène de sorption (modèle de Langmuir), déterminés sur des cubes de charbon rocheux. Dans le cas du dispositif 2 (essais d'adsorption à volume libre), le gonflement de la poudre lié à l'adsorption du gaz, se traduit quantitativement par une augmentation de la déformation volumique sans pratiquement modifier le volume poreux, i.e. le gonflement de l'échantillon est quasiment égal au gonflement de la matrice. Par contre, dans le cas des dispositifs 1 et 3 (essais d'adsorption à volume constant), le gonflement de la poudre lié à l'adsorption du gaz se traduit quantitativement par une diminution de la porosité puisque l'échantillon ne peut pas se déformer librement dans ces configurations.

Le modèle de Langmuir, paramétré à partir d'essais d'adsorption sur cubes de charbon rocheux (cf. chapitre 3), prédit bien le gonflement (déformation volumique dilatante) de la poudre de charbon dans le cas de l'essai d'adsorption à volume libre (dispositif 2) sur le charbon de Folschviller. Cela signifie que son gonflement libre est le même qu'il soit à l'état de poudre compactée ou à l'état de roche. La structure du matériau (grains non liés pour la poudre vs grains avec liens diagénétiques pour la roche) n'a donc pas d'impact sur la déformation volumique totale due au gonflement. Seuls comptent donc la porosité du matériau (qui est assez proche dans les deux cas) et les propriétés (module d'incompressibilité, paramètres de Langmuir) de la matrice qui est la même dans les deux cas. Concernant les essais d'adsorption à volume constant sous presse mécanique (dispositif 1), les pressions de gonflement mesurées pour les poudres de charbon sont très inférieures aux valeurs théoriques calculées pour les cubes de charbon rocheux au chapitre 3. La pression de gonflement est liée à l'accumulation de forces en compression qui se développent au contact des grains de l'échantillon qui gonflent, car celui-ci ne peut pas se déformer librement. L'accumulation de ces forces importantes dépend de la structure du réseau poreux ; elle est bien plus efficace dans le cas d'une roche (grains liés au

cours de la diagenèse) que dans le cas d'une poudre (grains non liés). Dans le second cas, la déformation générée par l'adsorption de gaz peut être accommodée par un réarrangement des grains et donc par une diminution de la porosité inter-granulaire, résultant ainsi à des pressions de gonflement modestes. Dans le cas d'une roche, la déformation générée par l'adsorption de gaz ne peut être accommodée que par une réduction (élastique) modeste de la porosité, résultant ainsi des pressions de gonflement très élevées.

4.6. Bibliographie

- Charrière, D. (2009). Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon [Université de Toulouse].
- Gabruś, E., Wojtacha-Rychter, K., Aleksandrak, T., Smoliński, A. et Król, M. (2021). The feasibility of CO₂ emission reduction by adsorptive storage on Polish hard coals in the Upper Silesia Coal Basin: An experimental and modeling study of equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Science of The Total Environment*, 796, 149064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149064>
- Gao, Z. H. et Wang, J. (2021). Effect of low-concentration steam on carbon dioxide adsorption by bituminous coal. *AIP Advances*, 11(1), 015350. <https://doi.org/10.1063/5.0022861>
- Mukherjee, M. et Misra, S. (2018). A review of experimental research on Enhanced Coal Bed Methane (ECBM) recovery via CO₂ sequestration. *Earth-Science Reviews*, 179, 392-410. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.02.018>
- Pokryszka, Z. (2010). Programme ANR Charco : Expérimentation et modélisation de l'échange de gaz dans les charbons en vue d'un stockage du CO₂: Bilan des travaux expérimentaux relatifs à la capacité d'adsorption du dioxyde de carbone et du méthane (isothermes) (DRS-10-80312-07710A) [Rapport d'étude]. INERIS.
- Sadasivam, S., Masum, S., Chen, M., Stańczyk, K. et Thomas, H. (2022). Kinetics of Gas Phase CO₂ Adsorption on Bituminous Coal from a Shallow Coal Seam. *Energy & Fuels*, 36(15), 8360-8370. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01426>
- Tambaria, T. N., Sugai, Y. et Nguele, R. (2022). Adsorption Factors in Enhanced Coal Bed Methane Recovery: A Review. *Gases*, 2(1), 1-21. <https://doi.org/10.3390/gases2010001>
- Zhang, L., Aziz, N., Ren, T. X. et Wang, Z. (2011). Influence of Temperature on Coal Sorption Characteristics and the Theory of Coal Surface Free Energy. *Procedia Engineering*, 26, 1430-1439. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.2320>
- Zheng, Y., Li, Q., Yuan, C., Tao, Q., Zhao, Y., Zhang, G. et Liu, J. (2019). Influence of temperature on adsorption selectivity: Coal-based activated carbon for CH₄ enrichment from coal mine methane. *Powder Technology*, 347, 42-49. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.02.042>

Conclusion générale et perspectives

La connaissance de la structure interne du charbon et des échanges gazeux en son sein s'est beaucoup développée avec l'émergence des projets CCS (captage, transport et stockage du CO₂) et le développement des outils et techniques d'analyse. Ces projets réalisés sur tous les continents présentent la récupération de CH₄ couplée au stockage du CO₂ dans le charbon (CO₂-ECBM) comme un moyen contribuant efficacement à la transition énergétique et à la réduction des concentrations du CO₂ atmosphérique. Les veines de charbon sont des formations poreuses très complexes, caractérisées par leur hétérogénéité, leur double porosité et leur capacité d'adsorption dépendant de la nature du gaz. Comprendre les processus impliqués dans la récupération assistée du méthane via des injections du CO₂ dans les veines de charbon en vue de sa séquestration est cruciale avant toute implantation d'un site de production. Ceci permet d'évaluer l'aptitude du charbon pour le CO₂-ECBM et de prédire au mieux son comportement au cours des opérations d'injection afin de s'assurer de la sécurité du stockage.

Ce travail de thèse traite d'un des axes de recherche du projet REGALOR (Ressources gazières de Lorraine) dans lequel il est envisagé une exploitation de type CO₂-ECBM. Il vise à améliorer la compréhension des échanges gazeux sur les sites d'adsorption (capacité et cinétique d'adsorption) du charbon lorrain. S'ajoute à cela l'évaluation de l'influence de l'eau et de la température sur le phénomène d'adsorption et la détermination des paramètres poro-mécaniques permettant d'optimiser la récupération du CH₄ et les injections du CO₂.

Les injections de gaz au cours de ces travaux ont été réalisées dans le domaine sous-critique (gazeux), car 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 échantillons ayant servi de support aux expériences sont nommés Box 18, Box 109 et TH01. Les deux premiers sont des charbons bitumineux riches en matières volatiles provenant de Folschviller (site pilote du projet REGALOR). Le dernier est un charbon subbitumineux provenant de La Houve et sert de référence, car ayant déjà identifié comme un bon candidat pour le CO₂-ECBM dans une étude précédente. Différents types d'échantillons ont été préparés à partir de ces charbons pour la réalisation des expérimentations. Il s'agit de la poudre (40-200 µm et 80 µm) ayant servi à la caractérisation pétro-physique et chimique du charbon et l'étude de l'adsorption des gaz sur le charbon par différentes techniques que sont les isothermes d'adsorption, la thermogravimétrie, les courbes de percée et l'infrarouge. Cette même poudre compactée à 200 bars (correspondant aux contraintes *in situ*) a été utilisée en cellule œdométrique pour quantifier les capacités d'adsorption sur des quantités de matériau plus représentatives que celles (très faibles) utilisées pour les isothermes de sorption et pour étudier les caractéristiques de gonflement de ces charbons. Par ailleurs, des cubes de 20 mm d'arête ont été utilisés pour évaluer les paramètres poro-élastiques des charbons en fonction de la nature du gaz par des essais en cellules triaxiales. Et finalement, des éprouvettes cylindriques (diamètre 20 mm) ont servi à la caractérisation pétro-physique et à l'évaluation de l'influence de l'adsorption sur la perméabilité du charbon par des essais en cellule triaxiale PEEK.

Dans une première partie, nous nous sommes penchés sur la caractérisation pétro-physique et chimique des charbons, le mécanisme d'adsorption et l'aptitude du charbon de Folschviller pour le CO₂-ECBM. Il ressort de cette caractérisation que les échantillons Box 18 et Box 109 de Folschviller sont plus matures et contiennent plus de vitrinite. Ces 3 échantillons de charbons sont peu cendreux (< 5%), ce qui est un point positif pour le stockage du CO₂ en raison de l'influence négative de la cendre ou matière minérale sur l'adsorption du CO₂ dans les charbons. Au niveau de l'aptitude pour le CO₂-ECBM, les quantités de CO₂ adsorbées, obtenues à partir des isothermes de sorption, des courbes de percée et des données thermogravimétriques, ont montré que les échantillons de Folschviller adsorbent davantage que celui de La Houve. Cela en raison de la porosité et de l'affinité pour le gaz beaucoup plus élevé du charbon de Folschviller, faisant de lui le meilleur candidat pour le stockage du CO₂. La

même observation a été faite avec le CH₄, suggérant une meilleure réserve de CH₄ pour le charbon de Folschviller. Dans les trois échantillons de charbon (Folschviller et La Houve), l'affinité pour le CO₂ est plus élevée que pour le CH₄, laissant entrevoir un bon taux de récupération du CH₄. Le charbon de Folschviller se présente de ce fait comme un bon candidat pour le CO₂-ECBM et est globalement meilleur que l'échantillon de La Houve.

Concernant le mécanisme d'adsorption, les données expérimentales d'isothermes de sorption ont été confrontées aux données issues des différents modèles appliqués à l'étude de la sorption des gaz dans les charbons. Il s'agit des modèles de Langmuir, Tóth, Temkin et Freundlich. Le modèle de Tóth s'est révélé correspondre au mieux aux données expérimentales des isothermes d'adsorption des trois échantillons de charbon, reflétant l'hétérogénéité de leurs surfaces d'adsorption. Ces surfaces renfermeraient des sites d'adsorption dont les courbes calorimétriques de par leur forme indiquent que l'hétérogénéité des énergies de ces sites est liée à la distribution des pores et/ou à une chimie de surface variable. L'analyse des spectres IR de ces charbons a montré la présence de groupements fonctionnels chimiques contenant de l'oxygène, confirmant la disponibilité de sites d'adsorption pour l'établissement de la liaison gaz-charbon. Les enthalpies d'adsorption obtenues par calorimétrie indiquent une énergie de liaison faible (<200 KJ/mol), correspondant à une adsorption physique. L'analyse des spectres IR avant et après adsorption des gaz sur le charbon confirme également ce type de liaison. En outre, un autre type d'interaction gaz-charbon d'énergie plus élevée a été mis en évidence dans les données thermogravimétriques sur le CO₂. Il s'agit d'une petite quantité de CO₂ chimisorbée évaluée à 6 %.

Sur l'influence de l'eau et de la température, les données obtenues à pression atmosphérique sur les courbes de percée (entre 0 et 50% d'humidité) et par l'analyse thermogravimétrique (entre 25 et 85°C) ont montré que ces deux paramètres réduisent la capacité d'adsorption du CO₂ des échantillons Box 18 et TH01 en accord avec la majorité des résultats publiés dans la littérature. D'une part, la compétition entre les molécules d'eau et de gaz est responsable de la diminution de la capacité d'adsorption du CO₂ des charbons du fait que l'eau a une meilleure affinité avec le charbon. D'autre part, une augmentation de la température va conduire le système adsorbant-adsorbat à un nouvel état d'équilibre thermodynamique marqué par la diminution de la capacité d'adsorption.

Pour caractériser les phénomènes couplés physico-chimio-poro-mécaniques durant l'adsorption du gaz sur le charbon, des essais en laboratoire sur du charbon à l'état de roche (cubes) ont été réalisés en cellule de compression triaxiale. L'objectif étant de déterminer les valeurs des coefficients poro-élastiques (coefficient de Biot, modules d'incompressibilité de la matrice solide et du squelette, module de gonflement) en fonction de la nature du gaz (He, Ar, CH₄ et CO₂) et de caractériser l'impact de la pression et la nature du gaz sur la perméabilité mesurée en régime permanent. Deux charbons ont été testés, celui de Folschviller (Box 18) et celui de La Houve (TH01). Les résultats ont été interprétés dans le cadre de la mécanique des milieux poreux adsorbants.

