

## Cinétique de sorption du CO<sub>2</sub> dans le cadre du stockage géologique du CO<sub>2</sub> dans le charbon

Delphine Charriere, Zbigniew Pokryszka, Philippe Behra

### ► To cite this version:

Delphine Charriere, Zbigniew Pokryszka, Philippe Behra. Cinétique de sorption du CO<sub>2</sub> dans le cadre du stockage géologique du CO<sub>2</sub> dans le charbon. THOREL, Luc; SOUBRA, Abdul-Hamid; DANO, Christophe; HICHER, Pierre-Yves; GARNIER, Jacques; RIOU, Yvon. Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'Ingénieur "Insertion des grands ouvrages dans leur environnement. Bulletin n°1" (JNGG'08), Jun 2008, Nantes, France. LCPC (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées). Paris, pp.297-304, 2008. <ineris-00973303>

**HAL Id: ineris-00973303**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973303>**

Submitted on 4 Apr 2014

**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.

# CINETIQUES DE SORPTION DU CO<sub>2</sub> DANS LE CADRE DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO<sub>2</sub> DANS LE CHARBON

## *KINETIC PROCESSES OF CO<sub>2</sub> SORPTION FOR CO<sub>2</sub> STORAGE IN COAL SEAMS*

Delphine CHARRIERE<sup>1,2</sup>, Zbigniew POKRYSZKA<sup>1</sup>, Philippe BEHRA<sup>2</sup>

*1 INERIS – BP2 – 60550 Verneuil-en-Halatte – France*

*2 Université de Toulouse – Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle – UMR1010 INRA/INPT-ENSIACET – 118, route de Narbonne – 31077 Toulouse Cedex 4 – France.*

**RÉSUMÉ** – La modélisation portant sur le stockage du CO<sub>2</sub> dans le charbon et la récupération assistée du méthane requiert des informations sur les mécanismes de sorption de gaz. Dans ce travail, la cinétique de sorption du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> est étudiée pour un charbon du bassin de Lorraine (flambant gras) et un charbon du bassin de Gardanne (lignite). Différents modèles de structure du charbon permettent d'interpréter les résultats et de caractériser la diffusion du gaz.

**ABSTRACT** – Modelling the CO<sub>2</sub> storage in coal seams and the enhancement on coalbed methane production requires information on the gas sorption mechanism of kinetics. In this work, both sorption kinetics of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are studied onto a coal of Lorraine basin (subbituminous) and on a coal of Gardanne basin (lignite). Different models of the structure of coals allow to explain results and to characterise gas diffusion.

## **1. Introduction**

Les recherches portant sur le stockage géologique du CO<sub>2</sub> répondent à la prise de conscience politique et internationale lors du protocole de Kyoto (UNESCO, 1997) sur l'augmentation atmosphérique des gaz à effet de serre. Le stockage du CO<sub>2</sub> par injection dans les gisements de charbon inexploités est actuellement en cours d'étude. Pour mieux prédire les effets à long terme d'un stockage du CO<sub>2</sub>, il est utile de rassembler d'une part des informations sur les interactions du CO<sub>2</sub> avec le charbon et d'autre part les effets du CO<sub>2</sub> sur les caractéristiques du charbon.

Au niveau international, différentes études en laboratoire portant sur l'adsorption et la désorption de gaz sur des charbons ont été réalisées (projet RECOPOL, Busch et al., 2004,). Les résultats expérimentaux sur l'adsorption du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> sur les charbons couvrent des conditions de pressions subcritiques à supercritiques et mettent en évidence que la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> sur le charbon est plus importante que celle du CH<sub>4</sub>. Le rapport des capacités d'adsorption du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> varie de 2 à 10 selon la nature du charbon, la température et de la pression (Busch et al., 2004). Pour évaluer la capacité de stockage potentiel dans une veine de charbon, il est nécessaire de caractériser l'adsorption à l'équilibre mais aussi le transport du gaz dans le charbon jusqu'aux sites d'adsorption. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur la diffusion du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> dans des charbons du bassin de Lorraine (nord-est de la France) et du bassin de Gardanne (sud-est de

la France). Ces déterminations expérimentales sont les premières réalisées sur ces charbons dans le but d'étudier la faisabilité du stockage du CO<sub>2</sub> en terrains houillers en France. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une balance à suspension magnétique qui mesure la masse de gaz adsorbé au cours du temps avec grande précision. Les isothermes d'adsorption ont été déterminées dans le domaine subcritique (< 5 MPa). Pour caractériser la diffusion du gaz dans le charbon, les expériences ont été conduites à différentes granulométries et températures.

