

L'ammoniac : un des futurs e-fuel pour une production d'énergie à Zéro empreinte carbone

Christine Rousselle est professeure à Polytech Orléans¹, au Laboratoire PRISME².

L'ammoniac (NH_3), que l'on pourrait appeler l'autre hydrogène, puisque c'est un hydrogène azoté, suscite depuis ces cinq dernières années un énorme intérêt (*Figure 1*). On considère en effet que l'ammoniac devient un carburant potentiel pour de nombreuses applications dans des domaines allant du transport marin, aérien, à la production d'électricité. Le Japon, la Grande-Bretagne, la Norvège misent sur l'ammoniac, et même, récemment, un raffineur de pétrole, Saudi Aramco (*Figure 1*),

a annoncé qu'il produirait en 2023 de l'ammoniac bleu, avec peu d'empreinte carbone. Nous allons voir les raisons de cet intérêt grandissant chaque jour.

1 L'ammoniac, une solution de stockage chimique de l'énergie

L'ammoniac, ou hydrogène azoté, est un gaz incolore à température ambiante qui produit une fumée de condensation à haute concentration. Son odeur très désagréable peut être un avantage car elle lui permet d'être facilement détecté, lors de fuites.

Actuellement, l'ammoniac est produit facilement à partir du

1. <https://www.univ-orleans.fr/fr/polytech>

2. <https://www.univ-orleans.fr/fr/prisme>

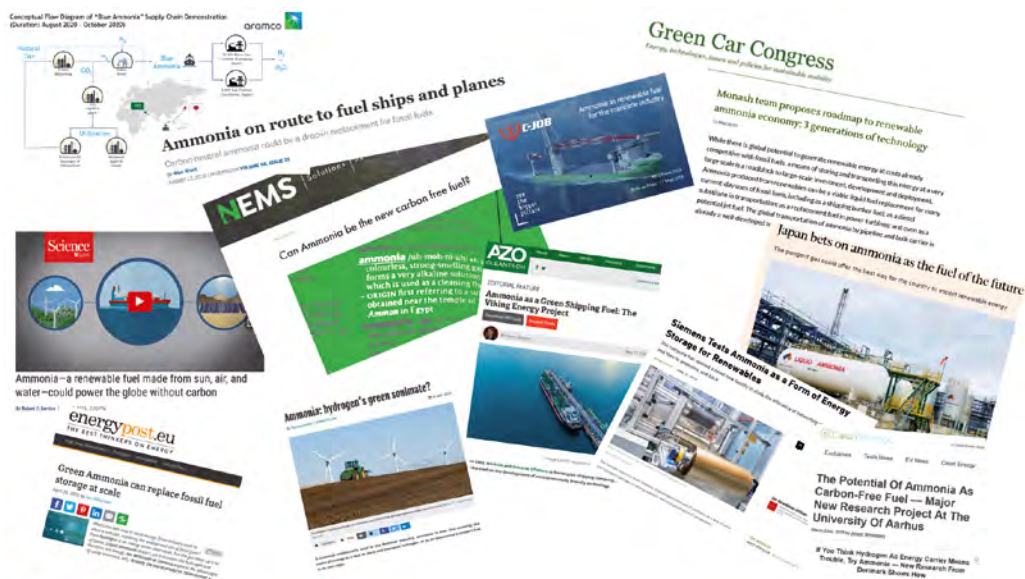


Figure 1
 Revue de presse des résultats correspondant à la recherche « ammoniac » sur Internet.

dihydrogène (H₂) et du diazote (N₂). Avec 180 millions de tonnes par an, c'est la deuxième espèce chimique produite et distribuée à travers le monde avec comme utilisations principales l'agriculture et la réfrigération. Un autre avantage de l'ammoniac est qu'on peut envisager de le produire localement et facilement.

