

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 953 593**

21 N° d'enregistrement national :

**09 05934**

51 Int Cl<sup>8</sup> : G 01 N 1/28 (2006.01)

12

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

22 Date de dépôt : 08.12.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 10.06.11 Bulletin 11/23.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : BRGM — FR.

72 Inventeur(s) : DEFOSSEZ PIERRICK et GAUCHER ERIC.

73 Titulaire(s) : BRGM.

74 Mandataire(s) : JURISPATENT PARIS.

54 PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE CAROTTE DE CHARBON.

57 La présente invention concerne notamment un procédé de préparation d'une carotte de charbon, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

- (i) broyer un échantillon de charbon pour obtenir une poudre ayant une granulométrie comprise entre 0.1 et 800 µm,
- (ii) additionner de l'eau, à la poudre obtenue à l'étape (i), de façon à obtenir un mélange comprenant de 20 à 30% d'eau,
- (iii) placer le mélange, obtenu à l'étape (ii), dans un moule,
- (iv) appliquer au mélange, compris dans ledit moule, une pression supérieure à 0.5 Mpa, afin d'obtenir un bloc,
- (v) appliquer au bloc, obtenu à l'étape (iv), une consolidation en condition oedométrique de façon à obtenir un échantillon ayant un indice de vide similaire à celui du charbon dont est issu l'échantillon utilisée à l'étape (i).

**FR 2 953 593 - A1**



- 1 -

La présente invention concerne notamment un procédé de préparation d'une carotte de charbon. La présente invention concerne également un procédé de mesure d'adsorption du CO<sub>2</sub> comprenant l'utilisation de la carotte de charbon selon l'invention.

Le stockage du CO<sub>2</sub> dans les veines de charbon représente un réel challenge scientifique compte tenu de la chimie et de la structure complexe des charbons. Les « macéraux » du charbon, équivalents structuraux des minéraux des roches, ont des origines organiques variées et se comportent donc différemment. Chacun s'inscrit dans une gamme de porosité spécifique et voue une affinité propre aux gaz. Ainsi, la composition du charbon, et particulièrement sa fraction organique, semble déterminante pour la capacité d'adsorption des gaz.

La compréhension des processus d'injection de CO<sub>2</sub> dans le charbon ne s'arrête pas à la modélisation du transport ou de l'adsorption. Il a été montré que le CO<sub>2</sub> est un solvant organique pouvant interagir avec la matrice du charbon qu'il modifie alors physiquement et chimiquement. Ces changements sont associés à la relaxation, au réarrangement des structures macromoléculaires du charbon qui entraînent un gonflement du matériau et ainsi un redimensionnement poral. L'augmentation de volume par adsorption de CO<sub>2</sub> à 15 atm peut atteindre 4% pour certains charbons. Il a été remarqué qu'une corrélation existe entre une teneur en CO<sub>2</sub> plus faible et une augmentation du gonflement.

Par ailleurs, dans un charbon en place sous contrainte lithostatique, le mouvement des macromolécules est très lent. La percolation de CO<sub>2</sub> agit comme un plastifiant, ce qui favorise le réarrangement des molécules, modifie la structure du charbon et conduit à une

- 2 -

réduction de sa perméabilité.

La compréhension de l'ensemble de ces mécanismes et phénomènes complexes est indispensable pour trouver les moyens techniques adéquats pour contourner les difficultés  
5 et pour rendre accessible le grand potentiel de stockage du CO<sub>2</sub> des gisements houillers.

Dans cette perspective, il est indispensable de connaître le comportement chimique et mécanique du charbon lors de la percolation de CO<sub>2</sub>.

10 La science de la mécanique des roches s'est développée au milieu du siècle dernier. Ses essais sont réalisés sur le charbon comme sur toute autre roche. Ils nécessitent un échantillon issu du forage du matériau appelé « carotte ».

