



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/10/20

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/04/28

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2022/12/13

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2017/04/19

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2015/052819

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/062965

(30) Priorité/Priority: 2014/10/21 (FR1460100)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 8/04302* (2016.01),
C01B 3/02 (2006.01), *C01B 3/06* (2006.01),
H01M 8/04007 (2016.01), *H01M 8/0606* (2016.01)

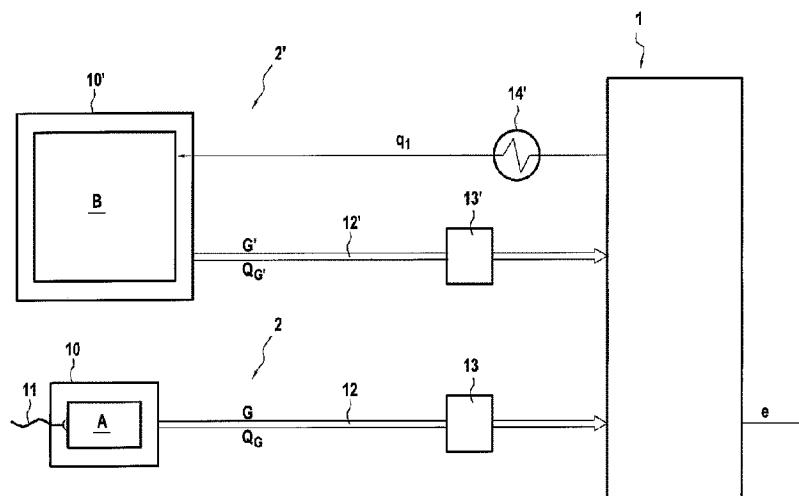
(72) Inventeurs/Inventors:
GOUDON, JEAN-PHILIPPE, FR;
FOURNET, ARNAUD, FR;
YVART, PIERRE, FR;
GAUTIER, PHILIPPE, FR;
SOULIE, LAURENT, FR;
BOUDJEMA, FABIEN, FR

(73) Propriétaire/Owner:
SAFRAN POWER UNITS, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION D'ELECTRICITE PAR UNE PILE A COMBUSTIBLE; DISPOSITIF ASSOCIE

(54) Title: METHOD OF GENERATING ELECTRICITY WITH A FUEL CELL; ASSOCIATED DEVICE



(57) Abrégé/Abstract:

Un procédé et un dispositif de production d'électricité par une pile à combustible sont décrits, comprenant une phase de mise en régime de ladite pile, et un fonctionnement en régime stable de ladite pile, au cours duquel ladite pile, alimentée en un gaz hydrogéné, produit de l'électricité et de la chaleur. Selon ledit procédé, pour sa mise en régime, ladite pile est alimentée en un gaz hydrogéné, renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène, généré par combustion auto- entretenue d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné ; et durant son fonctionnement en régime stable, ladite pile est alimentée en un gaz hydrogéné, généré par décomposition thermique d'au moins un chargement solide générateur de gaz hydrogéné ; une partie de la chaleur produite par ladite pile en fonctionnement étant transférée audit au moins un chargement solide pour le démarrage et l'entretien de sa décomposition thermique.

ABREGE

Un procédé et un dispositif de production d'électricité par une pile à combustible sont décrits, comprenant une phase de mise en régime de ladite pile, et un fonctionnement en régime stable de ladite pile, au cours duquel ladite pile, alimentée en un gaz hydrogéné, produit de l'électricité et de la chaleur. Selon ledit procédé, pour sa mise en régime, ladite pile est alimentée en un gaz hydrogéné, renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène, généré par combustion auto-entretenu d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné ; et durant son fonctionnement en régime stable, ladite pile est alimentée en un gaz hydrogéné, généré par décomposition thermique d'au moins un chargement solide générateur de gaz hydrogéné ; une partie de la chaleur produite par ladite pile en fonctionnement étant transférée audit au moins un chargement solide pour le démarrage et l'entretien de sa décomposition thermique.

PROCEDE DE PRODUCTION D'ELECTRICITE PAR UNE PILE A COMBUSTIBLE ; DISPOSITIF ASSOCIE

La présente invention concerne le fonctionnement de piles à
5 combustible, notamment portables ou embarquées. Elle a plus
précisément pour objet un procédé de production d'électricité par une pile
à combustible et un dispositif associé (convenant tout particulièrement à
la mise en œuvre dudit procédé).

L'invention trouve tout particulièrement application dans le
10 contexte de l'alimentation en hydrogène de piles à combustible de faible
ou moyenne (1 à 100 watts (W)), voire plus forte (quelques kW),
puissances, piles à combustible notamment utilisées dans les domaines
aéronautiques et militaires, telles celles équipant les drones, celles
équipant les fantassins, et celles utilisées pour l'alimentation de
15 générateurs électriques aéronautiques de secours et de générateurs
électriques aéronautiques auxiliaires. Les puissances électriques visées
dans ce contexte sont généralement au moins dix fois supérieures aux
puissances consommées par les appareils électriques portables, tels que
les téléphones portables.

20 Les piles à combustible sont des sources d'énergie électrique
alternatives apportant une réponse aux nouvelles exigences énergétiques
et environnementales. Les piles à combustible présentent un potentiel de
densité énergétique embarquée au moins 4 fois supérieur à celui des
batteries au lithium. Elles ne rejettent pas de gaz à effet de serre.

25 La production et le stockage de l'hydrogène nécessaire à
l'alimentation en fuel (hydrogène) des piles à combustible sont ainsi des
problèmes techniques d'actualité, objet de nombreuses recherches.

. Le stockage permanent d'hydrogène sous pression dans des
réservoirs est largement utilisé. Un tel stockage est notamment décrit
30 dans la demande de brevet US 2006/0096993. Ce type de stockage est
cependant peu apprécié en raison, d'une part, de la dangerosité de
l'hydrogène sous pression et, d'autre part, des opérations de maintenance
et de contrôle associées. La masse des réservoirs sous pression est aussi
un handicap pour les applications mobiles.

35 . Une voie développée pour la production d'hydrogène est
basée sur l'utilisation de matériaux solides pyrotechniques générateurs

d'hydrogène par combustion (en fait générateurs de gaz hydrogénés à forte teneur en hydrogène (au moins 70 % en volume (voir ci-après)) par combustion). Elle permet de s'affranchir du problème de stockage permanent de fluide (liquide ou gazeux). Elle est particulièrement intéressante dans la mesure où lesdits matériaux solides pyrotechniques présentent une grande stabilité en conditions de stockage et une grande simplicité d'emploi.

De tels matériaux solides pyrotechniques générateurs d'hydrogène ont notamment été décrits dans les demandes de brevet EP 1 249 427, EP 1 405 823, EP 1 405 824, EP 1 496 035, EP 2 014 631 et EP 2 265 545. Ils se présentent sous la forme de blocs, de disques, de pastilles, de granulés ou de grains. Leur composition renferme un composant réducteur hydrogéné de type hydrure inorganique, borazane ou polymère de l'aminoborane (polyaminoborane) et un composant oxydant inorganique. Leur combustion génère, avec un bon rendement (~ 11 à 13 % théorique en masse), de l'hydrogène. Leur température de combustion (~ 800 K à 1200 K) est suffisamment élevée pour que la réaction soit auto-entretenu après l'allumage. La combustion auto-entretenu de ces matériaux est favorisée par la mise en pression dans la chambre de combustion. On a vu ci-dessus que de tels matériaux produisent en fait des gaz hydrogénés, à forte teneur en hydrogène (= renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène).

L'utilisation de tels matériaux solides pyrotechniques, pour alimenter en hydrogène une pile à combustible, doit être maîtrisée, voire optimisée, en référence à de nombreuses exigences. La pile à combustible requérant le plus souvent une alimentation en hydrogène à température modérée (température généralement comprise entre 80°C et 220°C ; température inférieure à 350 K (environ 100°C) pour les piles dites basse température), pour ménager la membrane de ladite pile, le gaz hydrogéné fourni par le matériau pyrotechnique solide doit être refroidi. De plus, les piles doivent être alimentées en hydrogène à des surpressions faibles (idéalement de quelques millibars jusqu'à 5 bars) par rapport à la pression ambiante (atmosphérique) (compatibles avec la pile), et les matériaux pyrotechniques solides fournissant des gaz hydrogénés sous pression, lesdits gaz doivent donc être dépressurisés avant d'être fournis à la pile. Enfin, il est opportun, voire indispensable, que les gaz alimentant la pile

présentent à la fois un faible taux de particules (il est ainsi recommandé de disposer entre le matériau pyrotechnique et la pile un filtre à particules) et un faible taux en espèces gazeuses (CO , NH_3 , Cl_2 , H_2S) susceptibles d'empoisonner le catalyseur de la pile (il est ainsi
5 recommandé de disposer entre le matériau pyrotechnique et la pile un filtre chimique).