L'ammoniac devient une molécule de plus en plus attractive dans le monde de la combustion car sa combustion génère zéro CO₂. La Figure 2 schématise, dans le cadre du défi énergie-climat, les prévisions des émissions de CO₂ à l'horizon 2050 en fonction de la politique qui est mise en jeu. « Si on ne change rien », nos émissions

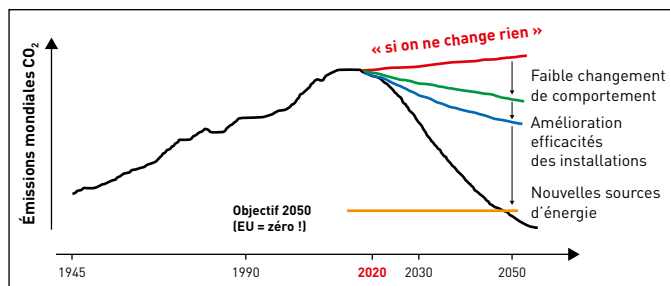


Figure 2
 Le challenge Énergie-Climat.

de CO₂ ne feront que croître. Par le changement de notre comportement quotidien, visant à maîtriser nos dépenses énergétiques, nos émissions de CO₂ diminueront un peu. En améliorant l'efficacité de nos installations utilisant de l'énergie, elles diminueront un peu plus. Il est donc indispensable de déployer à grande échelle de nouvelles sources d'énergie non fossiles pour atteindre les objectifs fixés pour 2050.

Ces nouvelles sources, majoritairement des énergies renouvelables (telles que l'éolien et le solaire), posent le problème du stockage (**Figure 3**). Que ce soit à l'échelle journalière ou annuelle, la disponibilité de ces énergies n'est pas en phase à 100 % avec nos besoins en énergie. Pour diminuer ce déphasage, la solution est le stockage.

1.1. Le stockage chimique de l'énergie

Malgré les progrès réalisés sur les batteries, d'autres moyens de stockage doivent être envisagés afin d'augmenter la densité d'énergie stockée et la durée de stockage. L'une des solutions est le stockage chimique, qui est le plus intéressant selon ces deux facteurs, comme le montre la **Figure 4** (en vert), où sont comparées les différentes techniques de stockage.

L'idée est basée sur l'utilisation de cet excès d'énergie perdue pour produire des espèces chimiques (hydrogène, ammoniac, méthane, méthanol...), vecteurs d'énergie. Il est même possible, à partir du captage de CO₂, d'envisager des carburants

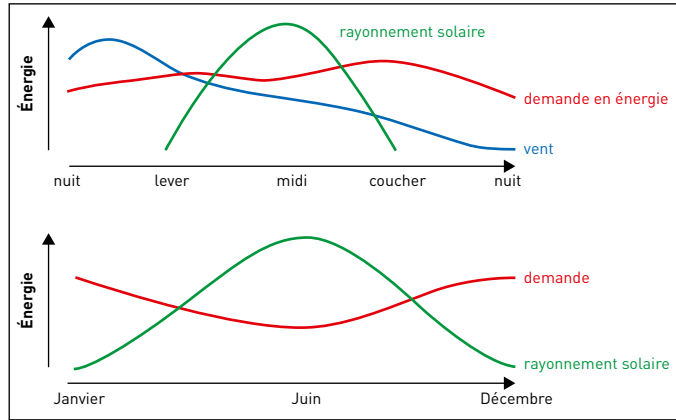


Figure 3
Décalage entre demande et production d'électricité.

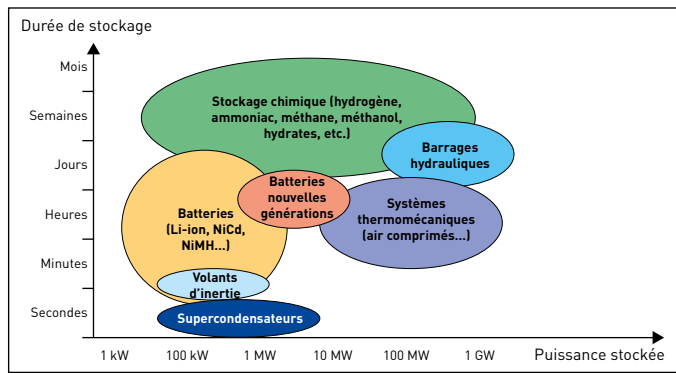


Figure 4
Solutions de stockage de l'énergie.

classiques (essence, diesel, kérosène...). L'ensemble de ces espèces porte un nom générique, « e-fuels », c'est-à-dire combustibles/carburants produits à partir de l'électrolyse de l'eau usant l'électricité.