Le charbon de Folschviller (Box-18) est initialement plus fissuré que celui de La Houve (TH01). Les 2 charbons ont montré un comportement mécanique globalement élastique isotrope. Le charbon de Folschviller présente un module d'incompressibilité drainé du squelette (K) de 5450 MPa et un module d'incompressibilité de la matrice solide (K_s) déterminé à l'He (gaz non adsorbant) de 6050 MPa. Le charbon de la Houve présente des valeurs de 4100 et 8450 MPa respectivement pour K et K_s . Le coefficient de contrainte effective élastique (Biot) déduit est d'environ 0.1 pour le charbon de Folschviller et d'environ 0.5 pour celui de La Houve. Le charbon de Folschviller a montré des déformations dilatantes lors des essais de compressibilité de la matrice avec gaz adsorbants (Ar, CH₄, CO₂) liés à l'adsorption. A la

pression de gaz de 5 MPa, ces déformations dilatantes sont estimées à environ 3% avec le CO₂, 1% avec le CH₄ et 0.5% avec l'Ar, ce qui illustre la grande affinité au CO₂ de ce charbon. Dans le cas de l'échantillon de La Houve, les déformations sont contractantes pour tous les gaz sauf pour le CO₂ à partir de 3 MPa. Cela s'explique par le fait que les gaz n'arrivent pas à pénétrer cet échantillon très peu fissuré, contrairement au charbon de Folschviller. Des propriétés de gonflement n'ont donc pu être identifiées sur le charbon de La Houve.

En se basant sur la théorie de Langmuir, les constantes de Langmuir (et donc la déformation volumique dilatante induite par la sorption), le module de gonflement ainsi que le coefficient de contrainte effective élastique révisé (tenant compte du gonflement de la matrice) ont été calculés pour le charbon de Folschviller à partir d'un ajustement non linéaire des données expérimentales. Le modèle de l'isotherme de Langmuir ajuste très bien les données expérimentales pour tous les gaz et prédit une déformation volumique maximale à une pression de pore infinie d'environ 1% pour l'Ar, 2% pour le CH₄ et 4% pour le CO₂, ce qui illustre la grande affinité du charbon de Folschviller pour le CO₂, lui conférant un bon atout pour le stockage de ce gaz. Le module de gonflement augmente linéairement avec la pression de gaz et les valeurs du coefficient de contrainte effective révisé sont très largement supérieures à la limite unitaire et diminuent avec l'augmentation de la pression de gaz, ce qui signifie que la capacité de gonflement diminue avec la pression de gaz. Le module de gonflement est le plus faible pour le CO₂, ce qui indique que la capacité de gonflement du charbon est la plus importante pour ce gaz. Les valeurs du coefficient de Biot sont beaucoup plus importantes pour le CO₂, ce qui indique que plus la capacité de gonflement est élevée, plus l'influence du gonflement dans la réponse mécanique est grande. Le module de gonflement étant largement inférieur au module d'incompressibilité des grains solides même pour les pressions de gaz les plus élevées, alors la déformation volumique est beaucoup plus sensible à l'effet du gonflement induit par la sorption des gaz qu'à l'effet purement mécanique.

Les essais de perméabilité au gaz sur le charbon de Folschviller ont montré que la perméabilité à l'He est globalement plus élevée que celle au CO₂ mais reste dans le même ordre de grandeur. Par ailleurs, la perméabilité à l'He augmente de manière exponentielle avec la pression, tandis que la perméabilité au CO₂ augmente à peine et tend à se stabiliser avec la pression. Les relations constitutives de la mécanique des milieux poreux classique et le modèle de Langmuir expliquent bien ces mesures expérimentales de perméabilité. En effet, la perméabilité à l'He augmente de manière exponentielle du fait d'une augmentation linéaire de la porosité, induit par le couplage hydromécanique avec la montée en pression du gaz. Dans le cas du CO₂, la porosité connaît avec la montée en pression du gaz, d'une part une augmentation plus ou moins linéaire par couplage hydromécanique et d'autre part une diminution non linéaire due au gonflement volumique de la matrice du charbon. Le gonflement de la matrice prendrait le pas sur le couplage hydromécanique avec l'augmentation de la pression de gaz, expliquant pourquoi la perméabilité mesurée au CO₂ est plus faible que celle à l'He, et pourquoi elle augmente à peine d'abord puis tend à se stabiliser avec la pression (à partir d'environ 3.5 MPa). La vérification de ces hypothèses avec l'équation de la variation de la porosité Lagrangienne (prenant en compte les gaz adsorbants avec le modèle d'adsorption de Langmuir) et la relation puissance perméabilité-porosité nécessiterait une détermination de tous les paramètres correspondants. Un essai de perméabilité en cellule triaxiale avec des jauges permettrait d'obtenir le module d'incompressibilité du squelette K de l'éprouvette cylindrique utilisée pour l'essai de perméabilité. C'est en effet un paramètre qui peut varier fortement d'un échantillon à un autre. Ces jauges de déformation permettraient également de mesurer les déformations volumiques totales au cours de l'essai de perméabilité. Finalement, la porosité connectée initiale du cylindre, qui est aussi une donnée essentielle, n'est pas connue parfaitement. Elle devrait

être mesurée précisément aux gaz sur cette même éprouvette cylindrique, ce qui n'est actuellement pas possible au laboratoire.

Les quantités de gaz adsorbées par les charbons à l'état de poudre en tenant compte des contraintes *in situ* pour le compactage initial de l'échantillon ont été évaluées sur des quantités de matériau plus importantes et donc plus représentatives (20 g) que celles (respectivement 1 et 8.5 g) utilisées pour les isothermes de sorption et les courbes de percée. Ces expériences ont été réalisées dans des cellules de compression œdométriques sous différentes pressions de gaz (CH₄, CO₂) et ont également permis d'étudier les caractéristiques de gonflement des charbons lorrains étudiés (Folschviller et La Houve). Pour cela, trois types d'expériences différentes ont été réalisés : essais d'adsorption à volume constant sous presse mécanique, essais d'adsorption à volume libre, essais d'adsorption sous contrainte et avec température contrôlée.

Les résultats obtenus lors des essais d'adsorption avec les 3 dispositifs expérimentaux utilisés ont été comparés avec les quantités obtenues avec les isothermes d'adsorption. Les quantités adsorbées de gaz ont des valeurs différentes d'un dispositif à l'autre et sont différentes des données obtenues avec les isothermes de sorption même si on reste toujours dans le même ordre de grandeur. Notons que l'équilibre (qui dépend de la durée de l'expérience) n'a pas été atteint pour la grande majorité des essais en cellules œdométriques. Pour les 3 dispositifs expérimentaux, les quantités adsorbées par les deux charbons augmentent avec la pression de gaz. Ceci est en accord avec les données des isothermes de sorption. Il est difficile d'expliquer ces différences entre les isothermes et les essais en cellules œdométriques même en considérant la durée de l'essai en cellule œdométrique, l'état de compactage initial de la poudre de charbon (et donc la porosité initiale), la contrainte effective appliquée à l'échantillon pendant la sorption, la variation de porosité connectée (i.e., accessible) et la température qui n'est pas la même entre les différentes expériences. Parcequ'il n'y a pas vraiment de tendances identifiables.

D'un point de vue cinétique, l'équilibre des interactions gaz-charbon prend beaucoup plus de temps dans les expériences en cellule œdométrique (dont la durée a varié de quelques jours jusqu'à plus d'un mois) que pour les isothermes de sorption (obtenues en une seule journée). Cette différence s'explique par la grande quantité de charbon utilisée en cellule œdométrique en comparaison à celle utilisée pour les isothermes et par le fait que la poudre est compactée dans l'œdomètre même si elle conserve une porosité importante. La difficulté de l'adsorption résidant dans l'accès du gaz dans toute la matrice du charbon via la porosité intergranulaire (i.e., connectée) qui évolue différemment selon le couplage hydromécanique (augmente avec la pression de gaz) ou le gonflement de la matrice (diminue avec la pression de gaz). Cette évolution a été quantifiée grâce à l'équation de la variation de la porosité Lagrangienne prenant en compte les paramètres poro-élastiques et de gonflement lié au phénomène de sorption, déterminés sur des cubes de charbon rocheux. Dans le cas du dispositif 2 (essais d'adsorption à volume libre), le gonflement de la poudre lié à l'adsorption du gaz, se traduit quantitativement par une augmentation de la déformation volumique sans pratiquement modifier le volume poreux, i.e. le gonflement de l'échantillon est quasiment égal au gonflement de la matrice. Par contre, dans le cas des dispositifs 1 et 3 (essais d'adsorption à volume constant), le gonflement de la poudre lié à l'adsorption du gaz se traduit quantitativement par une diminution de la porosité puisque l'échantillon ne peut pas se déformer librement dans ces configurations.

Le modèle de Langmuir, paramétré à partir d'essais d'adsorption sur cubes de charbon rocheux, prédit aussi bien la déformation volumique dilatante de la poudre de charbon dans le cas de l'essai d'adsorption à volume libre sur le charbon de Folschviller. Cela signifie que le gonflement libre du charbon de Folschviller est le même, quel que soit l'état du matériau (poudre compactée ou roche) et que la structure du matériau n'a alors pas d'impact sur la

déformation volumique totale due au gonflement. Seuls comptent donc la porosité du matériau (qui est assez proche dans les deux cas) et les propriétés (module d'incompressibilité, paramètres de Langmuir) de la matrice qui sont les mêmes dans les deux cas. Concernant les pressions de gonflement, les données des essais d'adsorption à volume constant sous presse mécanique sont très inférieures aux valeurs théoriques calculées pour les cubes de charbon rocheux. La raison est que cette pression de gonflement dépend de la structure du réseau poreux. Elle est liée à l'accumulation de forces en compression qui se développent au contact des grains de l'échantillon qui gonflent et est bien plus efficace dans le cas d'une roche (grains liés au cours de la diagenèse) que dans le cas d'une poudre (grains non liés). Dans le premier cas, la déformation générée par l'adsorption de gaz ne peut être accommodée que par une réduction (élastique) modeste de la porosité, résultant ainsi des pressions de gonflement très élevées. Par contre dans le second cas, la déformation générée par l'adsorption de gaz peut être accommodée par un réarrangement des grains et donc par une diminution de la porosité inter-granulaire, résultant ainsi des pressions de gonflement modestes.

Malgré les nombreux écueils liés à la mise en place des 3 différents dispositifs, ces essais en cellule œdométrique (notamment l'essai d'adsorption à volume libre) se montrent efficaces pour l'étude du gonflement de la matrice charbonneuse, car les données obtenues sur la poudre compactée sont comparables à celles obtenues sur roche. Concernant les différences entre les quantités adsorbées (essai cellule œdométrique vs isothermes de sorption), il faudrait faire de nouveaux essais dans lesquels l'atteinte de l'équilibre serait une priorité, tout en améliorant les protocoles expérimentaux de sorte à réduire au maximum les fuites de gaz.