L'utilisation de ces matériaux pyrotechniques solides, très performants en termes de production de gaz hydrogénés et intéressants en ce qu'ils produisent les gaz hydrogénés de façon auto-entretenu après
10 leur allumage, requiert donc des moyens de dépressurisation, de filtration (particulaire et chimique) et éventuellement de refroidissement des gaz hydrogénés produits avant la délivrance de ceux-ci à la pile. Enfin, quoique très stables (peu sensibles), ces matériaux pyrotechniques solides présentent néanmoins un risque d'auto-inflammation s'ils sont soumis à
15 une sollicitation thermique et/ou mécanique accidentelle. Leur conditionnement et utilisation demandent donc des précautions. Ces contraintes sécuritaires peuvent devenir rédhibitoires au-delà d'une certaine masse de matériau pyrotechnique. De manière générale, tous moyens associés à l'utilisation de ces matériaux pyrotechniques solides,
20 moyens de dépressurisation, de filtration, de refroidissement, et relatifs à la sécurité, a un impact défavorable sur la masse, l'encombrement et le coût du dispositif en cause.

. L'utilisation de matériaux solides, non pyrotechniques, générateurs d'hydrogène (en fait générateurs de gaz hydrogénés à forte
25 teneur en hydrogène (au moins 85 % en volume (voir ci-après)), est aussi connue pour alimenter en hydrogène (en gaz hydrogénés) une pile à combustible. Ces matériaux solides, non pyrotechniques, libèrent un gaz hydrogéné par décomposition thermique. Ces matériaux ne présentent pas les contraintes, notamment sécuritaires, des matériaux pyrotechniques
30 (voir ci-dessus) mais il est nécessaire, théoriquement au moins au début de leur décomposition, de leur apporter de la chaleur pour qu'ils libèrent leur hydrogène.

Il est ainsi connu d'utiliser le borazane (ou « ammonia borane »), comme solide précurseur, dans la production d'hydrogène
35 (solide précurseur qui génère un gaz hydrogéné (à forte teneur en hydrogène) par décomposition thermique).

Ledit borazane, de formule chimique NH_3BH_3 , existe sous la forme d'une poudre blanche cristalline et présente le potentiel unique de contenir 19,6 % en masse d'hydrogène. Il se positionne donc comme un candidat particulièrement intéressant pour le stockage solide de l'hydrogène. Ledit borazane se décompose en trois étapes et libère de l'hydrogène à chacune de ces trois étapes. Ces trois étapes sont exothermiques mais la première est précédée ou débute toutefois par la fusion endothermique du borazane. De par le caractère endothermique de cette fusion (que l'on englobe ou non dans la première étape de décomposition), il est impératif de fournir de la chaleur au borazane pour le démarrage de sa décomposition. De la chaleur est en fait opportunément fournie tout au long de la décomposition thermique du borazane (afin d'éviter toute baisse de température de celui-ci, susceptible d'entraîner l'arrêt de la décomposition en cours).

La chaleur nécessaire au démarrage (et à l'entretien) de la décomposition de ces matériaux solides (on a parlé ci-dessus du borazane : matériau solide générateur d'hydrogène préféré) mais l'homme du métier connaît d'autres matériaux solides générateurs d'hydrogène, notamment les polyaminoboranes et les hydrures) peut être fournie soit en récupérant de la chaleur produite par la pile en fonctionnement (l'homme du métier sait qu'une pile à combustible dégage inexorablement une quantité substantielle de chaleur lors de son fonctionnement), soit en récupérant une partie de l'énergie électrique fournie par la pile (effet Joule). Cela suppose toutefois que la pile soit en fonctionnement.

La récupération de chaleur (comme celle d'électricité) produite par la pile pour la décomposition thermique du matériau générateur d'hydrogène pose donc le problème de l'amorçage (du démarrage) ou mise en régime de la pile. En fait :

- soit la pile doit être alimentée par une source externe d'hydrogène afin d'être mise en fonctionnement pour pouvoir produire la chaleur nécessaire au démarrage de la décomposition du matériau générateur d'hydrogène, le procédé étant ensuite auto-entretenu,
- soit il est nécessaire de fournir au matériau générateur d'hydrogène, pour démarrer sa décomposition, de la chaleur produite par une source externe d'énergie, le procédé étant ensuite auto-entretenu.

A ce jour, à la connaissance de la Demanderesse, il n'a toujours pas été proposé de solution satisfaisante au problème technique de l'amorçage d'un tel procédé : procédé de fonctionnement d'une pile à combustible alimentée en hydrogène provenant de la décomposition thermique d'un matériau générateur d'hydrogène.

La présente invention propose une solution originale, particulièrement satisfaisante, à ce problème technique de l'amorçage d'un tel procédé (problème technique de la mise en régime de la pile). Elle propose, plus généralement, un procédé et un dispositif (convenant à la mise en œuvre dudit procédé), pour la production d'électricité par une pile à combustible. Ledit procédé est particulièrement avantageux en ce que sa mise en œuvre ne requiert que des sources solides d'hydrogène et en ce qu'il est adapté aux piles à combustible fonctionnant à basse (à moins de 100°C, par exemple à environ 80°C) et haute (entre 100 et 220°C) températures, tout particulièrement aux piles à combustible fonctionnant à haute température (voir ci-après : la phase de mise en régime (de démarrage) de la pile requiert un refroidissement des gaz hydrogénés générés par combustion d'une intensité moindre (par rapport à celle du refroidissement requis pour les piles fonctionnant à basse température) et la pile en fonctionnement met à disposition plus de chaleur pour la génération de gaz hydrogénés par décomposition thermique).

Selon son premier objet, la présente invention concerne donc un procédé pour la production d'électricité par une pile à combustible. De façon conventionnelle, ledit procédé comprend successivement :

- une phase de mise en régime de ladite pile, et
- un fonctionnement en régime stable de ladite pile, au cours duquel ladite pile, alimentée en gaz hydrogéné, produit de l'électricité et de la chaleur.

Ladite phase de mise en régime et ledit fonctionnement « associés » sont, de façon caractéristique, successivement mis en œuvre comme suit :

- pour sa mise en régime, la pile est alimentée en un gaz hydrogéné, renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène, généré par combustion auto-entretenu d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné ; puis

- suite à cette mise en régime, durant son fonctionnement en régime stable (au cours duquel elle produit électricité et chaleur), ladite pile est alimentée en un gaz hydrogéné, renfermant au moins 85 % en volume d'hydrogène, généré par décomposition thermique d'au moins un
- 5 chargement solide générateur de gaz hydrogéné ; une partie de la chaleur produite par ladite pile en fonctionnement étant transférée audit au moins un chargement solide pour le démarrage et l'entretien de sa décomposition thermique.

Ainsi, dans un contexte d'utilisation de matériaux solides, non

10 pyrotechniques, générateurs de gaz hydrogénés par décomposition thermique, pour faire fonctionner une pile à combustible (les gaz hydrogénés résultant de cette décomposition thermique alimentant ladite pile), la présente invention prévoit :

- 1) une phase de mise en régime (préalable) de ladite pile originale, basée
- 15 sur l'utilisation de matériaux solides, pyrotechniques, générateurs de gaz hydrogénés par combustion auto-entretenu (et non pas sur un apport, par une source externe, de chaleur auxdits matériaux solides, non pyrotechniques, générateurs de gaz hydrogénés pour au moins démarrer leur décomposition thermique). En d'autres termes, dans le cadre du
- 20 procédé de l'invention, la pile est mise en régime avec au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné par combustion auto-entretenu (et elle fonctionne ensuite avec au moins un chargement (non pyrotechnique) solide générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique) ; et

- 2) l'utilisation d'une partie de la chaleur produite par la pile en
- 25 fonctionnement pour successivement démarrer et entretenir la décomposition thermique du au moins un chargement (non pyrotechnique) solide générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique. On a vu ci-dessus que de la chaleur est assurément nécessaire
- 30 au démarrage de la décomposition thermique (voir la fusion endothermique mentionnée). Il s'est avéré aussi avantageux, voire indispensable, pour entretenir une décomposition thermique en continu, de manière fiable et stable, de fournir de la chaleur pendant toute la décomposition thermique.

