

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 915 986**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **07 03326**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 01 B 3/04 (2006.01)**

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 07.05.07.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.11.08 Bulletin 08/46.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : GERGELE JEAN CHARLES — FR.

⑦② Inventeur(s) : GERGELE JEAN CHARLES.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : GERGELE JEAN.

⑤④ DISPOSITIF PERMETTANT DE DISSOCIER LA MOLECULE D'AMMONIAC.

⑤⑦ Dispositif permettant de dissocier la molécule d'ammoniac comprenant une alimentation en ammoniac, une chambre de dissociation de l'ammoniac, une chambre de séparation des gaz issus de la chambre de dissociation, un circuit de recyclage desdits gaz, un circuit de distribution du mélange hydrogène et azote, l'alimentation en ammoniac du dispositif étant régulée par le flux d'hydrogène mesuré à la sortie du dispositif.

FR 2 915 986 - A1



La présente invention concerne un dispositif permettant dissocier la molécule d'ammoniac pour produire du gaz hydrogène, afin de l'utiliser facilement comme carburant pour la production de chaleur, pour animer un moteur à combustion interne ou pour produire de l'électricité au moyen d'une pile à combustible ou pour tout autre usage.

L'hydrogène, du fait de ses propriétés physico-chimiques et thermiques apparaît aujourd'hui comme le combustible du futur. De nombreuses études montrent qu'il est appelé à se substituer progressivement aux énergies fossiles que sont le pétrole et le charbon. Il peut en effet être produit en grande quantité à partir de l'électrolyse de l'eau, l'électricité nécessaire à cette opération pouvant être abondamment fournie par des centrales nucléaires, des barrages hydro-électriques ou plus modestement par des éoliennes, observation faite que l'un ou l'autre moyen n'émette aucun gaz à effet de serre. Parallèlement, la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène de l'air restitue uniquement l'eau utilisée pour sa production. Au total, c'est un combustible propre et non polluant, dont la matière première, l'eau, disponible en quantité quasi illimitée, est entièrement restituée lors de l'utilisation dudit combustible.

Par ailleurs, c'est un gaz très énergétique: sa combustion dans l'oxygène produit 121 220 kJ par kilogramme d'hydrogène consommé. A titre de comparaison la combustion d'un kilogramme d'octane produit 45 000 kJ.

Un des principaux problèmes qui reste à régler pour en permettre un usage aisé est en fait son stockage et sa distribution. Le développement de son utilisation comme carburant implique, du fait de sa très faible densité, un stockage et une distribution sous très haute pression. Le niveau de pression requis, plusieurs centaines de bars, augmente par ailleurs la très grande capacité de l'hydrogène à diffuser à travers les matériaux composant les réservoirs de stockage, ce qui induit finalement de fortes pertes énergétiques et grève lourdement le coût de revient global.

Dans ces conditions, de nombreuses voies alternatives de stockage sont actuellement à l'étude.

La présente invention s'appuie sur une solution existante aujourd'hui et bien maîtrisée: il s'agit d'utiliser l'ammoniac, en raison des caractéristiques physico-chimiques particulières et bien connues de ce gaz, comme vecteur de l'hydrogène.

Tout d'abord, la production de l'ammoniac à partir d'hydrogène est très courante et bien au point depuis environ un siècle. A noter que la synthèse du gaz

ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote, en présence d'un catalyseur adéquat, n'implique pas d'atteindre des niveaux de pression plus élevés que ceux requis pour le transport et la distribution d'hydrogène pur. Par ailleurs, la synthèse, étant exothermique, ne nécessite pas d'apport de chaleur. Parallèlement, le stockage, le transport et la distribution de l'ammoniac sont, aujourd'hui, parfaitement maîtrisés.

En effet, si les fuites possibles de gaz ammoniac pendant le stockage et le transport présentent un caractère très désagréable, voire dangereux, il convient de souligner que les risques encourus ne sont pas supérieurs à ceux que soulèvent le stockage et le transport de tous les gaz combustibles, ils sont d'un autre ordre. Comme pour ces gaz, il faut prévoir des matériels de transport et distribution parfaitement étanches, capables de résister à des chocs accidentels. Ces matériels aujourd'hui existent. A noter que des matériels similaires existent dans le cas de la distribution du butane et du propane, largement diffusée et pour laquelle les risques, comme pour le transport de l'ammoniac, sont aujourd'hui sous contrôle. A noter parallèlement que le gaz ammoniac se liquéfie facilement et que son transport se fait sous des pressions de quelques dizaines de bars, par exemple 18 bars à 20°C de température ambiante, à comparer aux quelques centaines de bars requis pour le transport de l'hydrogène. Transporter l'hydrogène sous forme de gaz ammoniac liquéfié est donc tout à fait possible.