1.2. L'ammoniac, vecteur d'énergie

Il est intéressant de comparer les caractéristiques physiques de l'ammoniac à

celles des autres molécules utilisées dans le stockage chimique, comme le montre le **Tableau 1**. Une pression de stockage de 8,5 bars permet de stocker l'ammoniac sous forme liquide contre 700 bars, requis pour l'hydrogène. Sa densité de stockage, ainsi que sa chaleur de combustion, sont proches de celle d'un autre e-fuel, le méthanol. Quant à sa densité énergétique, elle est très intéressante comparée au méthane et au méthanol. Un autre paramètre physique, la chaleur latente de vaporisation³, doit être aussi considéré, en particulier pour des applications nécessitant l'injection liquide de l'ammoniac telles que dans les moteurs, les turbines à gaz ou les brûleurs.

L'ammoniac est donc un bon vecteur d'énergie, nettement moins coûteux : par exemple, un réservoir de 945 tonnes de NH₃ représente 200 MWh en puissance stockée, ce qui correspondrait à l'équivalent

de six usines de stockage de 1 000 kg d'hydrogène, ou encore 40*5 MWh de batteries.

C'est aussi un très bon vecteur d'hydrogène puisqu'une molécule de NH₃ va transporter 1,5 molécule de H₂. L'une des premières utilisations envisagées pour l'ammoniac est tout simplement de le convertir, à partir de catalyseurs, en H₂ et en N₂, afin de récupérer l'H₂.

1.3. La production de l'ammoniac

Le procédé Haber-Bosch (HB), mis au point en 1913, est le procédé le plus utilisé dans le monde pour fabriquer de l'ammoniac, à partir de la réaction ($N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$). Cette réaction, cinétiquement impossible à température ambiante, est catalysée par des catalyseurs⁴ (par exemple de type fer-nickel), à une température supérieure à 400 °C, et sous une pression pouvant aller de 10 à 300 bars. Ce procédé, certes peu coûteux en

3. Chaleur latente de vaporisation : quantité d'énergie nécessaire pour passer de l'état liquide à l'état gazeux.

4. Catalyseur : composé permettant d'accélérer une réaction chimique.

Tableau 1

Caractéristiques physiques de l'ammoniac comparées à d'autres molécules chimiques.

	H ₂	Méthane	Méthanol	Gasoline	NH ₃
Point d'ébullition [°C]	-253	-162	65	27-225	-33
Densité [kg/m ³] (20 °C, 1 bar)	0,08	0,66	790	740	0,71
Forme standard de stockage	liquide	gaz	liquide	liquide	liquide
Pression de stockage à 20 °C en liquide	700	250	1	1	9
Densité aux conditions de stockage [kg/m ³]	39,7	194	790	740	610
Densité énergétique aux conditions de stockage (MJ/L)	4,76	9,70	15,72	32	11,47
Chaleur latente de vaporisation (kJ/kg)	461	510	1168	180-350	1370
Chaleur de combustion (MJ/kg)	120	49	19,9	44	18,8

énergie, nécessite de la chaleur et de l'hydrogène, qui jusqu'à aujourd'hui est produit à partir du méthane, donc à partir d'une source carbonée. D'autres procédés, indiqués sur la **Figure 5**, sont à l'étude à des niveaux de maturation industriels plus ou moins avancés. On peut citer : la technologie plasma, qui permettrait d'obtenir l'ammoniac directement par réaction directe de l'azote et de l'hydrogène ; la technique « *looping* », qui permet d'obtenir de l'ammoniac à 100 °C par réaction d'un hydrure (type BaNH) sur de l'azote pour obtenir des imides, qui, en présence d'hydrogène et de catalyseurs au nickel, produisent de l'ammoniac et régénèrent de l'hydrure métallique.