L'ensemble des résultats de cette thèse ont permis de se prononcer sur l'aptitude d'un charbon lorrain (Folschviller) pour le CO₂-ECBM et d'apprendre davantage sur son comportement durant les opérations d'injections de gaz. Néanmoins des travaux complémentaires permettront d'améliorer la pertinence de nos données et d'approfondir davantage les connaissances sur les échanges gazeux dans le charbon. Les recommandations ci-dessous pour de prochains travaux sont faites dans ce sens :

- Pour compléter cette étude, il faudrait approfondir l'effet de l'humidité du charbon sur l'adsorption du CO₂. En effet, pour l'un des échantillons de Folschviller (Box109), nous avons montré que la présence d'eau pouvait avoir un effet positif sur l'adsorption. Ce comportement est rare dans la littérature. Une étude complémentaire avec les isothermes de sorption sur des fractions humides et sèches de l'échantillon Box 109 permettrait de confirmer les résultats des courbes de percée. Ces isothermes d'adsorption couplées à la calorimétrie permettraient aussi d'étudier la liaison eau charbon de cet échantillon (affinité et énergie de la liaison). De plus la formation des ions carbonates et hydrogénocarbonates doit être investiguée pour cet échantillon via des analyses par spectrométrie de masse ou spectroscopie IR. Il faudrait ajouter à cela l'évaluation du taux de carbonates de cet échantillon en vue de savoir si une dissolution de ceux-ci pourrait contribuer en une amélioration de la porosité et de la capacité de stockage de ces charbons.

- Au vu des résultats des essais en cellule triaxiale qui ont montré une réduction de la perméabilité du charbon de Folschviller avec l'injection de CO₂ pur, il serait intéressant d'envisager l'injection d'un mélange gazeux (CO₂ + gaz non-adsorbant) pour réduire considérablement l'impact négatif du CO₂ sur la perméabilité du charbon du fait de l'adsorption. Des expériences ECBM à l'aide de mélanges de gaz ont été réalisées et se sont avérées applicables à des charbons peu perméables, car le N₂ réduit l'expansion de la matrice du charbon et augmente le coefficient de diffusion, ce qui permet d'accélérer l'extraction du méthane. Ainsi, des essais en cellule triaxiale avec différentes proportions de mélanges gazeux permettraient de définir le bon mélange (type et proportion) pour lequel le CO₂ impacte le moins

possible la perméabilité du charbon de Folschviller. Notons que l'utilisation de l'Argon est à éviter pour ces essais, car il s'est déjà révélé lors des essais sur les cubes qu'il s'agit d'un gaz qui s'adsorbe sur la matrice du charbon de Folschviller. Une telle étude devrait être réalisée sur des carottes extraites fraîchement et conservées dans des cellules qui permettent une meilleure conservation à long terme des propriétés mécaniques initiales. Ces essais de perméabilité devraient aussi être réalisés sur des cylindres de diamètre plus grand (50 mm) afin de prendre aussi en compte les fractures et d'être plus représentatifs du charbon *in situ* (matrice, cleats et fractures liées aux conditions de mise en place). La pression de confinement devra être de 20 MPa représentant la charge lithostatique appliquée sur les veines de charbon de Folschviller *in situ*. Cette pression de confinement n'a pas été maintenue lors de nos essais en cellule triaxiale. Parce que, l'échantillon cylindrique de 20 mm de diamètre s'est fracturé à chaque fois qu'on appliquait cette pression.

Références bibliographiques

- Ahmed, M. et Smith, J. W. (2001). Biogenic methane generation in the degradation of eastern Australian Permian coals. *Organic Geochemistry*, 32(6), 809-816. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00033-X)
- AIE. (2023). *Global Methane Tracker 2023 – Analysis*. IEA. <https://www.iea.org/reports/global-methane-tracker-2023>
- Air Liquide. (1976). *Encyclopédie des gaz*. Elsevier, Amsterdam.
- Air Liquide. (2022). *L'Encyclopédie des gaz*. <https://encyclopedia.airliquide.com/fr/encyclopedia-gaz>
- Alaqrabeh, M. (2021). Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13(0), 43-51. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283>
- Allardice, D. J. et Evans, D. G. (1971). The-brown coal/water system: Part 2. Water sorption isotherms on bed-moist Yallourn brown coal. *Fuel*, 50(3), 236-253. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(71\)90014-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(71)90014-7)
- Al-Mahmoud, M. J., İnan, S. et Al-Duaiji, A. A. (2014). Coal occurrence in the Jurassic Dhurma Formation in Saudi Arabia: Inferences on its gas and surface mining potential. *International Journal of Coal Geology*, 124, 5-10. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.01.007>
- 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.
- Aminu, M. D., Nabavi, S. A., Rochelle, C. A. et Manovic, V. (2017). A review of developments in carbon dioxide storage. *Applied Energy*, 208, 1389-1419. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.015>
- Anderson, R. B., Bayer, J. et Hofer, L. J. E. (1965). Determining surface areas from CO₂ isotherms. *Fuel* 44, 443-452.
- Anderson, R. B., Hall, W. K., Lecky, J. A. et Stein, K. C. (1956). Sorption Studies on American Coals. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(11), 1548-1558. <https://doi.org/10.1021/j150545a018>
- Bachu, S. (2000). Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management*, 41(9), 953-970. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00149-1)
- Bae, J.-S. et Bhatia, S. K. (2006). High-Pressure Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Coal. *Energy & Fuels*, 20(6), 2599-2607. <https://doi.org/10.1021/ef060318y>
- Battistutta, E., van Hemert, P., Lutynski, M., Bruining, H. et Wolf, K.-H. (2010). Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal. *International Journal of Coal Geology*, 84(1), 39-48. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.002>

- Baude, M., Colin, A., Duvernoy, J. et Foussard, A. (2021). *Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde - Édition 2021* (2021). DATA LAB.
- Beamish, B. B. et Crosdale, P. J. (1998). Instantaneous outbursts in underground coal mines: An overview and association with coal type. *International Journal of Coal Geology*, 35(1), 27-55. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(97\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(97)00036-0)
- Benkhedda, J., Jaubert, J.-N., Barth, D., Perrin, L. et Bailly, M. (2000). Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(3), 401-411. <https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0613>
- Bert-Manoz, R. B. L'état supercritique en sciences de la Terre. <https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/fluide-supercritique.xml> 18 mars 2014.
- Bickford, E. S., Clemons, J., Escallón, M. M., Goins, K., Lu, Z., Miyawaki, J., Pan, W., Rangel-Méndez, R., Senger, B., Zhang, Y. et Radovic, L. R. (2004). On the adsorption affinity coefficient of carbon dioxide in microporous carbons. *Carbon*, 42(8), 1867-1871. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.026>
- Biot, M. A. (1941). General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics*, 12(2), 155-164. <https://doi.org/10.1063/1.1712886>
- Boedecker, C. (1859). *J. Landwirtschaft*, Volume 7, 48.
- Bond, R. L. (1956). Capillary Structure of Coals. *Nature*, 178(4524), 104-105. <https://doi.org/10.1038/178104b0>
- Bourrelly, S. (2006). *Propriétés thermodynamiques de nouveaux matériaux nanoporeux hybrides organiques / inorganiques pour l'adsorption de gaz à effet de serre* [These de doctorat, Aix-Marseille 1]. <https://www.theses.fr/2006AIX11061>
- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J. B., Dlugokencky, E. J., Hauglustaine, D. A., Prigent, C., Van der Werf, G. R., Peylin, P., Brunke, E.-G., Carouge, C., Langenfelds, R. L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L. P., Tyler, S. C. et White, J. (2006). Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, 443(7110), 439-443. <https://doi.org/10.1038/nature05132>
- Bratek, K., Bratek, W., Gerus-Piasecka, I., Jasieńko, S. et Wilk, P. (2002). Properties and structure of different rank anthracites. *Fuel*, 81(1), 97-108. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00120-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00120-X)
- Brdar, M., Šćiban, M., Takači, A. et Došenović, T. (2012). Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin. *Chemical Engineering Journal*, 183, 108-111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.036>
- Brennan, J. K., Bandosz, T. J., Thomson, K. T. et Gubbins, K. E. (2001). Water in porous carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188, 539-568. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00644-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00644-6)
- BRGM. (2007). *CO2 capture and geological storage. BRGM Communication and Publications Division. ISSN: 1775-7533.*

- Brochard, L., Vandamme, M. et Pellenq, R. J.-M. (2012). Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60(4), 606-622. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2012.01.001>
- Brunauer, S. (1943). *The adsorption of gases and vapors*. Princeton University press; London, H. Milford, Oxford University Press.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Busch, A. et Gensterblum, Y. (2011). CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 87(2), 49-71. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.04.011>
- Busch, A., Gensterblum, Y. et Krooss, B. M. (2007). High-Pressure Sorption of Nitrogen, Carbon Dioxide, and their Mixtures on Argonne Premium Coals. *Energy & Fuels*, 21(3), 1640-1645. <https://doi.org/10.1021/ef060475x>
- Busch, A., Krooss, B. M., Gensterblum, Y., van Bergen, F. et Pagnier, H. J. M. (2003). High-pressure adsorption of methane, carbon dioxide and their mixtures on coals with a special focus on the preferential sorption behaviour. *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79, 671-674. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(03\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00122-5)
- Bustin, R. M. et Clarkson, C. R. (1998). Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology*, 38(1), 3-26. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00030-5)
- Cai, Y., Liu, D., Pan, Z., Yao, Y., Li, J. et Qiu, Y. (2013). Pore structure and its impact on CH₄ adsorption capacity and flow capability of bituminous and subbituminous coals from Northeast China. *Fuel*, 103, 258-268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.055>
- Calvet, E. et Prat, H. (1958). *Récents progrès en calorimétrie* (Dunod). Dunod.
- Ceglarska-Stefańska, G. et Brzóska, K. (1998). The effect of coal metamorphism on methane desorption. *Fuel*, 77(6), 645-648. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00177-4)
- Ceglarska-Stefańska, G. et Czapliński, A. (1993). Correlation between sorption and dilatometric processes in hard coals. *Fuel*, 72(3), 413-417. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90064-9)
- Cervik, J. (1969). *Behavior of coal gas reservoirs*. US Bureau of Mines Technical Progress Report 10, 10p.
- Charrière, D. (2009). *Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon* [Université de Toulouse].
- Charrière, D. et Behra, P. (2010). Water sorption on coals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 460-467. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.064>

- Chen, D., Pan, Z., Liu, J. et Connell, L. D. (2012). Modeling and Simulation of Moisture Effect on Gas Storage and Transport in Coal Seams. *Energy & Fuels*, 26(3), 1695-1706. <https://doi.org/10.1021/ef2014327>
- Chen, M., Cheng, Y., Li, H., Wang, L., Jin, K. et Dong, J. (2018). Impact of inherent moisture on the methane adsorption characteristics of coals with various degrees of metamorphism. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 55, 312-320. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.05.018>
- Chen, P. et Tang, X. (2001). Study on the low temperature nitrogen adsorption method and the characteristics of micropores in coal. *J. China Coal Soc.*, 11, 22-180.
- Cheng, Y. P., Wang, H. F., Zhou, H. X., Liu, H. B., Wu, D. M. et Li, W. (2010). Theories and Engineering Applications on Coal Mine Gas Control. *China University of Mining and Technology Press* (Xuzhou City, China), 840.
- Chevet, P.-F., Kalaydjian, F. et Maisonnier, G. (2022, janvier). *Captage, stockage et utilisation du carbone ; L'état de l'art du CCS et du CCUS : description, coût et contraintes* (105) [Série trimestrielle].
- Chikatamarla, L., Cui, X. et Bustin, R. M. (2004). *IMPLICATIONS OF VOLUMETRIC SWELLING/SHRINKAGE OF COAL IN SEQUESTRATION OF ACID GASES*.
- Chowdhury, S., Rakesh, M., Medhi, S., Trivedi, J. et Sangwai, J. S. (2022). Pore-scale flow simulation of supercritical CO₂ and oil flow for simultaneous CO₂ geo-sequestration and enhanced oil recovery. *Environmental Science and Pollution Research International*, 29(50), 76003-76025. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21217-7>
- Clarkson, C. R. et 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(11), 1333-1344. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00055-1)
- Clarkson, C. R. et Bustin, R. M. (2000). *Binary gas adsorption-desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane*, 31.
- Clarkson, C. R., Bustin, R. M. et 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(12), 1689-1705. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00124-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00124-3)
- Close, J. C., Law, B. E. et Rice, D. D. (1993). (AAPG) *American Association of Petroleum Geologists stud. geol.* 38: 119-132.
- Cody, G. D. et Davis, A. (1991). Direct imaging of coal pore space accessible to liquid metal. *Energy & Fuels*, 5(6), 776-781. <https://doi.org/10.1021/ef00030a001>
- Connell, L. D., Lu, M. et Pan, Z. (2010). An analytical coal permeability model for tri-axial strain and stress conditions. *International Journal of Coal Geology*, 84(2), 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.011>

