

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 26.09.03.

30 Priorité : 16.09.03 FR 00310871.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.03.05 Bulletin 05/11.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES
SA Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : RANJARD JEAN FRANCOIS MICHEL
et GLIPA XAVIER.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54 PROCÉDE POUR MAINTENIR LIQUIDE A LA TEMPERATURE AMBIANTE UNE SOLUTION AQUEUSE DE
BORATE DE SODIUM.

57 Procédé pour maintenir liquide à une température de
stockage une solution aqueuse de borate de sodium selon
lequel pour faire passer ladite solution d'une température
initiale à la température de stockage, on soumet ladite solu-
tion à un traitement thermique comprenant au moins un re-
froidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise
entre 1 et 100°C par minute, jusqu'à une température de
maintien comprise entre - 50°C et + 200°C, suivi d'un main-
tien à la température de maintien pendant un temps compris
entre 1 seconde et 100 heures, suivi d'un refroidissement
ou un réchauffement à une vitesse compris entre 1 et
100°C. Utilisation dans un procédé pour fournir de l'hydro-
gène pour une pile à combustible.

FR 2 859 648 - A1



La présente invention est relative au traitement d'une solution aqueuse de borate de sodium résultant de la production d'hydrogène par décomposition de borohydrure de sodium, l'hydrogène étant destiné à des applications variées, et notamment à l'alimentation d'une pile à combustible d'un véhicule automobile.

Pour des raisons diverses telles que la recherche de l'indépendance énergétique, la réduction de la pollution, la réduction des émissions de gaz à effet de serres, ou afin d'économiser les ressources en hydrocarbure, on cherche à développer les procédés de production d'énergie à partir d'hydrogène. Ces procédés sont notamment des procédés utilisant des piles à combustible dans lesquelles l'hydrogène réagit avec un gaz oxygéné, pour produire de l'électricité.

Le développement de ces techniques suppose la mise au point de techniques de stockage d'hydrogène efficaces et sûres. On connaît par exemple le stockage d'hydrogène sous forme de gaz comprimé, on connaît également le stockage d'hydrogène sous forme de gaz liquéfié. Mais aucune de ces techniques ne répond parfaitement aux contraintes de l'industrie automobile notamment qui souhaite pouvoir équiper les véhicules de piles à combustibles alimentées en hydrogène. En effet, le stockage de gaz sous forme de gaz comprimé est très volumineux et peut conduire à des problèmes de sécurité du fait des très hautes pressions utilisées. Le stockage liquide présente également des inconvénients d'une part parce que la liquéfaction du gaz nécessite une utilisation d'énergie importante, d'autre part parce que la manipulation d'hydrogène liquide à des températures extrêmement basses comporte des risques qui rendent délicate son application à l'automobile.

Le problème de la production et du stockage de l'hydrogène dans des conditions de sécurité satisfaisante se pose également dans d'autres domaines d'application de l'hydrogène et par exemple dans le domaine médical, dans l'agroalimentaire ou dans les traitements thermiques.

Afin de remédier à ces inconvénients, on a proposé de stocker l'hydrogène dans les véhicules automobiles sous forme de borohydrure de sodium et de produire de l'hydrogène à la demande en décomposant le borohydrure de sodium par réaction avec de l'eau pour produire d'une part de

l'hydrogène et d'autre part un résidu constitué d'une solution aqueuse de borate de sodium. Cette technique qui a l'avantage de permettre de stocker de l'hydrogène de façon sûre et de produire de l'hydrogène de façon commode pour alimenter une pile à combustible d'un véhicule automobile, présente cependant un inconvénient. En effet, cette solution aqueuse de borate de sodium est récupérée et stockée dans un réservoir qui doit être vidé régulièrement. Or, la solution de borate de sodium qui est liquide à la température de réaction de l'eau avec le borohydrure de sodium (entre 100 et 180°C), a tendance à cristalliser lorsqu'elle se refroidit jusqu'à la température ambiante ce qui rend difficile la vidange du réservoir de borate de sodium.

Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant un moyen pour conserver liquide à la température ambiante les solutions de borate de sodium issues de la production d'hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium.

A cet effet l'invention a pour objet un procédé pour maintenir liquide à une température de stockage une solution aqueuse de borate de sodium selon lequel pour faire passer ladite solution d'une température initiale à la température de stockage, on soumet ladite solution à un traitement thermique comprenant au moins un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise entre 1 et 100°C par minute, jusqu'à une température de maintien comprise entre - 50°C et + 200°C, suivi d'un maintien à la température de maintien pendant un temps compris entre 1 seconde et 100 heures, suivi d'un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse compris entre 1 et 100°C.

De préférence, le traitement thermique comprend au moins deux maintiens à des températures de maintien différentes.

Avant réalisation du traitement thermique la solution aqueuse de borate de sodium est à une température initiale comprise entre 100 et 180°C, et après réalisation du traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium est à une température de stockage comprise entre - 50°C et 300°C et de préférence entre - 20°C et 50°C.