L'une des voies est l'électrolyse directe de l'eau et de l'azote, ce qui permettrait de s'affranchir de l'étape intermédiaire de la production de l'hydrogène, mais le coût énergétique à l'heure actuelle par mole d'ammoniac reste encore trop élevé. Une approche hybride électrolyse de l'eau et plasma pourrait aussi être développée à température et pression ambiante. Ces différents procédés pourraient être compétitifs à l'avenir au procédé HB.

Au vu du développement potentiel de l'ammoniac comme vecteur d'énergie, les prédictions indiquent qu'en 2050, sa production devrait être à peu près multipliée par cent, d'où cette nécessité de développer des procédés plus propres en impact carbone.

La **Figure 6** schématise l'évolution possible des différentes techniques de production selon

l'évolution croissante des besoins en ammoniac. Pour augmenter cette production, le procédé Haber-Bosch (GEN1 sur la **Figure 6**) devra être remplacé par les autres procédés. On pourra ainsi se passer d'un ammoniac « gris », c'est-à-dire une forte émission de carbone sur tout le processus. L'électrolyse directe de l'eau permettrait de limiter réellement l'impact sur le réchauffement climatique, on parle d'ammoniac et d'hydrogène « bleus » (GEN2), voire « verts », c'est-à-dire, avec un impact quasi nul (GEN3).

L'Agence de la transition écologique française (ADEME) qualifie de « *Power to X to Power* » la transformation de l'électricité (Power) en un autre vecteur énergétique (X) pour valoriser les surplus d'électricité intermittente lors des périodes de faible demande et la production d'électricité (Power) à partir de ce vecteur, tel que NH₃ (ou H₂). Différents scénarii globaux peuvent voir le jour, tels que présentés sur la **Figure 7**.

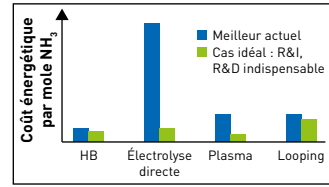


Figure 5

Les différentes techniques de production de l'ammoniac.

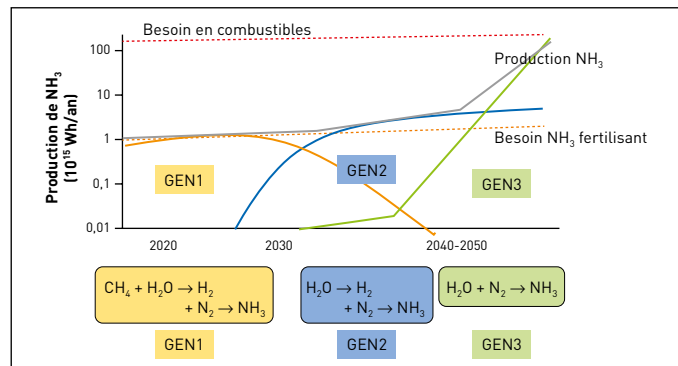


Figure 6

Évolution possible de la production d'ammoniac dans le futur.

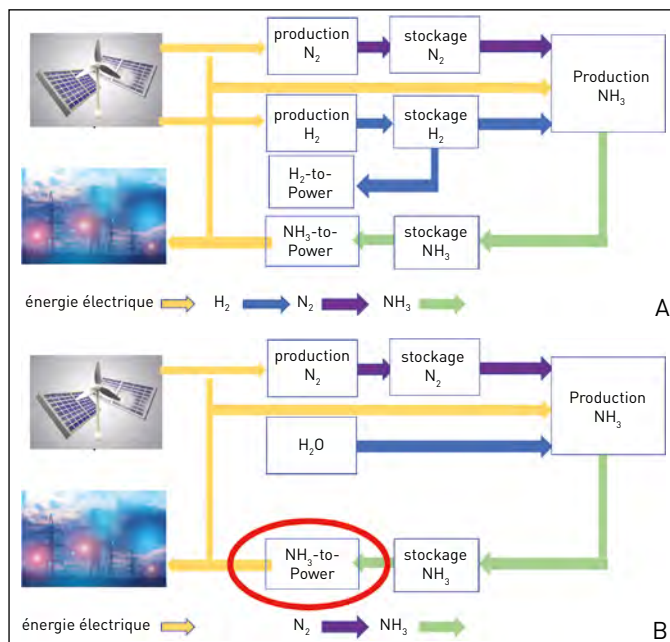


Figure 7

Stockage chimique de l'énergie : 2 concepts de « Power to X to Power » : A) Scénario mixte NH_3 et H_2 ; B) Scénario pur NH_3 .

