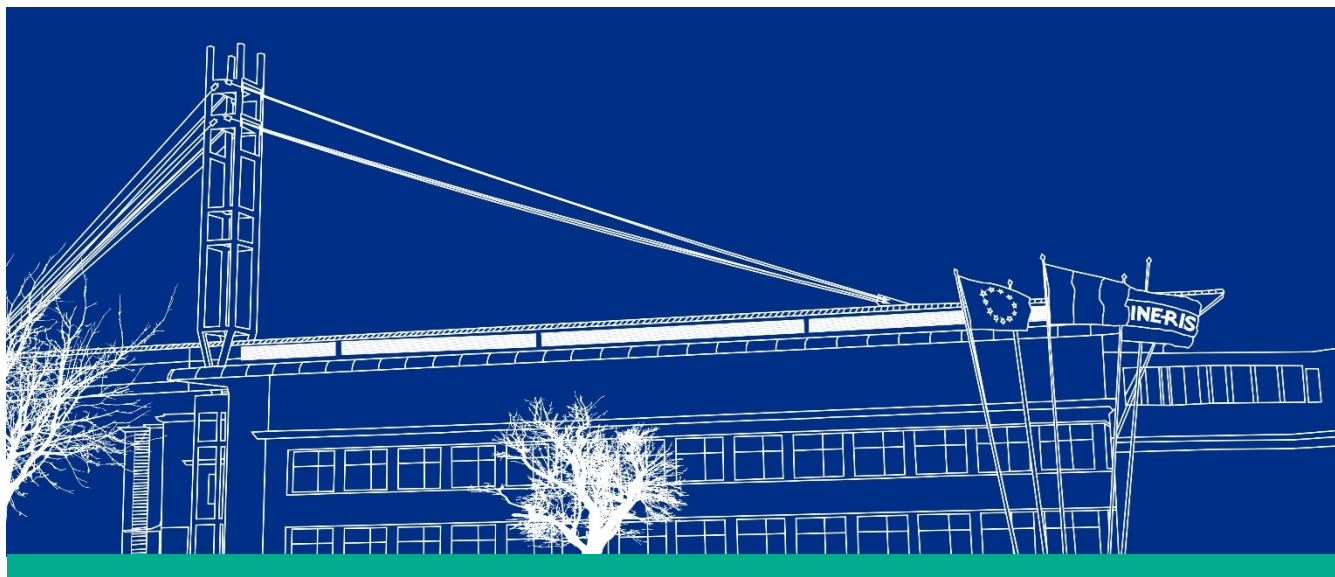




(ID Modèle = 454913)

Ineris - 227464 - 2794895 - v1.0

20/12/2024

Note relative à l'utilisation de l'ammoniac en tant que vecteur énergétique pour la transition écologique

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION SITES ET TERRITOIRES

Rédaction : PAILLERY Esteban

Vérification : WEINBERGER BENNO; SARRIQUET AURORE; STOUVENEL MICKAEL

Approbation : DUPLANTIER STEPHANE - le 20/12/2024

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Table des matières

1	Glossaire	7
2	Introduction	9
2.1	Présentation du sujet	9
2.2	Objectif du rapport	10
3	Potentiels de danger	11
3.1	Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac	11
3.1.1	Introduction	11
3.1.2	Données thermodynamiques	11
3.1.3	Solubilité dans l'eau	13
3.1.4	Densité et masse volumique	13
3.1.5	Inflammabilité et explosivité	13
3.2	Réactivité	15
3.3	Toxicité	16
4	Contexte et état des lieux de l'utilisation de l'ammoniac comme vecteur énergétique	18
4.1	Potentiel de l'ammoniac dans la transition énergétique	18
4.1.1	Engouement autour de l'ammoniac comme vecteur énergétique	18
4.1.2	L'ammoniac et les différents carburants liquides	19
4.2	Utilisations actuelles de l'ammoniac	20
4.2.1	Utilisations en tant que vecteur énergétique	20
4.2.2	Autres utilisations de l'ammoniac	20
4.3	Infrastructures déjà présentes	21
4.3.1	Stockage de l'ammoniac	21
4.3.2	Transport de l'ammoniac	22
4.4	Procédés de production et de reconversion de l'ammoniac en dihydrogène	22
4.4.1	Procédés de production de l'ammoniac	23
4.4.2	Procédés de reconversion de l'ammoniac en dihydrogène	24
5	Retour d'expérience	27
5.1	Introduction	27
5.2	Causes des accidents	28
5.3	Conséquences des accidents	29
5.4	Activités de production	31
5.5	Activités de stockage	32
5.6	Activités de transport	32
5.6.1	Résultats de l'étude	32
5.6.2	Mise en perspective vis-à-vis des statistiques de transport	34
5.7	Activités de reconversion	34
5.8	Conclusion de l'accidentologie	35
6	Cadre réglementaire	37
6.1	Classification selon le règlement CLP	37
6.2	Réglementation ICPE	37
6.3	Transport de l'ammoniac	38