Mais le gaz ammoniac présente aussi une propriété physique très intéressante: il est très soluble dans l'eau. Il se combine avec l'eau en formant une solution faiblement basique, l'ammoniaque, chaque litre d'eau pouvant absorber plus de 700 litres de gaz à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Si l'on observe que chaque mole d'ammoniac contient une mole et demi d'hydrogène, une telle dissolution dans l'eau est approximativement équivalente au stockage de l'hydrogène sous une pression supérieure à 1000 bars. Il est donc aussi possible de transporter de grands volumes d'hydrogène par le biais de l'ammoniaque, la solution aqueuse du gaz ammoniac.

L'ammoniac, soit sous forme de gaz liquéfié sous pression faible de quelques dizaines de bars, soit sous forme de solution aqueuse est donc utilisable comme moyen de stocker et distribuer aisément le gaz hydrogène.

Dans les deux cas, il faut dissocier la molécule d'ammoniac pour être en mesure d'utiliser l'hydrogène qu'elle contient. Selon l'invention, cela peut être fait de façon simple et économique en chauffant le gaz ammoniac à une température d'au moins 460°K en présence d'un catalyseur, lequel peut, au demeurant, être le même

que celui servant à la synthèse dudit gaz. Le plus simple des catalyseurs est le fer additionné d'alumine et d'oxyde de potassium. Mais d'autres catalyseurs existent et sont utilisés industriellement. La chaleur de décomposition de l'ammoniac en azote et hydrogène est de 2 705 kJ par Kg d'ammoniac, soit 15 327 kJ par kg d'hydrogène produit. Ce chiffre est à comparer aux 121 220 kJ que fournira en se consumant dans l'oxygène de l'air le kilogramme d'hydrogène obtenu. A noter que, pour être rigoureux, il faut ajouter aux 2 705 kJ ci-dessus, la chaleur nécessaire pour élever la température du gaz ammoniac ainsi que la chaleur de vaporisation dudit gaz. De même, si l'on part de la solution aqueuse NH<sub>4</sub>OH du gaz ammoniac, il faut ajouter l'énergie nécessaire à l'élévation de la température de l'eau pour obtenir la libération du gaz ammoniac, la chaleur de vaporisation d'une partie de l'eau et l'énergie nécessaire à l'augmentation de la température de la vapeur obtenue.

Le tableau ci-après récapitule le bilan énergétique dans les deux cas:

	Kilo Joules	Q1	Q2	Q3	Q4	Chaleur libérée par la combustion dans l'air d'un KG d'hydrogène
<b>Production à partir de NH<sub>3</sub></b>						
Pour 1 kg de gaz NH <sub>3</sub>		1 371	382	2 705	4 457	
Pour produire 1 kg d'H <sub>2</sub>		7 769	2 162	15 327	<b>25 258</b>	<b>121 220</b>
<b>Production à partir de NH<sub>4</sub>OH</b>						
[700l de NH <sub>3</sub> /litre d'eau]						
Pour 1 kg de gaz NH <sub>3</sub>		4 018	472	2 705	7 195	
Pour produire 1 kg d'H <sub>2</sub>		22 771	2 672	15 327	<b>40 770</b>	<b>121 220</b>

**Q1:** Quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser NH<sub>3</sub>

**Q2:** Quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 20°C à 200°C

**Q3:** Quantité de chaleur nécessaire pour dissocier NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>

**Q4:** Dépense totale de chaleur.

La présente invention concerne un dispositif permettant de produire du gaz hydrogène à partir d'ammoniac comprenant une alimentation en ammoniac, une chambre de dissociation de l'ammoniac, une chambre de séparation des gaz issus de la chambre de dissociation, un circuit de recyclage desdits gaz, un circuit de distribution du mélange hydrogène et azote permettant d'utiliser une partie de l'hydrogène produit comme combustible pour maintenir la température de la chambre de dissociation à un niveau convenable, l'alimentation en ammoniac du dispositif étant régulée par le flux d'hydrogène mesuré à la sortie du dispositif.