De préférence, la solution aqueuse du borate de sodium contient de 5% à 65% en masse de borate de sodium et peut contenir en outre de 0% à 10% en masse de soude.

L'invention concerne également un procédé pour générer de

l'hydrogène selon lequel on fait réagir du borohydrure de sodium avec de l'eau et on sépare d'une part un mélange constitué principalement d'hydrogène, et d'autre part une solution aqueuse de borate de sodium, dans lequel, on soumet la solution aqueuse de borate de sodium au traitement thermique selon l'invention.

5 Ce procédé peut être utilisé pour alimenter en hydrogène une pile à combustible.

De préférence, la pile à combustible est la pile à combustible d'un véhicule automobile.

10 Ce procédé peut également être utilisé pour générer de l'hydrogène utilisé notamment, en médecine, dans l'agroalimentaire, dans la fabrication de composant électronique, dans la réalisation de traitements thermiques de produits métalliques.

15 L'invention va maintenant être décrite plus en détails, mais d'une façon non limitative, et illustrée par un exemple.

Les inventeurs ont constaté de façon nouvelle et inattendue qu'une solution aqueuse de borate de sodium issue du procédé de production d'hydrogène par décomposition catalytique d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium contenant une faible proportion de soude, conserve sa fluidité lorsqu'elle est soumise à un traitement thermique consistant en un enchaînement de séquences de refroidissement et/ou de réchauffement séparées par des maintiens à des paliers de températures. Les refroidissements ou les réchauffements doivent être effectués à des vitesses de réchauffage ou de refroidissement compris entre 1°C par minute et 100°C par minute, et de préférence inférieure à 50°C par minute, et mieux encore, inférieure à 20°C par minute. Les températures des paliers de maintien doivent être comprises entre - 50°C et + 200°C, et les temps de maintien à ces paliers doivent être compris entre 1 seconde et 100 heures, de préférence entre 10 secondes et 50 heures et mieux encore entre 30 secondes et 2 heures. Les vitesses de refroidissement ou de réchauffage, les températures des paliers, la durée des paliers, l'ordre d'enchaînement des séquences sont autant de paramètres qui permettent de contrôler le procédé. Le procédé est utilisé pour amener une solution aqueuse du borate de sodium produite à une température initiale à une température de stockage.

La température de stockage est comprise entre -50°C et 300°C , et de préférence, comprise entre -20°C et 50°C . Ces températures préférentielles correspondent aux températures que peut atteindre un réservoir d'un véhicule automobile restant dehors, selon la saison et le lieu.

5 A titre d'exemple on a réalisé le traitement suivant sur une solution aqueuse de borate de sodium qui était issue de la production d'hydrogène par décomposition de borohydrure de sodium par réaction avec de l'eau pour alimenter en hydrogène une pile à combustible :

10 - la solution aqueuse de borate de sodium était à la température de 135°C à la sortie du réacteur de décomposition du borohydrure de sodium,

- la solution a d'abord été refroidie jusqu'à la température de 80°C à la vitesse de 5°C par minute.

- La solution aqueuse de borate de sodium a été maintenue à la température de 80°C pendant 12 heures,

15 - puis la solution aqueuse de borate de sodium a été refroidie jusqu'à la température de 60°C à la vitesse de 5°C par minute,

- la solution aqueuse de borate de sodium a alors été maintenue à la température de 60°C pendant 8 heures,

20 - puis la solution aqueuse de borate de sodium a été refroidie jusqu'à la température de 40°C à la vitesse de 5°C par minute,

- la solution de borate de sodium a alors été maintenue à la température de 40°C pendant 15 heures,

- enfin, la solution aqueuse de borate de sodium a été amenée à la température ambiante, soit 20°C environ, à la vitesse de 5°C par minute.

25 A la suite de ce traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium n'a pas présenté de cristallisation mais est restée sous forme de liquide visqueux. La solution ainsi obtenue était facilement manipulable et pouvait être extraite du réservoir de stockage de la solution aqueuse de borate de sodium sans aucune difficulté.

30 Ce procédé est particulièrement adapté aux traitements de la solution aqueuse de borate de sodium résultant du procédé de production d'hydrogène destiné à des usages divers et plus particulièrement destiné à alimenter à la demande la pile à combustible d'un véhicule automobile.

