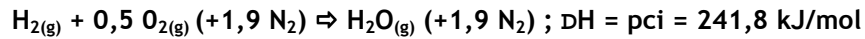


# L'AMMONIAC, CARBURANT DU FUTUR ?

## 1 L'HYDROGENE ET SES LIMITES

L'hydrogène brûle avec l'air en formant de la vapeur d'eau selon :



Ce combustible se caractérise par :

- une énergie massique très élevée : 120,8 MJ/kg (gaz naturel : 44,6 MJ/kg)
- une énergie volumique très faible : 9,9 MJ/Nm<sup>3</sup> (gaz naturel : 32,8 MJ/Nm<sup>3</sup>)

Un plein de 40 litres de gasoil routier représente une énergie de 404 kWh (pci de 10,1 kWh/l) ou 1454 MJ.

Pour stocker cette même énergie sous forme d'hydrogène gazeux comprimé à 700 bars, il faut un volume de 206 litres. A 300 bars, le volume atteint 482 litres.

⇒ **Le stockage d'H<sub>2</sub> gazeux nécessite un réservoir lourd et encombrant.**

Du fait de la petite taille de sa molécule, l'hydrogène diffuse à travers de nombreux matériaux y compris des métaux et ce à plus forte raison avec des pressions élevées.

La compression de l'hydrogène à 700 bars consomme 650 kJ/Nm<sup>3</sup> (cas idéal d'une compression isotherme) soit au moins 6,5% du contenu énergétique du produit comprimé. L'énergie de détente ne peut que difficilement être valorisée sur un véhicule.

⇒ **Les fuites inévitables et l'énergie de compression grèvent le bilan énergétique de l'H<sub>2</sub>.**

L'hydrogène se liquéfie à -252,7°C sous 1 atm au prix d'une dépense énergétique de 12 kWh/kg(H<sub>2</sub>) soit 35% du contenu énergétique du liquide produit. L'installation cryogénique nécessaire est coûteuse en investissement.

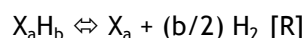
La densité de l'H<sub>2</sub> liquide est de 71 kg/m<sup>3</sup> ce qui nécessite toujours un volume de 170 litres pour stocker l'équivalent du plein de gasoil. Le point critique étant de -240°C à 13 bars, il est impossible de maintenir l'hydrogène liquide en équilibre avec sa vapeur à température ambiante. Il est donc nécessaire de dégazer le réservoir au fur et à mesure de l'évaporation pour limiter la hausse de pression d'où perte du carburant. En effet, il est bien entendu inconcevable d'installer à bord du véhicule une installation cryogénique.

⇒ **Le stockage d'H<sub>2</sub> liquéfié est inadapté aux véhicules automobiles.**

⇒ **L'utilisation de l'H<sub>2</sub> comme carburant automobile impose de trouver un vecteur secondaire.**

## 2 VECTEURS SECONDAIRES

Par vecteur secondaire, on entend un composé de formule générique  $X_aH_b$  compatible avec une réaction réversible de la forme :



On évite a priori les procédés faisant intervenir une succession de réactions pour des raisons évidentes de simplicité du process embarqué.

Le vecteur doit présenter une densité massique (DM) en hydrogène aussi importante que possible, DM étant définie par :

$$DM = \frac{b}{a.M(X) + b} \text{ où } M(X) \text{ est la masse molaire de } X$$

Les composés a priori les mieux adaptés sont ceux où X est un élément léger, mais il faut aussi tenir compte de la valence de l'élément. Le tableau suivant présente cette première analyse.

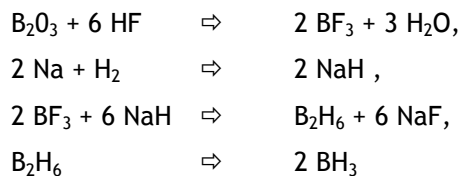
Elément	M(X)	b	Composés	DM	Faisabilité réaction R (1)
H	1,0	1	H <sub>2</sub>	1,000	
C	12,0	4	CH <sub>4</sub>	0,250	syn
B	10,8	3	BH <sub>3</sub>	0,217	non
N	14,0	3	NH <sub>3</sub>	0,176	syn/dec
Li	6,9	1	LiH	0,127	syn
Si	28,1	4	SiH <sub>4</sub>	0,125	syn
O	16,0	2	H <sub>2</sub> O	0,111	syn/dec
Be	9,0	1	BeH <sub>2</sub>	0,100	non
Al	27,0	3	AlH <sub>3</sub>	0,100	non
P	31,0	3	PH <sub>3</sub>	0,088	non
Mg	24,3	2	MgH <sub>2</sub>	0,076	syn
S	32,1	2	H <sub>2</sub> S	0,059	syn/dec
F	19,0	1	HF	0,050	syn
Na	23,0	1	NaH	0,042	syn
Cl	35,5	1	HCl	0,027	syn
He	4,0		aucun	0,000	
Ne	20,2		aucun	0,000	
Ar	39,9		aucun	0,000	