15 L'essai classique pratiqué sur le charbon, dans le cadre d'une étude sur le stockage du CO<sub>2</sub>, consiste en une percolation de gaz dans une éprouvette du matériau soumise à des contraintes verticale et latérale données. On étudie, au fil de l'expérience, l'évolution morpho-structurale de  
20 la carotte, notamment l'évolution de son indice des vides, son gonflement et sa fracturation.

Malheureusement, le matériau, dans la majeure partie des cas, ne se prête que très difficilement au carottage. Le charbon est de nature friable. Il n'est pas rare d'avoir  
25 à forer plusieurs dizaines de blocs avant de parvenir à extraire une carotte solide. Il est des cas extrêmes où un échantillon se voit rejeté car l'essai ne peut être réalisé. Or, il n'y a pas de lien connu entre la facilité d'un charbon à être carotté et sa capacité à stocker du  
30 gaz, donc aucun échantillon ne doit être écarté sous ce prétexte. De plus, la carotte obtenue avec plus ou moins de chance n'est pas nécessairement représentative du matériau; preuve en est la faible répétabilité de l'expérience qui est le reflet de l'hétérogénéité du matériau. Par ailleurs,

- 3 -

les essais mécaniques *in situ*, à grande échelle, sont longs et coûteux.

La présente invention propose de résoudre le problème précédent en permettant la préparation d'une carotte de  
5 charbon, utilisable notamment dans le cadre d'une étude sur le stockage du CO<sub>2</sub>, à partir d'un échantillon de charbon. La carotte de charbon, obtenue par le procédé selon l'invention, présente des propriétés d'adsorption du CO<sub>2</sub> similaire à celle du charbon à partir duquel elle a été  
10 préparée.

Le procédé selon l'invention permet la création d'une carotte à partir de la roche initiale non carottable. Ensuite, l'utilisation des carottes obtenues par le procédé selon l'invention permet de comparer aisément les  
15 comportements physiques de plusieurs charbons lors de la percolation de gaz, qu'ils soient ou non carottables.

Ainsi, la présente invention propose un procédé de préparation d'une carotte de charbon, remarquable en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- 20 - (i) broyer un échantillon de charbon pour obtenir une poudre ayant une granulométrie comprise entre 0.1 et 800 µm,
- (ii) additionner de l'eau, à la poudre obtenue à l'étape (i), de façon à obtenir un mélange comprenant de  
25 à 30% d'eau,
- (iii) placer le mélange, obtenu à l'étape (ii), dans un moule,
- (iv) appliquer au mélange, compris dans ledit moule, une pression supérieure à 0.5 Mpa, afin d'obtenir un  
30 bloc,
- (v) appliquer au bloc, obtenu à l'étape (iv), une consolidation en condition oedométrique de façon à obtenir un échantillon ayant un indice de vide similaire à celui du charbon dont est issu l'échantillon utilisée à l'étape (i).

- 4 -

Le broyage effectué à l'étape (i) peut être mis en oeuvre par tous les moyens connus de l'art antérieur. Parmi les moyens envisageables, on peut notamment citer les concasseurs ou les broyeurs à anneaux. Le déposant a pu  
5 mettre en évidence que la granulométrie souhaitée pouvait être aisément atteinte en utilisant un broyeur à cylindre. Ainsi, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'étape (i) est effectuée grâce à un broyeur à cylindres.

Lors de l'étape (ii), de l'eau est additionnée à la  
10 poudre obtenue à l'étape (i) afin d'obtenir un mélange comprenant de 15 à 30% d'eau (poids/poids). Les études menées par les déposants ont permis de mettre en évidence qu'une quantité inférieure d'eau ne permet pas d'obtenir un bloc ayant une cohésion suffisante et qu'une quantité  
15 supérieure d'eau entraîne des problèmes de saturation et une expulsion d'eau lors de l'étape (iv). Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit mélange comprend entre 20 et 30% d'eau et de façon tout à fait préférée entre 23 et 27% d'eau.

