(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2014 (12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/135790 A2

(51) Classification internationale des brevets : *C06D 5/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2014/050486

(22) Date de dépôt international : 4 mars 2014 (04.03.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1351927 5 mars 2013 (05.03.2013) FR

(71) Déposant : **HERAKLES** [FR/FR]; Rue de Touban, Les Cinq Chemins, F-33185 Le Haillan (FR).

(72) Inventeurs : **YVART, Pierre**; 52 rue Maurice Ravel, F-91610 Ballancourt sur Essonne (FR). **GOUDON, Jean-Philippe**; SCI Fragonard, 17 rue Bourgelat, F-94700 Maisons-Alfort (FR).

(74) Mandataires : **LE ROUX, Martine** et al.; Cabinet Beau de Loménie, 158 rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD AND DEVICE FOR SUPPLYING A FUEL CELL

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF D'ALIMENTATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE

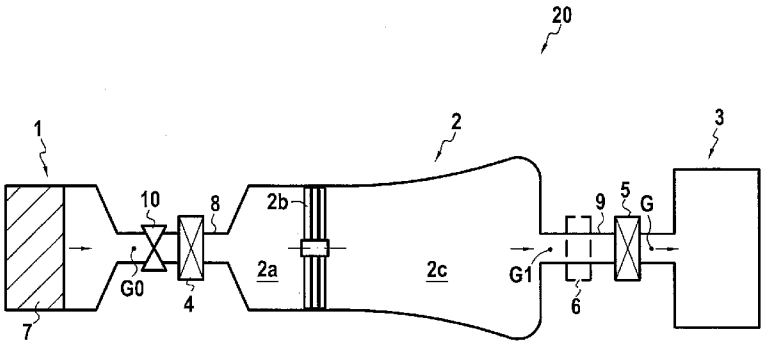


FIG.1

(57) Abstract : The present invention concerns a method (and the associated device) for supplying a fuel cell (3) with a hydrogenated gas (G), consisting essentially of hydrogen, at a pressure lower than or equal to 5.10^5 Pa and at a temperature lower than 250°C, and generally lower than 200°C. Said method comprises: a) burning at least one hydrogenated-gas generating solid pyrotechnic charge (7) in order to produce a hot, pressurised hydrogenated gas (GO) containing at least 70 mol% hydrogen; b) supplying and operating an open-cycle two-reservoir heat engine (2) with at least one portion of said hot, pressurised hydrogenated gas (GO) containing at least 70 mol% hydrogen, that has been produced; said heat engine (2) then delivering an expanded and cooled hydrogenated gas (Gl) corresponding to said at least one portion of this hydrogenated gas (GO) that has been produced; c) supplying said fuel cell (3) with a hydrogenated gas (G) corresponding to at least one portion of said hydrogenated gas (Gl) delivered by said heat engine (2), expanded to a pressure lower than or equal to 5.105 Pa and cooled to a temperature lower than 250°C, and generally lower than 200°C. Said method has a particularly advantageous energy balance.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/135790 A2

WO 2014/135790 A2

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))*

La présente invention a pour objet un procédé (et son dispositif associé) d'alimentation d'une pile à combustible (3) avec un gaz hydrogéné (G), essentiellement constitué d'hydrogène, à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C. Ledit procédé comprend : a) la combustion d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné (7) pour la production d'un gaz hydrogéné (GO), renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène, chaud, sous pression; b) l'alimentation et le fonctionnement d'une machine thermique ditherme à cycle ouvert (2) avec au moins une partie dudit gaz hydrogéné (GO), renfermant au moins 70% en mole d'hydrogène, chaud, sous pression, produit; ladite machine (2) délivrant alors un gaz hydrogéné (Gl) correspondant à ladite au moins une partie de ce gaz hydrogéné produit (GO) détendue et refroidie; c) l'alimentation de ladite pile à combustible (3) avec un gaz hydrogéné (G) correspondant à au moins une partie de ce gaz hydrogéné (Gl) délivré par ladite machine (2), détendue à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et refroidie à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C. Ledit procédé présente un bilan énergétique particulièrement intéressant.

PROCEDE ET DISPOSITIF D'ALIMENTATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE

La présente invention a pour objet un procédé d'alimentation d'une pile à combustible avec un gaz hydrogéné, essentiellement constitué d'hydrogène, faiblement pressurisé (à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa (5 bars)) et à une température non excessive (inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C). Ledit procédé comprend la génération pyrotechnique de gaz hydrogéné. Il convient pour alimenter des piles à combustible, portables ou embarquées. Son bilan énergétique est particulièrement intéressant, de par une récupération d'énergie avantageuse sur le gaz hydrogéné généré pyrotechniquement (i.e. généré par combustion d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné). La présente invention a également pour objet un dispositif convenant à la mise en œuvre dudit procédé.

La présente invention concerne tout particulièrement (mais non exclusivement) l'alimentation en hydrogène de piles à combustible de faible et moyenne puissances (1 à 100 watts), utilisées dans les domaines aéronautiques et militaires, telles celles équipant les drones et celles équipant les fantassins. Les puissances électriques visées dans ce contexte sont environ dix fois supérieures aux puissances consommées par les appareils électriques portables, tels que les téléphones portables. Le domaine d'application de l'invention s'étend également à des piles à combustible embarquées de plus forte puissance, de quelques dizaines de kilowatts, utilisées, par exemple, pour l'alimentation de générateurs électriques de secours aéronautique.

Les piles à combustibles 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.

La production d'hydrogène pour alimenter en fuel (en hydrogène) les piles à combustible est donc un problème technique d'actualité. Il est l'objet de nombreuses recherches.

Une voie développée est basée sur l'utilisation de matériaux solides pyrotechniques générateurs d'hydrogène par combustion (i.e. sur la génération pyrotechnique d'hydrogène). 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 présentent une grande stabilité en conditions de stockage et une grande simplicité d'emploi.

De tels matériaux solides pyrotechniques générateurs d'hydrogène et leur procédé de préparation 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 et EP 2 265 545. Ils se présentent sous la forme de blocs, de pastilles, de disques ou de grains. On peut incidemment noter ici que l'on parle plutôt de matériaux pyrotechniques, en référence à leur composition et plutôt de produits pyrotechniques, en référence à leur forme. La composition desdits matériaux ou produits renferme généralement un composant réducteur hydrogéné de type hydrure inorganique, borazane ou polymère de l'aminoborane (polyaminoborane) et un composant oxydant inorganique. La combustion desdits matériaux ou produits génère, avec un bon rendement (~ 11 à 13 % théorique en masse, soit ~ 70 mole/kg), de l'hydrogène. Elle ne génère pas d'espèces corrosives, telles que HCl. La température de combustion des matériaux ou produits (~ 1250 à 700 K, selon les formulations), non excessive (voir plus loin), est suffisamment élevée pour que la réaction soit auto-entretenue après l'allumage. La combustion auto-entretenue de ces matériaux ou produits est favorisée par la mise en pression (typiquement de 10^6 Pa à 25.10^6 Pa (de 10 à 250 bars)) dans une chambre de combustion. De tels matériaux ou produits génèrent, par combustion, du gaz hydrogéné, à forte teneur en hydrogène, i.e. renfermant au moins 70 % en mole (en volume) d'hydrogène.