Selon l'invention, la chaleur nécessaire à la décomposition de l'ammoniac en présence d'un catalyseur, au démarrage du cycle de production de l'hydrogène, est fournie par effet joule : le catalyseur, un des catalyseurs connus de l'équilibre chimique

5             $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$  de la synthèse et décomposition de l'ammoniac, est enfermé dans un récipient clos, dit chambre de dissociation, comportant une arrivée d'ammoniac et une évacuation pour le mélange gazeux de sortie, constitué d'ammoniac non encore décomposé, d'azote, le cas échéant de vapeur d'eau et, évidemment, d'hydrogène, le produit recherché, observation faite que ladite chambre  
10 de dissociation est dotée de résistances chauffantes alimentées en électricité et positionnées soit à l'intérieur de celle-ci, soit à l'extérieur; lesdites résistances sont destinées à élever la température de la chambre de dissociation à une température convenable, le plus souvent supérieure à 460°K, pour que la molécule d'ammoniac se décompose avec une cinétique suffisante, lesdites résistances chauffantes étant  
15 généralement pilotées par un dispositif connu d'asservissement en température, relié à au moins un thermocouple, ou thermomètre, fixé dans la chambre de dissociation et garantissant que la température est suffisante sans être excessive!

Dans une variante de l'invention les résistances chauffantes sont remplacées par une source de chaleur produite par la combustion d'un gaz, d'un dérivé du  
20 pétrole, voire de bois ou de charbon, ou par la combustion directe de l'ammoniac, observation faite que de telles combustions annexes, toutes régulées en température à l'aide de dispositifs connus, combustions polluantes par nature, ne seront nécessaires, tout comme l'usage des résistances chauffantes, qu'à la mise en route de l'installation.

25            En effet, selon l'invention, une fois la production d'hydrogène suffisante, c'est-à-dire une fois que le cycle de production d'hydrogène a atteint le régime souhaité, alors l'alimentation en électricité desdites résistances chauffantes peut cesser, la chaleur nécessaire à la dissociation des molécules d'ammoniac étant fournie par la combustion, elle aussi régulée en température, d'une partie, le plus souvent  
30 inférieure à 25%, de l'hydrogène produit, dans au moins un brûleur à gaz, ou dispositif similaire, disposé le plus souvent sous la chambre de dissociation.

Dans le cas où l'utilisation prévue de l'hydrogène produit est par exemple l'alimentation d'un moteur à combustion interne ou d'une chaudière de chauffage centrale, alors, selon l'invention, une fois que le cycle de production a atteint le  
35 régime souhaité, il est prévu de récupérer toute la chaleur nécessaire à la

dissociation des molécules d'ammoniac ou une partie de celle-ci, dans le flux des gaz d'échappement du moteur ou des gaz évacués dans la conduit de la cheminée de la chaudière. Il convient de souligner que dans le cas d'un moteur à combustion interne, le rendement thermique est le plus souvent très inférieur à 50% et que, de ce fait, l'énergie nécessaire à la production d'hydrogène à partir d'ammoniac ou de la solution aqueuse dudit gaz, pourra être fournie entièrement et presque gratuitement par les gaz d'échappement.

Selon l'invention, il est prévu un dispositif de séparation et de recyclage des gaz chauds récupérés à la sortie de la chambre de dissociation, soit de l'hydrogène, le gaz recherché, de l'azote, de l'ammoniac résiduel non décomposé et de la vapeur d'eau, sa présence étant expliquée ci-après. C'est pourquoi, selon l'invention, ces gaz chauds, issus de ladite chambre de dissociation sont envoyés dans une autre chambre, dite chambre de séparation, contenant de l'eau, laquelle est destinée à dissoudre l'ammoniac résiduel. A noter que selon l'invention, le circuit de barbotage imposé aux gaz concernés dans l'eau est le plus long possible pour permettre la dissolution dans l'eau de tout l'ammoniac résiduel, et que l'eau de ladite chambre de séparation est le plus souvent refroidie, à l'aide d'un radiateur ramenant sa température au voisinage de celle de l'air ambiant, pour une meilleure efficacité du système. A noter également que, selon l'invention, les pressions des gaz dans la chambre de dissociation et dans la chambre de séparation sont régulées et l'eau contenue dans la chambre de séparation, dès lors chargée en ammoniac non décomposé, en azote et aussi en hydrogène, est recyclée, via le circuit de recyclage, dans la chambre de dissociation pour permettre la décomposition de l'ammoniac résiduel qu'elle contient, ce recyclage expliquant la présence de vapeur d'eau dans les gaz issus de la chambre de dissociation.