(1) syn : synthèse / dec : décomposition / non : réactions directes impossibles, plusieurs étapes réactionnelles sont nécessaires.

Pour chaque élément, on ne considère que le composé le plus simple (a=1) car à structure analogue, c'est celui dont la valeur de DM est la plus élevée. Ainsi par exemple l'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a une DM de 0,2 au lieu de 0,25 pour CH<sub>4</sub> (pour l'octane DM n'est plus que de 0,157 et ainsi de suite). Bien sûr cet

argument peut être relativisé par des propriétés physico-chimiques éventuellement plus intéressantes (température de vaporisation plus élevée, densité plus forte, etc).

Les alcanes sont exclus d'emblée car leur combustion produit du CO<sub>2</sub> et car ils sont justement la matière première qui sert à produire l'hydrogène dans le marché actuel. Les boranes sont des réducteurs puissants utilisés en chimie organique. Ils réagissent parfois violemment (comme les hydrures alcalins) et forment différents polymères plus ou moins complexes. La synthèse du monoborane est présentée ci-après pour mémoire afin de mettre en lumière la difficulté du procédé évidemment incompatible avec un équipement embarqué dans un véhicule.



L'ammoniac NH<sub>3</sub> présente une densité massique en hydrogène élevée, sa décomposition libère seulement de l'azote qui peut être rejeté dans l'atmosphère. D'autres composés ont été étudiés pour le stockage de l'hydrogène comme LiAlH<sub>4</sub> (hydrure de lithium aluminium) mais dont le DM (0,1) est toujours inférieur à celui de l'ammoniac.

↳ L'ammoniac est le vecteur secondaire a priori le mieux adapté au transport de l'hydrogène

### 3 PROPRIETES DE L'AMMONIAC

#### 3.1 PROPRIETES PHYSIQUES

Température d'ébullition : -34°C sous 1 atm,

Pression de vapeur saturante : 8,9 bars à 20°C

Solubilité dans l'eau : 90 g dans 100 g d'eau à 0°C

Masse volumique de l'ammoniac gazeux : 0,73 kg/m<sup>3</sup> à 15°C et 1 atm

Masse volumique de l'ammoniac liquide : 682 kg/m<sup>3</sup> (au point d'ébullition)

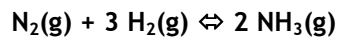
Chaleur latente de vaporisation : 1371 kJ/kg, valeur élevée qui explique l'emploi de NH<sub>3</sub> comme fluide frigorigène (code R717)

Une masse de 1 kg d'ammoniac contient 58,8 moles de ce composé. Sa décomposition libère 88,2 moles d'hydrogène soit une énergie sous forme de combustible de 21,3 MJ ou 5,93 kWh. Par unité de volume, l'énergie spécifique est de 4,04 kWh/l. Il faut donc 2,5 l de NH<sub>3</sub> pour remplacer 1 l de gazole.

⇒ Un volume de 100 litres d'ammoniac liquéfié contient autant d'énergie que 40 litres de gazole, soit une réduction de moitié par rapport à l'H<sub>2</sub> comprimé à 700 bars.