L'utilisation de tels matériaux (produits) solides pyrotechniques, pour alimenter en hydrogène une pile à combustible, doit évidemment être maîtrisée, voire optimisée, en référence à un cahier des charges comportant de nombreuses stipulations. Parmi ces stipulations, figurent notamment celles de fournir, à ladite pile :

1) un gaz hydrogéné à une surpression, compatible avec (la membrane de) ladite pile, faible (idéalement de quelques millibars jusqu'à 5 bars) par rapport à la pression ambiante (atmosphérique) ;

2) un gaz hydrogéné à une température adéquate (inférieure à 523 K (250°C), généralement inférieure à 473 K (200°C), souvent inférieure à 350 K (77°C) à ce jour, pour ménager la membrane de ladite pile) ;

3) un gaz hydrogéné renfermant un taux de particules (solides) aussi faible que possible. La combustion des matériaux solides pyrotechniques générateurs de gaz hydrogénés employés produit une quantité généralement minime de particules solides non retenues dans la gangue, susceptible d'être entrainée par le flux gazeux de combustion. Ainsi, les gaz hydrogénés produits par la combustion desdits matériaux sont opportunément filtrés pour piéger les particules solides qu'ils sont susceptibles de véhiculer. Les filtres utilisés pour le piégeage desdites particules solides comprennent par exemple un agencement d'une ou plusieurs grilles métalliques ondulées ou un agencement d'éléments métalliques présentant des pores (de quelques millimètres à quelques nanomètres de diamètre) ;

4) un gaz hydrogéné suffisamment pur, voire aussi pur que possible. En référence à cette stipulation particulière du cahier des charges, on peut préciser ce qui suit. Les gaz alimentant une pile à combustible doivent être exempts, ou pour le moins renfermer des taux extrêmement faibles, d'espèces gazeuses, telles CO, NH_3, Cl_2 et H_2S, susceptibles d'empoisonner le catalyseur de ladite pile. La composition des matériaux solides pyrotechniques générateurs d'hydrogène est ainsi en principe optimisée pour générer le moins possible de telles espèces gazeuses poisons pour (le catalyseur de) la pile (notons incidemment ici que ladite composition des matériaux solides pyrotechniques générateurs d'hydrogène employés est aussi optimisée de sorte que lesdits matériaux brûlent à une température modérée). Dans la mesure où les gaz hydrogénés produits par ces matériaux sont toujours susceptibles de contenir, à faible taux, des espèces poisons pour la pile, il est généralement opportun de les purifier pour délivrer à ladite pile un

hydrogène aussi pur que possible (ce, afin de garantir, voire optimiser la durée de vie de ladite pile). Des dispositifs de purification de gaz hydrogénés, notamment

a) par filtration sélective (tels des membranes métalliques de séparation de l'hydrogène, composées par exemple de palladium ou d'un alliage métallique contenant du palladium. A ce propos, on peut se référer à l'enseignement de « Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen containing gas mixture », dans Platinum metal rev., 2011, 55, (1), 3-12, à l'enseignement de la demande de brevet WO 2006/067156, ou à celui de la demande de brevet FR 2 790 751), ou

b) par absorption (captation) (tels des filtres, par exemple en zéolithe. L'homme du métier connait les dispositifs de filtration de gaz utilisant des absorbants en zéolithe de type A (3A, 4A, 5A) ou X ou Y. Pour la définition de ces types de zéolithe, on peut se référer au chapitre 22 du « Handbook of Zeolithe Science and Technology », publié le 31 juillet 2003 par CRC Press et au chapitre 10 de l'ouvrage : « Le raffinage du pétrole: Procédés de séparation », éditions OPHRYS, 1998. Le brevet US 2 882 243 décrit ainsi des zéolithes synthétiques de type A adaptées à la filtration de gaz. La demande de brevet FR 2 232 511 décrit quant à elle l'utilisation de zéolithes de type 5A pour la purification de gaz contenant des espèces de type CO_2 et N_2. La demande de brevet US 2007/084979 mentionne la purification au travers d'une membrane de type tamis moléculaire d'un gaz hydrogéné généré par hydrolyse d'un hydrure ou par décomposition thermique (en absence d'oxydant) d'un hydrure. La membrane en cause peut être en un métal tel le palladium, en un polymère tel le polypropylène ou en une zéolithe),

sont *per se* connus. La Demanderesse a décrit l'utilisation, opportune, de tels dispositifs de purification pour purifier des gaz hydrogénés générés pyrotechniquement, notamment destinés à l'alimentation de piles à hydrogène, dans les demandes de brevet FR 12 61946 et 12 61947, non publiées à ce jour.

En référence aux deux premières stipulations ci-dessus, plus particulièrement concernées par la présente invention, on rappelle à

toutes fins utiles que le gaz hydrogéné obtenu par combustion d'un matériau pyrotechnique est un gaz chaud (voir les températures de combustion d'environ 1250 à environ 700 K, selon les formulations, indiquées ci-dessus) et sous pression (voir les valeurs de 10 à 250 bars indiquées ci-dessus). Il doit donc être détendu et refroidi pour convenir à l'alimentation d'une pile à hydrogène.

L'homme du métier connait, de manière générale, des moyens pour abaisser la pression et/ou la température d'un gaz ; il connait, de manière plus particulière, des moyens pour abaisser la pression et/ou la température de gaz hydrogénés générés par les matériaux solides pyrotechniques générateurs d'hydrogène suscités (voir, par exemple, l'enseignement de FR 2 906 805 et celui de FR 12 61947 déjà mentionné ci-dessus). De tels moyens consistent généralement en des détendeurs et/ou des échangeurs thermiques. Ils sont disposés entre lesdits matériaux pyrotechniques et la pile à combustible afin de refroidir et détendre les gaz de combustion desdits matériaux à une température et à une pression convenant à l'utilisation desdits gaz de combustion pour l'alimentation de ladite pile à combustible. Les détendeurs, certes efficaces, ne restituent pas, lors de la dépressurisation des gaz, d'énergie. Ils ne participent pas à la charge utile du dispositif.

Dans un tel contexte, les inventeurs proposent un procédé amélioré d'alimentation en hydrogène (plus précisément en un gaz hydrogéné convenable) d'une pile à combustible à partir de gaz hydrogénés générés par la combustion de matériaux solides pyrotechniques générateurs d'hydrogène, procédé amélioré au niveau de son bilan énergétique, plus précisément au niveau de la récupération d'énergie lors de la détente et du refroidissement des gaz hydrogénés de combustion (générés chauds, sous pression et utilisés (pour alimenter la pile) faiblement pressurisés (détendus), à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C (refroidis)).

Les inventeurs proposent en fait un tel procédé amélioré et son dispositif associé.

Selon son premier objet, la présente invention concerne donc un procédé d'alimentation d'une pile à combustible avec un gaz

hydrogéné, essentiellement constitué d'hydrogène, à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C. De façon caractéristique, ledit procédé comprend :

a) la combustion d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné pour la production d'un gaz hydrogéné, renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène, chaud, sous pression ;

b) l'alimentation et le fonctionnement d'une machine thermique ditherme à cycle ouvert avec au moins une partie dudit gaz hydrogéné, renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène, chaud, sous pression, produit ; ladite machine délivrant alors un gaz hydrogéné correspondant à ladite au moins une partie de ce gaz hydrogéné produit détendue et refroidie ; et

c) l'alimentation de ladite pile à combustible avec un gaz hydrogéné correspondant à au moins une partie de ce gaz hydrogéné délivré par ladite machine, détendue à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et refroidie à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C.