6.4	Réglementation ATEX	39
7	Conclusion	40
8	Perspectives et recommandations	41
9	Références	42
10	Annexes	45

Table des figures

Figure 1 : Diagramme pression température de l'ammoniac (source : Encyclopédie de l'ammoniac Air Liquide).....	12
Figure 2 : Graphique du nombre de publications en fonction des années dans le journal « Fuel » depuis 1989.....	18
Figure 3 : Graphique de la répartition des accidents en fonction du type d'utilisation	27
Figure 4 : Graphique de la répartition des causes des accidents.....	29
Figure 5 : Graphique de la répartition des conséquences des accidents.....	30
Figure 6 : Graphique de la répartition des causes des accidents liés aux activités de production	31
Figure 7 : Graphique de la répartition des causes des accidents liés aux activités de stockage	32
Figure 8 : Graphique de la répartition des causes des accidents liés aux activités de transport	33
Figure 9 : Répartition des types de transport utilisés	33
Figure 10 : Pictogrammes de l'ammoniac	37
Figure 11 : Tableau extrait du JORF N°235 du 26/08/20	38

Table des tableaux

Tableau 1 : Identifications de l'ammoniac	11
Tableau 2 : Caractéristiques thermodynamiques	11
Tableau 3 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température de l'ammoniac	12
Tableau 4 : Solubilité de l'ammoniac dans l'eau en fonction de la température	13
Tableau 5 : Masse volumique de l'ammoniac liquide en fonction de la température	13
Tableau 6 : Récapitulatif des caractéristiques d'inflammabilité et explosivité de l'ammoniac	14
Tableau 7 : Effet de l'exposition à l'ammoniac sur l'Homme ^{11 12}	16
Tableau 8 : Concentration létales de l'ammoniac ionisé sur différents organismes vivants.....	17
Tableau 9 : Comparaison des caractéristiques de l'ammoniac avec d'autres carburants (source ¹³)....	19
Tableau 10 : Caractéristiques des différents types de stockage d'ammoniac (source : Ammonia Transport & Storage, International PtX Hub).....	21
Tableau 11 : Avantages et inconvénients de différentes méthodes de décomposition de l'ammoniac (source Huang et al. ²⁵)	25
Tableau 12 : Paramètres de fonctionnement en fonction des sources pour la décomposition de l'ammoniac par procédé thermocatalytique.....	26
Tableau 13 : Bilan humain en fonction des différents domaines étudiés et le nombre d'accidents	30
Tableau 14 : Répartition des conséquences par domaine d'utilisation de l'ammoniac	31
Tableau 15 : Classification du danger selon la réglementation CLP	37
Tableau 16 : Classification au transport de l'ammoniac.....	38

Résumé

Ce rapport a pour but de faire un état des lieux de l'utilisation de l'ammoniac comme vecteur énergétique à travers l'étude des projets en cours, de ses caractéristiques physico-chimiques, du retour d'expérience accidentel et du cadre réglementaire de cette substance.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, , Verneuil-en-Halatte : Ineris - 227464 - v1.0, 20/12/2024.

Mots-clés :

Ammoniac, accidentologie, REX, réglementation, toxicité, inflammabilité, explosivité, hydrogène, dihydrogène, craquage, reconversion, décomposition, conversion.