Dans des variantes du dispositif selon l'invention, un produit capable d'adsorber ou d'absorber l'ammoniac est disposé dans la chambre de séparation, par exemple du chlorure de calcium. Dans d'autres variantes, un filtre ne laissant pas passer les relativement « grosses » molécules d'ammoniac, mais seulement celles d'hydrogène et d'azote est installé à la sortie de la chambre de séparation.

Selon l'invention, grâce au circuit de distribution, une fraction de l'hydrogène produit et récupéré à la sortie de la chambre de séparation peut, le cas échéant, être utilisée comme combustible pour maintenir la température de la chambre de dissociation à un niveau convenable.

A noter enfin, que le flux de sortie de l'hydrogène issu de la chambre de séparation est utilisé pour piloter le flux d'alimentation en ammoniac de la chambre de dissociation, ce résultat étant obtenu avec des mécanismes, capteurs de pression, capteurs de débit, asservissements, existants et connus.

5 Il convient de faire remarquer qu'un tel dispositif peut également fonctionner à partir d'une solution d'ammoniac, solution aqueuse de l'ammoniac.

L'exemple de la planche 1/1 permet une meilleure compréhension du fonctionnement d'un dispositif selon l'invention: il est constitué d'une enceinte fermée en acier inoxydable servant de chambre de dissociation (5), vue en coupe sur la  
10 planche 1/1, contenant environ 20 kg de catalyseur (50), ici des billes de fer additionné d'alumine et d'oxyde de potassium, comportant des résistances chauffantes (54), permettant l'amorçage du cycle de décomposition de l'ammoniac en portant la température et en la maintenant à environ 250°C (523°K), l'enceinte étant alimentée par une arrivée (51) d'ammoniac sous une pression régulée  
15 d'environ 20 bars. L'ammoniac liquide (10) provient d'une cuve (1) sous pression, il est acheminé à une pompe (2) et à une électrovanne trois voies (3) par une tubulure (100), avec un retour (300) à la cuve (1), permettant de maintenir constante la pression dans une enceinte plus petite (4) reliée à l'arrivée (51) dans la chambre de dissociation (5) par la tubulure (400). La pression dans l'enceinte (4) est ajustée, en  
20 agissant sur le débit de la pompe (2) et sur le taux de retour à la cuve géré par la vanne (3), pour que le débit de sortie de l'hydrogène du dispositif selon l'invention par la tubulure (800) soit celui recherché. Par souci de clarté du dessin, les capteurs de pression, les débitmètres et les circuits électriques, électroniques et informatiques les reliant entre eux ne sont pas représentés sur la planche 1/1.

25 L'ammoniac en partie décomposé en hydrogène et azote sort de la chambre de dissociation (5) par l'orifice (53) relié à la chambre de séparation (6) par la tubulure (500). Le mélange gazeux (61) arrivant dans la chambre de séparation, traverse en barbotant toutes les chicanes, non représentées sur la planche 1/1, immergées dans l'eau (60) de ladite chambre, permettant une dissolution complète  
30 de l'ammoniac non décomposé dans l'eau refroidie par le radiateur (65) de cette chambre de séparation, de telle sorte qu'en partie haute de ladite chambre, ne se retrouve qu'un mélange d'hydrogène et d'azote. Dans certaines variantes du dispositif selon l'invention, l'élimination de toute trace d'ammoniac est assuré par un filtre supplémentaire (64), ne laissant pas passer les relativement « grosses »  
35 molécules d'ammoniac, mais seulement les molécules d'hydrogène et celles d'azote.

Dans tous les cas, le mélange gazeux (63) délivré par le dispositif selon l'invention n'est constitué que d'hydrogène additionné d'azote, dans une proportion voisine d'une mole d'azote pour trois moles d'hydrogène. A noter que l'idée de base gouvernant les choix techniques est d'éviter la combustion de molécules d'ammoniac, laquelle est susceptible de dégager des oxydes d'azote NOx.