On a ci-dessus mentionné « une » machine thermique mais il convient de comprendre « au moins une », car il est évidemment non exclu du cadre de l'invention de délivrer le gaz hydrogéné généré (en tout état de cause, au moins une partie de celui-ci) à plusieurs (au moins deux) machines agencées en parallèle ; lesdites plusieurs machines étant alors susceptibles « d'alimenter » une ou plusieurs piles à combustible. Cette remarque vaut pour tout le présent texte. Toutefois, pour des raisons évidentes d'optimisation, d'encombrement et de non complexité du dispositif utilisé notamment, le procédé de l'invention est, avantageusement, mis en œuvre avec une unique machine thermique ; très avantageusement associée, en aval, à une unique pile à combustible (ladite machine thermique étant agencée en amont de ladite pile à combustible). Ledit dispositif comporte également très avantageusement, en amont, des moyens d'une structure aussi simple que possible, pour la

mise en œuvre de la combustion (voir ci-après la description du dispositif convenant à la mise en œuvre du procédé).

Dans le cadre du procédé de l'invention, le refroidissement et la détente de gaz hydrogénés générés pyrotechniquement, i.e. chauds et sous pression, refroidissement et détente requis pour rendre lesdits gaz utilisables comme gaz d'alimentation d'une pile à combustible (présentant alors une durée de vie raisonnable), sont ainsi, de façon caractéristique, mis en œuvre par passage desdits gaz hydrogénés chauds et sous pression dans une machine thermique ditherme à ciel ouvert. Ceci permet, de manière tout à fait originale et particulièrement avantageuse, de convertir l'énergie thermodynamique desdits gaz hydrogénés pyrotechniques, chauds et sous pression, en énergie mécanique ; ladite énergie mécanique s'additionnant à l'énergie électrique fournie par la pile.

Les machines thermiques dithermes à cycle ouvert sont connues *per se*. Leur structure comporte, dans le sens de circulation des gaz les traversant, une chambre alimentée par des gaz chauds sous pression, un élément mécanique mobile (du type rotor avec aubes, piston...) et un conduit d'échappement faisant office de chambre de détente. Les gaz en sortie de la machine sont refroidis et détendus par rapport à ceux en entrée de la machine, alimentant la chambre en amont de l'élément mécanique mobile. Les machines en cause (utilisant donc du gaz comme fluide moteur) peuvent par exemple consister en des turbines, des compresseurs, ou des actionneurs.

Il est du mérite des inventeurs de proposer l'utilisation de telles machines dans un contexte original, celui de l'alimentation de piles à combustible avec des gaz hydrogénés générés pyrotechniquement. Cette utilisation, dans ledit contexte, est particulièrement opportune.

Il est en fait du mérite des inventeurs de proposer, dans le contexte rappelé ci-dessus (celui de l'alimentation de piles à combustible avec des gaz hydrogénés générés par combustion de matériaux solides pyrotechniques), un procédé de cogénération d'énergie comprenant :

- une première étape d'alimentation et de fonctionnement d'une machine thermique ditherme à cycle ouvert, avec des gaz hydrogénés,

générés par la combustion de matériaux solides pyrotechniques générateurs d'hydrogène, chauds, pressurisés, suivi d'

- une deuxième étape d'alimentation et de fonctionnement d'une pile à combustible avec au moins une partie des gaz hydrogénés refroidis et détendus délivrés par ladite machine thermique (correspondants à au moins une partie de ceux, chauds, pressurisés ayant alimentés et fait fonctionner ladite machine).

De manière générale, on peut indiquer ici que l'énergie produite par le procédé de l'invention (cogénérée par ladite machine et ladite pile) peut être utilisée en direct ou après stockage dans au moins une batterie.

On précise ci-après chacune des étapes a à c du procédé de l'invention.

Etape a : on génère, par combustion d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné (un tel chargement est composé d'un ou plusieurs produits pyrotechniques, identiques ou non, généralement identiques), un gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en mole (soit 70 % en volume) d'hydrogène (cette teneur de 70 % en mole fixe *a minima* la teneur en hydrogène du gaz hydrogéné finalement délivré à la pile à combustible). Le(s) chargement(s) utilisé(s) convien(nen)t pour générer un tel gaz hydrogéné. On donne plus avant dans le présent texte des précisions sur de tels chargements, connus dans l'art antérieur (voir l'introduction du présent texte).

Le gaz hydrogéné ainsi généré pyrotechniquement est généré chaud. On a indiqué ci-dessus la température de combustion des matériaux (constitutif dudit au moins un chargement) en cause : d'environ 1250 K à environ 700 K, selon les formulations. Cette température, non excessive, est tout particulièrement intéressante en référence à l'exigence de tenue thermique des éléments de la machine thermique ditherme à cycle ouvert.

Le gaz hydrogéné ainsi généré pyrotechniquement est généré sous pression (pressurisé). Il est généré, dans un espace confiné, à haute pression. Dans la mesure où la pression dudit gaz est valorisée dans la

seconde étape du procédé de l'invention, elle est avantageusement très élevée. On a indiqué des valeurs de 10 à 250 bars. De telles valeurs ne surprendront pas l'homme du métier.

La combustion du au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné est mise en œuvre en amont ou au sein de la machine thermique.

L'espace confiné dans lequel le gaz hydrogéné est généré sous pression consiste généralement en au moins une chambre de combustion. Ladite au moins une chambre de combustion est agencée en amont de ladite machine ou dans la chambre de ladite machine. L'espace confiné peut aussi consister en la chambre de la machine thermique. En effet, le au moins un chargement pyrotechnique solide peut être agencé directement dans ladite chambre de la machine thermique, en amont de l'élément mécanique mobile de ladite machine thermique. Ainsi, selon une variante (avantageuse en ce qu'elle permet de réguler aisément le débit de gaz alimentant la machine), le gaz hydrogéné de combustion est 1) généré dans au moins une (avantageusement une, pour les raisons invoquées ci-dessus) chambre de combustion (d'un générateur de gaz), contenant un chargement pyrotechnique adéquat et agencée, soit en amont de la chambre de la machine thermique, soit dans le volume de la chambre de la machine thermique et 2) délivré, par l'intermédiaire d'au moins un orifice, dans ladite chambre de la machine thermique. L'homme du métier connait des architectures de générateurs de gaz incluant un chargement pyrotechnique adaptées pour pressuriser un réservoir, assimilable à la chambre de la machine thermique, en amont de l'élément mécanique mobile. La demande de brevet EP 2 057 436 décrit une telle architecture. Dans le cadre de cette variante, la délivrance du gaz hydrogéné dans la chambre de la machine thermique est avantageusement mise en œuvre avec contrôle du débit. A cette fin, on prévoit un système régulateur de débit, telle une vanne, une valve, une soupape, dans le dispositif. Selon une autre variante, le gaz hydrogéné de combustion est généré par la combustion d'au moins un chargement pyrotechnique directement disposé dans la chambre de la machine thermique (qui joue ainsi le rôle de chambre de combustion).

De façon conventionnelle, ledit au moins un chargement pyrotechnique brûle suite à son allumage par un dispositif d'allumage, de type mécanique et/ou électrique et/ou chimique. Le dispositif d'allumage est généralement constitué d'un allumeur, en liaison avec le système utilisateur par l'intermédiaire d'un passage étanche supportant la pression de fonctionnement, et éventuellement d'au moins une charge relais d'allumage. Avantageusement, lorsque le système utilisateur le permet, l'allumeur est déclenché par sollicitation mécanique (par exemple au moyen d'un relais piézo-électrique ou d'un percuteur à amorce), afin d'éviter toute consommation superflue d'énergie électrique pour déclencher le système. Ainsi, le procédé de l'invention est-il avantageusement enclenché par sollicitation mécanique.

Selon une variante de mise en œuvre de cette première étape de combustion, plusieurs chargements pyrotechniques (identiques ou non, généralement identiques, agencés chacun dans une chambre de combustion (en amont ou dans la chambre de la machine) ou agencés séparément, directement dans la chambre amont de la machine) peuvent être allumés simultanément ou séquentiellement selon la demande en gaz hydrogénés.