De nombreuses approches ont été utilisées par différents auteurs pour décrire la cinétique de sorption de gaz dans le charbon et pour relier ces informations à un modèle de structure poreuse du charbon : modèle unipore (Crank, 1975 ; Nandi et Walker, 1970) ou modèle bi-disperse (Ruckenstein et al., 1971). Les données cinétiques obtenues sont utilisées (i) pour décrire la diffusion du gaz dans les charbons étudiés, (ii) pour mieux comprendre la structure du charbon, et (iii) pour comparer la réactivité du CO<sub>2</sub> par rapport à celle du CH<sub>4</sub> vis-à-vis des charbons aussi bien du point de vue cinétique que thermodynamique.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1 Caractérisation et préparation des échantillons de charbon

Deux échantillons de charbon provenant du bassin de Lorraine (veine Albert) et du bassin de Gardanne (veine Grande Mine) ont été choisis. Les échantillons de charbon ont été broyés selon trois granulométries différentes (40-250 µm, 0,5-1,0 mm et 0,5-1,0 cm). Pour les essais avec du charbon séché, le charbon a été placé dans une étuve pendant 36 h à une température de 80 °C. La caractérisation des charbons et leurs compositions macérales sont reportées dans le tableau I.

Tableau I. Analyses des échantillons de charbon utilisé

Rang	Albert flambant gras	Grande Mine lignite
VRr (%)	0,75	0,43
cendres (poids %)	5,3	26,3
humidité à l'air ambiant (poids %)	3,4	6,7
MV (poids %)	37,1	43,5
liptinite / exinite (%)	11,0	25,1
vitritinite / huminite (%)	75,3	66,7
inertinite (%)	13,7	8,2

### 2.2 Méthode expérimentale

#### 2.2.1 Description de la balance à suspension magnétique

Un schéma de la balance à suspension magnétique est présenté sur la figure 1. La nacelle contenant le charbon est suspendue à un aimant permanent par un système d'accouplement. L'ensemble est placé dans la chambre d'adsorption qui se trouve à une pression et une température données. L'aimant permanent est en suspension libre grâce à l'électroaimant suspendu au crochet de la balance analytique. Entre le système d'accouplement et la nacelle se trouve un flotteur cylindrique en titane posé sur un bâti. Cette balance peut être utilisée dans une gamme de pression allant du vide à 15 MPa (précision : ± 0,001 MPa et pour une

température allant jusqu'à 373 K (précision :  $\pm 0,1$  K). La précision sur les masses mesurées avec la balance est de  $\pm 0,1$  mg.

Lorsque la balance est en fonctionnement, les parties mobiles du système (PM et EM) peuvent être dans des positions différentes (figure 1). En position MP0, l'aimant permanent (PM) est mis en suspension tandis que le système d'accouplement reste posé sur le bâti. La mesure de masse effectuée permet de déterminer la masse de l'aimant permanent et de corriger la déviation du système au cours du temps. En position MP1, l'aimant permanent est déplacé légèrement vers le haut de sorte que la nacelle (N) contenant le solide adsorbant est aussi pesée. En position MP2, le cylindre en titane (volume et masse étalonnés) est pesé avec la nacelle et l'aimant : la balance permettant la mesure de la masse totale du système. Cette position est nécessaire pour estimer la masse volumique du fluide présent au sein de l'appareil.

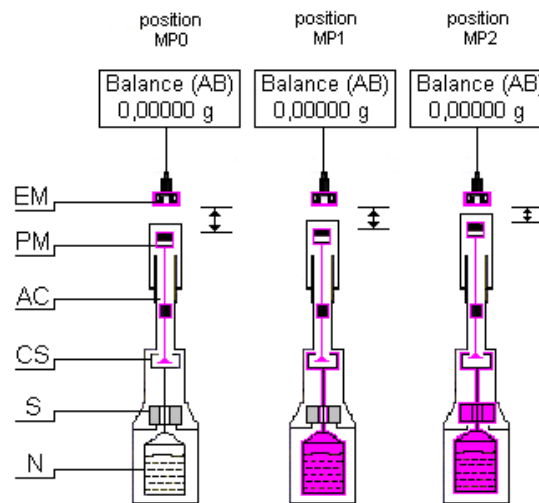


Figure 1. Balance à suspension magnétique (parties roses : parties pesées)  
 PM : aimant permanent ; EM : électroaimant ; N : nacelle ; CS : système d'accouplement ; AC : chambre d'adsorption ; AB : balance analytique ; S : flotteur cylindrique en titane