- 35 On a compris que, pendant le fonctionnement en régime stable de la pile, la quantité de chaleur récupérée de la pile (évidemment liée à

la quantité de chaleur récupérable, i.e. au type de pile en cause : plus la pile fonctionne à haute température, plus il est possible de récupérer de la chaleur) correspond à la quantité de chaleur utilisée pour la décomposition thermique (le démarrage de celle-ci et son entretien) du au moins un chargement non pyrotechnique solide en cause. On conçoit donc qu'il existe une corrélation entre la température de fonctionnement de la pile et la température de décomposition thermique dudit au moins un chargement, que le type de pile et le type de chargement associés sont liés. Ainsi, plus la température de fonctionnement de la pile est élevée, plus il est possible de pousser loin la décomposition thermique d'un chargement, présentant une température de décomposition adéquate ; ainsi, avec des températures de fonctionnement de la pile élevées, il est possible d'utiliser des chargements se décomposant à des températures élevées.

La seconde étape du procédé de l'invention est ainsi mise en œuvre sans faire appel à des moyens externes (pour fournir l'énergie nécessaire à la décomposition thermique du au moins un chargement non pyrotechnique).

Il est par ailleurs particulièrement avantageux de refroidir la pile en fonctionnement en valorisant la chaleur récupérée (en utilisant ladite chaleur pour initier et entretenir la décomposition thermique). La pile en fonctionnement, refroidie de par ce transfert de chaleur (au au moins un chargement non pyrotechnique), ne l'est généralement pas suffisamment. Il convient encore de la refroidir de façon conventionnelle. On conçoit toutefois l'intérêt de la mise en œuvre d'un refroidissement conventionnel de moindre amplitude (d'un refroidissement « allégé »).

Des chargements pyrotechniques et non pyrotechniques, générant, respectivement, successivement, par combustion auto-entretenu des gaz hydrogénés renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène et par décomposition thermique des gaz hydrogénés renfermant au moins 85 % en volume d'hydrogène, sont connus *per se* (voir l'introduction du présent texte). On propose ci-après des précisions à leur sujet.

Comme indiqué ci-dessus, le procédé de l'invention ne fonctionne qu'avec des sources solides d'hydrogène. De plus, 1) ledit procédé n'utilise une source solide pyrotechnique d'hydrogène

(comprenant au moins un oxydant et générant donc de l'hydrogène par combustion) que pour son démarrage. On comprend que la masse de ladite source solide pyrotechnique d'hydrogène est donc limitée (réduite avantageusement au juste nécessaire pour l'amorçage de la pile) ; et 2) pour son fonctionnement en régime stable, ledit procédé utilise une source solide d'hydrogène qui ne renferme pas d'oxydant et qui présente donc des risques d'auto-inflammation minimales. En cela, le procédé de l'invention est, du point de vue sécuritaire, particulièrement avantageux.

Les gaz hydrogénés générés (successivement par combustion auto-entretenu et par décomposition thermique), pour convenir à l'alimentation de la pile à combustible en cause, doivent généralement être traités, en référence à leur température, leur pression, leur teneur en particules et/ou leur teneur en espèces gazeuses poisons pour le catalyseur de la pile. Les traitements en cause sont des traitements conventionnels, adaptés au type de pile en cause.

Ainsi, généralement, le procédé de l'invention comprend :

- dans sa phase de mise en régime :

+ la combustion auto-entretenu d'au moins un chargement pyrotechnique solide pour générer le gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène ;

+ le traitement dudit gaz hydrogéné généré par combustion auto-entretenu pour qu'il convienne à l'alimentation de la pile ; et

+ l'alimentation de ladite pile avec ledit gaz hydrogéné généré traité ;

et

- lors du fonctionnement de la pile en régime stable :

+ la décomposition thermique, avec une partie de la chaleur produite par ladite pile, dudit au moins un chargement solide, pour générer le gaz hydrogéné renfermant au moins 85 % en volume d'hydrogène ;

+ le traitement dudit gaz hydrogéné généré par décomposition thermique pour qu'il convienne à l'alimentation de ladite pile ; et

+ l'alimentation de ladite pile avec ledit gaz hydrogéné généré traité.

Au vu des propos ci-dessus, on a compris que les traitements en cause des gaz hydrogénés générés (pyrotechniquement puis non

pyrotechniquement) sont *a priori* seulement susceptibles d'être du type refroidissement, dépressurisation, filtration particulaire et filtration chimique. Indépendamment, ils ne sont pas mis en œuvre ou ils le sont, dans des conditions plus ou moins sévères, en fonction de la qualité des gaz générés et des conditions de fonctionnement de la pile.

On peut indiquer, de manière générale, que le traitement du gaz hydrogéné produit par combustion auto-entretenue consiste essentiellement en un refroidissement, une dépressurisation, une filtration chimique et une filtration particulaire et que le traitement du gaz hydrogéné produit par décomposition thermique comprend au moins une filtration chimique. On peut indiquer plus précisément ce qui suit.

Selon une variante, la pile à combustible concernée fonctionne à haute température, i.e. conventionnellement entre 100 et 220°C. Il peut notamment s'agir d'une pile de type PEMFC (« proton exchange membrane fuel cell » ou « polymere electrolyte membrane fuel cell », pile à combustible à membrane échangeuse de protons ou à membrane électrolyte polymère) haute température, fonctionnant, de façon optimale, à 160°C. Le traitement du gaz hydrogéné, produit par combustion auto-entretenue, pour l'alimentation d'une telle pile, pendant sa phase de mise en régime, consiste alors essentiellement en un refroidissement (nécessaire pour abaisser la température des gaz de combustion générés à une température convenant au fonctionnement de la pile haute température, mais assurément d'une amplitude moindre que le refroidissement nécessaire pour abaisser la température de gaz de combustion générés à une température convenant au fonctionnement d'une pile basse température (voir ci-après)), une dépressurisation (nécessaire pour abaisser la pression des gaz de combustion générés à une pression convenant à la pile), une filtration chimique et une filtration particulaire. En effet, le gaz hydrogéné produit par combustion est un gaz, chaud, sous pression, chargé en espèces gazeuses poisons et en particules. Il convient donc de le refroidir, de le dépressuriser et de le filtrer chimiquement et mécaniquement. Il requiert pour son refroidissement, dans ce contexte d'une pile fonctionnant à haute température, des dispositifs moins encombrants que ceux requis dans le contexte d'une pile basse température. Pour ce qui concerne le traitement du gaz hydrogéné, produit par décomposition thermique, pour

l'alimentation d'une telle pile, pendant son fonctionnement en régime stable, il s'agit d'un traitement plus léger. Ledit traitement comprend au moins une filtration chimique (en référence à l'élimination des sous-produits de décomposition du au moins un composant réducteur hydrogéné utilisé, du borazane notamment). Il ne comprend pas nécessairement de dépressurisation (il est possible de produire les gaz à la pression atmosphérique en gérant l'apport de chaleur pour la décomposition thermique), il ne comprend pas généralement de refroidissement (les gaz n'étant pas gérés très chauds) et il ne comprend pas de filtration particulaire (dans la mesure où les gaz hydrogénés générés ne renferment pas ou peu de particules).

Selon une autre variante, la pile à combustible concernée fonctionne à basse température (à moins de 100°C). Il peut notamment s'agir d'une pile de type PEFMC basse température fonctionnant, de façon optimale, à 80°C. Le traitement du gaz hydrogéné, produit par combustion auto-entretenu, pour l'alimentation d'une telle pile, pendant sa phase de mise en régime, consiste alors aussi essentiellement en un refroidissement (d'une amplitude plus conséquente que le refroidissement requis dans un contexte de pile haute température (voir ci-dessus)), une dépressurisation, une filtration chimique et une filtration particulaire. En effet, comme indiqué ci-dessus, le gaz hydrogéné produit par combustion est un gaz, chaud, sous pression, chargé en particules et en espèces gazeuses poisons. Pour ce qui concerne le traitement du gaz hydrogéné, produit par décomposition thermique, pour l'alimentation d'une telle pile, pendant son fonctionnement en régime stable, on peut se référer au paragraphe ci-dessus.