Avec un ou plusieurs chargements pyrotechniques, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en continu ou en discontinu. On comprend que lorsque ledit procédé est mis en œuvre en continu, le gaz hydrogéné généré (plus exactement la au moins une partie de celui-ci concernée (voir ci-dessous)) est délivré(e), dans l'instant, à la machine et que lorsque ledit procédé est mis en œuvre en discontinu, il y a un décalage dans le temps entre la génération du gaz hydrogéné et la délivrance, à la demande, de celui-ci (d'au moins une partie de celui-ci) à ladite machine. Il intervient alors dans le dispositif des moyens de retenue et de délivrance du gaz généré, par exemple de type vanne, valve, soupape.

On note incidemment ici que la mise en œuvre de la combustion d'au moins un chargement pyrotechnique générateur de gaz hydrogéné pour la production d'un gaz hydrogéné, renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène, chaud, sous pression, ne pose pas de

difficultés particulières, i.e. que la mise en œuvre de l'étape a du procédé de l'invention ne pose pas de difficultés particulières. Elle peut notamment être mise en œuvre, de façon tout à fait conventionnelle, dans (au moins) une chambre de combustion ; ladite chambre de combustion étant, de façon originale, agencée en amont ou au sein d'une machine ditherme à cycle ouvert (voir ci-dessus).

Etape b : comme expliqué ci-dessus, dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de l'invention, (au moins) une machine thermique ditherme à cycle ouvert est, de façon caractéristique, actionnée (en continu ou en discontinu (à la demande)) par des gaz hydrogénés chauds, sous pression, suite à la génération pyrotechnique desdits gaz, en amont ou au sein de ladite (au moins une) machine thermique (par combustion d'au moins un chargement pyrotechnique solide (d'au moins un produit pyrotechnique solide), générant lesdits gaz hydrogénés chauds (mais à une température non excessive) sous pression). L'énergie thermodynamique desdits gaz est ainsi valorisée. Au moins une partie desdits gaz hydrogénés générés pyrotechniquement est ainsi détendue et refroidie. En effet, il n'est pas exclu du cadre de l'invention de prélever une partie des gaz hydrogénés générés à au moins une autre fin. Toutefois, selon une variante avantageuse de mise en œuvre du procédé de l'invention, tout le gaz hydrogéné généré est orienté vers ladite (au moins une) machine thermique (de façon à récupérer le maximum d'énergie).

En sortie de ladite (au moins une) machine thermique, un gaz hydrogéné, correspondant à la au moins une partie du gaz hydrogéné, chaud sous pression, qui a alimenté et fait fonctionner ladite (au moins une) machine, refroidie et détendue, est délivré (refroidi et détendu).

Selon une variante avantageuse, la (au moins une) machine thermique en cause est une turbine (utilisée pour la production d'énergie électrique et/ou mécanique, pour, par exemple, la propulsion de missiles tactiques ou de drones, entres autres).

Cette étape b du procédé de l'invention constitue l'étape clé dudit procédé.

Il est à la portée de l'homme du métier d'en optimiser la mise en œuvre ; i.e. de récupérer d'une part le maximum d'énergie *via* la (au moins une) machine thermique et d'autre part des gaz hydrogénés à des pression et température adéquates convenant directement (en référence à ces paramètres de pression et température) pour l'alimentation d'(au moins) une pile à combustible. Ainsi, selon une variante de mise en œuvre préférée du procédé de l'invention, les gaz hydrogénés, délivrés par ladite (au moins une) machine, présentent « directement » des pression (inférieure ou égale à 5.10^5 Pa) et température (inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C) adéquates. Il n'est nullement nécessaire de les détendre et/ou refroidir encore (en aval de ladite (au moins une) machine et en amont de la (au moins une) pile à combustible). Selon d'autres variantes de mise en œuvre, beaucoup moins intéressantes mais néanmoins non totalement exclues du cadre de l'invention, les gaz délivrés par ladite (au moins une) machine [en fait, au moins la partie de ceux-ci destinée à l'alimentation de la (au moins une) pile. En effet, il n'est pas exclu qu'une partie desdits gaz délivrés, refroidie et détendue, soit utilisée à au moins une autre fin que celle d'alimentation de la (au moins une) pile] sont, en aval de ladite (au moins une) machine et en amont de la (au moins une) pile, refroidis et/ou détendus de nouveau, *via* l'utilisation de moyens conventionnels. Ils le sont obligatoirement s'ils sont délivrés dans des conditions non adéquates (non compatibles avec l'alimentation de la (au moins une) pile), voire éventuellement s'ils sont délivrés dans des conditions adéquates (pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C) mais si l'on souhaite, pour telle ou telle raison, alimenter la (au moins une) pile dans des conditions de température et/ou pression encore moins sévères. On insiste toutefois sur le fait que le procédé de l'invention est (opportunément) généralement mis en œuvre avec (au moins) une machine thermique qui fonctionne pour délivrer des gaz hydrogénés détendus et refroidis, à une pression et température adéquates (voir ci-dessus), de sorte que lesdits gaz détendus et refroidis (au moins une partie de ceux-ci, en fait) sont utilisés (« directement ») pour

l'alimentation de la (au moins une) pile, i.e. sans mise en œuvre d'une quelconque étape de détente et/ou refroidissement complémentaire.

Etape c : au moins une partie du gaz hydrogéné détendu et refroidi (à l'étape b du procédé de l'invention explicitée ci-dessus ; au sein de la (au moins une) machine thermique ditherme à cycle ouvert) est donc utilisée pour alimenter la (au moins une) pile. On rappelle ici qu'il n'est pas exclu qu'une autre partie dudit gaz soit prélevée pour utilisation à au moins une autre fin. Toutefois, selon une variante avantageuse de mise en œuvre du procédé de l'invention, tout le gaz hydrogéné délivré par la (au moins une) machine est orienté vers la (au moins une) pile. On rappelle également que cette au moins une partie du gaz hydrogéné détendu et refroidi est avantageusement utilisée sans détente et/ou refroidissement complémentaire.

L'homme du métier a d'ores et déjà compris tout l'intérêt du procédé de l'invention, qui, mis en œuvre selon sa variante basique préférée, peut se schématiser comme suit :

- génération pyrotechnique d'un gaz hydrogéné chaud sous pression (G0),
- alimentation et fonctionnement d'une machine thermique ditherme à cycle ouvert avec ledit gaz (G0) ; ladite machine délivrant ce gaz refroidi et détendu (G1) ;
- alimentation d'une pile à combustible avec ce gaz refroidi et détendu (G1) ;

seuls les paramètres pression et température ayant été pris en compte et aucun prélèvement de gaz n'étant prévu.

En référence à la pureté du gaz hydrogéné délivré à la pile, le procédé de l'invention peut avantageusement comporter des étapes supplémentaires.

On a vu que le gaz hydrogéné généré pyrotechniquement est susceptible de renfermer des particules solides (résidus de combustion entraînés). Ainsi, le procédé de l'invention comprend avantageusement, outre les étapes a, b et c explicitées ci-dessus, au moins une étape de filtration. Ainsi, le procédé de l'invention, comprend avantageusement :

- la filtration, mise en œuvre en amont de la (au moins une) machine thermique, de la au moins une partie du gaz hydrogéné produit destinée à alimenter ladite (au moins une) machine, pour la débarrasser au moins en partie des résidus solides de combustion qu'elle renferme ; ou

- la filtration, mise en œuvre en aval de la (au moins une) machine thermique et en amont de la (au moins une) pile à combustible, de la au moins une partie du gaz hydrogéné délivré par ladite (au moins une) machine et destinée à alimenter ladite (au moins une) pile à combustible, pour la débarrasser au moins en partie des résidus solides de combustion qu'elle renferme.