### 2.2.2 Méthode de calcul

La balance à suspension magnétique permet de déterminer la capacité d'adsorption d'excès ( $n^{ex}$ ) au cours du temps. Cette capacité représente la quantité de gaz adsorbé par le charbon en négligeant toute variation de volume. Seules les masses apparentes  $\Omega_i$  sont fournies par la balance. Ces masses doivent être corrigées car elles subissent la poussée d'Archimède dont la valeur dépend de la masse volumique du fluide et du volume du système. A la pression  $P_i$  et à la température  $T_i$ , la masse réelle du système est donnée par l'expression suivante :

$$M_i(T_i, P_i) = \Omega_i + \rho_i(T_i, P_i)V_{\text{sys}} \quad (1)$$

où  $M_i$  est la masse réelle du système {nacelle + charbon} à l'instant  $i$  (g),  $\Omega_i$  la masse apparente (g),  $\rho_i$  la masse volumique du fluide ( $\text{g cm}^{-3}$ ) et  $V_{\text{sys}}$  le volume du système : volume des particules de charbon et des parties métalliques ( $\text{cm}^3$ ).

La masse de gaz adsorbé,  $M_{\text{ads}}$  en g, sur le charbon à la pression  $P_i$  (en Pa) correspond à :

$$M_{\text{ads}} (T_i, P_i) = M_i (T_i, P_i) - M_a \quad (2)$$

où  $M_a$  est la masse du système {nacelle + charbon} sous vide (g).

La capacité d'adsorption  $n^{\text{ex}}$  de gaz sur le charbon est donnée par :

$$n^{\text{ex}} = \frac{M_{\text{ads}} (T_i, P_i)}{m_{\text{ch}} M_g} \quad (3)$$

avec  $n^{\text{ex}}$  la capacité d'adsorption de gaz sur le charbon ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $m_{\text{ch}}$  la masse de charbon (g) et  $M_g$  la masse molaire du fluide ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

Pour décrire la cinétique de sorption de gaz sur le charbon, les courbes d'équilibre normalisées sont exprimées à partir de la capacité d'adsorption restante  $Q_{\text{rest}}$  en fonction du temps :

$$Q_{\text{rest}} = \frac{M_{\infty} (T, P_{\infty}) - M_i (T, P_i)}{M_{\infty} (T, P_{\infty})} \quad (4)$$

où  $Q_{\text{rest}}$  est la capacité d'adsorption normalisée (-),  $M_i (T, P_i)$  et  $M_{\infty} (T, P_{\infty})$  les masses du système respectivement à l'instant  $i$  et à l'infini,  $T$  est la température (K) et  $P_i$  et  $P_{\infty}$  les pressions du système respectivement à l'instant  $i$  et à l'infini (MPa).

### 3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  sur les deux charbons séchés à 298 K sont présentées sur la figure 2. La capacité d'adsorption de ces gaz sur le lignite Grande Mine est plus importante que sur le charbon flambant gras Albert (à 5 MPa de  $\text{CO}_2$  :  $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$  et  $2,3 \text{ mmol g}^{-1}$ , respectivement). Les isothermes d'adsorption sur le charbon Albert possèdent une allure de type Langmuir avec la formation d'une monocouche de gaz à partir de 4 MPa. Pour le charbon Grande Mine, le remplissage de la monocouche n'est pas encore atteint à 5 MPa pour les deux gaz étudiés, l'isotherme d'adsorption étant plus linéaire.