## 3.2 DECOMPOSITION

L'ammoniac se décompose en hydrogène et azote selon :



$$\Delta H = 2 \Delta H^\circ_f = 2 (-46,10) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = -92,20 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = 2 S(\text{NH}_3) - 3 S(\text{H}_2) - S(\text{N}_2)$$

$$\Delta S = 2.192,51 - 3.130,58 - 191,51$$

$$\Delta S = -198,23 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G = -92,20 + 198,23 \cdot 10^{-3} T \quad ; \quad T_{\text{inv}} = 465 \text{ K (192 } ^\circ\text{C)}$$

La réaction est totale (conversion à plus de 99%) dans le sens de la décomposition de l'ammoniac à une température de 300°C. Cependant, la réaction est lente et l'ammoniac est métastable même au-delà de la température d'inversion. La réaction est possible en présence d'un catalyseur identique à celui de synthèse, en l'occurrence de l'oxyde de Fe (hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduite en magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par l'hydrogène dans le réacteur et additionnée de divers oxydes métalliques promoteurs comme Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Une température de l'ordre 600 à 700°C est nécessaire pour obtenir un taux de conversion élevé (95 à 98%) en un temps raisonnable. De surcroît la chaleur nécessaire ne peut être fournie que partiellement par l'échappement du moteur de sorte que l'énergie de décomposition entre bien au passif du procédé (voir ci-après le chapitre « inconvénients »).

## 3.3 AVANTAGES CONNEXES

Ces avantages sont liés aux propriétés frigorifiques de l'ammoniac. En effet, l'évaporation de l'ammoniac liquide peut a priori être mise à profit pour assurer les fonctions suivantes :

- refroidissement de l'air de charge (intercooler) d'un turbocompresseur,
- climatisation du véhicule.

### 3.3.1 COMBUSTION

L'hydrogène présente un indice d'octane supérieur à 130 ce qui indique un haut pouvoir anti-détonant. De ce fait, un moteur alimenté en hydrogène peut fonctionner avec un taux de compression beaucoup plus élevé qui se traduit par un gain de rendement significatif.

### 3.3.2 INTERCOOLER

En refroidissant l'air comprimé par le turbo, l'intercooler augmente sa masse volumique et permet donc de brûler d'avantage de carburant dans un volume de chambre de combustion donné. Il permet donc d'augmenter le rapport puissance/cylindrée. A puissance égale, un moteur de plus faible cylindrée présente des avantages (moins de frottements, masse inférieure, moindre inertie) utilisés dans le « downsizing ».

Il permet également d'améliorer le rendement en augmentant le taux global de compression. Il s'agit en général d'un échangeur air/air donc refroidi par l'air ambiant. Dès lors, la température de l'air comprimé (60°C environ à 1,6bars) ne peut guère descendre en dessous de 30°C (gradient de température nécessaire à l'échange thermique) pour une ambiante de 20°C.

Un moteur de 1600 cm<sup>3</sup> aspire un débit de mélange air gaz de 0,08 m<sup>3</sup>/s soit 68,6 g/s (masse volumique du mélange de 858 g/Nm<sup>3</sup>) à 6000 tours/mn. Le débit d'hydrogène en mélange stoechiométrique est de 1,78 g/s, donc le débit de NH<sub>3</sub> est de 10,1 g/s. L'énergie absorbée par l'évaporation est donc de 13,8 kJ/s (13,8 kW). La capacité calorifique de l'air étant de 1,2 kJ/kg/°C, on dispose de suffisamment de froid pour refroidir l'air de 172°C ! Au ralenti à 800 tours/mn, le débit d'ammoniac reste de 1,35 g/s soit une puissance frigorifique de 1,84 kW qui permet encore de refroidir l'air aspiré de 23°C.

L'évaporation se produisant à -34°C au primaire de l'échangeur, on ne peut refroidir que jusqu'à -20°C environ pour garder un gradient thermique suffisant pour limiter la taille de l'échangeur. Il se pose alors le problème de la condensation puis du gel de l'humidité de l'air de sorte qu'on ne peut guère descendre en dessous de 5°C environ soit un gain de 25°C par rapport à l'échangeur air/air classique. Un gain de 10°C sur la température d'air augmente la puissance volumique de 3,4% et de 9,1% pour 25°C. La puissance frigorifique utilisée est de 2 kW ce qui laisse 11,8 kW pour d'autres usages et notamment la climatisation.