Une telle filtration, mise en œuvre en amont de la (au moins une) machine thermique, protège (très opportunément) ladite (au moins une) machine et aussi ladite (au moins une) pile (de la plupart) des particules solides entraînées. Une telle filtration, mise en œuvre en aval de la (au moins une) machine thermique et en amont de la (au moins une) pile, protège ladite (au moins une) pile (de la plupart) des particules solides entraînées mais ne protège pas ladite (au moins une) machine thermique desdites particules solides. Des moyens convenant à la mise en œuvre de telles filtrations sont identifiés dans le présent texte (voir ci-dessus et ci-dessous). Il ne saurait être totalement exclu du cadre du procédé de l'invention de prévoir deux telles filtrations, mises en œuvre en amont et en aval de la (au moins une) machine thermique, pour protéger (opportunément et) efficacement ladite (au moins une) machine et très efficacement ladite (au moins une) pile. Toutefois la multiplication de telles opérations de filtration impliquant inexorablement la présence de moyens correspondants et donc des problèmes d'encombrement, de masse, de coût, on prévoit généralement, si nécessaire, une unique étape de filtration, avantageusement en amont de la machine.

On a vu que le gaz hydrogéné généré pyrotechniquement est susceptible de renfermer des espèces gazeuses poisons pour le catalyseur de la pile. Ainsi, le procédé de l'invention comprend avantageusement, outre les étapes a, b et c explicitées ci-dessus, au moins une étape de purification (vis-à-vis desdites espèces gazeuses poisons). Ainsi, le

procédé de l'invention comprend avantageusement la purification, mise en œuvre en aval de la (au moins une) machine thermique et en amont de la (au moins une) pile à combustible, de la au moins une partie du gaz hydrogéné délivrée par ladite (au moins une) machine et destinée à alimenter ladite (au moins une) pile à combustible, pour la débarrasser au moins en partie des espèces gazeuses poisons pour la (au moins une) pile à combustible qu'elle renferme. Une telle étape de purification est mise en œuvre en aval de la (au moins une) machine thermique, i.e. opportunément sur le gaz hydrogéné généré pyrotechniquement refroidi et détendu.

Le procédé de l'invention comprend donc avantageusement une étape de filtration (comme précisé ci-dessus) et une étape de purification (comme précisé ci-dessus) des gaz hydrogénés destinés à alimenter la (au moins une) pile à combustible.

Dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de l'invention, on peut également prévoir le stockage (temporaire) du gaz hydrogéné délivré par la (au moins une) machine thermique dans un réservoir tampon avant son utilisation, à la demande, pour alimenter la (au moins une) pile à combustible.

On se propose maintenant de donner des précisions sur les chargements pyrotechniques convenant à la mise en œuvre du procédé de l'invention (i.e. générateurs d'un gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène, chaud (à une température non excessive), sous pression).

Lesdits chargements peuvent notamment consister en des chargements de l'art antérieur, constitués d'au moins un produit de type conventionnel, i.e. de type bloc, disque, pastille, grain... avec 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, le au moins un chargement pyrotechnique utilisé pour la mise en œuvre du procédé de l'invention est sélectionné pour générer un gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène. On a vu qu'il s'agissait là de la pureté minimale requise pour l'alimentation de la pile à combustible.

Conviennent notamment pour la mise en œuvre 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 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 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, les gaz de combustion. L'éventuel complément à 100 % est en général constitué d'additifs, type auxiliaires 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.

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 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 l'invention renferment donc de préférence dans leur composition, comme hydrure organique, $NaBH_4$, $LiBH_4$ ou $Mg(BH_4)_2$.

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, 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 :

- 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 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)).

Les produits pyrotechniques (constituant les chargements pyrotechniques) utilisés dans le procédé de l'invention renferment donc très avantageusement NH_4ClO_4, $NH_4N(NO_2)_2$, $Sr(NO_3)_2$ ou Fe_2O_3.

Dans le cadre de cette variante, le(s) produit(s) pyrotechnique(s) utilisé(s) renferme(nt) de préférence dans sa(leur) composition :

- de 40 à 80 % en masse d'au moins un composant réducteur 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 :

- 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).

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 composant(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 composant(s) réducteur(s) hydrogéné(s). On a compris que le(s)dit(s) composant(s) réducteur(s) hydrogéné(s) présent(s) constitue(nt) la réserve d'hydrogène.

On rappelle ici, à toutes fins utiles, que ledit au moins un chargement pyrotechnique utilisé pour la génération des gaz hydrogénés est constitué d'au moins un produit pyrotechnique (généralement plusieurs) se présentant sous la forme de grains, de pastilles, de disques ou de blocs. Ces grains, pastilles et blocs ont une forme quelconque, par exemple sphérique, ovoïde ou cylindrique. Les grains ont généralement une masse de quelques milligrammes, les pastilles une masse de quelques dixièmes de grammes à quelques grammes, les disques de quelques dizaines de grammes à quelques centaines de grammes et les blocs d'une centaine de grammes à quelques kilogrammes.

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.

On a compris que ledit au moins un chargement pyrotechnique utilisé renferme généralement plusieurs produits pyrotechniques (bien que l'utilisation d'un unique produit, tel un bloc, ne soit nullement exclue). Dans un tel contexte, tous les produits constituant ledit au moins un chargement ne présentent pas forcément la même composition (ni la même forme). Ils sont toutefois généralement tous générateurs de gaz hydrogéné au sens de l'invention.

Le grand intérêt du procédé de l'invention ressort clairement à la considération des propos ci-dessus. On insiste par ailleurs sur ce qui suit. Le gaz, généré par la combustion stable d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogénés, est particulièrement bien adapté au fonctionnement d'une machine thermique ditherme à cycle ouvert, notamment d'une turbine. En effet, il s'agit d'un gaz

hydrogéné (à forte capacité thermique massique à pression constante (Cp, exprimée en J/Kg/K), de par sa nature, qui convient donc pour assurer une pressurisation optimale dans la chambre de la machine thermique, en amont de son élément mécanique mobile),

chaud (à des températures de 1250 à 700 K (non excessives), selon la composition exacte du au moins un chargement pyrotechnique solide utilisé),

sous pression (entre 10 à 250 bars),

exempt d'espèces corrosives, telles que HCl,

renfermant peu de particules solides (une faible quantité de particules solides, provenant de la gangue du au moins un chargement pyrotechnique en combustion, est susceptible d'être entrainée dans le flux gazeux et peut opportunément être capturée par filtration).

On comprend que le bilan énergétique du procédé de l'invention est particulièrement intéressant.

Selon son deuxième objet, la présente invention concerne un dispositif (pyrotechnique) convenant à l'alimentation d'une pile à combustible avec un gaz hydrogéné essentiellement constitué d'hydrogène (au sens ci-dessus, i.e. renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène), à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C. Ledit dispositif convient à la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus.

Il comprend, de façon caractéristique :

- des moyens convenant à l'agencement et à la combustion pour la production d'un gaz hydrogéné renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène, chaud, sous pression, d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné ;
- une machine thermique ditherme à cycle ouvert comprenant une chambre susceptible d'être alimentée en ledit gaz hydrogéné, un élément mécanique mobile et un conduit d'échappement, et
- une pile à combustible reliée audit conduit d'échappement de ladite machine pour l'alimentation de ladite pile.