20 Le mélange obtenu à l'étape (ii) est ensuite placé dans un moule. Ce moule est de préférence cylindrique. Parmi les moules utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer les cellules oedométriques classiques utilisées lors des essais géomécaniques. Selon  
25 un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit cylindre à un diamètre intérieur compris entre 10 et 100 mm et de façon tout à fait préférée entre 40 et 60 mm.

Lors de l'étape (iv) le mélange présent dans le moule est compacté. Ce compactage peut être réalisé  
30 indifféremment en une ou plusieurs étapes. Il est possible, par exemple, de réaliser un premier compactage manuel et un second compactage à l'aide d'une presse. La pression appliquée lors de cette étape (iv) est supérieure ou égale à 0.5 MPa, une pression inférieure ne permet pas d'obtenir

- 5 -

un bloc présentant une cohésion suffisante. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la pression appliquée à l'étape (iv) est supérieure ou égale à 0.9 Mpa et selon un mode de réalisation tout à fait préféré  
5 supérieure ou égale à 1 MPa. Cette étape peut être réalisée grâce à une presse. Parmi les presses utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer les presses de type MECMAN. Par souci de clarté, il est précisé que les  
10 différentes indications de pressions présentes dans cette demande correspondent à la pression mesurée à 20°C.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend une étape supplémentaire (iv') dans laquelle le bloc obtenu à l'étape (iv) est placé dans une trousse coupante utilisable lors d'un essai oedométrique.

15 L'essai oedométrique est bien connu de l'homme de l'art. Il permet notamment de mesurer et de déterminer les paramètres de consolidation des matériaux argileux et leurs caractéristiques de gonflement. L'essai de compressibilité réalisé avec un oedomètre permet l'évaluation des  
20 tassements d'un sol, d'un ouvrage, ainsi que leur évolution dans le temps. Les mesures permettent d'établir des courbes de compressibilité (chargement et déchargement), et des courbes de consolidation.

L'oedomètre comprend un cylindre métallique  
25 indéformable, dans lequel on place l'échantillon à tester, entre deux pierres poreuses destinées à permettre la consolidation du sol par dissipation des pressions interstitielles. L'échantillon est prélevé au moyen d'une trousse coupante puis est placée sous eau de manière à  
30 éviter la dessiccation du sol. Ladite trousse coupante permet d'obtenir un échantillon ayant un format compatible avec ledit cylindre métallique.

Dans le cadre de la présente invention, le bloc obtenu à l'étape (iv) va subir une consolidation en

- 6 -

condition oedométrique qui va permettre de modifier sa structure et ses propriétés mécaniques afin de les rapprocher de celle du charbon dont est issu l'échantillon utilisée à l'étape (i).

5 Lors de l'étape (v), le bloc obtenu à l'étape (iv) va subir une série de palier de pression suivant un plan de charge. L'homme du métier est capable de déterminer, en fonction de l'oedomètre utilisé, le plan de charge qui permet d'obtenir une carotte de charbon ayant l'indice des  
10 vides souhaité.

Les essais menés par le déposant ont permis de mettre en évidence qu'il est avantageux que la consolidation en condition oedométrique effectué à l'étape (v) comprenne au moins un palier de pression supérieur à 80 Mpa, de façon  
15 encore plus avantageuse supérieure à 90 Mpa et de façon tout à fait avantageuse supérieure à 100 Mpa.

L'indice des vides est le rapport entre le volume des vides et le volume des phases solides dans un échantillon.

Dans le cadre de la présente invention, le terme  
20 similaire signifie que le ratio entre l'indice des vides de la carotte obtenue après l'étape (v) et l'indice des vides du charbon dont est issu l'échantillon utilisé à l'étape (i) est compris entre 0.9 et 1.