### 3.3.3 CYCLE COMBINE

Il est concevable de faire bouillir l'ammoniac préalablement comprimé par une pompe et de le détendre ensuite dans une turbine à vapeur. Sur la base d'une détente supposée adiabatique et en calant l'échappement de la turbine à 1 bar et 20°C, il faut par exemple utiliser de la vapeur de NH<sub>3</sub> prise à 100°C et 46 bars. Le travail mécanique recueilli à l'arbre de la turbine avec un rendement de 80% est de l'ordre de 8 kW. La chaleur nécessaire à la vaporisation est de 19 kW et peut être récupérée sur l'échappement du moteur. La puissance d'un moteur suralimenté de 1600 cm<sup>3</sup> étant généralement de 100 kW, le gain de puissance est de 8%. A puissance égale, la consommation est réduite en proportion soit un gain d'environ 0,4 l/100 km à pleine charge. Bien sûr ce système pose

le problème du fonctionnement en régime et charge variable pour lesquels les turbines sont généralement peu adaptées.

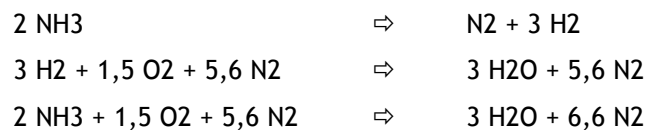
### 3.3.4 CLIMATISATION

Une climatisation classique au R134a utilise un compresseur entraîné par le moteur d'une puissance d'environ 5 kW pour une puissance frigorifique de 20 à 25 kW. La vaporisation de l'ammoniac permet de couvrir une bonne partie de ce besoin. La puissance du compresseur peut donc être réduite à environ 2 kW. Avec un rendement du moteur thermique de 30%, les 3 kW mécaniques gagnés représentent une économie de carburant de 10 kW soit environ 1,1 l/100 km à 90 km/h ce qui est bien sûr considérable. Bien sûr cette valeur n'est atteinte que dans le cas où le climatiseur fonctionne en permanence à sa puissance maximale ce qui n'est que rarement le cas. L'économie moyenne se situe probablement entre 0,4 et 0,5 l/100 km à 90 km/h.

## 3.4 INCONVENIENTS

### 3.4.1 PCI STOECHEIOMETRIQUE

La réaction de décomposition de l'ammoniac puis de combustion de l'hydrogène formé en mélange stoechiométrique avec l'air s'écrit :



La composition du mélange est donc la suivante, pour 1 Nm<sup>3</sup>.

Molécule	moles	moles/Nm <sup>3</sup>	pci (kJ/mol)
H <sub>2</sub>	3	11,1	241,8
O <sub>2</sub>	1,5	5,5	0
N <sub>2</sub>	6,6	24,3	0
TOTAL	11,1	40,9	2673

Le pci du mélange est donc de 2,67 MJ/Nm<sup>3</sup> à comparer au 3,55 MJ/Nm<sup>3</sup> obtenu avec le gasole pétrolier (assimilé dans les calculs à du cétane C<sub>21</sub>H<sub>44</sub> pur). Ceci signifie que toutes choses égales par ailleurs, la puissance d'un moteur fonctionnant à l'hydrogène sera de 25% inférieure.

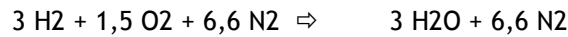
Toutefois les avantages identifiés plus haut peuvent compenser l'essentiel de cette différence en augmentant le taux de compression global :

- en augmentant la pression de suralimentation pour tirer profit du fonctionnement plus favorable de l'intercooler,
- en augmentant le taux de compression du moteur proprement dit en tenant compte du pouvoir anti-détonant très supérieur de l'hydrogène.

Ainsi, la seule augmentation de la pression absolue du turbo de 1,6 à 2,15 suffit à compenser cet écart et le bilan final reste positif avec une amélioration du rendement.

### 3.4.2 CONTRACTION LORS DE LA COMBUSTION

Le bilan global de la combustion s'écrit comme suit :



En mélange stoechiométrique, on obtient donc 9,6 moles de gaz brûlés à partir de 11,1 moles de mélange. Le taux de contraction est donc de 0,865 et on peut estimer que la perte de puissance et donc de rendement qui en résulte est de l'ordre de 20% ce qui est évidemment considérable.

Il est à noter que cet inconvénient est propre à l'hydrogène et qu'il affecte naturellement l'ammoniac qui n'est qu'un vecteur de celui-ci. D'autre part, cet inconvénient uniquement les moteurs à combustion et pas les piles à combustible qui trouvent sur ce point une de leurs principales justifications.