Ledit dispositif existe avantageusement sous une forme sommaire, i.e. comportant : lesdits moyens, à l'unité + une machine thermique + une pile. Une forme sommaire de celui-ci peut ainsi comporter une chambre de combustion, agencée en amont de ou dans la chambre de la machine, une machine et une pile. Une autre forme sommaire de celui-ci peut ainsi comporter une machine renfermant lesdits

moyens, à l'unité, dans sa chambre et la pile. Ledit dispositif peut exister sous des formes plus complexes (voir ci-dessus la remarque « une » = « au moins une »), par exemple avec plusieurs chambres de combustion reliées à une unique machine, elle-même reliée à une ou plusieurs piles, avec au moins une chambre de combustion reliée à plusieurs machines, avec une ou plusieurs machines renfermant des moyens convenant à l'agencement et à la combustion du au moins un chargement pyrotechnique reliée à une ou plusieurs piles.... avec des moyens convenant pour détourner au moins une partie du gaz hydrogéné généré, agencés en aval des moyens convenant à l'agencement et à la combustion du au moins un chargement pyrotechnique et en amont de la (des) machine(s) et/ou des moyens convenant pour détourner au moins une partie du gaz hydrogéné entre la(les) machine(s) et la(les) pile(s) (on rappelle ici toutefois que le dispositif de l'invention est avantageusement conçu pour diriger la totalité du gaz hydrogéné généré vers la au moins une machine thermique (avantageusement la machine thermique), puis vers la au moins une pile (avantageusement la pile)).

Selon une variante, les moyens convenant à l'agencement et à la combustion dudit au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné comprennent donc au moins une chambre de combustion, disposée en amont de la (au moins une) machine thermique ditherme à cycle ouvert ou dans le volume de la chambre de la (au moins une) machine thermique ditherme à cycle ouvert. En sortie de ladite au moins une chambre de combustion, on trouve avantageusement un système régulateur de débit, tel une vanne, une valve, une soupape, pour la délivrance contrôlée, à volonté, du gaz hydrogéné généré en son sein. Pour ce qui concerne l'agencement de ladite au moins une chambre de combustion, on peut, de façon nullement limitative, indiquer ce qui suit. Ladite au moins une chambre de combustion est *per se* connue. Elle est généralement constituée d'un ensemble mécanique contenant un dispositif d'allumage ou module d'initiation (de type mécanique et/ou électrique et/ou chimique. Un tel dispositif ou module déclenche avantageusement l'allumage par sollicitation mécanique. Un tel module comprend donc avantageusement un relais piézo-électrique ou un

percuteur à amorce (voir ci-dessus)), d'un dispositif de maintien du chargement pyrotechnique principal (dont les différents éléments constitutifs (la présence d'un unique bloc est toutefois expressément prévue) peuvent être en vrac ou arrangés, de façon à limiter l'encombrement) et éventuellement d'une pastille pyrotechnique relais d'allumage. Le chargement (qui peut donc être monobloc) est généralement maintenu dans un panier, de sorte que les résidus de combustion se trouvent retenus dans ledit panier (ils y constituent une gangue). Lorsque ledit chargement consiste en plusieurs éléments, ceux-ci se trouvent stabilisés au sein dudit panier. On limite ainsi et l'encombrement et les sollicitations mécaniques desdits éléments en réponse aux vibrations du système. Ladite 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).

Selon une autre variante, les moyens convenant à l'agencement et à la combustion dudit au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné comprennent la chambre de ladite (au moins une) machine thermique ditherme à cycle ouvert équipée pour l'agencement dudit au moins un chargement pyrotechnique solide en son sein. Selon cette variante, ledit au moins un chargement pyrotechnique est directement inclus dans la chambre de ladite (au moins une) machine thermique. Il n'est pas agencé au sein d'une chambre de combustion ; ladite chambre assurant en fait la fonction de chambre de combustion. Il est avantageusement disposé dans un panier agencé dans la chambre de la (au moins une) machine thermique.

Pour ce qui concerne la (au moins une) machine thermique ditherme à cycle ouvert, on a vu ci-dessus qu'elle peut notamment consister en une turbine, un compresseur, ou un actionneur. Elle consiste avantageusement en une turbine (turbine à gaz évidemment).

Selon une variante avantageuse, le dispositif de l'invention comprend en outre des moyens de filtration de gaz (ici de gaz hydrogénés) aptes à retenir des résidus solides de combustion entrainés, agencés en amont de la (au moins une) machine et/ou, généralement ou

(voir ci-dessus) agencés en aval de la (au moins une) machine et en amont de la (au moins une) pile à combustible. Les moyens en cause sont des filtres à particules conventionnels (par exemple un agencement d'une ou plusieurs grilles métalliques ondulées ou un agencement d'éléments métalliques présentant des pores (de quelques millimètres à quelques nanomètres de diamètre)). De tels moyens sont donc généralement agencés soit 1) entre le chargement pyrotechnique et (la chambre de) la (au moins une) machine thermique (ils protègent alors ladite (au moins une) machine et aussi la (au moins une) pile), soit 2) entre (le conduit d'échappement de) la (au moins une) machine thermique et la (au moins une) pile à combustible (ils ne protègent alors que ladite (au moins une) pile). La première de ces deux variantes est préférée.

Selon une autre variante avantageuse, le dispositif de l'invention comprend en outre des moyens de purification de gaz (ici de gaz hydrogénés) aptes à retenir des espèces gazeuses (renfermées dans lesdits gaz) poisons pour la (au moins une) pile à combustible, agencés en aval (du conduit d'échappement) de la (au moins une) machine et en amont de la (au moins une) pile à combustible. On a vu ci-dessus que de tels moyens de purification peuvent agir par filtration (sélective) ou par absorption (captation), qu'il peut notamment s'agir, respectivement, de membranes métalliques de séparation de l'hydrogène ou de filtres, par exemple en zéolithe).

Selon une variante très avantageuse, le dispositif de l'invention comprend donc des moyens de filtration (voir ci-dessus) et des moyens de purification (voir ci-dessus).

Le dispositif de l'invention peut par ailleurs comprendre, en outre, agencés en aval (du conduit d'échappement) de la (au moins une) machine thermique et en amont de la (au moins une) pile à combustible, des moyens complémentaires consistant en des moyens (conventionnels : échangeurs thermiques) pour abaisser la température de gaz hydrogénés et/ou des moyens (conventionnels : détendeurs) pour abaisser la pression de gaz hydrogénés. On a mentionné ci-dessus un éventuel réglage complémentaire (à la baisse) d'au moins un des paramètres pression et température. On rappelle ici que l'intervention de tels moyens

complémentaires n'est nullement recherchée, qu'elle est *a priori* évitée, que la machine thermique fonctionne généralement (opportunément) pour délivrer du gaz hydrogéné à des température et pression convenables en référence à son utilisation (« directe ») pour alimenter la (au moins une) pile.

Le dispositif de l'invention est avantageusement intégré dans la structure d'un système, notamment celle d'un système pour applications militaires terrestres portables ou embarquées ou celle d'un système aéroporté. Il peut ainsi être intégré dans la structure d'un engin aéroporté, par exemple le fuselage ou les ailes d'un tel engin.

On se propose maintenant d'illustrer l'invention, de façon nullement limitative, sous ses aspects de procédé et de dispositif, par les figures annexées.

La figure 1 schématise, en coupe, un dispositif de l'invention convenant à la mise en œuvre, notamment en discontinu, du procédé de l'invention.

La figure 2 schématise, en coupe, un autre dispositif de l'invention convenant à la mise en œuvre, en continu, du procédé de l'invention.