Dans un véhicule automobile comportant une pile à combustible

alimentée en hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium, le borodhydrure de sodium est stocké sous forme de solution liquide dans un réservoir. Cette solution liquide a une concentration massique en borohydrure de sodium comprise entre 5 et 35 %, et de préférence de 15 % et 25 %. Cette solution peut comporter en outre une teneur comprise entre 0 % et 10 % en masse de soude et de préférence entre 0,5 % et 4 %, ajoutée pour stabiliser la solution aqueuse de borohydrure de sodium. Bien que cet ajout soit habituel, il n'est pas obligatoire. Lorsque le véhicule a besoin d'une production d'énergie électrique, du borohydrure de sodium en solution aqueuse est prélevé dans le réservoir de carburant et envoyé dans un réacteur catalytique où il est décomposé par la réaction avec l'eau, en hydrogène d'une part, et en borate de sodium d'autre part. Cette réaction est effectuée à une température comprise entre 100 à 180°C et de préférence supérieure à 110°C et mieux supérieure à 130°C, mais inférieure à 150°C et mieux inférieure à 140°C. Le produit de la réaction est alors envoyé dans un séparateur de gaz liquide qui sépare d'une part l'hydrogène gazeux mélangé éventuellement avec de la vapeur d'eau, et d'autre part une solution aqueuse contenant principalement du borate de sodium, qui est à une température également entre 100 et 180°C, de préférence entre 110°C et 150°C, et mieux comprise entre 130°C et 140°C.

Conformément au procédé de la présente invention, cette solution aqueuse de borate de sodium contenant également un peu de soude, est amenée à la température de stockage par un traitement thermique consistant en une succession de réchauffages ou de refroidissements et de maintiens à des températures de maintien comme cela vient d'être décrit. A la suite de ces traitements thermiques, la solution aqueuse de borate de sodium est envoyée dans un réservoir de stockage dans lequel elle reste liquide jusqu'à la vidange.

Comme on l'a déjà indiqué, le procédé peut être utilisé dans toute installation destinée à produire de l'hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium, quelle que soit l'utilisation envisagée pour l'hydrogène ainsi produit.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour maintenir liquide à une température de stockage une solution aqueuse de borate de sodium selon lequel pour faire passer ladite solution d'une température initiale à la température de stockage, on soumet ladite solution aqueuse de borate de sodium à un traitement thermique comprenant au moins un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise entre 1 et 100°C par minute, jusqu'à une température de maintien comprise entre - 50°C et + 200°C, suivi d'un maintien à la température de maintien pendant un temps compris entre 1 seconde et 100 heures, suivi d'un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse compris entre 1 et 100°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermique comprend au moins deux maintiens à des températures de maintien différentes.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que avant réalisation du traitement thermique la solution aqueuse de borate de sodium est à une température initiale comprise entre 100 et 180°C, et après réalisation du traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium est à une température de stockage comprise entre - 50°C et 300°C.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la température de stockage est comprise entre - 20°C et 50°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse de borate de sodium contient de 5% à 65% en masse de borate de sodium.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la solution aqueuse de borate de sodium contient en outre de 0% à 10% en masse de soude.
7. Procédé pour générer de l'hydrogène selon lequel on fait réagir du

borohydrure de sodium avec de l'eau et on sépare d'une part un mélange gazeux constitué principalement d'hydrogène, et d'autre part une solution aqueuse de borate de sodium, caractérisé en ce que on soumet la solution aqueuse de borate de sodium au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

5

8. Utilisation du procédé selon la revendication 7 pour alimenter en hydrogène une pile à combustible.

10

9. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que la pile à combustible est la pile à combustible d'un véhicule automobile.

15

10. Utilisation du procédé selon la revendication 7 pour générer de l'hydrogène utilisé en médecine, dans l'agroalimentaire, dans la fabrication de composants électroniques, dans la réalisation de traitements thermiques de produits métalliques.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
A	AMENDOLA S C ET AL: "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 25, no. 10, octobre 2000 (2000-10), pages 969-975, XP004205752 ISSN: 0360-3199 * page 970, colonne de gauche, ligne 10 - page 971, colonne de gauche, ligne 23 * ---	1,7-9	B01F15/06 C01B3/32 H01M8/22 C01B35/12
A	AMENDOLA S C ET AL: "AN ULTRASAFE HYDROGEN GENERATOR: AQUEOUS, ALKALINE BOROHYDRIDE SOLUTIONS AND RU CATALYST" PREPRINTS OF SYMPOSIA - AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. DIVISION OF FUEL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,, US, vol. 44, no. 4, 1999, pages 864-868, XP001028503 ISSN: 1521-4648 * pages 864-865, paragraphe "Background of the Borohydride H2 Generator" * * page 865, dernier alinéa * ---	1,7-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C01B
A	US 2003/091879 A1 (RUSTA-SELLEHY ALI ET AL) 15 mai 2003 (2003-05-15) * alinéa [0037] - alinéa [0043] * * figure 1 * ---	1,7-9	
A	US 2003/118504 A1 (RUSTA-SALLEHY ALI ET AL) 26 juin 2003 (2003-06-26) * alinéa [0005] - alinéa [0017] * * alinéas [0032],[0033],[0041]; figure 1 * * revendications * -----	1-4,7-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 mai 2004		Harf-Bapin, E	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

200010

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0311329 FA 639878**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-05-2004

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003091879 A1	15-05-2003	AUCUN	
US 2003118504 A1	26-06-2003	WO 03055796 A1	10-07-2003