### 3.4.3 CONSOMMATION D'ENERGIE POUR LA DECOMPOSITION

Si on considère un moteur délivrant une puissance par exemple de 30 kW avec un rendement de 35%. La puissance fournie par le carburant est de  $30 / 0,35 = 85$  kW. Avec un pci de 21,3 MJ/kg, il en résulte un débit d'ammoniac de 4 g/s soit 0,235 moles/s. L'énergie de dissociation étant de 46 kJ/mol, la puissance thermique nécessaire est de 10,8 kW.

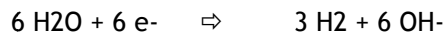
Or le moteur rejette  $85 - 30 = 55$  kW d'énergie thermique répartie comme suit :

- 50% sous forme d'un circuit d'eau entre 70 et 90°C soit 27,5 kW,
- 50% sous forme de chaleur sensible des gaz d'échappement entre 500°C et 20°C soit également 27,5 kW.

Outre que la température d'échappement est insuffisante pour obtenir une décomposition complète, la puissance disponible à température élevée est insuffisante. Ainsi, même en considérant que la décomposition se fasse à 300°C, on ne récupérerait avec un DT de 50°C seulement  $(500 - 350) / 500 = 30\%$  de la chaleur des gaz soit une puissance thermique de 8,3 kW. Une turbine à gaz dotée d'une postcombustion présenterait un avantage évident à ce titre.

Il faut donc dans tous les cas prévoir un chauffage du réacteur de décomposition par la combustion d'une certaine quantité du gaz produit. En supposant un rendement de ce chauffage de 80%, il faut donc une puissance au brûleur de  $10,8 / 0,8 = 13,5$  kW. Pour produire 30 kW, le moteur aura donc besoin de  $85 + 13,5 = 98,5$  kW de combustible d'où un rendement ramené de 35% à 30,5% soit une perte en valeur relative de 13% ce qui est également très important.

Une alternative à la décomposition thermique est la réalisation d'une électrolyse alcaline selon :





Toutefois l'énergie électrique nécessaire doit elle-même être produite avec un rendement qui ne peut guère dépasser 30% ce qui pénalise également fortement ce procédé. L'avantage est de produire de l'hydrogène pur compatible avec une pile à combustible dont le rendement est nettement meilleur que celui d'un moteur.

⇒ Malgré certains avantages, le bilan énergétique de la combustion de l'ammoniac est affecté de pertes majeurs qui se traduisent in fine par une majoration sensible des consommations.

### 3.4.4 DANGER ET REGLEMENTATION

La fiche internationale de sécurité chimique de l'ammoniac anhydre est résumée ci-après :

 T - TOXIQUE	R10 - Inflammable. R23 - Toxique par inhalation. R34 - Provoque des brûlures. R50 - Très toxique pour les organismes aquatiques.
 N - DANGEREUX POUR L'ENVIRONNEMENT	S9 - Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé. S16 - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle. Ne pas fumer. S26 - En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. S36/37/39 - Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage. S45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette). S61 - Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales / la fiche de données de sécurité.

L'ammoniac est sensiblement plus dangereux que les carburants pétroliers, tant pour la santé que pour l'environnement. Il ne faut cependant pas exagérer ces dangers qui restent gérables avec des installations de coût raisonnable comme le montre une étude de danger récente (« *Safety assessment of ammonia as transport fuel* », Risø National Laboratory, Denmark, 02/2005)



Du point de vue de la réglementation relative aux ICPE (installations classées), le stockage de l'ammoniac anhydride relève de la rubrique suivante de la nomenclature annexée à l'article R. 511-9 du Code de l'Environnement:

N°	Désignation de la rubrique	A, D, S, C (1)	Rayon (2)
1136	<b>Ammoniac (emploi ou stockage de l')</b>		
	<u>A. Stockage</u>		
	La quantité totale susceptible d'être présente dans l'installation étant :		
	1. en récipients de capacité unitaire supérieure à 50 kg		
	a) supérieure ou égale à 200 t	AS	6
	b) supérieure ou égale à 150 kg, mais inférieure à 200 t	A	3
	2. en récipients de capacité unitaire inférieure ou égale à 50 kg		
	a) supérieure ou égale à 200 t	AS	6
	b) supérieure ou égale à 5 t, mais inférieure à 200 t	A	3
	c) supérieure ou égale à 150 kg, mais inférieure à 5 t	DC	
<u>B. Emploi</u>			
La quantité totale susceptible d'être présente dans l'installation étant :			
a) supérieure ou égale à 200 t	AS	6	
b) supérieure à 1,5 t, mais inférieure à 200 t	A	3	
c) supérieure ou égale à 150 kg, mais inférieure ou égale à 1,5 t	DC		