Les mêmes références identifient les mêmes éléments sur les deux figures.

Le dispositif 20 schématisé sur la figure 1 comprend :

- une chambre de combustion 1 renfermant un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné 7 (constitué d'un ou plusieurs produits pyrotechniques) convenant pour générer, par combustion, un gaz hydrogéné G0, renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène (1+7 constituant donc un générateur de gaz (hydrogéné au sens de l'invention)),
- une turbine (à gaz) 2 reliée en amont par une canalisation 8 à ladite chambre de combustion 1 et en aval par une canalisation 9 à une pile à combustible 3,
- ladite pile à combustible 3.

Les aubes 2b de la turbine 2 séparent la chambre 2a de ladite turbine 2 (chambre 2a susceptible d'être alimentée *via* la canalisation 8)

du conduit d'échappement 2c faisant office de chambre de détente. C'est plus précisément ledit conduit d'échappement 2c qui est reliée *via* la canalisation 9 à la pile 3.

Le dispositif 20 comprend aussi, agencée sur la canalisation 8, une vanne (système régulateur de débit) 10 qui permet, plus ou moins ouverte, de délivrer en continu le gaz hydrogéné G0, qui permet, fermée puis plus ou moins ouverte, de délivrer en différé (en discontinu) le gaz hydrogéné G0, qui permet, en tout état de cause, de parfaitement maîtriser cette délivrance.

Le dispositif 20 ne comporte ni moyens pour détourner une partie du gaz hydrogéné généré G0, ni moyens pour détourner une partie du gaz généré refroidi et détendu G1 (ledit gaz G1 correspondant au gaz G0, en sortie de la turbine 2, i.e. refroidi et détendu).

Le dispositif 20 comprend, par contre, agencés, respectivement, sur la canalisation 8 et sur la canalisation 9, un filtre à particules 4 (pour capter les particules solides entrainées par le flux gazeux G0) et un système de purification 5 du gaz G1 (par absorption ou filtration des espèces gazeuses indésirables, poisons, pour la pile 3).

On a représenté en 6 des moyens complémentaires, éventuellement présents, pour abaisser encore la température et/ou la pression du gaz G1. On a vu qu'une mise en œuvre intéressante du procédé de l'invention ne nécessite généralement pas la présence de tels moyens 6, une telle mise en œuvre impliquant la délivrance du gaz G1 à des température et pression tout à fait convenables pour l'utilisation « directe » dudit gaz G1 pour l'alimentation de la pile 3. Le procédé de l'invention est donc généralement mis en œuvre pour que, en référence aux paramètres température et pression, G = G1, plus exactement G ≈ G1 (le gaz G1 se refroidissant sans doute quelque peu au sein du système de purification 5 et y subissant aussi une perte de charge).

Lors de l'utilisation du dispositif 20 pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, la pression du gaz G0 dans la chambre de combustion 1 et dans la chambre 2a de la turbine 2 (espace confiné) est typiquement de 10 à 250 bars, la température dudit gaz G0 est typiquement comprise entre 1250 K et 700 K. A l'extrémité aval du conduit

d'échappement 2c, le gaz G1 a une température inférieure à 523 K, généralement inférieure à 473 K et une pression inférieure ou égale à 5 bars.

Le dispositif 20' schématisé sur la figure 2 comprend :

- des moyens 1' convenant à l'agencement et à la combustion du chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné 7 (constitué d'un ou plusieurs produits pyrotechniques). Selon la variante de réalisation du dispositif de l'invention représentée, lesdits moyens 1' comprennent la chambre 2a de la turbine 2 et un dispositif de maintien 11 du chargement 7 dans ladite chambre 2a,
- ladite turbine 2 relié par la canalisation 9 à une pile à combustible 3,
- ladite pile à combustible 3.

Ledit dispositif 20' ne comprend pas de chambre de combustion. La chambre 2a de la turbine 2 équipée du dispositif 11 fait office de chambre de combustion. Ledit dispositif 20' ne comprend pas de moyens de filtration des particules solides éventuellement entraînées par le gaz G0. Ce taux de particules éventuellement entraînées reste suffisamment faible pour être compatible avec le fonctionnement de la pile 3. Notons que la structure du dispositif de maintien 11 de la charge 7 peut permettre de minimiser ce taux de particules.

Lors de l'utilisation du dispositif 20' pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, la pression du gaz G0 dans la chambre 2a de la turbine 2 (espace confiné) est typiquement de 10 à 250 bars, la température dudit gaz G0 est typiquement comprise entre 1250 K et 700 K. A l'extrémité aval du conduit d'échappement 2c, le gaz G1 a une température inférieure à 523 K, généralement inférieure à 473 K et une pression inférieure ou égale à 5 bars.

Lesdites figures 1 et 2 montrent le grand intérêt de la présente invention. La turbine 2, actionnée par le gaz hydrogéné chaud et pressurisé G0, délivre une énergie électrique qui s'additionne à celle fournie par la pile à combustible 3, alimentée en le gaz hydrogéné à faible température et pression $G \approx G1$ (provenant du conduit d'échappement 2c de la turbine 2).

On comprend que de très nombreuses variantes de réalisation du dispositif de l'invention existent, notamment une variante analogue à celle illustrée sur la figure 1 avec la chambre de combustion 1 aménagée dans la chambre 2a de la turbine 2 et de nombreuses autres variantes comprenant un piston à titre de machine thermique ditherme à cycle ouvert...

REVENDICATIONS

1. Procédé d'alimentation d'une pile à combustible (3) avec un gaz hydrogéné (G), essentiellement constitué d'hydrogène, à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C, caractérisé en ce qu'il comprend :

a) la combustion d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné (7) pour la production d'un gaz hydrogéné (G0), renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène, chaud, sous pression ;

b) l'alimentation et le fonctionnement d'une machine thermique ditherme à cycle ouvert (2) avec au moins une partie dudit gaz hydrogéné (G0), renfermant au moins 70% en mole d'hydrogène, chaud, sous pression, produit ; ladite machine (2) délivrant alors un gaz hydrogéné (G1) correspondant à ladite au moins une partie de ce gaz hydrogéné produit (G0) détendue et refroidie ;

c) l'alimentation de ladite pile à combustible (3) avec un gaz hydrogéné (G) correspondant à au moins une partie de ce gaz hydrogéné (G1) délivré par ladite machine (2), détendue à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et refroidie à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la combustion du au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné (7) est mise en œuvre en amont ou au sein de ladite machine (2).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en continu ou en discontinu.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit gaz hydrogéné (G1) délivré par ladite machine (2) est délivré détendu à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et

refroidi à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre :

a) la filtration, mise en œuvre en amont de ladite machine (2), de ladite au moins une partie dudit gaz hydrogéné produit (G0) destinée à alimenter ladite machine (2), pour la débarrasser au moins en partie des résidus solides de combustion qu'elle renferme ; ou

b) la filtration, mise en œuvre en aval de ladite machine (2) et en amont de ladite pile à combustible (3), de ladite au moins une partie dudit gaz hydrogéné délivré (G1) par ladite machine (2) et destinée à alimenter ladite pile à combustible (3), pour la débarrasser au moins en partie des résidus solides de combustion qu'elle renferme.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, la purification, mise en œuvre en aval de ladite machine (2) et en amont de ladite pile à combustible (3), de ladite au moins une partie du gaz hydrogéné délivré (G1) par ladite machine (2) et destinée à alimenter ladite pile à combustible (3), pour la débarrasser au moins en partie des espèces gazeuses poisons pour la pile à combustible (3) qu'elle renferme.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 ou 6, caractérisé en ce que ledit chargement pyrotechnique est constitué d'au moins un produit pyrotechnique solide 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.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit au moins un composant réducteur hydrogéné choisi parmi les hydrures inorganiques est choisi parmi les borohydrures inorganiques, avantageusement les borohydrures alcalins et alcalino-terreux, très

avantageusement les borohydrures de sodium, de lithium et de magnésium.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit au moins un composant réducteur hydrogéné est choisi parmi le borazane et les polyaminoboranes ; en ce que ledit au moins un composant réducteur hydrogéné consiste avantageusement en le borazane.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que ledit au moins un composant oxydant inorganique est choisi parmi les perchlorates, les dinitroamidures, les nitrates et les oxydes métalliques ; avantageusement parmi le perchlorate d'ammonium, le dinitroamidure d'ammonium, le nitrate de strontium et l'oxyde de fer.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que ledit au moins un produit pyrotechnique renferme :