Afin de permettre l'utilisation de la carotte de  
25 charbon, obtenue à l'étape (v), dans un procédé de mesure d'adsorption du CO<sub>2</sub>, le procédé selon l'invention peut comprendre avantageusement une étape (v') consistant à éliminer l'eau présente dans la carotte obtenue à l'étape (v). Selon un mode de réalisation préféré de  
30 l'invention, ladite étape (v') comprend une étape consistant à faire passer un flux de gaz à travers la carotte de charbon obtenue à l'étape (v). Parmi les gaz utilisables dans le cadre de l'étape (v'), on peut notamment citer l'azote.

- 7 -

La présente invention concerne également une carotte de charbon remarquable en ce qu'elle est obtenue par un procédé selon l'invention.

La présente invention concerne également un procédé  
5 de mesure de la capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> d'un charbon remarquable en ce qu'il comprend l'utilisation d'une carotte de charbon selon l'invention.

La présente invention concerne également  
l'utilisation d'une carotte de charbon selon l'invention  
10 pour la mesure de la capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub>.

Exemple :

Phase de broyage

- Les blocs de charbon sont d'abord concassés  
15 grossièrement au marteau et ensuite placés dans un broyeur à cylindres surmonté d'une jarre de 10L remplie à 45% par des billes de téflon (soit environ 20Kg). Le volume d'échantillon introduit est égal à 40% du volume de billes. La durée du broyage est d'une dizaine de minutes à vitesse  
20 maximale (300rpm).

Cette méthode permet d'obtenir 2kg d'échantillon dont la granulométrie s'échelonne de 1 µm à environ 800µm ; vaste étendue qui garantit une bonne cohésion du bloc après la phase de moulage.

25 Phase de moulage

- 20 à 30% d'eau (poids/poids) est ajouté à la poudre.

- Le mélange est ensuite homogénéisé et placé dans un moule (diamètre = 50mm, H= 300mm). Le contenu du moule est  
30 tassé à la main puis avec une petite presse MECMAN de 2t avec une force de 2000daN, soit une contrainte de préconsolidation de 10MPa.

- Le bloc obtenu est placé dans une trousse coupante utilisée lors d'un essai oedométrique (H = 25mm, diam =

- 8 -

50mm). La surface de l'éprouvette est arasée pour obtenir un cylindre parfait.

- Finalement, l'éprouvette est placée sous presse pour recompresser les couches superficielles du bloc.

5

#### Essai oedométrique

- L'échantillon ainsi préparé est étudié comme n'importe quelle carotte de roche au cours d'un essai oedométrique classique. La densité du bloc naturel et celle  
10 de l'échantillon sont comparées par des mesures vitesses de traversée des ondes P. Celui-ci est précisément décrit dans la norme AFNOR XP P94-090-1 de décembre 1997.

A l'issue de cet essai, l'échantillon présente le même indice des vides qu'un bloc de charbon naturel. Il a  
15 une densité équivalente à la mesure de vitesse du son. La carotte obtenue a une teneur en eau entre 10 et 15% et celle-ci peut être évacuée par un courant de gaz sec (type azote) avant de mesurer la perméabilité au CO<sub>2</sub>.

## REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'une carotte de charbon, **caractérisé** en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- (i) broyer un échantillon de charbon pour obtenir une poudre ayant une granulométrie comprise entre 0.1 et 800  $\mu\text{m}$ ,
  - (ii) additionner de l'eau, à la poudre obtenue à l'étape (i), de façon à obtenir un mélange comprenant de 20 à 30% d'eau,
  - (iii) placer le mélange, obtenu à l'étape (ii), dans un moule,
  - (iv) appliquer au mélange, compris dans ledit moule, une pression supérieure à 0.5 Mpa, afin d'obtenir un bloc,
  - (v) appliquer au bloc, obtenu à l'étape (iv), une consolidation en condition oedométrique de façon à obtenir un échantillon ayant un indice de vide similaire à celui du charbon dont est issu l'échantillon utilisée à l'étape (i).

2 - Procédé de préparation d'une carotte de charbon selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** en ce que l'étape (i) est effectuée grâce à un broyeur à cylindres.