1 Glossaire

ARIA : Base de données (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents) répertorie les incidents, accidents ou presque accidents qui ont porté, ou auraient pu porter atteinte à la santé ou la sécurité publiques ou à l'environnement

ATEX : ATmosphère EXplosive. Mélange avec l'air, dans les conditions atmosphériques, de substances inflammables sous forme de gaz, vapeurs ou poussières dans lequel, après inflammation, la combustion se propage à l'ensemble du mélange non brûlé.

Domaine d'explosivité : pour qu'un produit combustible puisse former une atmosphère explosive (ATEX) et donner lieu à une explosion, sa concentration doit se situer dans le domaine d'explosivité. Celui-ci est défini par les limites inférieure (LIE) et supérieure (LSE) d'explosivité dans l'air.

CAS : Chemical Abstracts Service: Il s'agit d'une division de l'American Chemical Society qui attribue un numéro d'enregistrement unique (le numéro CAS) à chaque substance chimique décrite dans la littérature scientifique.

CE : numéro de la Communauté européenne attribué aux substances chimiques à des fins de réglementation dans l'Union européenne par la Commission européenne.

CLO : Concentration Limite en Oxygène, c'est la concentration en dioxygène en deçà de laquelle un combustible explosif est considéré inerté (incapable d'exploser).

COP21 : Conférence de Paris de 2015 sur les changements climatiques lors duquel un accord international sur le climat est validé par les 195 pays participants.

EMI : Énergie Minimale d'Inflammation ; dans des conditions d'essais spécifiées, énergie minimale sous forme d'une étincelle qui doit être fournie au mélange comburant / gaz ou vapeur inflammable, pour provoquer son inflammation.

DATALAB : Initiative majeure lancée par l'État français visant à renforcer la recherche, l'innovation et l'utilisation des données massives

GES : Gaz à Effet de Serre

GNL : Gaz naturel, principalement composé de méthane, refroidi à une température de liquéfaction (environ -162°C)

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié

IEMS : L'Interstice Expérimental Maximal de Sécurité est une valeur qui mesure l'épaisseur minimale d'air nécessaire pour empêcher la propagation d'une flamme entre deux parties d'un récipient fermé lors d'une explosion

IC : Installation Classée

LIE : Limite Inférieure d'Explosivité. Concentration minimale du domaine d'explosivité à laquelle une explosion peut survenir. Les concentrations indiquées sont celles pour lesquelles une explosion ne se propage plus pendant les essais.

LSE : Limite Supérieure d'Explosivité. Concentration maximale du domaine d'explosivité à laquelle une explosion peut survenir. Les concentrations indiquées sont celles pour lesquelles une explosion ne se propage plus pendant les essais. COP : Réunions annuelle organisées par les Nations Unies dans le cadre de la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques

ONU : Organisation des Nations Unies, organisation intergouvernementale fondée en 1945.

PSA : Pressure Swing Adsorption en français l'adsorption modulée en pression.

TAI : Température d'Auto-Inflammation, température à partir de laquelle un combustible peut entrer spontanément en combustion.

TNB : 1,3,5-trinitrobenzène est un composé organique explosif.

TNT : Trinitrotoluène, explosif très puissant.

TRL : L'acronyme anglais pour Technology Readiness Level, que l'on peut traduire en français par Niveau de Maturité Technologique.

UE : Union européenne, union politique et économique de 27 États membres.

2 Introduction

2.1 Présentation du sujet

Les accords de Paris sur le changement climatique, adoptés à la COP21 en 2015, ont pour objectif de renforcer la réponse globale aux menaces causées par le changement climatique. Le réchauffement climatique est principalement causé par le CO₂, à 73% sur les 100 prochaines années selon DATALAB¹. Par extension, les vecteurs énergétiques actuels (carburant carboné, d'origine fossile) sont particulièrement visés, en effet ils représentent 43% de la production de CO₂ par combustion en France et 24% dans le monde². Les réserves des fossiles énergétiques actuelles diminuent et cela a et aura un impact sur leur disponibilité à court, moyen et long terme. La disponibilité de l'énergie conditionne toutes nos activités : de l'extraction des matières premières à leur transformation en produits finis, en passant par leur transport. Même les activités de services, pourtant immatérielles, ne pourraient se poursuivre en l'absence d'éclairage des bureaux ou d'alimentation des ordinateurs et des réseaux.