Les deux variantes précisées ci-dessus ne sont pas limitatives. La mise en œuvre du procédé de l'invention avec des piles à combustible fonctionnant à plus hautes températures (>220°C) n'est pas exclu du cadre de l'invention. Les traitements des gaz hydrogénés générés, notamment leur refroidissement, sont évidemment à adapter à la pile en cause. On rappelle incidemment que la nature du chargement solide générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique est aussi « adaptée à » ladite pile en cause (en fait, à sa température de fonctionnement).

On indique ci-après, de façon nullement limitative, un ordre « logique » préconisé de mise en œuvre des traitements identifiés ci-dessus, obligatoires ou non. Après génération des gaz hydrogénés par combustion auto-entretenu ou décomposition thermique, on préconise 1) 5 une filtration particulaire (obligatoire pour les gaz générés par combustion), 2) un refroidissement (d'une amplitude adaptée à la pile en cause), 3) une dépressurisation (= détente ; obligatoire pour les gaz générés par combustion, nécessaire ou non pour les gaz générés par décomposition thermique), et 4) une filtration chimique (obligatoire pour 10 les gaz générés par combustion et pour les gaz générés par décomposition thermique).

On peut incidemment noter ici que, de manière générale, tous les moyens nécessaires à la mise en œuvre de ces traitements pénalisent le dispositif global, en termes de masse, de complexité et de coût. De ce 15 point de vue, le procédé de l'invention est intéressant en ce qu'il ne requiert, pour sa mise en œuvre, que de tels moyens « allégés », dans la mesure où c'est principalement une décomposition thermique qui est en cause ; la combustion auto-entretenu (avec oxydant(s) dans le chargement concerné) n'étant mise en œuvre que pour le démarrage. 20 C'est ainsi toujours une faible quantité de gaz hydrogéné généré par combustion qu'il convient de filtrer mécaniquement, de refroidir (avec une forte amplitude), de dépressuriser et de filtrer chimiquement. En tout état de cause, il est aussi intéressant d'avoir un fonctionnement en régime stable, sans oxydant ; les risques d'auto-inflammation sont ainsi quasi 25 nuls.

On conçoit par ailleurs bien évidemment que des mêmes moyens, utiles à la mise en œuvre de l'un quelconque de ces traitements, peuvent être utilisés successivement pour traiter les gaz hydrogénés générés pyrotechniquement puis ceux générés non pyrotechniquement.

30 On se propose maintenant de donner des précisions sur les chargements pyrotechniques (A) et non pyrotechniques (B) convenant à la mise en œuvre du procédé de l'invention.

. On a indiqué que, pour la phase de mise en régime de la pile, un gaz hydrogéné, renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène 35 (gaz hydrogéné convenant à l'alimentation de piles à hydrogène), est généré par combustion auto-entretenu d'au moins un chargement

pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné. Ces chargements pyrotechniques solides générateurs de gaz hydrogénés sont ci-après référencés chargements A.

Lesdits chargements A peuvent consister en des chargements
5 de l'art antérieur, constitués d'au moins un produit (une charge)

- de type conventionnel, i.e. de type bloc (de tels blocs monolithes ont généralement une masse de quelques dizaines de grammes à quelques centaines de grammes. Ils présentent généralement un diamètre (équivalent) et une épaisseur (longueur) supérieures à 3 cm.
10 Ils peuvent notamment consister en des blocs substantiellement cylindriques présentant une hauteur de 50 à 100 mm et un diamètre équivalent de 50 à 100 mm),

de type disque (de tels disques, présentant une épaisseur « faible » associée généralement à un diamètre (équivalent) « important », ont généralement aussi une masse
15 de quelques dizaines de grammes à quelques centaines de grammes),

de type pastille (de telles pastilles ont généralement une masse de quelques dixièmes de gramme à quelques grammes. Elles présentent généralement un diamètre équivalent de quelques mm (par exemple 5 mm) à 30 mm, pour une épaisseur,
20 constante ou pas, de quelques mm (par exemple 5 mm) à 30 mm,

de type granulé (de tels granulés présentent généralement un diamètre médian (en masse) supérieur à 500 μm , par exemple d'environ 700 μm . Ils ont généralement
25 une masse de quelques milligrammes), ou/et

de type grain (de poudre pulvérulente : de tels grains présentent généralement un diamètre médian (en masse) inférieur ou égal à 500 μm , par exemple d'environ 350 μm . Ils ont aussi généralement une masse de quelques milligrammes) ;

- présentant une composition de type : composant(s) oxydant(s) inorganique(s) + composant(s) réducteur(s) hydrogéné(s) (voir l'introduction du présent texte). En tout état de cause, leur combustion libère un gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène.

35 Convienient notamment pour la mise en œuvre (de la phase de démarrage) du procédé de l'invention, les chargements pyrotechniques

constitués d'au moins un produit pyrotechnique renfermant, pour au moins 96 % de sa masse, au moins un composant oxydant inorganique et au moins un composant réducteur hydrogéné choisi parmi les hydrures inorganiques, le borazane et les polyaminoboranes. Le au moins un

5 composant oxydant inorganique (généralement un unique composant oxydant inorganique est présent mais la présence d'au moins deux en mélange ne saurait être exclue) et le au moins un composant réducteur hydrogéné spécifique (généralement un unique composant réducteur hydrogéné tel qu'identifié ci-dessus est présent mais la présence d'au

10 moins deux en mélange ne saurait être exclue) représentent donc au moins 96 % en masse (voire au moins 98 % en masse, voire 100 % en masse) de la masse du(des) produit(s) pyrotechnique(s) avantageusement utilisé(s) pour générer, selon l'invention, l'hydrogène. L'éventuel complément à 100 % est en général constitué d'additifs, type auxiliaires

15 de procédé, de stabilité, de désensibilisation à l'électricité statique (tel SiO_2) et/ou modificateurs de balistique, de combustion. La présence d'impuretés n'est pas exclue. La présence d'un liant organique, à faible taux, n'est également pas totalement exclue dans la mesure où, dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de l'invention, une très grande

20 pureté de l'hydrogène généré n'est pas forcément requise. On a mentionné un gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en hydrogène.

En référence audit au moins un composant réducteur hydrogéné, on peut, de façon nullement limitative, préciser ce qui suit.

1) Le au moins un hydrure inorganique susceptible d'être présent

25 dans la composition des produits pyrotechniques utilisés est avantageusement un borohydrure, très avantageusement un borohydrure alcalin ou alcalino-terreux. De préférence, ledit au moins un hydrure inorganique est choisi parmi le borohydrure de sodium, de lithium ou de magnésium. Les produits pyrotechniques utilisés dans le procédé de

30 l'invention renferment donc de préférence dans leur composition, comme hydrure organique, NaBH_4 , LiBH_4 ou $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

2) Le au moins un composé réducteur hydrogéné consiste toutefois préférentiellement en le borazane ou un polymère de l'aminoborane (un polyaminoborane). De façon particulièrement préférée,

35 le borazane est l'unique composé réducteur hydrogéné présent dans la composition des produits pyrotechniques utilisés.

En référence audit au moins un composant oxydant inorganique, on peut, de façon nullement limitative, préciser ce qui suit.

Il est avantageusement choisi parmi ceux utilisés selon l'art antérieur dans le domaine technique des piles à combustible ; i.e. parmi :

- 5 - les perchlorates (il consiste très avantageusement en le perchlorate d'ammonium),
- les dinitroamidures (« dinitramides ») (il consiste très avantageusement en le dinitroamidure d'ammonium),
- les nitrates (il consiste très avantageusement en le nitrate de
- 10 strontium), et
- les oxydes métalliques (il consiste avantageusement en l'oxyde de fer (Fe_2O_3), l'oxyde de vanadium (V_2O_5), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de manganèse (MnO_2), de préférence en l'oxyde de fer (Fe_2O_3)).

- 15 Les produits pyrotechniques (constituant les chargements pyrotechniques) utilisés dans le procédé de l'invention (plus exactement pour la phase de démarrage dudit procédé de l'invention, i.e. pour la phase de mise en régime de la pile) renferment donc très avantageusement NH_4ClO_4 , $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ou Fe_2O_3 (à titre de
- 20 composé oxydant).