- Copard, Y. (2002). *Altération diagénétique et post-diagénétique (thermicité, oxydation) des charbons carbonifères du Massif Central français (Saint-Etienne, Graissessac et autres lieux)*.
- Coppens, L. (1936). [Technical report]. Ministère des affaires économiques, des classes citoyennes et de l'agriculture de Belgique.
- Coussy, O. (2004). *Poromechanics* (Wiley, Hoboken, NJ.). Wiley, Hoboken, NJ. <https://www.wiley.com/en-us/Poromechanics-p-9780470849200>
- Crosdale, P. J., Beamish, B. B. et Valix, M. (1998a). Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology*, 35(1), 147-158. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(97\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(97)00015-3)
- Crosdale, P. J., Beamish, B. B. et Valix, M. (1998b). *Coalbed methane sorption related to coal composition*, 12.
- Crosdale, P. J., Moore, T. A. et Mares, T. E. (2008). Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir. *International Journal of Coal Geology*, 76(1), 166-174. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.04.004>
- Cui, X. et Bustin, R. M. (2005). Volumetric strain associated with methane desorption and its impact on coalbed gas production from deep coal seams. *AAPG Bulletin*, 89(9), 1181-1202. <https://doi.org/10.1306/05110504114>
- Cui, X., Bustin, R. M. et Chikatamarla, L. (2007). Adsorption-induced coal swelling and stress: Implications for methane production and acid gas sequestration into coal seams. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 112(B10). <https://doi.org/10.1029/2004JB003482>
- Dabbous, M. K., Reznik, A. A., Taber, J. J. et Fulton, P. F. (1974). The Permeability of Coal to Gas and Water. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 14(06), 563-572. <https://doi.org/10.2118/4711-A>
- Day, S., Fry, R. et Sakurovs, R. (2008a). Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology*, 74(1), 41-52. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.09.006>
- Day, S., Fry, R. et Sakurovs, R. (2011). Swelling of moist coal in carbon dioxide and methane. *International Journal of Coal Geology*, 86(2), 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.01.008>
- Day, S., Fry, R. et Sakurovs, R. (2012). Swelling of coal in carbon dioxide, methane and their mixtures. *International Journal of Coal Geology*, 93, 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.01.008>
- Day, S., Fry, R., Sakurovs, R. et Weir, S. (2010). Swelling of Coals by Supercritical Gases and Its Relationship to Sorption. *Energy & Fuels*, 24(4), 2777-2783. <https://doi.org/10.1021/ef901588h>

- Day, S. J., Duffy, G. J., Saghafi, A. et Sakurovs, R. (2005). - Factors controlling CO₂ absorption in Australian coals. Dans E. S. Rubin, D. W. Keith, C. F. Gilbooy, M. Wilson, T. Morris, J. Gale et K. Thambimuthu (dir.), *Greenhouse Gas Control Technologies 7* (p. 2221-2224). Elsevier Science Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-008044704-9/50305-0>
- Day, S., Sakurovs, R. et Weir, S. (2008b). Supercritical gas sorption on moist coals. *International Journal of Coal Geology*, 74(3), 203-214. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.01.003>
- Defossez, P. (2011). *Caractérisation de charbons en vue de leur utilisation pour le stockage géologique de CO₂* [université d'orléans].
- Del Bene, J. et Pople, J. A. (1969). Intermolecular energies of small water polymers. *Chemical Physics Letters*, 4(7), 426-428. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)85004-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(69)85004-9)
- Deng, J., Kang, J., Zhou, F., Li, H., Zhang, D. et Li, G. (2019). The adsorption heat of methane on coal: Comparison of theoretical and calorimetric heat and model of heat flow by microcalorimeter. *Fuel*, 237, 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.123>
- Desmars, B. (1998). La difficile genèse du bassin houiller lorrain (1815-1870). *Histoire, économie & société*, 17(3), 505-529. <https://doi.org/10.3406/hes.1998.1999>
- Dessus, B. (2010). Effet de serre : on oublie le méthane, 290(4), 66-66. <https://doi.org/10.3917/ae.290.0066>
- Deul, M. et Ansell, 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.* <https://doi.org/10.3133/b1036H>
- Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* (Imperial College Press, vol. 2). Imperial College Press.
- Donohue, M. D. et Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 137-152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X)
- Downarowicz, D. (2015). Adsorption characteristics of propan-2-ol vapours on activated carbon Sorbonorit 4 in electrothermal temperature swing adsorption process. *Adsorption*, 21(1), 87-98. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9652-1>
- Dressen, R., van Tongeren, P., Laenen, B., Dusaar, M. et Wolf, K. H. A. (2000). CO₂ storage/ECBM production scenarios for the Campine Basin (Belgium). 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.
- Dryden, I. G. C. (1963). *Chemistry of Coal Utilization*. Wiley. New York: 232-295.
- Dubinina, M. M. (1980). Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon*, 18(5), 355-364. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90007-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90007-X)
- Dubinina, M. M. et Serpinsky, V. V. (1981). Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents. *Carbon*, 19(5), 402-403. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90066-X)

- Durucan, S., Ahsanb, M. et Shia, J.-Q. (2009). Matrix shrinkage and swelling characteristics of European coals. *Energy Procedia*, 1(1), 3055-3062. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.084>
- Durucan, S. et Edwards, J. S. (1986). The effects of stress and fracturing on permeability of coal. *Mining Science and Technology*, 3(3), 205-216. [https://doi.org/10.1016/S0167-9031\(86\)90357-9](https://doi.org/10.1016/S0167-9031(86)90357-9)
- Durucan, S. et Shi, J.-Q. (2009). Improving the CO₂ well injectivity and enhanced coalbed methane production performance in coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 77(1), 214-221. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.09.012>
- Dutta, P., Bhowmik, S. et Das, S. (2011). Methane and carbon dioxide sorption on a set of coals from India. *International Journal of Coal Geology*, 85(3), 289-299. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.12.004>
- Echeverría, J. C., Morera, M. T., Mazkiarán, C. et Garrido, J. J. (1999). Characterization of the porous structure of soils: adsorption of nitrogen (77 K) and carbon dioxide (273 K), and mercury porosimetry. *European Journal of Soil Science*, 50(3), 497-503. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1999.00261.x>
- Erdem-Şenatalar, A., Tatller, M. et Sirkecioğlu, A. (2000). The relationship of the geometric factor in the Dubinin–Astakhov isotherm equation with the fractal dimension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1), 51-59. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00494-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00494-5)
- FDE (La Française de l'énergie). (2016, 29 février). Gaz de houille lorrain au cœur de la transition énergétique | Française de l'Énergie Local Energy, positive impact. <https://www.francaisedelenergie.fr/blog/2016/02/29/gaz-de-houille-lorrain-au-coeur-de-la-transition-energetique/>
- Fitzgerald, J. E., Pan, Z., Sudibandriyo, M., Robinson, Jr., R. L., Gasem, K. A. M. et Reeves, S. (2005). Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany coal. *Fuel*, 84(18), 2351-2363. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.05.002>
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57, 1100-1107.
- Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Gregor, L., Hauck, J., Le Quéré, C., Luijkx, I. T., Olsen, A., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Schwingshackl, C., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Alkama, R., ... Zheng, B. (2022). Global Carbon Budget 2022. *Earth System Science Data*, 14(11), 4811-4900. <https://doi.org/10.5194/essd-14-4811-2022>
- Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Hauck, J., Olsen, A., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Le Quéré, C., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S., Aragão, L. E. O. C., Arneeth, A., Arora, V., Bates, N. R., ... Zaehle, S. (2020). Global Carbon Budget 2020. *Earth System Science Data*, 12(4), 3269-3340. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>
- Fu, X., Qin, Y., Zhang, W., Wei, C. et Zhou, R. (2005). Fractal classification and natural classification of coal pore structure based on migration of coal bed methane. *Chinese Science Bulletin*, 50(1), 66-71. <https://doi.org/10.1007/BF03184085>

- Gabruś, E., Wojtacha-Rychter, K., Aleksandrak, T., Smoliński, A. et Król, M. (2021). The feasibility of CO₂ emission reduction by adsorptive storage on Polish hard coals in the Upper Silesia Coal Basin: An experimental and modeling study of equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Science of The Total Environment*, 796, 149064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149064>
- Gan, H., Nandi, S. P. et Walker, P. L. (1972). Nature of the porosity in American coals. *Fuel*, 51(4), 272-277. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(72\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(72)90003-8)
- Gao, Z. H. et Wang, J. (2021). Effect of low-concentration steam on carbon dioxide adsorption by bituminous coal. *AIP Advances*, 11(1), 015350. <https://doi.org/10.1063/5.0022861>
- García, C. P., Fernández, M. I. Á., Nicieza, C. G., Vigil, A. E. Á. et Gayarre, F. L. (2010). Storage of N₂, He and CH₄ in coal: Study and application in a practical case in the central Asturian coal basin (northern Spain). *International Journal of Coal Geology*, 81(1), 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.10.003>
- Gasem, K. A. M., Robinson, J. L. et Reeves, S. R. (2002). *Adsorption of pure methane, nitrogen and carbon and their mixtures on San Juan Basin coal* [Topical report]. US Department of Energy. https://scholar-google-com.bases-doc.univ-lorraine.fr/scholar_lookup?title=Adsorption%20of%20pure%20methane%2C%20nitrogen%20and%20carbon%20dioxide%20and%20their%20mixtures%20on%20San%20Juan%20Basin%20coals&publication_year=2002&author=K.A.M.%20Gasem&author=J.L.%20Robinson&author=S.R.%20Reeves
- Gensterblum, Y., Busch, A. et Krooss, B. M. (2014a). Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H₂O, CO₂ and CH₄ on organic material. *Fuel*, 115, 581-588. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.014>
- Gensterblum, Y., Busch, A. et Krooss, B. M. (2014b). Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H₂O, CO₂ and CH₄ on organic material. *Fuel*, 115, 581-588. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.014>
- Gensterblum, Y., Busch, A. et Krooss, B. M. (2014c). Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H₂O, CO₂ and CH₄ on organic material. *Fuel*, 115, 581-588. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.014>
- Gentzis, T. (2000). Subsurface sequestration of carbon dioxide — an overview from an Alberta (Canada) perspective. *International Journal of Coal Geology*, 43(1), 287-305. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(99\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(99)00064-6)
- Gentzis, T., Deisman, N. et Chalaturnyk, R. J. (2007). Geomechanical properties and permeability of coals from the Foothills and Mountain regions of western Canada. *International Journal of Coal Geology*, 69(3), 153-164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.02.007>
- GIEC. (2007). *Bilan des changements climatiques : Les éléments scientifiques* [Rapport technique].
- Given, P. H., Marzec, A., Barton, W. A., Lynch, L. J. et Gerstein, B. C. (1986). The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: A debate. *Fuel*, 65(2), 155-163. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90001-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90001-3)