L'eau (60), chargée en ammoniac, issue de la chambre de séparation est recyclée dans la chambre de dissociation grâce à la tubulure (700) sur laquelle est installée la pompe (7) dont le débit est, lui aussi, piloté par le débit de sortie de l'hydrogène du dispositif selon l'invention, par la tubulure (800), de telle sorte que le mélange gazeux (61) arrivant dans la chambre de séparation (6) contient aussi de la vapeur d'eau, laquelle repasse à la phase liquide lors du barbotage dudit mélange gazeux dans la chambre de séparation.

Dans l'exemple de la planche 1/1 le mélange gazeux (63) d'azote et d'hydrogène issu de la chambre de séparation (6) est acheminé à une électrovanne trois voies (8) par la tubulure (600), la tubulure (810) permettant d'alimenter en hydrogène un brûleur de gaz (900) destiné à maintenir la température de la chambre de dissociation à une valeur correcte, la tubulure (800) conduisant l'hydrogène et l'azote produits par le dispositif selon l'invention vers la destination prévue. Les quatre éléments (8), (600), (810) et (800) constituent le circuit de distribution du mélange hydrogène et azote.

Dans des variantes de réalisation, non représentées sur la planche 1/1, un clapet anti-retour est installé sur la tubulure (400), entre l'enceinte (4) et la chambre de dissociation (5), un autre pouvant l'être sur la tubulure (500) entre la chambre de dissociation et la chambre de séparation, une vanne permettant la fermeture du circuit étant le cas échéant installée sur la tubulure (700) du circuit de recyclage.

30

35

## REVENDEICATIONS

1- Dispositif permettant de produire du gaz hydrogène, à partir d'ammoniac, comprenant une alimentation en ammoniac, une chambre de dissociation de l'ammoniac, une chambre de séparation des gaz issus de la chambre de dissociation, un circuit de recyclage desdits gaz, un circuit de distribution du mélange hydrogène et azote, l'alimentation en ammoniac du dispositif étant réglée par le flux d'hydrogène mesuré à la sortie du dispositif, remarquable en ce que la chambre de dissociation de l'ammoniac contient un des catalyseurs de l'équilibre chimique

10 
$$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$$
 de la synthèse et décomposition de l'ammoniac, et est dotée d'une source de chaleur, notamment des résistances chauffantes alimentées en électricité, positionnées à l'intérieur ou à l'extérieur de ladite chambre, la source de chaleur étant destinée, au démarrage de l'installation, à élever la température de la chambre de dissociation à une température convenable, le plus souvent supérieure à 460°K, l'apport calorifique de ladite source de chaleur cessant une fois la production d'hydrogène suffisante, la chaleur nécessaire à la dissociation des molécules d'ammoniac étant alors fournie, grâce au circuit de distribution du mélange hydrogène et azote produit, par la combustion d'une partie dudit hydrogène, dans au moins un brûleur à gaz, ou dispositif similaire, disposé le plus souvent sous la chambre de dissociation, ladite chambre de dissociation étant reliée à la chambre de séparation des gaz issus de la chambre de dissociation, ladite chambre de séparation contenant de l'eau, laquelle est destinée à dissoudre l'ammoniac résiduel, l'eau de ladite chambre de séparation étant le plus souvent refroidie, l'eau contenue dans la chambre de séparation, chargée en ammoniac non décomposé, en azote et aussi en hydrogène dissout, étant recyclée, grâce au circuit de recyclage, dans la chambre de dissociation pour permettre la décomposition de l'ammoniac résiduel qu'elle contient.

2- Dispositif selon la revendication (1) remarquable en ce qu'il est alimenté à partir d'ammoniac, la solution aqueuse du gaz ammoniac.

30 3- Dispositif selon les revendications (1) ou (2) remarquable en ce que la chaleur nécessaire au maintien de la température de la chambre de dissociation à une valeur convenable est assurée au moins partiellement par les pertes énergétiques de la machine alimentée par l'hydrogène produit par ledit dispositif et non plus par la seule combustion d'une partie dudit hydrogène.

4- Dispositif selon les revendications (1) ou (2) remarquable en ce que la source de chaleur est la combustion d'un gaz, d'un dérivé du pétrole, voire de bois ou de charbon, ou la combustion directe d'ammoniac.

5 5- Dispositif selon les revendications (1) ou (2) remarquable en ce qu'un filtre ne laissant passer que l'azote et l'hydrogène est installé à la sortie de la chambre de séparation.

10 6- Dispositif selon les revendications (1) ou (2) remarquable en ce qu'un produit capable d'adsorber ou d'absorber l'ammoniac est disposé dans la chambre de séparation.