Le(s) produit(s) pyrotechnique(s) utilisé(s) (constituant(s) des chargements pyrotechniques A) renferme(nt) de préférence dans leur composition :

- de 40 à 80 % en masse d'au moins un composant réducteur
- 25 hydrogéné tel qu'identifié ci-dessus (généralement d'un tel composant réducteur hydrogéné), et
- de 20 à 60 % en masse d'au moins un oxydant inorganique (généralement d'un tel oxydant inorganique).

Ils renferment, de façon particulièrement préférée :

- 30 - de 55 à 75 % en masse d'au moins un composant réducteur hydrogéné tel qu'identifié ci-dessus (généralement d'un tel composant réducteur hydrogéné), et
- de 25 à 45 % en masse d'au moins un oxydant inorganique (généralement d'un tel oxydant inorganique).

- 35 Il est, de manière générale, également très avantageux que le(s)dit(s) produit(s) pyrotechnique(s) renferme(nt) plus de 50% en

masse de composé(s) réducteur(s) hydrogéné(s), encore plus avantageux que le(s)dit(s) produit(s) pyrotechnique(s) renferme(nt) plus de 70% en masse de composé(s) réducteur(s) hydrogéné(s). On a compris que le(s)dit(s) composé(s) réducteur(s) hydrogéné(s) présent(s) constitue(nt) la réserve d'hydrogène.

On rappelle ici, à toutes fins utiles, que le au moins un chargement pyrotechnique A utilisé pour la génération de l'hydrogène (par combustion auto-entretenue) peut être constitué d'au moins un produit pyrotechnique, se présentant sous la forme d'un bloc, d'un disque, d'une pastille, d'un granulé, et/ou d'un grain. Ledit au moins un produit pyrotechnique présente une forme quelconque, par exemple sphérique, ovoïde ou cylindrique. On comprend qu'il est généralement utilisé plusieurs grains, plusieurs granulés et une ou plusieurs pastilles, un ou plusieurs disques, un ou plusieurs blocs (souvent un unique bloc) pour la mise en régime de la pile ; l'utilisation de chargements de grande taille n'étant *a priori* pas nécessaire pour une telle (simple) mise en régime.

Les procédés d'obtention de ces produits pyrotechniques solides sont des procédés connus, décrits notamment dans les demandes de brevet EP identifiées en page 2 du présent texte.

Tous les produits constituant le chargement pyrotechnique A ne présentent pas forcément la même composition. Ils sont toutefois tous des « précurseurs d'hydrogène » au sens de l'invention (= générateurs par combustion auto-entretenue d'un gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène).

Ledit au moins un chargement pyrotechnique brûle suite à son allumage. On donne ci-après des indications nullement limitatives sur des moyens d'allumage conventionnels susceptibles d'être utilisés.

On a indiqué que, pour le fonctionnement en régime stable de la pile, un gaz hydrogéné, renfermant au moins 85 % en volume d'hydrogène (gaz hydrogéné convenant à l'alimentation de piles à hydrogène), est généré par décomposition thermique d'au moins un chargement (non pyrotechnique) solide générateur de gaz hydrogéné (ladite décomposition thermique étant démarrée et entretenue par une partie de la chaleur produite par la pile en fonctionnement). Ces chargements non pyrotechniques solides générateurs de gaz hydrogénés sont ci-après référencés chargements B.

Lesdits chargements B peuvent consister en des chargements de l'art antérieur, constitués d'au moins un produit (une charge)

5 - de type conventionnel, i.e. de type bloc (de tels blocs monolithes ont généralement une masse de quelques dizaines de grammes à plusieurs centaines de grammes. Ils présentent généralement un diamètre (équivalent) et une épaisseur (longueur) supérieures à 5 cm. Ils peuvent notamment consister en des blocs substantiellement cylindriques présentant une hauteur de 50 à 120 mm et un diamètre équivalent de 50 à 120 mm,

10 de type disque (de tels disques, présentant une épaisseur « faible » associée généralement à un diamètre (équivalent) « important », ont généralement une masse de quelques dizaines de grammes à quelques centaines de grammes),

15 de type pastille (de telles pastilles ont généralement une masse de quelques dixièmes de gramme à quelques grammes. Elles présentent généralement un diamètre équivalent de quelques mm (par exemple 5 mm) à 30 mm, pour une épaisseur, constante ou pas, de quelques mm (par exemple 5 mm) à 30 mm,

20 de type granulé (de tels granulés présentent généralement un diamètre médian (en masse) supérieur à 500 μm , par exemple d'environ 700 μm . Ils ont généralement une masse de quelques milligrammes), ou/et

25 de type grain (de poudre pulvérulente : de tels grains présentent généralement un diamètre médian (en masse) inférieur ou égal à 500 μm , par exemple d'environ 350 μm . Ils ont aussi généralement une masse de quelques milligrammes) ;

30 - avec une composition, exempte de composé oxydant, renfermant essentiellement au moins un composant réducteur hydrogéné choisi parmi les hydrures inorganiques, le borazane et les polyaminoboranes. En tout état de cause, leur décomposition thermique ($\neq$ combustion) libère un gaz hydrogéné renfermant au moins 85 % en volume d'hydrogène.

35 Conviennent particulièrement pour le fonctionnement en régime stable de la pile, les chargements (non pyrotechniques) constitués d'au moins un produit (non pyrotechnique) renfermant, pour au moins 95 % de sa masse, avantageusement pour au moins 99 % de sa masse, au moins

un composant hydrogéné choisi parmi les hydrures inorganiques, le borazane et les polyaminoboranes. Le au moins un composant hydrogéné consiste généralement en un des composants ci-dessus : un hydrure (avantageusement un borohydrure), un polyaminoborane ou le borazane.

- 5 Il consiste très avantageusement en le borazane (ledit borazane, dont la décomposition thermique démarre à basse température, est particulièrement adapté, dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de l'invention, pour alimenter en gaz hydrogéné les piles de type PEFMC (haute et basse températures) dont il a été question ci-dessus). Pour ce
- 10 qui concerne les hydrures, la température de fonctionnement de la pile étant connu, on choisit, pour l'alimentation en hydrogène de ladite pile, un hydrure présentant une température de décomposition adéquate (i.e. susceptible d'être substantiellement décomposé par de chaleur provenant de la pile). L'éventuel complément à 100 % est en général constitué d'au
- 15 moins un additif (par exemple de type auxiliaire de procédé, auxiliaire de stabilité) et/ou d'un enrobage stabilisant thermiquement le chargement.

Tous les produits constituant ledit chargement B ne présentent pas forcément la même composition. Ils sont toutefois tous « précurseurs d'hydrogène » au sens de l'invention (= générateurs par décomposition

20 thermique d'un gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène).

Les procédés d'obtention des produits solides constitutifs des chargements B sont connus de l'homme du métier. Ils sont du type des procédés d'obtention des produits solides constitutifs des chargements A

25 (voir ci-dessus), la composition desdits produits solides constitutifs des chargements B ne renfermant évidemment pas de composant oxydant inorganique.

On a indiqué ci-dessus que le borazane constitue avantageusement le (l'unique) composant réducteur hydrogéné du au

30 moins un produit pyrotechnique constituant le chargement A et que le borazane constitue aussi avantageusement le (l'unique) composant hydrogéné du au moins un produit non pyrotechnique constituant le chargement B. Ainsi, selon une variante particulièrement préférée, le procédé de l'invention est mis en œuvre avec des chargements A et B, tels

35 que précisés ci-après : le au moins un chargement pyrotechnique solide (A) générateur de gaz hydrogéné par combustion auto-entretenu est un

chargement pyrotechnique constitué d'au moins un produit pyrotechnique renfermant, pour 40 à 80 % de sa masse (de préférence 55 à 75 %) de sa masse, du borazane, à titre d'unique composant réducteur hydrogéné, et le au moins un chargement solide (B) générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique est un chargement constitué d'au moins un produit renfermant, pour au moins 95 % de sa masse, avantageusement pour au moins 99 % de sa masse, du borazane (à titre d'unique composant hydrogéné). Dans le cadre de cette variante préférée, le borazane est l'unique précurseur d'hydrogène utilisé. Du borazane, en présence d'au moins un oxydant (chargement A), est tout d'abord mis en combustion, pour la mise en régime de la pile. Ensuite, pour le fonctionnement en régime stable de ladite pile, du borazane (chargement B) est décomposé thermiquement.

Dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de l'invention, on peut assimiler la fonction du chargement pyrotechnique A à celle d'un « dispositif d'allumage » de la pile, on peut assimiler, de façon plus imagée, la fonction du chargement pyrotechnique A à celle d'une « allumette ».