- Godec, M., Koperna, G. et Gale, J. (2014). CO₂-ECBM: A Review of its Status and Global Potential. *Energy Procedia*, 63, 5858-5869. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.619>
- Godec, M., Koperna, G., Petrusak, R. et Oudinot, A. (2013). Potential for enhanced gas recovery and CO₂ storage in the Marcellus Shale in the Eastern United States. *International Journal of Coal Geology*, 118, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.05.007>
- Goyal, R. C. et Bansal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>
- Gray, I. (1987). Reservoir Engineering in Coal Seams: Part 1—The Physical Process of Gas Storage and Movement in Coal Seams. *SPE Reservoir Engineering*, 2(01), 28-34. <https://doi.org/10.2118/12514-PA>
- Gregg, S. J. et Sink, K. S. W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. Academic press, N.Y. https://www.google.com/search?q=Gregg+S.J.%2C+Sink+K.S.W.%2C+1982.+Adsorption%2C+surface+area+and+porosity.+Academic+press%2C+N.Y.&client=firefox-b-d&sxsrf=AJOqlzV-umewQT3xtU5a075zyQaXQqTTyA%3A1675678464821&ei=ANPgY5zXMeTgkDU Pg8iAwAg&ved=0ahUKEwic15zd1ID9AhVkcKQEHQMkAIgQ4dUDCA8&uact=5&oq=Gregg+S.J.%2C+Sink+K.S.W.%2C+1982.+Adsorption%2C+surface+area+and+porosity.+Academic+press%2C+N.Y.&gs_lcp=Cgxnd3Mtd2l6LXNlcnAQAzIKCCMQrgIQsAMQJ0oECEEYAUoECEYYAFCmBVimBWCGDWgBcAB4AIABAIgBAJIBAJgBAKABAqABAcgBAcABAQ&sclient=gws-wiz-serp
- Grgic, D. (2009). *ESSAIS DE PERCOLATION D'AZOTE ET DE CO₂ SOUS HAUTES CONTRAINTES ET PRESSIONS SUR DIFFERENTS CHARBONS* (ANR.PSI.RPRE.09.0460.B).
- Grobe, M., Pashin, J. C. et Dodge, R. L. (dir.). (2009). *Carbon dioxide sequestration in geological media: state of the science*. AAPG.
- Guan, C., Liu, S., Li, C., Wang, Y. et Zhao, Y. (2018). The temperature effect on the methane and CO₂ adsorption capacities of Illinois coal. *Fuel*, 211, 241-250. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.046>
- Guarín Romero, J. R., Moreno-Piraján, J. C. et Giraldo Gutierrez, L. (2018). Kinetic and Equilibrium Study of the Adsorption of CO₂ in Ultramicropores of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels Obtained in Acidic and Basic Medium. *C*, 4(4), 52. <https://doi.org/10.3390/c4040052>
- Günay, A., Arslankaya, E. et Tosun, İ. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1), 362-371. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>
- Gunter, W. D., Gentzis, T., Rottenfusser, B. A. et Richardson, R. J. H. (1997). *Gunter, W. D., Gentzis, T., Rottenfusser, B.A., Richardson, R.J.H. (1997). Energy Conversion and Management 38: 217-222.*

- Gunther, J. (1965). Etude de la liaison gaz-charbon. *Revue de l'industrie minérale* 47, 693-708.
- Gunzburger, Y. (2016). *The coal gas project in Lorraine and its integration in the territory* (final report).
- Guo, H., Cheng, Y., Wang, L., Lu, S. et Jin, K. (2015). Experimental study on the effect of moisture on low-rank coal adsorption characteristics. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 24, 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.03.037>
- Gutierrez-Rodriguez, J. A., Purcell, R. J. et Aplan, F. F. (1984). Estimating the hydrophobicity of coal. *Colloids and Surfaces*, 12, 1-25. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(84\)80086-4](https://doi.org/10.1016/0166-6622(84)80086-4)
- Hall, P. J., Brown, S. D. et Calo, J. M. (2000). The pore structure of the Argonne coals as interpreted from contrast matching small angle neutron scattering. *Fuel*, 79(11), 1327-1332. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00270-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00270-7)
- Hamelinck, C. N., Faaij, A. P., Ruijg, G. J., Jansen, D., Pagnier, H. J. M., van Bergen, F., Wolf, K.-H. A. A., Barzandji, O. H., Bruining, H. et Schreus, H. (2001). *Hamelinck, C. N., Faaij, A.P., Ruijg, G.J., Jansen, D., Pagnier, H.J.M., van Bergen, F., Wolf, K.-H.A.A., Barzandji, O.H., Bruining, H., Schreus, H. (2001). Potential for CO2 Sequestration and Enhanced Coalbed Methane Production. N. B. N. A. f. E. a. t. Environment*.
- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Lacis, A. et Oinas, V. (2000). Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(18), 9875-9880. <https://doi.org/10.1073/pnas.170278997>
- Hanzawa, Y., Kaneko, K., Yoshizawa, N., Pekala, R. W. et Dresselhaus, M. S. (1998). The Pore Structure Determination of Carbon Aerogels. *Adsorption*, 4(3), 187-195. <https://doi.org/10.1023/A:1008839913594>
- Hao, D. yi, Zhang, L., Li, M., Tu, S., Zhang, C., Bai, Q. et Wang, C. (2018). Experimental study of the moisture content influence on CH₄ adsorption and deformation characteristics of cylindrical bituminous coal core. *Adsorption Science & Technology*, 36, 1512-1537. <https://doi.org/10.1177/0263617418788444>
- Harpalani, S. et Chen, G. (1995). Estimation of changes in fracture porosity of coal with gas emission. *Fuel*, 74(10), 1491-1498. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00106-F](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00106-F)
- Harpalani, S. et Ouyang, S. (1999). A New Laboratory Technique to Estimate Gas Diffusion Characteristics of Coals (p. 141-149). In *Proceedings of the International Coalbed Methane Symposium*.
- Harpalani, S. et Schraufnagel, A. (1990a). Measurement of parameters impacting methane recovery from coal seams. *International Journal of Mining and Geological Engineering*, 8(4), 369-384. <https://doi.org/10.1007/BF00920648>
- Harpalani, S. et Schraufnagel, R. A. (1990b). Influence of Matrix Shrinkage and Compressibility on Gas Production From Coalbed Methane Reservoirs. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, OnePetro*. <https://doi.org/10.2118/20729-MS>

- Harpalani, S. et Schraufnagel, R. A. (1990c). Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal. *Fuel*, 69(5), 551-556. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90137-F](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90137-F)
- Harpalani, S. et Zhao, X. (1989). An Investigation of the Effect of Gas Desorption on Coal Permeability. Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama, University of Alabama.
- Hazra, B., Singh, D. P., Crosdale, P. J., Singh, V., Singh, P. K., Gangopadhyay, M. et Chakraborty, P. (2021). Critical insights from Rock-Eval analysis of vitrains. *International Journal of Coal Geology*, 238, 103717. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2021.103717>
- He, H., Keyu, W., Bodily, D. M. et Hucka, V. J. (1995). energy fuels 9: 20-24.
- Heymans, N., von Schmeling, H.-H. K.-B., Kausch, H.-H., Plummer, C.-J. et Decroly, P. (2001). *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques- Principes de mise en œuvre* (EPFL Press, vol. 14). <https://www.epflpress.org/produit/385/9782880744151/materiaux-polymeres-proprietes-mecaniques-et-physiques-tm-volume-14>
- Hildenbrand, A., Krooss, B. M., Busch, A. et Gaschnitz, R. (2006). Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history — a case study from the Campine Basin, NE Belgium. *International Journal of Coal Geology*, 66(3), 179-203. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.07.006>
- Hodot, B. B. (1966). Outburst of Coal and Coalbed Gas. *China Industry Press*, (Beijing), 23-25.
- Hol, S., Peach, C. J. et Spiers, C. J. (2011). Applied stress reduces the CO₂ sorption capacity of coal. *International Journal of Coal Geology*, 85(1), 128-142. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.10.010>
- Iiyama, T., Nishikawa, K., Suzuki, T. et Kaneko, K. (1997). Study of the structure of a water molecular assembly in a hydrophobic nanospace at low temperature with in situ X-ray diffraction. *Chemical Physics Letters*, 274(1), 152-158. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00664-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00664-7)
- IPCC. (2005). *The IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* [IPCC Special Report]. IPCC.
- IUPAC. (1972). *International Union of pure and Applied Chemistry, Manuals of symbols and terminology for physico chemical quantities and units* (Butterworth).
- Jarrah, N. (2017). Competitive adsorption isotherms of rhodium 6G and methylene blue on activated carbon prepared from residual fuel oil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4319-4326. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.006>
- Jasinge, D., Ranjith, P. G. et Choi, S. K. (2011). Effects of effective stress changes on permeability of latrobe valley brown coal. *Fuel*, 90(3), 1292-1300. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.053>

- Jeger, C. et Liabeuf, J. (1976). *Gisement et dégagement de grisou. Industrie Minérale* Mine 2-76, pp. 25-53.
- JIANG, W.-P., SONG, X.-Z. et ZHONG, L.-W. (2011). Research on the pore properties of different coal body structure coals and the effects on gas outburst based on the lowtemperature nitrogen adsorption method. *Journal of China Coal Society*, 36(4), 609-614.
- Joubert, J. I., Grein, C. T. et Bienstock, D. (1973). Sorption of methane in moist coal. *Fuel*, 52(3), 181-185. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(73\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(73)90076-8)
- Karacan, C. Ö. (2003). Heterogeneous Sorption and Swelling in a Confined and Stressed Coal during CO₂ Injection. *Energy & Fuels*, 17(6), 1595-1608. <https://doi.org/10.1021/ef0301349>
- Karacan, C. Ö. (2007). Swelling-induced volumetric strains internal to a stressed coal associated with CO₂ sorption. *International Journal of Coal Geology*, 72(3), 209-220. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.01.003>
- Karacan, C. Ö. et Mitchell, G. D. (2003). Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 53(4), 201-217. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(03\)00030-2](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(03)00030-2)
- Karayigit, A. İ., Mastalerz, M., Oskay, R. G. et Buzkan, İ. (2018). Bituminous coal seams from underground mines in the Zonguldak Basin (NW Turkey): Insights from mineralogy, coal petrography, Rock-Eval pyrolysis, and meso-and microporosity. *International Journal of Coal Geology*, 199, 91-112. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.09.020>
- Kelemen, S. R. et Kwiatek, L. M. (2009). Physical properties of selected block Argonne Premium bituminous coal related to CO₂, CH₄, and N₂ adsorption. *International Journal of Coal Geology*, 77(1), 2-9. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.05.020>
- Kentish, S. E., Scholes, C. A. et Stevens, G. W. (2008). Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), 52-66. <https://doi.org/10.2174/2211334710801010052>
- King, G. R. et Ertekin, T. (1989). State-of-the-art in modeling of unconventional gas recovery: Proceedings: SPE Joint Rocky Mountain Regional/Low Permeability Reservoirs Symposium and Exhibition. *Proc SPE Joint Rocky Mountain Reg Low Permeability Reservoir Symp Exhib*, 173-19118947.
- King, G. R. et Ertekin, T. (1995). State-of-the-art modeling for unconventional gas recovery, part II: Proceedings of the SPE Rocky Mountain Regional/Low Permeability Reservoirs Symposium and Exhibition (p. 289-312). <http://www.scopus.com/inward/record.url?scp=0029184297&partnerID=8YFLogxK>
- King, G. R., Ertekin, T. et Schwerer, F. C. (1986). *(SPE) Society of Petroleum Engineers Formation Evaluation: 165-183.*

- Klier, K. et Zettlemoyer, A. C. (1977). Water at interfaces: Molecular structure and dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58(2), 216-229. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90139-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90139-4)
- Klinkenberg, L. J. (1941). The Permeability Of Porous Media To Liquids And Gases. *Drilling and production practice*, 200-213.
- Kolesar, J. E. (1990). *Society of Petroleum Engineers Formation Evaluation: 81-88*.
- Koperna, G. J. et Riestenberg, D. (2009). Carbon Dioxide Enhanced Coalbed Methane and Storage: Is There Promise? SPE International Conference on CO2 Capture, Storage, and Utilization, OnePetro. <https://doi.org/10.2118/126627-MS>
- Kotlensky, W. V. et Walker, P. L. J. (1960). Cristallographic and physical changes of some carbons upon oxidation and heat treatment. 4th Conference on Carbon.
- Krooss, B. M., van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H. J. M. et David, P. (2002). High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology*, 51(2), 69-92. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00078-2)
- Krzystolik, P., Skiba, J. et Jura, B. (2005). *Krzystolik, P., Skiba, J. and Jura, B. (2005). RECOPOL – Operations*.
- Kumar, H., Mishra, M. K. et Mishra, S. (2019). Sorption capacity of Indian coal and its variation with rank parameters. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(3), 2175-2184. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0621-1>
- Lafargue, E., Marquis, F. et Pillot, D. (1998). Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 53(4), 421-437. <https://doi.org/10.2516/ogst:1998036>
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larsen, J. W. (2003). *Prepr. Pap.sAm. Chem. Soc., Fuel Chem. Div. 2003, 48, 112-113*.
- Larsen, J. W. (2004). The effects of dissolved CO2 on coal structure and properties. *International Journal of Coal Geology*, 57(1), 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.08.001>
- Larsen, J. W., Flowers, R. A., Hall, P. J. et Carlson, G. (1997). Structural Rearrangement of Strained Coals. *Energy & Fuels*, 11(5), 998-1002. <https://doi.org/10.1021/ef970014z>
- Larsen, J. W. et Wernett, P. (1988). *Energy fuels 2: 719-720*.
- Laxminarayana, C. et 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(4), 309-325. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(99\)00005-1](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(99)00005-1)