- de 40 à 80 % en masse dudit au moins un composant réducteur hydrogéné (généralement d'un tel composant réducteur hydrogéné), et
- de 20 à 60 % en masse dudit au moins un composant oxydant inorganique (généralement d'un tel composant oxydant inorganique) ;

en ce que ledit au moins un produit pyrotechnique renferme avantageusement :

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

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que ledit au moins un produit pyrotechnique renferme plus de 50 %, avantageusement plus de 70 %, en masse dudit au moins un composant réducteur hydrogéné.

13. Dispositif (20, 20') convenant à l'alimentation d'une pile à combustible (3) avec un gaz hydrogéné (G) essentiellement constitué

d'hydrogène, à une pression inférieure ou égale à 5.10^5 Pa et à une température inférieure à 250°C, généralement inférieure à 200°C, caractérisé en ce qu'il comprend :

- des moyens (1 ; 1') convenant à l'agencement et à la combustion pour la production d'un gaz hydrogéné (G0) renfermant au moins 70 % en mole d'hydrogène, chaud, sous pression, d'au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné (7) ;
- une machine thermique ditherme à cycle ouvert (2) comprenant une chambre (2a) susceptible d'être alimentée en ledit gaz hydrogéné (G0), un élément mécanique mobile (2b) et un conduit d'échappement (2c), et
- une pile à combustible (3) reliée audit conduit d'échappement (2c) de ladite machine (2) pour l'alimentation de ladite pile (3).

14. Dispositif (20) selon la revendication 13, caractérisé en ce que lesdits moyens convenant à l'agencement et à la combustion dudit au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné (7) comprennent au moins une chambre de combustion (1), disposée en amont de ladite machine thermique ditherme à cycle ouvert (2) ou dans le volume de la chambre (2a) de ladite machine thermique ditherme à cycle ouvert (2).

15. Dispositif (20) selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un système régulateur de débit (10), agencé en sortie de ladite chambre de combustion (1).

16. Dispositif (20') selon la revendication 13, caractérisé en ce que lesdits moyens convenant à l'agencement et à la combustion dudit au moins un chargement pyrotechnique solide générateur de gaz hydrogéné (7) comprennent la chambre (2a) de ladite machine thermique ditherme à cycle ouvert (2) équipée pour l'agencement dudit au moins un chargement pyrotechnique solide (7) en son sein.

17. Dispositif (20, 20') selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que ladite machine thermique ditherme à cycle ouvert (2) consiste en une turbine.

18. Dispositif (20) selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens de filtration de gaz hydrogénés (4) aptes à retenir des résidus solides de combustion entrainés, agencés en amont de ladite machine (2) ou agencés en aval de ladite machine (2) et en amont de ladite pile à combustible (3).

19. Dispositif (20, 20') selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens de purification de gaz hydrogénés (5) aptes à retenir des espèces gazeuses poisons pour la pile à combustible (3), agencés en aval de ladite machine (2) et en amont de ladite pile à combustible (3).

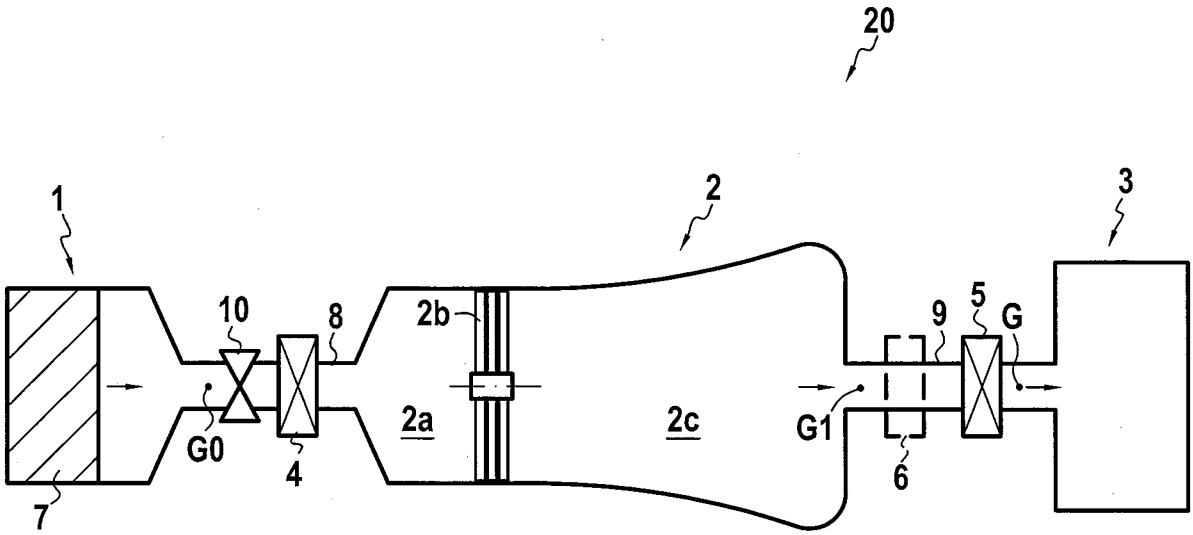


FIG.1

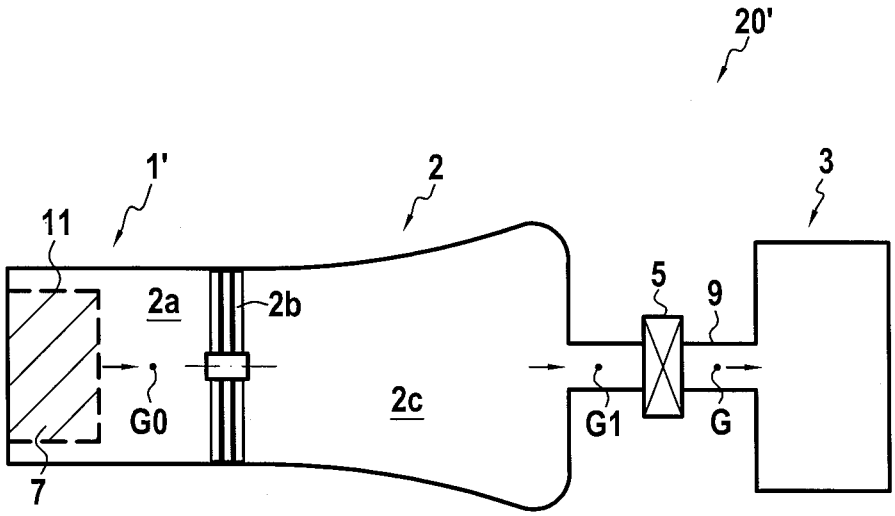


FIG.2