2 Utilisation de l'ammoniac comme carburant/combustible

2.1. Caractéristiques de ce carburant

Bien que possible et réalisé dans le passé, utiliser l'ammoniac comme combustible reste un défi. En effet, si on compare les caractéristiques de la combustion de l'ammoniac avec quelques combustibles classiques (Tableau 2), on peut noter que le rapport de la quantité d'air nécessaire pour brûler une quantité unitaire d'ammoniac est beaucoup plus faible : 6 pour l'ammoniac contre 15 pour l'essence et 34 pour l'hydrogène. Ce qui implique une consommation de carburant plus élevée, nécessitant

de grands réservoirs. Un autre inconvénient important est sa faible vitesse de combustion, qui va entraîner des problèmes de stabilité, d'extinction de flammes. Par contre, l'un de ses avantages est son domaine d'inflammabilité dans l'air, relativement réduit, limitant les risques d'explosion, comme d'ailleurs aussi sa température d'auto-inflammation élevée (651 °C). Cela se traduit pour les motoristes par un indice d'octane⁵ élevé, limitant les risques de cliquetis⁶.

5. Indice d'octane : résistance à l'auto-allumage d'un carburant.

6. Cliqueti : combustion anormale au sein d'un moteur, entraînant une résonance du fort gradient de pression sur les parois de la chambre de combustion et du piston.

Tableau 2

Caractéristiques de combustion de l'ammoniac et d'autres carburants.

	Hydrogène	Méthane	Méthanol	Essence	Ammoniac	Conséquences
Rapport air/carburant à la stœchiométrie (kg/kg)	34,2	17,65	6,46	14,6	6,06	Consommation élevée : taille des réservoirs
Limite d'inflammabilité dans l'air (vol. %)	4,5-75	5-15	6,7-36	1,3-7,6	15-30	Réduite : peu de risque d'explosion
Vitesse de combustion (cm/s)	210	38	40	~40	7	Très faible
Température d'auto-inflammation (°C)	537	595	465	275	651	Peu de risques
Indice d'octane (*)	> 120	120	109	88-98	> 120	Pas de cliquetis
Température de flamme adiabatique (°C)	2 519	2 326	2 228	2 392	2 107	Flamme plus froide

Dans le cadre d'utilisation dans des brûleurs industriels, selon le type d'applications, sa plus faible température de flamme peut aussi être inconvenient. L'oxycombustion⁷ pourrait permettre d'y remédier.

2.2. Exemples d'utilisation de l'ammoniac comme carburant

La *Figure 8* illustre les différences phases dans l'histoire de l'utilisation de l'ammoniac comme carburant. Celle-ci commence en 1940, lors de la deuxième guerre mondiale, où la Belgique, en rupture de carburant, fabrique du gazogène à partir du charbon, et y ajoute l'ammoniac qu'elle avait en surplus. Une flotte de bus a ainsi pu fonctionner avec un mélange de gazogène

et d'ammoniac à hauteur de 30 %. Il faut attendre près de vingt ans plus tard, dans les années 1960-1966, pour que les États-Unis considèrent déjà l'ammoniac comme vecteur d'énergie et carburant dans des moteurs de voiture, voire même un propulseur de fusée. Quarante ans plus tard, les États-Unis s'y réintéressent de nouveau, et l'Université de Michigan fait rouler une voiture à essence avec 30 % d'ammoniac sur 3 800 km. Puis d'autres expérimentations sont menées à travers le monde (Corée, Japon...).

Le Japon, qui a d'ailleurs annoncé sa feuille de route et son accord avec l'Australie comme fournisseur de NH₃, mène des travaux sur des turbines à gaz, soit en ajout partiel d'ammoniac avec du méthane pour de l'hydrogène dans une vision « X to Power » (le Power to X étant fait par l'Australie). Récemment, en 2017, la Chine tente de décarboner sa production d'énergie, majoritairement faite par

7. Oxycombustion : processus au cours duquel de l'oxygène est ajouté à l'air pour améliorer la combustion et diminuer la proportion d'azote qui, neutre pour la combustion, agit comme un puits de chaleur.