L'ammoniac, dérivé azoté de l'hydrogène, est l'un des vecteurs d'énergie prometteurs : molécule non-carbonée (NH₃), son utilisation comme combustible permet, comme l'hydrogène, d'éviter l'émission de CO₂, de CO ou bien de particules de suies, avec l'avantage d'une production et d'une manipulation plus aisées et plus économiques. Il est ainsi un candidat attrayant pour résoudre les problématiques de stockage, de transport et de distribution, depuis la récupération d'une énergie durable jusqu'aux utilisations mobiles et stationnaires de l'énergie à de multiples échelles : des micropropulseurs aux transports maritimes, sous réserve que l'hydrogène utilisé pour la production d'ammoniac soit issu d'un procédé décarboné. Aujourd'hui environ 200 millions de tonnes d'ammoniac sont produites chaque année dans le monde, environ 70% sont utilisés pour la production d'engrais, le reste est utilisé dans divers procédés industriels tels que la réfrigération, la production d'explosifs, la fabrication de fibres synthétiques et la production de produits de nettoyage. Néanmoins, de nombreux verrous scientifiques et technologiques sont encore à lever pour son usage comme vecteur énergétique, que ce soit dans les domaines de sa production, de son stockage, de son usage et son impact environnemental.

La synthèse industrielle de l'ammoniac a été développée il y a une centaine d'années (1909, Haber-Bosch) pour augmenter les rendements de production alimentaire afin de nourrir une population grandissante au 20^e siècle. Au 21^e siècle, la production d'ammoniac à partir d'énergie renouvelable pourrait jouer un rôle important dans la réduction d'émissions de gaz à effet de serre et contribuer à la mitigation du changement climatique. L'utilisation de l'ammoniac comme carburant suscite des interrogations en raison de ses propriétés dangereuses (inflammabilité, toxicité), des émissions de NOx associées, des pertes énergétiques liées à sa production et à sa reconversion en hydrogène. Cependant l'ammoniac se distingue par sa haute densité énergétique, sa facilité de stockage et de transport, son infrastructure existante partiellement adaptée, sa combustion relativement propre et son potentiel pour les piles à combustible.

2.2 Objectif du rapport

La présente étude s'inscrit dans l'opération A.3, relative à l'évaluation des risques associés à l'ammoniac comme vecteur énergétique, du programme d'appui au ministère SIT01. L'objectif de cette opération est de connaître les applications envisagées, de décrire les technologies associées et, si cette filière se développe, d'identifier les risques accidentels et environnementaux correspondants. Ce rapport a pour mission de faire un état des lieux de l'utilisation de l'ammoniac, plus particulièrement l'ammoniac vert, comme vecteur énergétique.

Ce rapport est structuré en quatre chapitres qui présentent respectivement :

- Les potentiels de danger de l'ammoniac, mis en lumière par ses caractéristiques physiques et chimiques.
- Le contexte et l'état des lieux de l'utilisation de l'ammoniac comme vecteur énergétique. Nous étudierons les différentes initiatives lancées (projets industriels et de recherche) et les avantages et inconvénients de son utilisation comme carburant. Nous nous intéresserons également aux utilisations et infrastructures actuelles.
- Une étude de l'accidentologie de l'ammoniac a été réalisée où près de 1000 accidents ont été identifiés.
- Le cadre réglementaire actuellement en vigueur.

3 Potentiels de danger

L'ammoniac, comme toute substance, possède différentes propriétés chimiques, physiques et toxicologiques, les étudier permettra de mieux comprendre les risques engendrés par la manipulation de l'ammoniac.