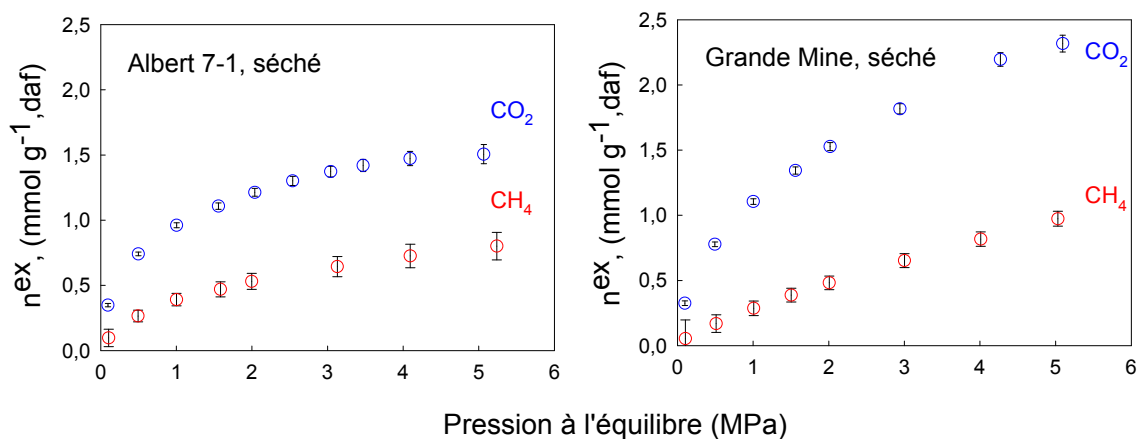


Figure 2 : Isothermes d'adsorption d'excès du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  à 298 K sur les charbons séchés de granulométrie 0,5-1,0 mm (daf : dry ash free)

Le rapport  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  est de 2,0 pour le charbon Albert et de 2,3 pour le charbon Grande Mine. Considérant les valeurs de  $0,160 \text{ nm}^2$  (van der Sommen et al., 1955) pour la surface projetée occupée par une molécule de  $\text{CH}_4$  à 298 K et  $0,253 \text{ nm}^2$  (Levy et al., 1997) pour celle de  $\text{CO}_2$ , la surface spécifique du charbon Albert calculée à partir de l'ajustement suivant le modèle de Langmuir est de  $98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  à partir de l'isotherme de  $\text{CH}_4$  et de  $253 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  à partir de l'isotherme de  $\text{CO}_2$ . Ces valeurs mettent en évidence un comportement très différent du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  en ce qui concerne l'accessibilité de ces gaz au volume poreux ainsi qu'aux sites de sorption à la surface des deux charbons étudiés.

## 4. Cinétique de sorption

### 4.1 Effet de la température

S'il est couramment observé que la capacité d'adsorption des gaz sur le charbon est réduite proportionnellement à l'augmentation de température (Krooss et al., 2002), la cinétique dépend aussi de la température. Sur la figure 3, l'équilibre de sorption du  $\text{CO}_2$  sur le charbon Albert est atteint plus rapidement pour la température la plus élevée : 15 h à 318 K et 45 h à 298 K. Cet effet peut s'expliquer par l'agitation thermique. En effet, plus la température augmente, plus la vitesse des molécules est élevée et donc plus le gaz diffuse rapidement dans le charbon poreux.

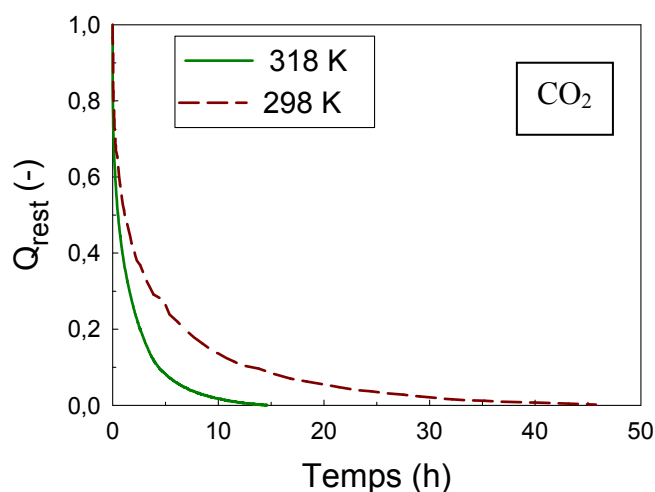


Figure 3 : Variation du  $Q_{\text{rest}}$  de  $\text{CO}_2$  en fonction du temps – Effet de la température (charbon Albert séché de granulométrie 0,5-1,0 mm,  $P_{\text{éq}} = 0,1 \text{ MPa}$ )

### 4.2 Effet de la granulométrie

Les courbes d'équilibre de sorption du  $\text{CO}_2$  en fonction du temps pour le premier palier de pression (0,1 MPa) pour différentes granulométries du charbon Albert séché sont reportées sur la figure 4. Pour ce gaz, l'équilibre de sorption est atteint plus rapidement pour la plus petite taille de grain étudiée (40-250  $\mu\text{m}$ ). Le temps d'équilibre est de 160 h pour la taille des grains 0,5-1,0 cm, d'environ 40 h pour la granulométrie 0,5-1,0 mm et de 20 h pour la granulométrie micrométrique. La sorption du  $\text{CH}_4$  présente une même loi cinétique (résultats non présentés ici).