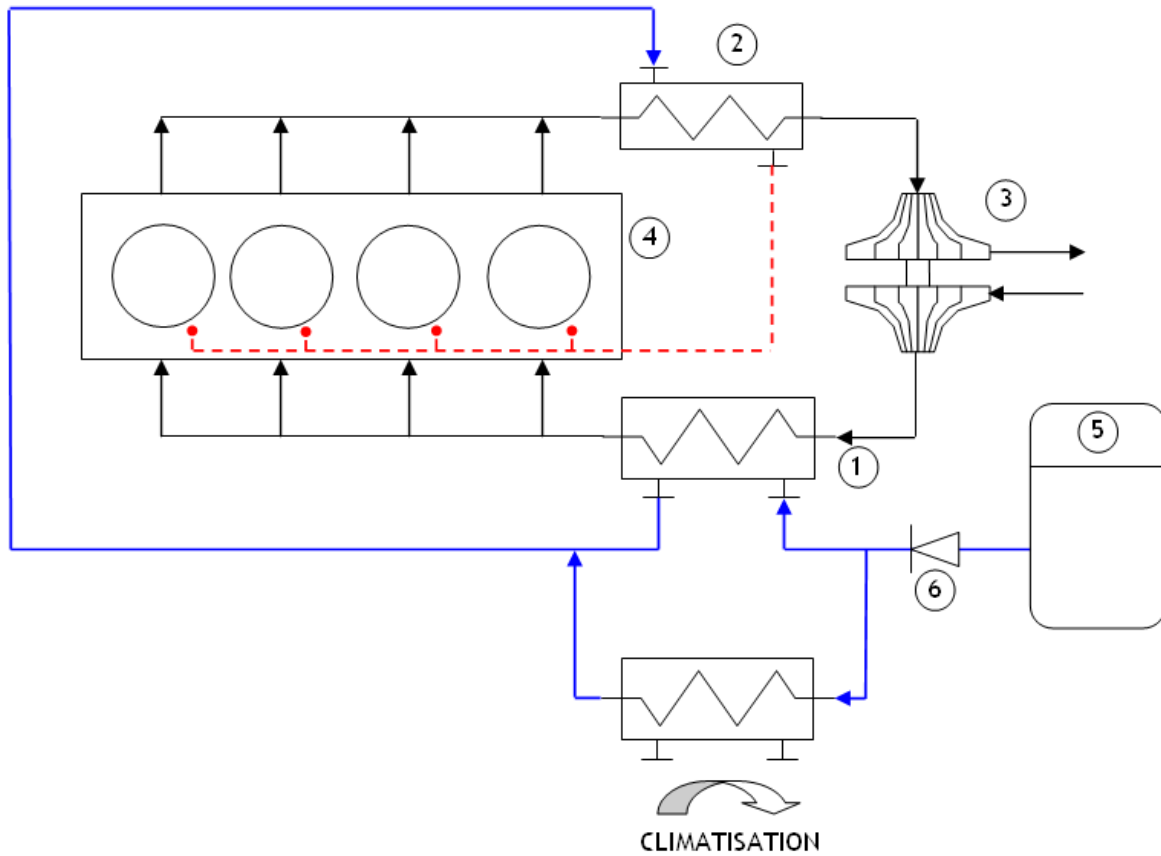
(1) A : Autorisation, D : Déclaration, S : Servitude d'utilité publique, C : soumis au contrôle périodique prévu par l'article L. 512-11 du code de l'environnement

(2) Rayon d'affichage exprimé en kilomètres

Le seuil de 200 tonnes correspond à un volume de 293 000 litres ce qui représente en équivalent de gazole un volume de 117 000 litres. Le seuil de 150 kg représente quant à lui un équivalent de gazole de 220 litres soit à peine de quoi ravitailler cinq véhicules. Une station de ravitaillement en ammoniac serait systématiquement soumise à autorisation préfectorale. Pour mémoire, une station service n'est soumise à cette même procédure qu'à partir de 100 000 litres de carburant.