- Laxminarayana, C. et Crosdale, P. J. (2002). Controls on Methane Sorption Capacity of Indian Coals. *AAPG Bulletin*, 86(2), 201-212. <https://doi.org/10.1306/61EEDA8A-173E-11D7-8645000102C1865D>
- 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.* [Université Joseph Fourier de Grenoble, France.].
- Levine, J. R. (1996). Model study of the influence of matrix shrinkage on absolute permeability of coal bed reservoirs. *Geological Society, London, Special Publications*, 109(1), 197-212. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.109.01.14>
- Levy, J. H., Day, S. J. et Killingley, J. S. (1997). Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties. *Fuel*, 76(9), 813-819. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00078-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00078-1)
- Li, J. et Li, B. (2017). Evolution features of coal matrix porosity with the variation in temperature and stress. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 191(1), 012050. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/191/1/012050>
- Li, J., Pan, J., Wang, X., Wang, K., Nie, S. et Gao, D. (2023). Potential effect of carbon dioxide injection on the functional groups of medium volatile bituminous coals analysed using in-situ diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 265, 104169. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104169>
- Li, X., Li, Z., Zhang, L., Gao, J., Nei, B. et Meng, Y. (2019). Pore structure characterization of various rank coals and its effect on gas desorption and diffusion. *J. China Coal Soc. (SI)*, S1, 142-156.
- Li, Y., Zhang, C., Tang, D., Gan, Q., Niu, X., Wang, K. et Shen, R. (2017). Coal pore size distributions controlled by the coalification process: An experimental study of coals from the Junggar, Ordos and Qinshui basins in China. *Fuel*, 206, 352-363. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.028>
- Liang, W., Yan, J., Zhang, B. et Hou, D. (2021). Review on Coal Bed Methane Recovery Theory and Technology: Recent Progress and Perspectives. *Energy & Fuels*, 35(6), 4633-4643. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04026>
- Lide, D. R. (2007). *CRC Handbook of chemistry and physics, 88th ed; Lide, D.R., Ed.; CRC Press: Boca Raton; 6-203.*
- Lin, W., Tang, G.-Q. et Kovscek, A. R. (2008). Sorption-Induced Permeability Change of Coal During Gas-Injection Processes. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 11(04), 792-802. <https://doi.org/10.2118/109855-PA>
- Liu, D., Qiu, F., Liu, N., Cai, Y., Guo, Y., Zhao, B. et Qiu, Y. (2022). Pore structure characterization and its significance for gas adsorption in coals: A comprehensive review. *Unconventional Resources*, 2, 139-157. <https://doi.org/10.1016/j.unres.2022.10.002>

- Liu, J., Elsworth, D. et Brady, B. H. (1999). Linking stress-dependent effective porosity and hydraulic conductivity fields to RMR. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 36(5), 581-596. [https://doi.org/10.1016/S0148-9062\(99\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S0148-9062(99)00029-7)
- Liu, J., Peach, C. J. et Spiers, C. J. (2016). Anisotropic swelling behaviour of coal matrix cubes exposed to water vapour: Effects of relative humidity and sample size. *International Journal of Coal Geology*, 167, 119-135. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.09.011>
- Liu, J. et Spiers, C. J. (2022). Permeability of Bituminous Coal to CH₄ and CO₂ Under Fixed Volume and Fixed Stress Boundary Conditions: Effects of Sorption. *Frontiers in Earth Science*, 10. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2022.877024>
- Liu, S. et Harpalani, S. (2013). A new theoretical approach to model sorption-induced coal shrinkage or swelling. *AAPG Bulletin*, 97(7), 1033-1049. <https://doi.org/10.1306/12181212061>
- Liu, S. et Harpalani, S. (2014). Determination of the Effective Stress Law for Deformation in Coalbed Methane Reservoirs. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 47(5), 1809-1820. <https://doi.org/10.1007/s00603-013-0492-6>
- Llewellyn, P. L. et Maurin, G. (2005). *Comptes Rendus Chimie*.
- Lyle, D. (1994). *Lyle, D. (1994). Hart's Oil Gas World: 55-56.*
- Lynch, L. J. et Webster, D. S. (1982). Effect of thermal treatment on the interaction of brown coal and water: a nuclear magnetic resonance study. *Fuel*, 61(3), 271-275. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90124-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90124-7)
- Maggs, F. a. P., Schwabe, P. H. et Williams, J. H. (1960). Adsorption of Helium on Carbons: Influence on Measurement of Density. *Nature*, 186(4729), 956-958. <https://doi.org/10.1038/186956b0>
- Mahajan, O. P. (1991). CO₂ surface area of coals: The 25-year paradox. *Carbon*, 29(6), 735-742. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90010-G](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90010-G)
- Mahajan, O. P. et Walker, J. (1978, 3 janvier). *Porosity of coals and coal products* (FE-2030-TR7) [Report]. UNT Digital Library. Pennsylvania State Univ., University Park (USA). Coal Research Section. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1189671/m1/4/>
- Mastalerz, M., Gluskoter, H. et Rupp, J. (2004). Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology*, 60(1), 43-55. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.04.001>
- Mavor, M. J. et Gunter, W. D. (2006). Secondary Porosity and Permeability of Coal vs. Gas Composition and Pressure. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 9(02), 114-125. <https://doi.org/10.2118/90255-PA>
- Mazzotti, M., Pini, R. et Storti, G. (2009). Enhanced coalbed methane recovery. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 619-627. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.013>

- McKee, C. R., Bumb, A. C. et Koenig, R. A. (1988). Stress-Dependent Permeability and Porosity of Coal and Other Geologic Formations. *SPE Formation Evaluation*, 3(01), 81-91. <https://doi.org/10.2118/12858-PA>
- Medek, J. (1977). Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm. *Fuel*, 56(2), 131-133. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(77\)90131-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(77)90131-4)
- Meng, Z., Zhang, J. et Wang, R. (2011). In-situ stress, pore pressure and stress-dependent permeability in the Southern Qinshui Basin. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 48(1), 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2010.10.003>
- Merkel, A., Gensterblum, Y., Krooss, B. M. et Amann, A. (2015). Competitive sorption of CH₄, CO₂ and H₂O on natural coals of different rank. *International Journal of Coal Geology*, 150-151, 181-192. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.09.006>
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loss, M. et Meyer, L. (2005). (Eds.), 2005. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, pp.43 doi:10.1021/cr2003272. <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/>
- Moffat, D. H. et Weale, K. E. (1955). Sorption by coal of methane at high pressures. *Fuel* 34, 34, 449-462.
- Moore, T. A. (2012). Coalbed methane: A review. *International Journal of Coal Geology*, 101, 36-81. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.05.011>
- Moore, T. A. et Crosdale, P. J. (2006). The Effect of Moisture and Temperature on Adsorption Isotherms of a Low-rank Coal: IMPLICATIONS for Reservoir Modeling. International CBM Symposium, Tuscaloosa, Al. https://scholar-google-com.bases-doc.univ-lorraine.fr/scholar_lookup?title=The%20Effect%20of%20Moisture%20and%20Temperature%20on%20Adsorption%20Isotherms%20of%20a%20Low-rank%20Coal%3A%20IMPLICATIONS%20for%20Reservoir%20Modeling&publication_year=2006&author=T.A.%20Moore&author=P.J.%20Crosdale
- Mostafa, A., Scholtès, L. et Golfier, F. (2023). Pore-scale hydro-mechanical modeling of gas transport in coal matrix. *Fuel*, 345, 128165. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128165>
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A. et Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>
- Mu, R. et Malhotra, V. M. (1991). A new approach to elucidate coal-water interactions by an in situ transmission FT-i.r. technique. *Fuel*, 70(10), 1233-1235. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90246-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90246-7)
- Mukherjee, M. et Misra, S. (2018). A review of experimental research on Enhanced Coal Bed Methane (ECBM) recovery via CO₂ sequestration. *Earth-Science Reviews*, 179, 392-410. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.02.018>
- Mukherjee, M., Misra, S. et Gupta, A. (2021). Control of pore-size distribution on CO₂ adsorption volume and kinetics in Gondwana coals: Implications for shallow-depth

- CO₂ sequestration potential. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 89, 103901. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103901>
- Na, J., Xu, T., Yuan, Y., Feng, B., Tian, H. et Bao, X. (2015). An integrated study of fluid–rock interaction in a CO₂-based enhanced geothermal system: A case study of Songliao Basin, China. *Applied Geochemistry*, 166-177.
- Nako, M. et Fujioka, M. (2005). Nako M., Fujioka M. (2005). Multi Well Pilot Test for JCOP-Japan CO₂ Geosequestration in Coal Seams Project. *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, vol. 121, no 9, pp. 461-464.
- Nandi, S. P. et Walker, P. L. (1975). Activated diffusion of methane from coals at elevated pressures. *Fuel*, 54(2), 81-86. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(75\)90061-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(75)90061-7)
- Nandi, S. P. et Walker, P. L. J. (1964). *Fuel* 43: 385-393.
- Nie, B., Liu, X., Yang, L., Meng, J. et Li, X. (2015). Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy. *Fuel*, 158, 908-917. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.050>
- Nishino, J. (2001a). *Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal*, 8.
- Nishino, J. (2001b). *Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal*, 8.
- NOAA/GML. (2022). *National Oceanic & Atmospheric Administration/Global Monitoring Laboratory, Boulder, CO 80305, USA*. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>
- Okolo, G. N., Everson, R. C., Neomagus, H. W. J. P., Roberts, M. J. et Sakurovs, R. (2015). Comparing the porosity and surface areas of coal as measured by gas adsorption, mercury intrusion and SAXS techniques. *Fuel*, 141, 293-304. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.046>
- Olajossy, A. (2017). Some parameters of coal methane system that cause very slow release of methane from virgin coal beds (CBM). *International Journal of Mining Science and Technology*, 27(2), 321-326. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.01.006>
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G. et Mazzotti, M. (2008a). Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption*, 14(4-5), 539-556. <https://doi.org/10.1007/s10450-008-9114-0>
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G. et Mazzotti, M. (2008b). Measuring and Modeling the Competitive Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on a Dry Coal. *Langmuir*, 24(17), 9531-9540. <https://doi.org/10.1021/la801350h>
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., Bencini, R., Quattrocchi, F., Sardu, G. et Deriu, G. (2006). Adsorption of pure carbon dioxide and methane on dry coal from the sulcis coal province (SW Sardinia, Italy). *Environmental Progress*, 25(4), 355-364. <https://doi.org/10.1002/ep.10169>