On a déjà invoqué la masse limitée du chargement A « d'allumage ». De façon nullement limitative, on peut préciser que, généralement, le rapport massique entre le au moins un chargement pyrotechnique solide (A) générateur de gaz hydrogéné par combustion auto-entretenu (« chargement d'allumage », d'amorçage de la pile) et le au moins un chargement solide (B) générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique (« chargement de fonctionnement ») est inférieur ou égal à 0,5, avantageusement inférieur ou égal à 0,1, très avantageusement inférieur ou égal à 0,05. Ce rapport massique concerne évidemment lesdits chargements (A) et (B) avant leur utilisation pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, i.e. avant leur consommation successive, respectivement par combustion auto-entretenu et par décomposition thermique.

Pour ce qui concerne le transfert de chaleur de la pile mise en régime vers le au moins un chargement non pyrotechnique B à décomposer thermiquement, l'homme du métier conçoit qu'il peut être mis en œuvre selon différents modes, avec différents types de moyens conventionnels (agencement adéquat des parties du dispositif concernées

induisant des échanges de chaleur et/ou présence d'échangeurs de chaleur, de type caloducs, de type échangeurs thermiques à tubes, de type échangeurs thermiques à plaques, de type échangeurs thermiques à spirales, ...).

5 Selon son deuxième objet, la présente invention concerne un dispositif de production d'électricité convenant tout particulièrement à la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus (à la mise en œuvre donc de successivement les phases de mise en régime et de fonctionnement en régime stable d'une pile à combustible).

10 Ledit dispositif comprend une pile à combustible, des moyens de mise en régime de ladite pile, et des moyens pour le fonctionnement en régime stable de ladite pile.

Les moyens de mise en régime de ladite pile comprennent :

15 - au moins une chambre de combustion convenant à la combustion auto-entretenu, en son sein, d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène (chargement A (voir ci-dessus)), équipée de moyens d'allumage dudit au moins un chargement pyrotechnique solide, et

20 - des moyens de communication reliant ladite au moins une chambre de combustion et ladite pile, équipés de moyens de traitement du gaz généré par la combustion auto-entretenu dudit au moins un chargement pyrotechnique solide, pour la délivrance à ladite pile dudit gaz hydrogéné généré et traité.

25 En référence à ladite au moins une chambre de combustion équipée de moyens d'allumage (voir ci-dessus), on peut préciser, de façon nullement limitative, ce qui suit. Une telle chambre de combustion est *per se* connue. Elle est généralement constituée d'un ensemble mécanique équipé donc de moyens d'allumage. Les moyens d'allumage sont
30 généralement constitués d'un allumeur (i.e. d'un module d'initiation ; un tel module déclenche avantageusement l'allumage par sollicitation mécanique (afin d'éviter toute consommation superflue d'énergie électrique). Un tel module comprend donc avantageusement un relais piézo-électrique ou un percuteur à amorce), en liaison avec le système
35 utilisateur par l'intermédiaire d'un passage étanche supportant la pression de fonctionnement. Lesdits moyens d'allumage comprennent

éventuellement une charge (pastille) pyrotechnique relais d'allumage. Dans le volume interne de ladite au moins une chambre de combustion (de l'ensemble mécanique), un dispositif de maintien ou de stabilisation (du type panier, par exemple) du(des) chargement(s) pyrotechnique(s) 5 (dont les différents éléments constitutifs peuvent être en vrac ou arrangés) est généralement agencé (de façon à limiter l'encombrement du(des) chargement(s) pyrotechnique(s), à limiter les sollicitations mécaniques du(des)dit(s) chargement(s) (des éléments constitutifs de celui-ci(de ceux-ci), s'il n'est(ne sont) pas monobloc) en réponse aux 10 vibrations du système et à retenir les résidus de combustion). La au moins une chambre de combustion comporte évidemment (au moins) un orifice de délivrance pour la délivrance (sous pression) des gaz générés en son sein (à haute pression), délivrance dans les moyens de communication la reliant à la pile. Lesdits moyens de communication consistent 15 essentiellement en au moins une canalisation qui peut être qualifiée de première(s) canalisation(s).

Les moyens de traitement du gaz généré rendent celui-ci apte à alimenter la pile ; ils comprennent généralement conventionnellement des 20 moyens de refroidissement, un détendeur, un filtre à particules et un filtre chimique (par exemple de type filtre adsorbant en zéolithe ou membranes métalliques de séparation de l'hydrogène (notamment en palladium ou alliage métallique renfermant du palladium)).

Les moyens pour le fonctionnement en régime stable de la pile comprennent :

- 25 - au moins une chambre de décomposition thermique convenant à la décomposition thermique, en son sein, d'au moins un chargement solide générateur de gaz hydrogéné renfermant au moins 85 % en volume d'hydrogène (chargement B (voir ci-dessus)),
- des moyens de communication reliant ladite au moins une 30 chambre de décomposition thermique et ladite pile, équipés de moyens de traitement du gaz hydrogéné généré par la décomposition thermique dudit au moins un chargement solide, pour la délivrance à ladite pile dudit gaz hydrogéné généré et traité, et
- des moyens d'échange thermique pour assurer un transfert 35 thermique de ladite pile vers ladite chambre de décomposition thermique.

La au moins une chambre de décomposition thermique est aussi *per se* connue. Elle n'a elle pas besoin d'être équipée de quelconque moyen d'allumage (de la chaleur produite par la pile mise en régime démarre et entretient la décomposition thermique). Dans le volume interne de ladite au moins une chambre de décomposition thermique, un

5 dispositif de maintien ou de stabilisation (panier, par exemple) du(des) chargement(s) (dont les différents éléments constitutifs (la présence d'un unique bloc est toutefois expressément prévue) peuvent être en vrac ou arrangés) est généralement aussi agencé (pour, de la même façon, limiter

10 l'encombrement du(des) chargement(s), limiter les sollicitations mécaniques du(des)dit(s) chargement(s) (des éléments constitutifs de celui-ci(de ceux-ci), s'il n'est(ne sont) pas monobloc) en réponse aux vibrations du système et retenir les résidus de décomposition thermique). La au moins une chambre de décomposition thermique comporte

15 évidemment (au moins) un orifice de délivrance pour la délivrance (sous pression ou non) des gaz générés en son sein (sous pression ou non), délivrance dans les moyens de communication la reliant à la pile. Lesdits moyens consistent essentiellement en une canalisation qui peut être qualifiée de seconde(s) canalisation(s).

20 Les moyens de traitement du gaz généré rendent celui-ci apte à alimenter la pile ; ils peuvent se limiter à un filtre chimique (par exemple de type filtre adsorbant en zéolithe ou membranes métalliques de séparation de l'hydrogène (notamment en palladium ou alliage métallique renfermant du palladium)). Ils comprennent, si nécessaire, des moyens de

25 dépressurisation (voir ci-dessus).

L'échange thermique, de la pile vers la chambre de décomposition thermique, est assuré par des moyens conventionnels (échangeurs thermiques de type caloducs, de type échangeurs thermiques à tubes, de type échangeurs thermiques à plaques, de type échangeurs

30 thermiques à spirales, ...) et/ou par un agencement adéquat des parties du dispositif concernées. On parle généralement de moyens d'échange thermique.

Comme indiqué ci-dessus, on conçoit que les mêmes moyens puissent être utilisés successivement pour traiter les gaz hydrogénés

35 générés pyrotechniquement puis ceux générés non pyrotechniquement.

Le dispositif de l'invention comprend avantageusement une unique chambre de combustion reliée à la pile et une unique chambre de décomposition thermique reliée à la pile. La liaison chambre de combustion/pile, pour le transfert du gaz hydrogéné de démarrage, d'une
5 part (*via* au moins une première canalisation) et les liaisons 1) chambre de décomposition thermique/pile, pour le transfert du gaz hydrogéné de fonctionnement (*via* au moins une seconde canalisation) et 2) pile/ chambre de décomposition thermique pour le transfert de chaleur, d'autre part, constituent évidemment les clés de l'invention.

10

On se propose maintenant d'illustrer l'invention, de façon nullement limitative, sous ses aspects de procédé et de dispositif, par la figure annexée.

Sur ladite figure 1, on a représenté, de façon schématique :

15

- en 1 une pile à combustible produisant, en fonctionnement, de l'électricité e et de la chaleur,
- en 2 les moyens de mise en régime de ladite pile 1, et
- en 2' les moyens pour le fonctionnement en régime stable de ladite pile 1.