### 3.5 INTEGRATION AU VEHICULE

Le schéma ci-après figure le synoptique d'un équipement de véhicule pour carburation à l'hydrogène stocké sous forme d'ammoniac anhydre.



- 1 Intercooler
- 2 Convertisseur catalytique
- 3 Turbocompresseur
- 4 Moteur 4 cylindres cycle Otto
- 5 Réservoir de NH<sub>3</sub> liquide
- 6 Détendeur

Le cours de l'ammoniac aux Etats-Unis pour le 4<sup>e</sup> trimestre 2007 était de 343 \$/t (statistiques de l'US Census Bureau) soit environ 225 €/t. Le litre d'ammoniac vaut donc 0,15 € HT ce qui place l'ammoniac en équivalent gasoil à 0,38 € HT pour un prix du gasoil pétrolier de 0,69 € HT/l. Même en appliquant les mêmes taxes qu'aux produits pétroliers, on reste aux alentours de 1,15 € TTC/l soit 20% de moins.

Bien entendu, l'ammoniac est produit presque uniquement à partir d'hydrogène issu du reformage du gaz naturel dont le coût constitue une large part du prix de revient. Le cours du gaz étant lui-même indexé sur celui du pétrole, le prix de l'ammoniac devrait augmenter au même rythme. L'essentiel étant qu'un écart significatif subsiste.

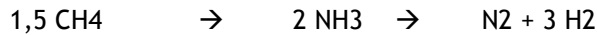
Par ailleurs, la désulfuration du gasoil qui sera prochainement obligatoire va renchérir celui-ci de plus de 10% et creuser encore l'écart en faveur de l'ammoniac. Il est toutefois clair que l'ammoniac tiré des hydrocarbures fossiles est une impasse, mais d'autres voies existent notamment par la filière nucléaire (voir chapitre 6)

La production d'ammoniac en France est de 1,47 Mt/an soit 1,2% de la production mondiale de 122 Mt/an et en récession pour un besoin d'environ 2,5 Mt/an. La production est assurée par cinq usines (détenues par deux groupes seulement : GPN filiale de TOTAL et YARA (Norvège) qui est le leader mondial du secteur. La principale utilisation est la production d'engrais azotés qui consomme 83% de la production.

La consommation française de carburants pour véhicules se stabilise à 50 Mtep/an. Une substitution intégrale par l'ammoniac suppose d'en produire environ 110 Mt/an soit quasiment la production mondiale actuelle ! Avec un coût d'investissement de l'ordre de 200 M€ pour une usine de 0,3 Mt/an, il faudrait investir en tout 75 à 80 milliards d'euros pour assurer cette production (environ 6 mois de chiffre d'affaires ou 6 ans de résultat net pour un groupe comme TOTAL)!

### 5.1 EMISSIONS DE GES

Le rendement énergétique de synthèse de l'ammoniac à partir du méthane est de 60% selon :



En effet, avec  $\text{pci}(\text{CH}_4) = 802,0 \text{ kJ/mol}$  et  $\text{pci}(\text{H}_2) = 241,8 \text{ kJ/mol}$  on a bien :

$$1,5 \cdot 802,0 \cdot 60\% = 3 \cdot 241,8$$

Le méthane est intégralement transformé en  $\text{CO}_2$  et on trouve donc les ratios suivants :

Energie : 35 GJ/tNH<sub>3</sub>

Emissions : 1,95 tCO<sub>2</sub>/tNH<sub>3</sub>

L'utilisation de 1 l d'ammoniac conduit donc à l'émission de 1,33 kg de gaz carbonique. Si considère un véhicule consommant 5 l/100 km de gazole, ce même véhicule utiliserait 12,5 l/100 km d'ammoniac et émettrait donc 166 gCO<sub>2</sub>/km contre 125 gCO<sub>2</sub>/km au gazole soit 32,8% de plus. En tenant compte des différentes pertes du bilan de combustion de l'ammoniac, il est possible de valider une surconsommation de 20% et donc des émissions de 200 gCO<sub>2</sub>/km soit 60,0% de plus que le gazole pétrolier. Il est cependant à noter que dans le cas de l'ammoniac, les émissions se font uniquement sur le site de production et se prêtent donc à un piégeage ce qui est bien sûr exclu à bord d'un véhicule.