Cependant, le temps d'équilibre est environ 4 fois plus important que dans le cas du CO<sub>2</sub>. Ceci est en accord avec le fait que la diffusivité du CO<sub>2</sub> sur un charbon est supérieure à celle du CH<sub>4</sub> (Clarkson et al.,1999). Ainsi, la diffusion plus rapide du CO<sub>2</sub> par rapport au CH<sub>4</sub> dans le charbon pourrait permettre aux molécules de CO<sub>2</sub> de trouver les sites d'adsorption plus rapidement.

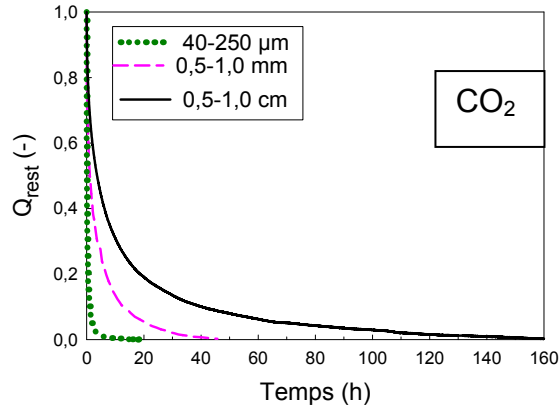


Figure 4 : Variation du  $Q_{rest}$  de CO<sub>2</sub> en fonction du temps – Effet de la granulométrie (charbon Albert séché, 298 K,  $P_{eq} = 0,1$  MPa)

## 5. Modèle unipore

Ce travail a permis de produire un ensemble de données expérimentales sur la cinétique de sorption dans des conditions considérées comme pertinentes pour le stockage du CO<sub>2</sub> dans les terrains houillers. Un premier modèle considérant un charbon composé d'un système poral « unipore » est proposé pour interpréter les courbes d'équilibre de sorption. Ce modèle prend en compte la diffusion d'un fluide dans un milieu poreux composé exclusivement de grains sphériques monodisperses (Crank, 1975). Même si ce modèle ne permet pas un bon ajustement des données obtenues expérimentalement, il est suffisant pour faire une première approximation des coefficients de diffusion de gaz dans un terrain houiller particulier. Le modèle unipore, qui prend en compte une concentration en gaz initiale nulle et par la suite une concentration en gaz constante, est régi par la seconde loi de Fick :

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

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

Le rapport  $M_t/M_\infty$ , où  $M_t$  est la masse de gaz adsorbé ou désorbé au temps  $t$  et  $M_\infty$  la masse de gaz adsorbé ou désorbé au temps infini, peut s'exprimer ainsi :

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

avec  $r_0$  la longueur de diffusion (m) (Nandi et Walker, 1970).

Le coefficient de diffusion  $D$  ou de diffusion efficace  $D_e$ , avec  $D_e = D^{1/2}/r_0$  ( $s^{-1/2}$ ), peuvent être estimés en traçant  $M_t/M_\infty$ , en fonction de la racine carrée du temps. Pour des petites valeurs de  $M_t/M_\infty$  (partie linéaire), la relation (6) se simplifie :

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

Dans la figure 5, la fraction de gaz adsorbé est représentée en fonction de la racine carrée du temps pour des valeurs de  $M_t/M_\infty < 0,4$ . A partir des pentes des droites obtenues, il est possible d'estimer à la fois le coefficient de diffusion efficace  $D_e$  et le coefficient de diffusion  $D$  (tableau II). A partir des valeurs obtenues (tableau II), nous pouvons constater que pour une même température, plus la pression en gaz est élevée, plus  $D$  est important. En effet, à 0,1 MPa,  $D$  a une valeur de  $4,44 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  alors que pour une pression de 5,1 MPa, sa valeur est de  $16,68 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . De même, plus la température est élevée, plus le coefficient de diffusion  $D$  est important, ce qui explique les résultats de la figure 3. Ces valeurs diffèrent d'au moins deux ordres de grandeur de celles ( $7880 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) reportées dans les travaux de Busch et al. (2004).