3.1 Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac

3.1.1 Introduction

L'ammoniac est identifié de la manière suivante :

Noms	Ammoniac ou ammoniac anhydre
Numéro CAS	7664-41-7
Numéro CE	007-001-00-5
Code réfrigérant	R717
Numéro ONU	1005
Formule chimique	NH ₃
Masse Molaire	17,03 g.mol ⁻¹

Tableau 1 : Identifications de l'ammoniac

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP, 0°C et 1,013 bar), l'ammoniac se trouve à l'état gazeux. Il est incolore, plus léger que l'air et son odeur est vive. Il n'est pas à confondre avec l'ammoniaque, qui est une solution aqueuse contenant des ions ammonium (NH₄⁺) issues de la dissolution de l'ammoniac (gaz) dans l'eau. Cette étude se concentre principalement sur le gaz ammoniac.

3.1.2 Données thermodynamiques

Les principales données thermodynamiques de l'ammoniac sont les suivantes :

Caractéristiques thermodynamiques	
Point de fusion	-77,7°C
Point d'ébullition	-33,4°C
Température critique	132,4°C
Pression critique	114,8 bars
Chaleur de fusion	323,3 kJ/kg (à 1,013 bar)
Chaleur de vaporisation	1210 kJ/kg à -15°C et 1370 à -33,4°C
Viscosité dynamique du liquide	10,225 mPa.s à -33.4°C

Tableau 2 : Caractéristiques thermodynamiques

Relation pression/température					
Température (°C)	-77,7	-33,3	0	20	30
Pression de vapeur saturante (en bar absolue)	0,061	1,013	4,29	8,56	11,66

Tableau 3 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température de l'ammoniac

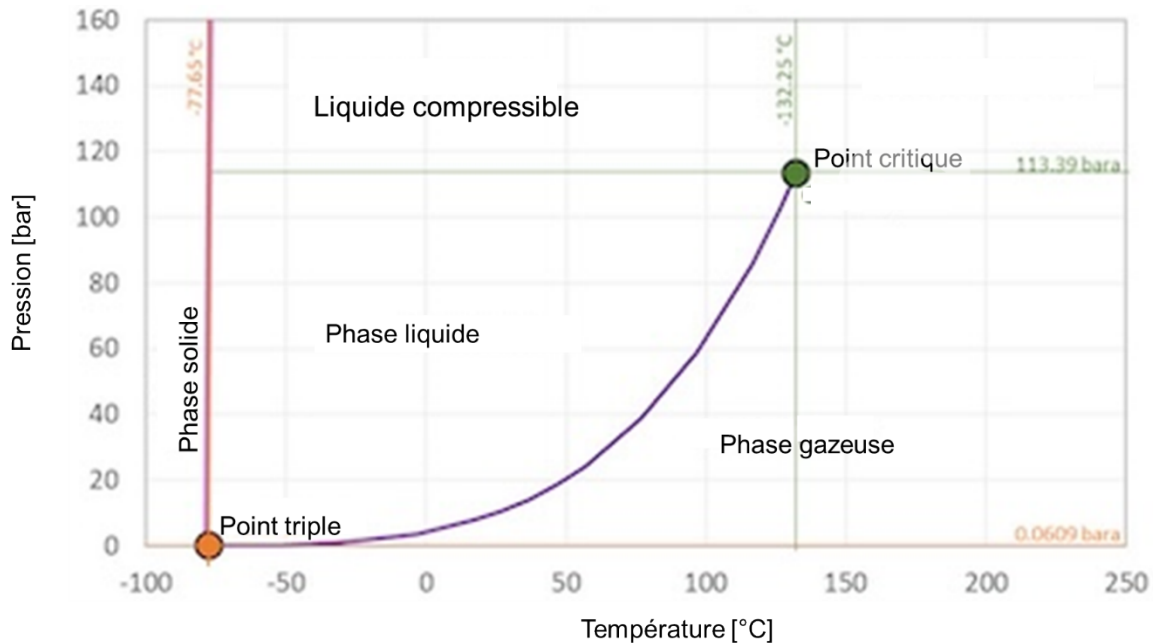


Figure 1 : Diagramme pression température de l'ammoniac (source : Encyclopédie de l'ammoniac Air Liquide)

Dans les conditions ambiantes ($P=1$ atm, $T=20^{\circ}\text{C}$), l'ammoniac est un gaz. Cependant, à basse température et/ou haute pression, le gaz devient liquide, et dans des conditions encore plus extrêmes, solide. Le diagramme de phase de l'ammoniac montre le comportement des phases en fonction des variations de température et de pression.