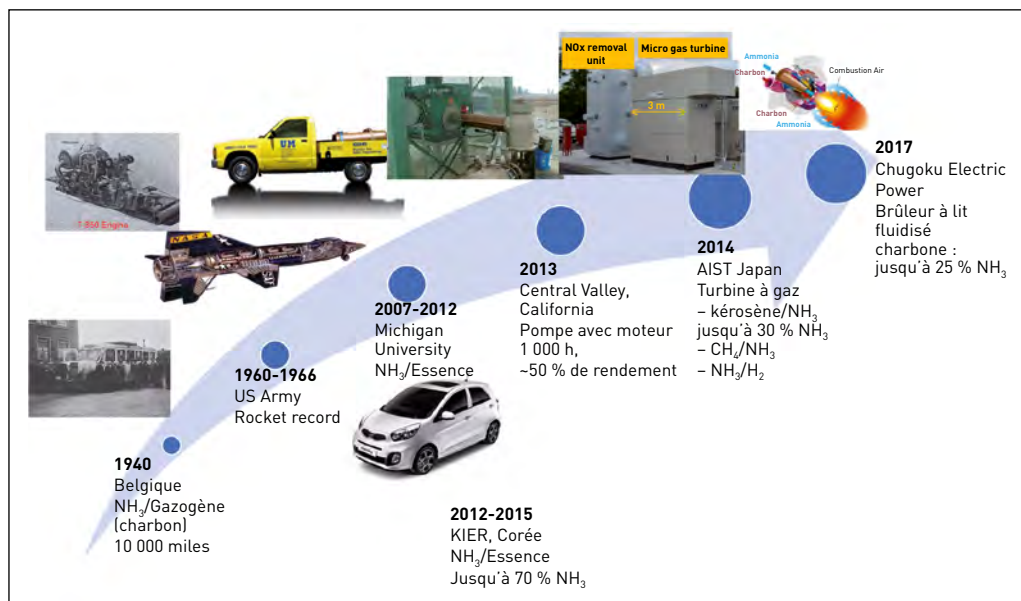


Figure 8

Histoire de l'ammoniac comme carburant.

des centrales thermiques à charbon, en injectant jusqu'à 25 % l'ammoniac dans des brûleurs de charbon à lit fluidisé, et ainsi diminuer de 25 % l'impact CO₂.

2.3. L'intérêt de l'ammoniac comme carburant

Même si la combustion de l'ammoniac n'est pas aisée, elle a un avantage certain, c'est sa non-production d'espèces carbonées (CO₂, CO ou C_xH_y). Par conséquent, son introduction dans tout système de combustion entraîne une décarbonisation partielle de ce procédé, voire totale si l'ammoniac est mélangé à l'hydrogène ou utilisé seul. Toutefois, la présence de l'azote dans cette molécule va entraîner la formation d'un

polluant, le NO_x⁸, via un mécanisme cinétique non habituel dans le cas de la combustion d'hydrocarbures. Par conséquent, dans les installations où l'on utilise l'ammoniac comme carburant, on peut avoir une formation plus rapide de NO₂ et de NO, ainsi que la production de N₂O, gaz à effet de serre à éviter, lié à son pouvoir réchauffant 25 fois plus important que le méthane, et 300 fois plus important que le CO₂.

Dans le cas d'applications dans le domaine des transports (automobile, routier, maritime), différents leviers technologiques doivent être étudiés : comme le montre la

8. NO_x : famille des oxydes d'azote, certains de ces gaz sont des puissants gaz à effet de serre.

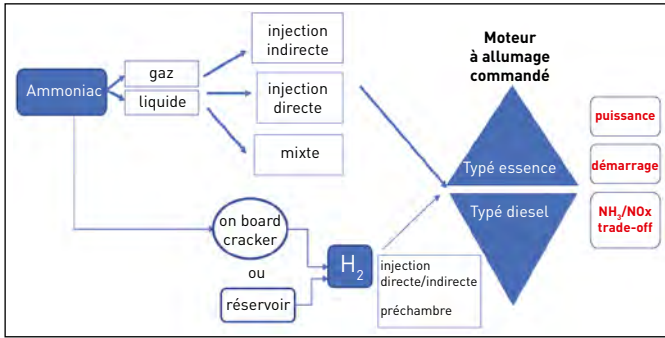


Figure 9

Possibilités d'utilisation de l'ammoniac dans les moteurs à combustion interne.