- Ozdemir, E. et Schroeder, K. (2009). Effect of Moisture on Adsorption Isotherms and Adsorption Capacities of CO₂ on Coals. *Energy & Fuels*, 23(5), 2821-2831. <https://doi.org/10.1021/ef801126a>
- Palmer, I. et Mansoori, J. (1998). How Permeability Depends on Stress and Pore Pressure in Coalbeds: A New Model. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 1(06), 539-544. <https://doi.org/10.2118/52607-PA>
- Pan, Z. et Connell, L. D. (2007a). A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling. *International Journal of Coal Geology*, 69(4), 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.04.006>
- Pan, Z. et Connell, L. D. (2007b). A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling. *International Journal of Coal Geology*, 4(69), 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.04.006>
- Pan, Z. et Connell, L. D. (2012). Modelling permeability for coal reservoirs: A review of analytical models and testing data. *International Journal of Coal Geology*, 92, 1-44. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.12.009>
- Pan, Z., Connell, L. D., Camilleri, M. et Connelly, L. (2010). Effects of matrix moisture on gas diffusion and flow in coal. *Fuel*, 89(11), 3207-3217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.038>
- Pan, Z., Ye, J., Zhou, F., Tan, Y., Connell, L. D. et Fan, J. (2018). CO₂ storage in coal to enhance coalbed methane recovery: a review of field experiments in China. *International Geology Review*, 60(5-6), 754-776. <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1373607>
- Parkash, S. (1985). True density and elemental composition of subbituminous coals. *Fuel*, 64(5), 631-634. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90046-8)
- Parkash, S. et Chakrabartty, S. K. (1986). Microporosity in Alberta Plains coals. *International Journal of Coal Geology*, 6(1), 55-70. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(86\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0166-5162(86)90025-X)
- Pekot, L. J. et Reeves, S. R. (2003). Modeling the Effects of Matrix Shrinkage and Differential Swelling on Coalbed Methane Recovery and Carbon Sequestration. *Proc. Int. Coalbed Methane Symp. Univ. Ala.* 328.
- Perera, M. S. A. et Ranjith, P. G. (2012). Carbon dioxide sequestration effects on coal's hydro-mechanical properties: a review. *International Journal of Energy Research*, 36(10), 1015-1031. <https://doi.org/10.1002/er.2921>
- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Airey, D. W. et Choi, S. K. (2011a). Sub- and super-critical carbon dioxide flow behavior in naturally fractured black coal: An experimental study. *Fuel*, 90(11), 3390-3397. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.05.016>
- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Choi, S. K. et Airey, D. (2011b). The effects of sub-critical and super-critical carbon dioxide adsorption-induced coal matrix swelling on the permeability of naturally fractured black coal. *Energy*, 36(11), 6442-6450. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.023>

- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Choi, S. K. et Airey, D. (2012). Investigation of temperature effect on permeability of naturally fractured black coal for carbon dioxide movement: An experimental and numerical study. *Fuel*, 94, 596-605. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.026>
- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Choi, S. K., Bouazza, A., Kodikara, J. et Airey, D. (2011c). A review of coal properties pertinent to carbon dioxide sequestration in coal seams: with special reference to Victorian brown coals. *Environmental Earth Sciences*, 64(1), 223-235. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0841-7>
- Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuño, J. F., Aguilar, M., Sáez, J. et Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008>
- Pini, R., Ottiger, S., Burlini, L., Storti, G. et Mazzotti, M. (2009). Role of adsorption and swelling on the dynamics of gas injection in coal. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114(B4). <https://doi.org/10.1029/2008JB005961>
- Pokryszka, Z. (2010). *Programme ANR Charco : Expérimentation et modélisation de l'échange de gaz dans les charbons en vue d'un stockage du CO2: Bilan des travaux expérimentaux relatifs à la capacité d'adsorption du dioxyde de carbone et du méthane (isothermes)* (DRS-10-80312-07710A) [Rapport d'étude]. INERIS.
- Polanyi, M. (1932). Section III. —Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. *Trans Faraday Soc*, volume 28, 316-333.
- Polanyi, M. (1963). The Potential Theory of Adsorption. *Science*, 141(3585), 1010-1013. <https://doi.org/10.1126/science.141.3585.1010>
- Pomeroy, C. D. et Robinson, D. J. (1967). The effect of applied stresses on the permeability of a middle rank coal to water. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 4(3), 329-343. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(67\)90014-9](https://doi.org/10.1016/0148-9062(67)90014-9)
- Poyet, T. (2002). *Etude thermodynamique de l'adsorption des gaz sous pression par des tamis moléculaires* [University of Provence (Aix-Marseille I)].
- Prinz, D., Pyckhout-Hintzen, W. et Littke, R. (2004). Development of the meso- and macroporous structure of coals with rank as analysed with small angle neutron scattering and adsorption experiments. *Fuel*, 83(4), 547-556. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.006>
- Puri, R. et Seidle, J. P. (1992). Measurement of stress-dependent permeability in coal and its influence on coalbed methane production. *In Situ; (United States)*, 16:3. <https://www.osti.gov/biblio/7103499>
- Qi, L., Tang, X., Wang, Z. et Peng, X. (2017). Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach. *International Journal of Mining Science and Technology*, 27(2), 371-377. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.01.005>

- Radlinski, A. P., Mastalerz, M., Hinde, A. L., Hainbuchner, M., Rauch, H., Baron, M., Lin, J. S., Fan, L. et Thiyagarajan, P. (2004). Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal. *International Journal of Coal Geology*, 59(3), 245-271. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.03.002>
- Raganati, F., Alfe, M., Gargiulo, V., Chirone, R. et Ammendola, P. (2018). Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 134, 540-552. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.037>
- Ranjith, P. G. et Perera, M. S. A. (2011). A new triaxial apparatus to study the mechanical and fluid flow aspects of carbon dioxide sequestration in geological formations. *Fuel*, 90(8), 2751-2759. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.04.004>
- Reeves, S., Clarkson, C. et Erickson, D. (2002). *Reeves, S., Clarkson, C., and Erickson, D. (2002). Selected Field Practices for ECBM Recovery and CO₂ Sequestration in Coals based on Experience Gained at the Allison and Tiffany Units, San Juan Basin, DOE Topical Report.*
- Reucroft, P. J. et Patel, H. (1986). Gas-induced swelling in coal. *Fuel*, 65(6), 816-820. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90075-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90075-X)
- Rice, D. D. (1993). Composition and Origins of Coalbed Gas, 77. <https://www.searchanddiscovery.com/documents/rice/>
- Robertson, E. P. et Christiansen, R. L. (2005a). Measuring and modeling sorption-induced coal strain. Dans *4th Annual DOE/NETL Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria, Virginia* (p. 2-5).
- Robertson, E. P. et Christiansen, R. L. (2005b, 5 janvier). *Measurement of Sorption-Induced Strain* (INL/CON-05-00183) [Article]. 2005 International Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama, 05/16/2005, 05/20/2005. Idaho National Laboratory. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc880356/>
- Robertson, E. P. et Christiansen, R. L. (2008). A Permeability Model for Coal and Other Fractured, Sorptive-Elastic Media. *SPE Journal*, 13(03), 314-324. <https://doi.org/10.2118/104380-PA>
- Rodrigues, C. F. et Lemos de Sousa, M. J. (2002). The measurement of coal porosity with different gases. *International Journal of Coal Geology*, 48(3-4), 245-251. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(01\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(01)00061-1)
- Romanov, V. et Soong, Y. (2009). Helium-volume dynamics of Upper Freeport coal powder and lumps. *International Journal of Coal Geology*, 77(1), 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.05.015>
- Rouquerol, J., Partyka, S. et Rouquerol, F. (1977). Calorimetric evidence for a bidimensional phase change in the monolayer of nitrogen or argon adsorbed on graphite at 77 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73(0), 306-314. <https://doi.org/10.1039/F19777300306>

- Sadasivam, S., Masum, S., Chen, M., Stańczyk, K. et Thomas, H. (2022). Kinetics of Gas Phase CO₂ Adsorption on Bituminous Coal from a Shallow Coal Seam. *Energy & Fuels*, 36(15), 8360-8370. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01426>
- Saghafi, A. (2010). Potential for ECBM and CO₂ storage in mixed gas Australian coals. *International Journal of Coal Geology*, 82(3), 240-251. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.01.002>
- Saghafi, A., Faiz, M. et Roberts, D. (2007). CO₂ storage and gas diffusivity properties of coals from Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 70(1), 240-254. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.03.006>
- Sakka, S. (2002). *Sol-gel science and technology: topics in fundamental research and applications*. Kluwer Academic Publishers.
- Sakurovs, R. (2012). Relationships between CO₂ sorption capacity by coals as measured at low and high pressure and their swelling. *International Journal of Coal Geology*, 90-91, 156-161. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.012>
- Saliya, K., Grgic, D., Giot, R. et Giraud, A. (2015). Thermo-hydro-mechanical modeling with Langmuir's adsorption isotherm of the CO₂ injection in coal. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 39(6), 594-617. <https://doi.org/10.1002/nag.2328>
- Sang, G., Elsworth, D., Liu, S. et Harpalani, S. (2017). Characterization of Swelling Modulus and Effective Stress Coefficient Accommodating Sorption-Induced Swelling in Coal. *Energy & Fuels*, 31(9), 8843-8851. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00462>
- Saunio, M., Stavert, A. R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Raymond, P. A., Dlugokencky, E. J., Houweling, S., Patra, P. K., Ciais, P., Arora, V. K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K. M., Carrol, M., ... Zhuang, Q. (2020). The Global Methane Budget 2000–2017. *Earth System Science Data*, 12(3), 1561-1623. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020>
- Sawyer, W. K., Paul, G. W. et Schraufnagel, R. A. (1990). Development And Application Of A 3-D Coalbed Simulator. Annual Technical Meeting, OnePetro. <https://doi.org/10.2118/90-119>
- Scott, A. R. (2002). Hydrogeologic factors affecting gas content distribution in coal beds. *International Journal of Coal Geology*, 50(1), 363-387. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00135-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00135-0)
- Scott, A. R., Kaiser, W. R., Ayers, W. B. et Jr. (1994). Thermogenic and Secondary Biogenic Gases, San Juan Basin, Colorado and New Mexico--Implications for Coalbed Gas Producibility. *AAPG Bulletin*, 78(8), 1186-1209.
- Seidle, J. P. et Huitt, L. G. (1995). Experimental Measurement of Coal Matrix Shrinkage Due to Gas Desorption and Implications for Cleat Permeability Increases. International Meeting on Petroleum Engineering, OnePetro. <https://doi.org/10.2118/30010-MS>

- Senel, İ. G., Gürüz, A. G., Yücel, H., Kandas, A. W. et Sarofim, A. F. (2001). Characterization of Pore Structure of Turkish Coals. *Energy & Fuels*, 15(2), 331-338. <https://doi.org/10.1021/ef000081k>
- Senturk, H. B., Ozdes, D. et Duran, C. (2010). Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *Desalination*, 252(1), 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.021>
- Shang, X., Hou, K., Wu, J., Zhang, Y., Liu, J. et Qi, J. (2016). The influence of mineral matter on moisture adsorption property of Shengli lignite. *Fuel*, 182, 749-753. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.128>
- Shen, J., Qin, Y. et Zhao, J. (2019). Maceral Contribution to Pore Size Distribution in Anthracite in the South Qinshui Basin. *Energy & Fuels*, 33(8), 7234-7243. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01514>
- Shi, J. Q. et Durucan, S. (2003). Changes in permeability of coalbeds during primary recovery—part 1: model formulation and analysis. *Proc. 2003 Int. Coalbed Methane Symp. Univ. Ala. Tuscaloosa Ala.* 341.
- Shi, J. Q. et Durucan, S. (2004). Drawdown Induced Changes in Permeability of Coalbeds: A New Interpretation of the Reservoir Response to Primary Recovery. *Transport in Porous Media*, 56(1), 1-16. <https://doi.org/10.1023/B:TIPM.0000018398.19928.5a>
- Shi, J.-Q. et Durucan, S. (2005). - A numerical simulation study of the Allison Unit CO₂-ECBM pilot: The impact of matrix shrinkage and swelling on ECBM production and CO₂ injectivity, Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies 5— September 2004, Vancouver, Canada, pp. 431-439. https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/6215310
- Shi, J.-Q., Durucan, S. et Fujioka, M. (2008). A reservoir simulation study of CO₂ injection and N₂ flooding at the Ishikari coalfield CO₂ storage pilot project, Japan. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1), 47-57. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00112-0)
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201-2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
- Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490-495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
- Skoczylas, N., Pajdak, A. et Młynarczyk, M. (2019). CO₂ Adsorption–Desorption Kinetics from the Plane Sheet of Hard Coal and Associated Shrinkage of the Material. *Energies*, 12(20), 4013. <https://doi.org/10.3390/en12204013>
- Smith, I. M. (1999). CO₂ Reduction – Prospects for Coal. IEA Coal Research, CCC/26. , London. 84 pp. ISBN 92-9029-336-4. *Energy & Fuels*, 14(6), 1334-1334. <https://doi.org/10.1021/ef000132d>
- Somerton, W. H., Söylemezoğlu, I. M. et Dudley, R. C. (1975). Effect of stress on permeability of coal. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences &*