3 - Procédé de préparation d'une carotte de charbon selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** en ce que la pression appliquée à l'étape (iv) est supérieure ou égale à 1 Mpa.

4 - Procédé de préparation d'une carotte de charbon selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** en ce qu'elle comprend en outre une étape (iv') consistant à placer le bloc obtenu à l'étape (iv) dans une trousse

- 10 -

coupante utilisable lors d'un essai oedométrique.

5 - Procédé de préparation d'une carotte de charbon selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** en ce qu'elle comprend en outre une étape (v') consistant à éliminer l'eau présente dans la carotte obtenue à l'étape (v).

6 - Procédé de préparation d'une carotte de charbon selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** l'étape (v') comprend une étape consistant à faire passer un flux de gaz à travers la carotte de charbon obtenue à l'étape (v).

7 - Carotte de charbon **caractérisée** en ce qu'elle est obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

8 - Procédé de mesure de la capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> d'un charbon, **caractérisé** en ce qu'elle comprend l'utilisation d'une carotte de charbon selon la revendication 7 ou obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

9 - Utilisation d'une carotte de charbon selon la revendication 7 pour la mesure de la capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub>.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 729653  
FR 0905934

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2009/295034 A1 (WU XIAOQUN [US] ET AL) 3 décembre 2009 (2009-12-03) * alinéas [0017] - [0030] *	1-9	G01N1/28
A	EP 0 701 120 A1 (NGK INSULATORS LTD [JP]) 13 mars 1996 (1996-03-13) * page 5, ligne 1-6 * * page 10, ligne 15-59 *	1-9	
A	FR 2 779 714 A1 (RECH GEOL ET MINIERES BRGM BUR [FR] RECH S GEOL ET MINIERES BRGM B [FR] 17 décembre 1999 (1999-12-17) * page 6 *	1-9	
A	BENSON ET AL: "effect of sulfur in the briquetting of sub-bituminous coal" INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, vol. 18, no. 2, 1 février 1926 (1926-02-01), pages 116-117, XP002591470 * le document en entier *	1-9	
A	US 5 413 004 A (JOHNSON JR GEORGE F [US] ET AL) 9 mai 1995 (1995-05-09) * le document en entier *	1-9	
A	US 5 193 883 A (SPIES KLAUS [DE]) 16 mars 1993 (1993-03-16) * colonne 1, ligne 7 - colonne 4, ligne 30 *	1-9	
A	US 3 604 641 A (WILSON JOSEPH DODMAN ET AL) 14 septembre 1971 (1971-09-14) * le document en entier *	1	
A	US 2 864 677 A (BOIS EASTMAN DU ET AL) 16 décembre 1958 (1958-12-16) * le document en entier *	1	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 juillet 2010		Cantalapiedra, Igor	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 729653  
FR 0905934

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 817 946 A (BROVOLD THOMAS EMIL [US]) 6 octobre 1998 (1998-10-06) * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		12 juillet 2010	Cantalapiedra, Igor
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0905934 FA 729653**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-07-2010**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009295034	A1	03-12-2009	AUCUN	
-----				
EP 0701120	A1	13-03-1996	AUCUN	
-----				
FR 2779714	A1	17-12-1999	AUCUN	
-----				
US 5413004	A	09-05-1995	AUCUN	
-----				
US 5193883	A	16-03-1993	AU 5184993 A	27-01-1994
			AU 6504590 A	18-04-1991
			CA 2042368 A1	26-03-1991
			DE 4025551 A1	04-04-1991
			WO 9104392 A1	04-04-1991
			GB 2247034 A	19-02-1992
-----				
US 3604641	A	14-09-1971	GB 1289121 A	13-09-1972
-----				
US 2864677	A	16-12-1958	AUCUN	
-----				
US 5817946	A	06-10-1998	WO 9821558 A2	22-05-1998
			US 6026692 A	22-02-2000
-----				