Au point triple de l'ammoniac, les conditions suivantes prévalent :

- Température : 195,49 K ($-77,65^{\circ}\text{C}$)
- Pression : 0,0611 bar (6110 Pa)

A ce point unique, les trois phases de l'ammoniac (gaz, liquide et solide) coexistent en équilibre thermodynamique. La pression de vapeur de l'ammoniac liquide est égale à la pression de vapeur de l'ammoniac solide. Au point critique (405,4 K et 113 bar), il n'y a pas de changement d'état lorsque la pression ou la température augmentent.

3.1.3 Solubilité dans l'eau

L'ammoniac est très soluble dans l'eau. Le Tableau 4 renseigne la solubilité de l'ammoniac en fonction de la température³.

Solubilité de l'ammoniac dans l'eau				
Température (°C)	0	20	40	60
Solubilité (g/l)	895	529	316	168

Tableau 4 : Solubilité de l'ammoniac dans l'eau en fonction de la température

La dissolution de l'ammoniac dans l'eau est fortement exothermique : 2 000 kJ par kg d'ammoniac dissous dans l'eau.

3.1.4 Densité et masse volumique

En phase gazeuse, l'ammoniac a une masse volumique de 0,772 kg/m³ à 0°C et de 0,610 kg/m³ à 20°C, soit une densité de 0,597 par rapport à l'air.

En phase liquide, la masse volumique de l'ammoniac est fonction de la température, tel que reporté dans le Tableau ci-dessous.

Masse volumique en fonction de la température										
Température (°C)	-40	-33,3	-20	-10	0	10	20	30	50	100
Masse volumique (kg.m ⁻³)	690	679	659	647	634	621	607	592	558	452

Tableau 5 : Masse volumique de l'ammoniac liquide en fonction de la température

3.1.5 Inflammabilité et explosivité

Avant de passer en revue les caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité de l'ammoniac, il est intéressant de rappeler que les premiers travaux sur le sujet remontent au début du 19^e siècle. Les premières limites d'inflammabilité d'un mélange ammoniac/oxygène ont été publiées en 1809. Malgré ces résultats particulièrement précoces, pendant très longtemps, le caractère inflammable et explosible de l'ammoniac a été occulté. Ainsi, il est reporté que des experts allemands au début du 20^e siècle, ont mis en cause une décomposition de l'ammoniac pour expliquer des explosions qui s'étaient produites dans des installations de réfrigération⁴.

Les principales caractéristiques d'inflammabilité sont les suivantes :

Caractéristique d'inflammabilité et explosivité de l'ammoniac	
IEMS	3,2 mm ⁵
LIE/LSE (dans l'air)	15%/28% ⁶
LIE/LSE (dans l'O₂)	14%/79,0% ⁷
Concentration limite en oxygène	14,3% ⁴ (inertage au diazote)
Energie Minimale d'Inflammation	De 8 mJ à 300mJ selon Mirhadi ⁸ 680 mJ selon Jeong ⁶
T° Auto-inflammation	650°C ⁴
Violence d'explosion	6 atm ⁴
Vitesse fondamentale de flamme	0,07 m.s ⁻¹ (Air/NH ₃ 23%v/v) ⁹

Tableau 6 : Récapitulatif des caractéristiques d'inflammabilité et explosivité de l'ammoniac

L'interstice expérimental maximal de sécurité (IEMS) de cette substance (3,2 mm) est élevé comparé au méthane (1,14 mm), propane (0,92 mm), éthylène (0,65 mm) ou encore le dihydrogène (0,37mm). Cette valeur traduit l'écart minimal entre deux parois à travers lequel une flamme peut se propager, elle est utilisée dans l'industrie pour déterminer la dimension de dispositif de sécurité (arrête flamme, coffret électrique, ...).