20

Les moyens 2 de mise en régime de ladite pile 1 comprennent :

25

- la chambre de combustion 10 convenant à la combustion auto-entretenu, en son sein, d'un chargement pyrotechnique solide A générateur de gaz hydrogéné, équipée de moyens d'allumage 11 dudit chargement pyrotechnique solide A, et

30

- des moyens de communication, i.e. la canalisation 12, reliant ladite chambre de combustion 10 et ladite pile 1. Ladite canalisation 12 est équipée de moyens de traitement 13 du gaz hydrogéné G généré par la combustion auto-entretenu dudit chargement pyrotechnique solide A. Ledit gaz hydrogéné G est généré chaud (d'où l'indication de la quantité de chaleur Q_G qu'il transporte), sous pression et il transporte des particules solides et des espèces gazeuses poisons pour le catalyseur de la pile 1. Ledit gaz G traité (refroidi, dépressurisé, filtré (pour « éliminer » et lesdites particules solides et lesdites espèces gazeuses poisons)) convient pour alimenter la pile 1.

35

La pile 1 est donc, selon le procédé de l'invention, mise en régime, avec les moyens 2 décrits ci-dessus, grâce à la combustion du

chargement pyrotechnique A, plus exactement grâce au gaz hydrogéné G résultant de ladite combustion.

Les moyens 2' pour le fonctionnement en régime stable de la pile 1 comprennent :

- 5 - une chambre de décomposition thermique 10' convenant à la décomposition thermique, en son sein, d'un chargement solide B générateur de gaz hydrogéné,
- des moyens de communication, i.e. la canalisation 12', reliant ladite chambre de décomposition thermique 10' et ladite pile 1. Ladite
- 10 canalisation 12' est équipée de moyens de traitement 13' du gaz hydrogéné G' généré par la décomposition thermique du chargement solide B. Ledit gaz hydrogéné est généré « chaud » (d'où l'indication de la quantité de chaleur $Q_{G'}$ qu'il transporte ; on comprend toutefois que $Q_{G'} \ll Q_G$), éventuellement sous pression et il transporte des espèces
- 15 gazeuses poisons pour le catalyseur de la pile 1. Ledit gaz G traité (filtré (pour « éliminer » lesdites espèces gazeuses poisons), éventuellement dépressurisé) convient pour alimenter la pile 1, et
- des moyens d'échange thermique 14' pour assurer un transfert thermique de ladite pile 1 vers ladite chambre de décomposition
- 20 thermique 10'. On a référencé q_1 la quantité de chaleur transférée.

La pile 1, selon le procédé de l'invention, fonctionne donc en régime stable (une fois la pile 1 mise en régime (voir ci-dessus)), avec les moyens 2' décrits ci-dessus, grâce à la décomposition thermique du chargement (non pyrotechnique) B, plus exactement grâce au gaz

25 hydrogéné G' résultant de ladite décomposition thermique. Ladite décomposition thermique est assurée (démarrée et entretenue) par la quantité de chaleur q_1 .

A titre purement illustratif, des précisions sur un mode de mise

30 en œuvre du procédé de l'invention sont données ci-après.

La pile considérée est une pile de type PEMFC fonctionnant à haute température (température de fonctionnement optimum de 160°C). Elle délivre 8 kW d'énergie électrique en continu (et en même temps 8 kW d'énergie thermique) lorsqu'elle est alimentée en hydrogène à un débit de

35 0,2 g/s. Alimentée à un tel débit, il lui faut 2 min de mise en régime (pour

que sa température passe de 20°C (température ambiante) à 160°C (sa température de fonctionnement optimum)).

Pour faire fonctionner ladite pile pendant 30 min, on utilise, selon l'invention, successivement, les chargements A et B ci-après.

5

Chargement A utilisé pour la phase de mise en régime :

un bloc de composition 70 % borazane/30 % nitrate de strontium (% massiques), brûlant selon une combustion auto-entretenu avec un rendement en hydrogène de 11 % (en masse),

10 de forme cylindrique, avec un diamètre de 60 mm et une hauteur de 85 mm,

de masse volumique 0,958 g/cm³.

Un tel bloc de 230 g convient pour fournir 25 g d'hydrogène, ce qui est suffisant pour le démarrage de la pile.

15

Chargement B utilisé pour le fonctionnement en régime stable :

cinq blocs superposés constitués (à 100 %) de borazane, se décomposant à 160°C avec un rendement en hydrogène de 13 % (en masse) (à cette

20 température, le borazane libère ses deux premières moles d'hydrogène), de forme cylindrique, avec, chacun, un diamètre de 90 mm et une hauteur de 110 mm,

de masse volumique 0,750 g/cm³.

Le chargement (constitué des cinq blocs superposés) d'une

25 masse totale de 2,624 kg convient pour fournir 341 g d'hydrogène, ce qui est suffisant pour le fonctionnement de la pile pendant 28 min.

30

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'électricité (e) par une pile à combustible (1), comprenant successivement :

- 5 - une phase de mise en régime de ladite pile (1), et
- un fonctionnement en régime stable de ladite pile (1), au cours duquel ladite pile (1), alimentée en un gaz hydrogéné (G'), produit de l'électricité (e) et de la chaleur,
- dans lequel, pour sa mise en régime, ladite pile (1) est
- 10 alimentée en un gaz hydrogéné (G), renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène, généré par combustion auto-entretenu d'au moins un chargement pyrotechnique solide (A) générateur de gaz hydrogéné ; et
- durant son fonctionnement en régime stable, ladite pile (1) est alimentée en un gaz hydrogéné (G'), renfermant au moins 85 % en
- 15 volume d'hydrogène, généré par décomposition thermique d'au moins un chargement solide (B) générateur de gaz hydrogéné ; une partie (q_1) de la chaleur produite par ladite pile (1) en fonctionnement étant transférée audit au moins un chargement solide (B) pour le démarrage et l'entretien de sa décomposition thermique.

20

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite phase de mise en régime comprend :

- + la combustion auto-entretenu dudit au moins un chargement pyrotechnique solide (A) pour générer le gaz hydrogéné (G)
- 25 renfermant au moins 70 % en volume d'hydrogène ;
- + le traitement dudit gaz hydrogéné (G) généré par combustion auto-entretenu pour qu'il convienne à l'alimentation de ladite pile (1) ;
- + l'alimentation de ladite pile (1) avec ledit gaz hydrogéné généré (G) traité ;
- 30 ledit fonctionnement en régime stable comprenant :
- + la décomposition thermique, avec une partie (q_1) de la chaleur produite par ladite pile (1), dudit au moins un chargement solide (B), pour générer le gaz hydrogéné (G') renfermant au moins 85 % en volume d'hydrogène ;

+ le traitement dudit gaz hydrogéné généré (G') par décomposition thermique pour qu'il convienne à l'alimentation de ladite pile (1) ; et

5 + l'alimentation de ladite pile (1) avec ledit gaz hydrogéné généré (G') traité.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le traitement dudit gaz hydrogéné (G) produit par combustion auto-entretenu consiste en un refroidissement, une dépressurisation, une
10 filtration chimique et une filtration particulaire et en ce que le traitement dudit gaz hydrogéné (G') produit par décomposition thermique comprend au moins une filtration chimique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
15 dans lequel ledit au moins un chargement pyrotechnique solide (A) générateur de gaz hydrogéné par combustion auto-entretenu est un chargement pyrotechnique constitué d'au moins un produit pyrotechnique renfermant, pour au moins 96 % de sa masse, au moins un composant oxydant inorganique et au moins un composant réducteur hydrogéné
20 choisi parmi les hydrures inorganiques, le borazane et les polyaminoboranes.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit au moins un composant réducteur hydrogéné choisi parmi les hydrures inorganiques
25 est choisi parmi les borohydrures inorganiques.

6. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit au moins un composant réducteur hydrogéné est choisi parmi le borazane et les polyaminoboranes.
30

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel ledit au moins un composant oxydant inorganique est choisi parmi les perchlorates, les dinitroamides, les nitrates et les oxydes métalliques.
35

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel ledit au moins un produit pyrotechnique renferme :

- de 40 à 80 % en masse dudit au moins un composant réducteur hydrogéné, et
- 5 - de 20 à 60 % en masse dudit au moins un composant oxydant inorganique .