⇒ L'ammoniac issu du reformage du méthane émet 60% de CO<sub>2</sub> de plus, mais uniquement en poste fixe où il peut être piégé.

### 5.2 IMPACT SUR LE CYCLE DE L'EAU

Pour produire 110 Mt de NH<sub>3</sub>, il faut mobiliser 175 Mm<sup>3</sup> d'eau soit l'équivalent de la consommation domestique en eau potable de plus de 3 millions de personnes.

**6.1 FILIERE NUCLEAIRE**

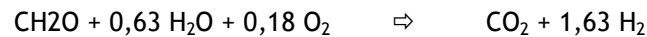
L'électrolyse n'est pas en soi une voie intéressante car son bilan énergétique et sa mise en œuvre à grande échelle posent plus de problèmes qu'ils n'en résolvent. L'hydrogène nucléaire passera plus probablement par les cycles thermochimiques comme le cycle SI (sulphur-iodine). Pour mémoire, ce cycle comprend les réactions suivantes :



La dernière réaction est endothermique à 800°C soit la température maximale du cycle. La chaleur peut être fournie par un réacteur HTR (5<sup>e</sup> génération) qui pourrait être opérationnel à l'horizon 2030.

**6.2 GAZEIFICATION DE BIOMASSE**

La gazéification de la biomasse est analogue à celle du charbon et peut se schématiser par la réaction bilan autothermique suivante :



Après séparation du gaz carbonique à la MEA (monoéthanolamine), on obtient de l'hydrogène pur qui peut servir à la synthèse d'ammoniac. Le rendement énergétique du procédé est de l'ordre de 70%. La réaction bilan simple masque les difficultés du procédé : chauffage à l'oxygène pur, réaction de shift, etc.

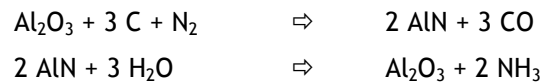
**6.3 AUTRES PROCEDES**

Après pré-conditionnement par carbonisation, la biomasse peut servir de réducteur dans des procédés alternatifs basés sur des cycles thermochimiques. Ainsi, les réactions ci-après peuvent assurer la production d'hydrogène :



Un cycle analogue peut être réalisé avec d'autres éléments comme par exemple l'étain.

Dans le cadre de la présente étude, il faut également citer les cycles thermo-chimiques qui permettent de produire directement de l'ammoniac :



Historiquement, ce cycle a été développé avant le procédé Haber-Bosch utilisé massivement aujourd'hui. Le brevet déposé par Ottokar Serpek en 1906 a été exploité industriellement par plusieurs français dont un certain Alfred Bernheim, fondateur de la SGN (Société Générale des Nitrures). Une usine d'engrais utilisant ce procédé a fonctionné à Eydehavn en Norvège jusqu'en 1975.

## SOMMAIRE

1	L'HYDROGENE ET SES LIMITES .....	1
2	VECTEURS SECONDAIRES .....	2
3	PROPRIETES DE L'AMMONIAC .....	3
3.1	PROPRIETES PHYSIQUES .....	3
3.2	DECOMPOSITION .....	4
3.3	AVANTAGES CONNEXES .....	4
3.3.1	COMBUSTION .....	4
3.3.2	INTERCOOLER .....	5
3.3.3	CYCLE COMBINE .....	5
3.3.4	CLIMATISATION .....	6
3.4	INCONVENIENTS .....	6
3.4.1	PCI STOECHIMETRIQUE .....	6
3.4.2	CONTRACTION LORS DE LA COMBUSTION .....	7
3.4.3	CONSOMMATION D'ENERGIE POUR LA DECOMPOSITION .....	7
3.4.4	DANGER ET REGLEMENTATION .....	8
3.5	INTEGRATION AU VEHICULE .....	10
4	ASPECT ECONOMIQUE .....	11
5	IMPACT ENVIRONNEMENTAL .....	12
5.1	EMISSIONS DE GES .....	12
5.2	IMPACT SUR LE CYCLE DE L'EAU .....	12
6	DEVELOPPEMENT FUTURS .....	13
6.1	FILIERE NUCLEAIRE .....	13
6.2	GAZEIFICATION DE BIOMASSE .....	13
6.3	AUTRES PROCEDES .....	13