- Geomechanics Abstracts*, 12(5), 129-145. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(75\)91244-9](https://doi.org/10.1016/0148-9062(75)91244-9)
- St. George, J. D. et Barakat, M. A. (2001). The change in effective stress associated with shrinkage from gas desorption in coal. *International Journal of Coal Geology*, 45(2-3), 105-113. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(00\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(00)00026-4)
- Stevens, S. H., Kuuskraa, V. A., Spector, D. et Riemer, P. (1998). Stevens, S. H., Kuuskraa, V.A., Spector, D., Riemer, P. (1998). CO₂ Sequestration Deep Coal Seams : Pilot Results and Worldwide Potential. 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlake, Switzerland. 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlake, Switzerland.
- Susilawati, R., Esterle, J. S., Golding, S. D. et Mares, T. E. (2015). Microbial Methane Potential for the South Sumatra Basin Coal: Formation Water Screening and Coal Substrate Bioavailability. *Energy Procedia*, 65, 282-291. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.01.051>
- Švábová, M., Weishauptová, Z. et Příbyl, O. (2012a). The effect of moisture on the sorption process of CO₂ on coal. *Fuel*, 92(1), 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.030>
- Švábová, M., Weishauptová, Z. et Příbyl, O. (2012b). The effect of moisture on the sorption process of CO₂ on coal. *Fuel*, 92(1), 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.030>
- Talapatra, A. (2020). A study on the carbon dioxide injection into coal seam aiming at enhancing coal bed methane (ECBM) recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(5), 1965-1981. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00847-y>
- Tambaria, T. N., Sugai, Y. et Nguele, R. (2022). Adsorption Factors in Enhanced Coal Bed Methane Recovery: A Review. *Gases*, 2(1), 1-21. <https://doi.org/10.3390/gases2010001>
- Temkin, M. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochim*, URSS 12, 327-356.
- Toda, Y. (1972). *Fuel* 51: 108-112.
- Tóth, J. (1962). *Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae*.
- Unsworth, J. F., Fowler, C. S. et Jones, L. F. (1989). Moisture in coal: 2. Maceral effects on pore structure. *Fuel*, 68(1), 18-26. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90005-7)
- Van Bergen, F., Pagnier, H. et Krzystolik, P. (2006). Field experiment of CO₂-ECBM in the Upper Silesian Basin of Poland. Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies,.
- Van Krevelen, W. D. (1993). *Coal: typology - physics - chemistry - constitution*. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5331158>

- Vandeloise, R. (1970, 8 décembre). *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.].
- Viete, D. R. et Ranjith, P. G. (2006). The effect of CO₂ on the geomechanical and permeability behaviour of brown coal: Implications for coal seam CO₂ sequestration. *International Journal of Coal Geology*, 66(3), 204.
- Vishal, V., Ranjith, P. G., Pradhan, S. P. et Singh, T. N. (2013a). Permeability of sub-critical carbon dioxide in naturally fractured Indian bituminous coal at a range of down-hole stress conditions. *Engineering Geology*, 167, 148-156. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.10.007>
- Vishal, V., Ranjith, P. G. et Singh, T. N. (2013b). CO₂ permeability of Indian bituminous coals: Implications for carbon sequestration. *International Journal of Coal Geology*, 105, 36-47. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.11.003>
- Walker, P. L. et Geller, I. (1956). *Nature* 178: 1001.
- Walker, P. L. J., Austin, L. G. et Nandi, S. P. (1966). *Chemistry and Physics of Carbon*. M. Dekker. New York. 2: 257-371.
- Walker, P. L. et Mahajan, O. P. (1993). Pore structure in coals. *Energy & Fuels*, 7(4), 559-560. <https://doi.org/10.1021/ef00040a017>
- Walker, P. L., Verma, S. K., Rivera-Utrilla, J. et Davis, A. (1988a). Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel*, 67(12), 1615-1623. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90204-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90204-9)
- Walker, P. L., Verma, S. K., Rivera-Utrilla, J. et Khan, M. R. (1988b). A direct measurement of expansion in coals and macerals induced by carbon dioxide and methanol. *Fuel*, 67(5), 719-726. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90305-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90305-5)
- Wang, C., Feng, Z. et Wang, X. (2021). Effect of Functional Groups in Coal on the Depth of Adsorption Potential Well. *Adsorption Science & Technology*, 2021, e3820762. <https://doi.org/10.1155/2021/3820762>
- Wang, K., Du, F. et Wang, G. (2017). The influence of methane and CO₂ adsorption on the functional groups of coals: Insights from a Fourier transform infrared investigation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 45, 358-367. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.06.003>
- Wang, X., Liu, H., Zhang, D., Yuan, X., Zeng, P. et Zhang, H. (2022). Effects of CO₂ adsorption on molecular structure characteristics of coal: Implications for CO₂ geological sequestration. *Fuel*, 321, 124155. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124155>
- Wei, Z. et Zhang, D. (2010). Coupled fluid-flow and geomechanics for triple-porosity/dual-permeability modeling of coalbed methane recovery. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 47(8), 1242-1253. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2010.08.020>

- Weishauptová, Z. et Medek, J. (1998). Bound forms of methane in the porous system of coal. *Fuel*, 77(1), 71-76. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00178-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00178-6)
- Weishauptová, Z., Příbyl, O., Sýkorová, I. et Machovič, V. (2015). Effect of bituminous coal properties on carbon dioxide and methane high pressure sorption. *Fuel*, 139, 115-124. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.030>
- 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.
- White, C. M., Smith, D. H., Jones, K. L., Goodman, A. L., Jikich, S. A., LaCount, R. B., DuBose, S. B., Ozdemir, E., Morsi, B. I. et Schroeder, K. T. (2005). Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery A Review. *Energy & Fuels*, 19(3), 659-724. <https://doi.org/10.1021/ef040047w>
- Wo, S. et Liang, J. T. (2005). CO₂ storage in coal beds: CO₂/N₂ injection and seepage modeling. In: Benson, S.M. (Ed.), Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations—Results from the CO₂ Capture Project, vol. 2: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification. Elsevier, London, UK, pp. 897–924.
- Wu, M., Qin, Y., Zhang, Y., Zhu, S., Zhang, G., Lan, F., Song, X., Feng, L. et Qin, Y. (2023). Influence Factors and Feasibility Evaluation on Geological Sequestration of CO₂ in Coal Seams: A Review. *ACS Omega*, 8(19), 16561-16569. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01148>
- Wu, Y., Liu, J., Elsworth, D., Chen, Z., Connell, L. et Pan, Z. (2010). Dual poroelastic response of a coal seam to CO₂ injection. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(4), 668-678. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.02.004>
- Wunch, D., Jones, D. B. A., Toon, G. C., Deutscher, N. M., Hase, F., Notholt, J., Sussmann, R., Warneke, T., Kuenen, J., Denier van der Gon, H., Fisher, J. A. et Maasackers, J. D. (2019). Emissions of methane in Europe inferred by total column measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(6), 3963-3980. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3963-2019>
- Xu, X., Meng, Z. et Wang, Y. (2019). Experimental comparisons of multiscale pore structures between primary and disturbed coals and their effects on adsorption and seepage of coalbed methane. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, 704-715. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.082>
- Xu, Z., Zhang, W., Pan, B., Hong, C., Lv, L., Zhang, Q., Pan, B. et Zhang, Q. (2008). Application of the Polanyi potential theory to phthalates adsorption from aqueous solution with hyper-cross-linked polymer resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319(2), 392-397. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.015>
- Yalçın, E. et Durucan, Ş. (1991). Methane capacities of Zonguldak coals and the factors affecting methane adsorption. *Mining Science and Technology*, 13(2), 215-222. [https://doi.org/10.1016/0167-9031\(91\)91346-J](https://doi.org/10.1016/0167-9031(91)91346-J)

- Yang, Y., Li, X., Zhang, Y., Mei, Y. et Ding, R. (2020). Insights into moisture content in coals of different ranks by low field nuclear resonance. *Energy Geoscience*, 1(3), 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2020.05.004>
- Yin, T., Liu, D., Cai, Y. et Zhou, Y. (2019). Methane adsorption constrained by pore structure in high-rank coals using FESEM, CO₂ adsorption, and NMRC techniques. *Energy Science & Engineering*, 7(1), 255-271. <https://doi.org/10.1002/ese3.275>
- Zhai, X., Ge, H., Wang, T., Shu, C.-M. et Li, J. (2020). Effect of water immersion on active functional groups and characteristic temperatures of bituminous coal. *Energy*, 205, 118076. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118076>
- Zhang, H. (2001). Genetical type of pores in coal reservoir and its research significance. *Mei T'an Hsueh Pao (Journal of China Coal Society)*, 26. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20205018>
- Zhang, L., Aziz, N., Ren, T. X. et Wang, Z. (2011). Influence of Temperature on Coal Sorption Characteristics and the Theory of Coal Surface Free Energy. *Procedia Engineering*, 26, 1430-1439. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.2320>
- Zhang, S., Wu, C. et Liu, H. (2020). Comprehensive characteristics of pore structure and factors influencing micropore development in the Laochang mining area, eastern Yunnan, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 190, 107090. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107090>
- Zhang, X. G., Ranjith, P. G., Perera, M. S. A., Ranathunga, A. S. et Haque, A. (2016). Gas Transportation and Enhanced Coalbed Methane Recovery Processes in Deep Coal Seams: A Review. *Energy & Fuels*, 30(11), 8832-8849. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01720>
- Zhao, J., Xu, H., Tang, D., Mathews, J. P., Li, S. et Tao, S. (2016). A comparative evaluation of coal specific surface area by CO₂ and N₂ adsorption and its influence on CH₄ adsorption capacity at different pore sizes. *Fuel*, 183, 420-431. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.076>
- Zhao, P., Zhong, L., Zhao, Y. et Luo, Z. (2015). Comparative studies on the effect of mineral matter on physico-chemical properties, inherent moisture and drying kinetics of Chinese lignite. *Energy Conversion and Management*, 93, 197-204. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.020>
- Zhao, Y., Guo, X., Tai, Z., Gao, Y. et Li, S. (2023). Evolution of anthracite nanopores with CO₂ adsorption at different pressures by synchrotron radiation small angle X-ray scattering. *Fuel*, 345, 128261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128261>
- Zheng, Y., Li, Q., Yuan, C., Tao, Q., Zhao, Y., Zhang, G. et Liu, J. (2019a). Influence of temperature on adsorption selectivity: Coal-based activated carbon for CH₄ enrichment from coal mine methane. *Powder Technology*, 347, 42-49. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.02.042>
- Zheng, Y., Li, Q., Yuan, C., Tao, Q., Zhao, Y., Zhang, G. et Liu, J. (2019b). Influence of temperature on adsorption selectivity: Coal-based activated carbon for CH₄ enrichment

from coal mine methane. *Powder Technology*, 347, 42-49.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.02.042>

Zhu, H., He, X., Xie, Y., Guo, S., Huo, Y. et Wang, W. (2021). A Study on the Effect of Coal Metamorphism on the Adsorption Characteristics of a Binary Component System: CO₂ and N₂. *ACS Omega*, 6(1), 523-532. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05008>

Zutshi, A. et Harpalani, S. (2004). *MATRIX SWELLING WITH CO₂ INJECTION IN A CBM RESERVOIR AND ITS IMPACT ON PERMEABILITY OF COAL*.