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit au moins un chargement solide (B) générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique est un chargement constitué d'au moins un produit renfermant, pour au moins 95 % de sa masse, au moins un composant hydrogéné choisi parmi les hydrures inorganiques, le borazane et les polyaminoboranes.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit au moins un chargement pyrotechnique solide (A) générateur de gaz hydrogéné par combustion auto-entretenu est un chargement pyrotechnique constitué d'au moins un produit pyrotechnique renfermant, pour 40 à 80 % de sa masse, du borazane, à titre d'unique composant réducteur hydrogéné, et en ce que ledit au moins un chargement solide (B) générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique est un chargement constitué d'au moins un produit renfermant, pour au moins 95 % de sa masse, du borazane.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel ledit au moins un chargement pyrotechnique solide (A) générateur de gaz hydrogéné par combustion auto-entretenu et ledit au moins un chargement solide (B) générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique présentent, avant leur consommation, un rapport massique inférieur ou égal à 0,5.

12. Procédé selon la revendication 5, dans lequel les borohydrures inorganiques comprennent des borohydrures alcalins et alcalino-terreux.

35

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel les borohydrures alcalins et alcalino-terreux comprennent des borohydrures de sodium, de lithium et de magnésium.

5 14. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ledit au moins un composant réducteur hydrogéné consiste en le borazane.

10 15. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit au moins un composant oxydant inorganique est choisi parmi le perchlorate d'ammonium, le dinitroamidure d'ammonium, le nitrate de strontium et l'oxyde de fer.

15 16. Procédé selon la revendication 8, dans lequel ledit au moins un produit pyrotechnique renferme :
 - de 55 à 75 % en masse dudit au moins un composant réducteur hydrogéné, et
 - de 25 à 45 % en masse dudit au moins un composant oxydant inorganique.

20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit au moins un chargement solide (B) générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique est un chargement constitué d'au moins un produit renfermant, pour au moins 99 % de sa masse, au moins un composant hydrogéné choisi parmi les hydrures inorganiques, le borazane et les polyaminoboranes.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit au moins un chargement pyrotechnique solide (A) générateur de gaz hydrogéné par combustion auto-entretenu est un chargement pyrotechnique constitué d'au moins un produit pyrotechnique renfermant, pour 40 à 80 % de sa masse, du borazane, à titre d'unique composant réducteur hydrogéné, et en ce que ledit au moins un chargement solide (B) générateur de gaz hydrogéné par décomposition thermique est un chargement constitué d'au moins un produit renfermant,
 30 pour au moins 99 % de sa masse, du borazane.

19. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit rapport massique est inférieur ou égal à 0,1.

20. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit rapport
5 massique est inférieur ou égal à 0,05.

21. Dispositif de production d'électricité (e), convenant à la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, comprenant :

- 10 - une pile à combustible (1),
 - des moyens de mise en régime (2) de ladite pile (1), et
 - des moyens pour le fonctionnement en régime stable (2') de
 ladite pile (1),

caractérisé en ce que lesdits moyens de mise en régime (2) de ladite pile
15 (1) comprennent :

- au moins une chambre de combustion (10) convenant à la
 combustion auto-entretenu, en son sein, d'au moins un chargement
 pyrotechnique solide (A) générateur de gaz hydrogéné renfermant au
 moins 70 % en volume d'hydrogène, équipée de moyens d'allumage (11)
20 dudit au moins un chargement pyrotechnique solide (A), et

- des moyens de communication (12) reliant ladite au moins
 une chambre de combustion (10) et ladite pile (1), équipés de moyens de
 traitement (13) du gaz généré par la combustion auto-entretenu dudit au
 moins un chargement pyrotechnique solide (A), pour la délivrance à ladite
25 pile (1) dudit gaz hydrogéné (G) généré et traité ; et

 en ce que lesdits moyens pour le fonctionnement en régime
 stable (2') de ladite pile (1) comprennent :

- au moins une chambre de décomposition thermique (10')
 convenant à la décomposition thermique, en son sein, d'au moins un
30 chargement solide (B) générateur de gaz hydrogéné renfermant au moins
 85 % en volume d'hydrogène,

- des moyens de communication (12') reliant ladite au moins
 une chambre de décomposition thermique (10') et ladite pile (1), équipés
 de moyens de traitement (13') du gaz hydrogéné (G') généré par la
35 décomposition thermique dudit au moins un chargement solide (B), pour
 la délivrance à ladite pile (1) dudit gaz hydrogéné (G') généré et traité, et

- des moyens d'échange thermique (14') pour assurer un transfert thermique de ladite pile (1) vers ladite chambre de décomposition thermique (10').

1/1

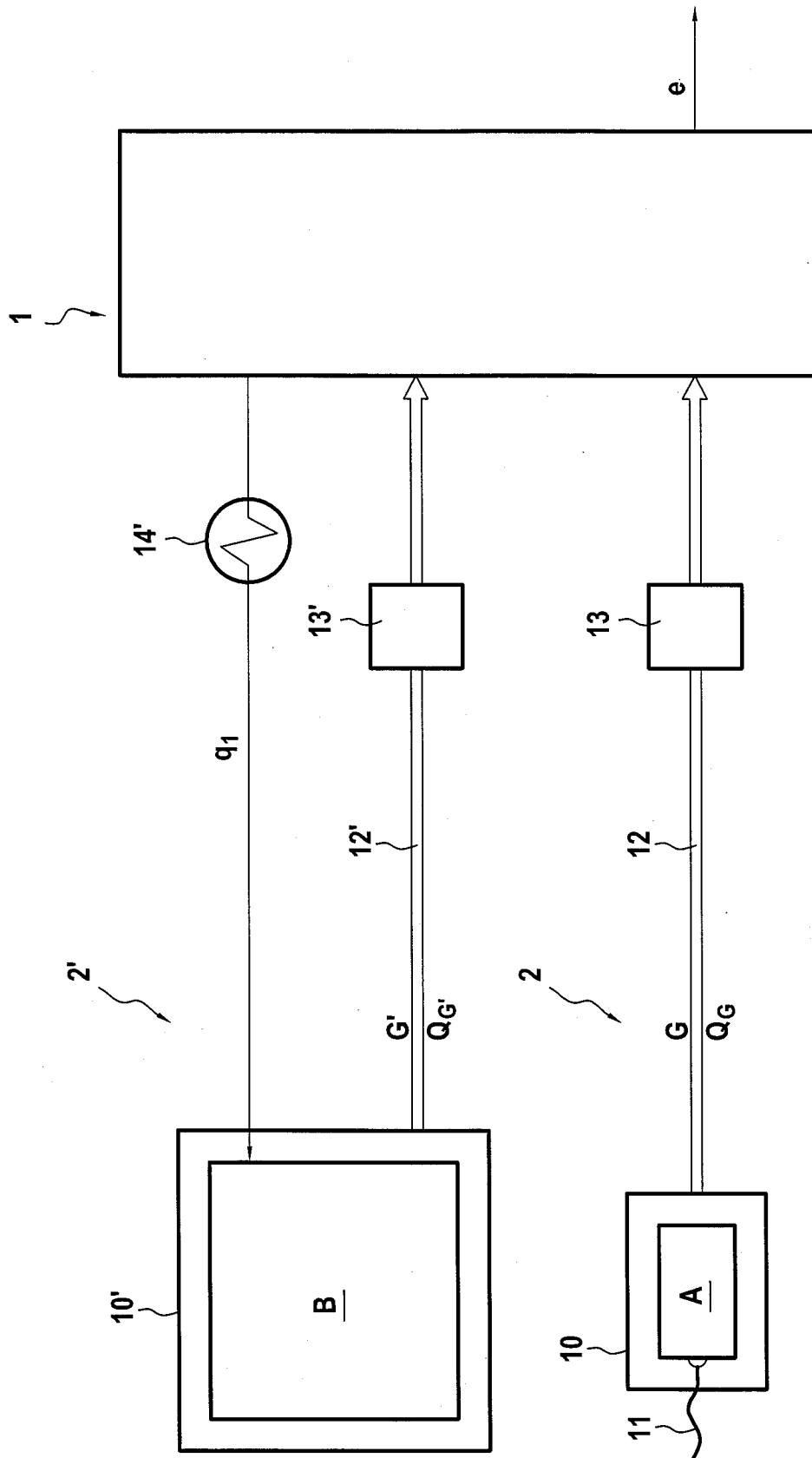


FIG.1