Figure 9, l'ammoniac peut être injecté sous forme gazeuse ou liquide, directement dans le moteur ou indirectement ; on peut y ajouter de l'hydrogène pour aider la combustion et la stabilité du moteur *via* un réservoir dédié, ou encore un système qui décomposerait NH_3 *in situ* en N_2 et H_2 . Vu la résistance de l'ammoniac à l'inflammation, l'allumage ne peut se faire que *via* un système (bougie ou allumage par préchambre), que ce soit dans des moteurs type essence ou diesel. Il faut étudier les conditions de fonctionnement possibles et optimales selon la puissance, le démarrage, le régime moteur, pour avoir

une étendue de fonctionnalités possibles.

Il est peu probable que ce type de moteur puisse être utilisé sur des voitures particulières pour des raisons de stockage et de sécurité. Mais il pourrait être très intéressant sur des véhicules utilitaires comme des camions, à cause du gain de stockage en énergie de l'ammoniac en comparaison avec l'hydrogène. Le secteur maritime, *via* l'Office Maritime International, a clairement déclaré en 2019 sa feuille de route pour décarboner ce secteur de 45 %, voire 50 % à l'horizon 2050. C'est un énorme défi, et l'ammoniac fera partie de tout le panel de solutions.

Conclusion

La conclusion est résumée dans le **Tableau 3** : en dehors des défis de production, d'acheminement et de sécurité, l'ammoniac pourrait être utilisé comme carburant/combustible pour les systèmes énergétiques stationnaires

Tableau 3

L'ammoniac comme carburant/combustible : les défis technologiques.

Technologies	Possibilités testées avec NH ₃	Challenges	R&D focus
Moteurs à combustion interne	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie robuste - Faisable avec d'autres carburants (essence, diesel, H₂, gaz nat, ...) 	<ul style="list-style-type: none"> - Pur NH₃ ou petite quantité H₂ - Rendement - Compromis émissions NO_x et NH₃ 	<ul style="list-style-type: none"> - Craquage partiel de NH₃ - Améliorer/optimiser les techno de combustion pour NH₃ pur - Développer des techniques de dépollution locales
Turbine à Gaz (TaG) - cycle combiné	<ul style="list-style-type: none"> - Puissance produite élevée (> 1 MW) - Optimum pour produire de la puissance durant les pics de consommation - Possible avec charbon, méthane (40 %) - Optimisation possible du cycle complet (puissance, + chaleur et refroidissement) 	<ul style="list-style-type: none"> - Pur NH₃ (petite et moyenne TaG) - NH₃ + % H₂ (grande TaG) - Limitation des émissions de NO_x - Technologie en développement 	<ul style="list-style-type: none"> - Nouveaux types de brûleurs pour une combustion optimale - Craquage partiel (pour grandes puissances) - Stratégie pour supprimer NO_x - Concevoir des unités à forte puissance
Brûleurs et fours	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie très robuste - OK pour faible concentration (max 20 %) 	<ul style="list-style-type: none"> - Augmenter NH₃ % - Compromis NO_x/NH₃ - Corrosion très forte selon les gaz ambiants 	<ul style="list-style-type: none"> - Améliorer les techno de combustion, d'injection - Nouveaux systèmes (nouveaux matériaux)

et non stationnaires (moteur à combustion interne, turbine à gaz, les cycles combinés ou les brûleurs et les fours).

Actuellement, des exemples fonctionnent en ajoutant de l'ammoniac aux carburants ou combustibles conventionnels, le défi est de réussir à fonctionner avec de l'ammoniac pur, ou partiellement décomposé en hydrogène. Il sera aussi nécessaire de trouver le compromis optimal quant aux émissions de NO_x et d'ammoniac.