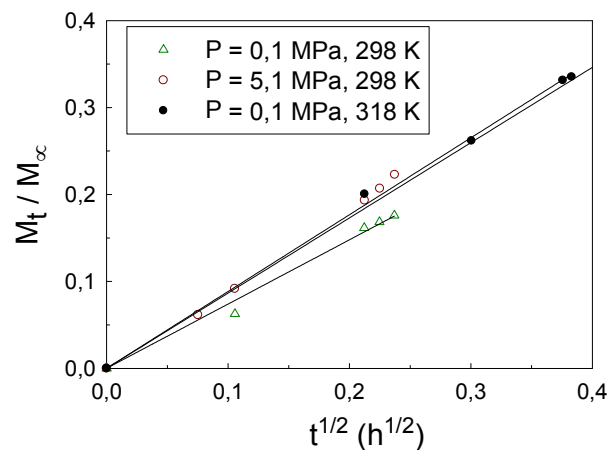


Figure 5 : Données d'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur le charbon Albert séché de granulométrie 0,5-1,0 mm à différentes pressions et différentes températures

Tableau II : Paramètres de diffusion de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur le charbon Albert

rayon moyen (cm)	température (K)	pression (MPa)	$n^{\text{ex}}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$D_e$ ( $\times 10^{-3} \text{ s}^{-1/2}$ )	$D^*$ ( $\times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )
0,0375	298	0,1	0,35	0,56	4,44
0,0375	298	5,1	1,46	1,09	16,68
0,0375	318	0,1	0,17	1,14	18,15

\* hypothèse :  $r_0$  : rayon moyen du grain de charbon

Grâce aux valeurs de  $D_e$  à différentes températures (tableau II), il nous est possible de calculer l'énergie d'activation à partir de la loi d'Arrhenius :



$$(D_e)_{\text{exp}} = A_f \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

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

A partir des valeurs obtenues de  $D_e$  et  $T$  et en utilisant la relation 8, nous pouvons estimer l'énergie d'activation  $E_a$  à  $27,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour l'adsorption de  $\text{CO}_2$  à  $0,1 \text{ MPa}$ . Cette valeur correspond à une activation de la diffusion. Les mêmes tendances sont observées pour le charbon Grande Mine .

## 6. Conclusions

Pour les deux charbons étudiés et pour les mêmes conditions expérimentales, le  $\text{CO}_2$  s'adsorbe en plus grande quantité que le  $\text{CH}_4$ , dans un rapport d'environ 2. Le fait que l'équilibre de sorption soit atteint plus rapidement pour  $\text{CO}_2$  comparé à  $\text{CH}_4$  est un apport positif pour la perspective d'un stockage du  $\text{CO}_2$  en terrains houillers. De nombreux paramètres influencent la cinétique de sorption : la température, la pression du gaz, la nature du gaz ainsi que la granulométrie. La modélisation des données expérimentales par le modèle unipore a permis d'estimer les paramètres de diffusion. Le meilleur ajustement pour l'adsorption du  $\text{CO}_2$  a été obtenu avec un coefficient de diffusion d'environ  $20 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ce modèle a permis aussi d'estimer l'énergie d'activation ( $27,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) pour l'adsorption de  $\text{CO}_2$  à une pression de  $0,1 \text{ MPa}$ . Ceci signifie que la diffusion est thermiquement activée et que peu d'énergie est nécessaire pour l'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur le charbon. Dans une prochaine étape, une interprétation des données expérimentales à l'aide d'un modèle bidisperse permettra d'aller plus avant dans la caractérisation de la diffusion.

## 7. Références bibliographiques

- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Littke R. (2004) Methane and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: upscaling and modeling. *Int. J. Coal Geol.* 60, 151-168.
- Clarkson C.R., Bustin R.M. (1999) The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling. *Fuel* 78, 1345-1362.
- Crank J. (1975) *The mathematics of diffusion*, 2<sup>nd</sup> edition. Oxford University Press, 414 pages.
- Krooss B.M., Van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H.J.M., David P. (2002) High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *Internat. J. Coal Geol.* 51, 69-92.
- Levy J.H., Day S.J., Killingley J.S. (1997) Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties. *Fuel* 76, 813-819.
- Nandi S.P., Walker Jr. P.L. (1970) Activated diffusion of methane in coal. *Fuel* 49, 309-323.
- Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R. (1971) Sorption by solids with bidisperse pore structures. *Chem. Eng. Sci.* 26, 1305-1318.
- UNESCO (1997) Rapport de la 29<sup>ème</sup> conférence générale, Paris, octobre-novembre.
- Van der Sommen J., Zwietering P., Eillebrecht B.J.M., van Krevelen (1955) Chemical structure and properties of coal XII – Sorption capacity of methane. *Fuel* 34, 444-448.