La plage d'inflammabilité de l'ammoniac dans l'air est nettement moins étendue que celle du dihydrogène (4 à 77%). Etudier la plage d'inflammabilité, obtenue par mesure de LIE et LSE, permet d'identifier les concentrations critiques à partir desquelles le composé est susceptible de s'enflammer.

L'énergie minimale d'inflammation (EMI) permet de mesurer la sensibilité de la substance à s'enflammer à l'aide d'une décharge électrique. L'EMI de l'ammoniac varie beaucoup d'un auteur à un autre, cela est causé par la difficulté à quantifier l'énergie de décharge des dispositifs expérimentaux utilisés. Malgré cette imprécision, on peut conclure que son EMI est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celle de gaz comme le dihydrogène (0,017 mJ) ou le méthane (0,28 mJ).

La concentration minimale en oxygène (CLO) de l'ammoniac, 14,3%, est élevée par rapport aux CLO obtenues habituellement pour les hydrocarbures (11 à 12%) et très élevée comparé à celle du dihydrogène (4,6%). Cela traduit également sa faible tendance à rentrer en combustion, il est plus simple à inerte que la plupart des gaz inflammables.

La vitesse fondamentale de la flamme pour l'ammoniac (0,07 m.s⁻¹) est cinq fois moins élevée que celle du méthane ou propane (0,35 m.s⁻¹ à 0,40 m.s⁻¹)¹⁰. Une flamme lente indique qu'un composé a plus de difficulté à brûler.

W. BUCKLEY et H.W. HUSA⁴ ont, parmi les différents travaux qu'ils ont menés sur l'ammoniac, travaillé sur le passage d'un régime déflagrant à un régime détonant, dans le cas d'explosion d'ammoniac. Ils considéraient, en effet, que la difficulté à enflammer de l'ammoniac (EMI élevée comparée à d'autres gaz combustibles) ne prévenait en rien de l'apparition d'un régime détonant et que seule la distance d'induction à un régime détonant pouvait être modifiée en comparaison à d'autres combustibles. Ils ont ainsi mesuré, au cours de leurs essais dans une canalisation de 2 pouces, une vitesse de propagation de l'onde de choc pour un mélange ammoniac-dioxygène de 2377 m.s⁻¹ mesurée à 27,4 m. Cette vitesse mesurée est du même ordre de grandeur que les vitesses reportées pour des mélanges dihydrogène - dioxygène ou hydrocarbure-dioxygène. La distance d'induction que W. BUCKLEY et H.W. HUSA⁴ ont constaté pour un mélange ammoniac-dioxygène dans une canalisation de 2 pouces est dix fois plus grande que pour un mélange dihydrogène - dioxygène.

Toutes les caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité précitées traduisent le fait que l'ammoniac est un gaz combustible nettement moins réactif, vis-à-vis de l'air, que la plupart des autres gaz combustibles.

3.2 Réactivité

L'ammoniac est capable de réagir avec de nombreuses substances chimiques.

Halogène

Il réagit avec les halogènes (fluor, chlore, brome, iode) pour former des trihalogénures d'azote, ce sont des composés instables et explosifs. Avec le dichlore, il peut exploser si le mélange est chauffé ou si le chlore est en excès, à cause de la formation de trichlorure d'azote. Il peut également exploser si on lui permet de réagir avec du pentafluorure de brome (BrF_5).

Métaux lourds

L'ammoniac est capable de réagir avec quelques métaux lourds (argent, or, mercure...) pour produire des matériaux qui peuvent exploser violemment quand ils sont séchés ;

- Avec du chlorure d'or, AuCl_3 , sous une large variété de conditions, la présence d'ammoniac conduit à des composés explosifs ou fulminants qui explosent quand ils sont chauffés,
- Avec les oxydes d'argent, AgO , Ag_2O , il y a formation de composés explosifs,
- Avec du mercure, Hg , la réaction donne des produits qui sont fortement explosifs et qui détonent facilement.

Oxydants et peroxydes

L'ammoniac réagit sur de nombreux oxydes et peroxydes : le peroxyde de chlore à froid, l'anhydrique iodique à chaud, les perchlorates qui donnent lieu à une réaction violente vers 250°C . Le mélange d'un composé oxydant et d'ammoniac liquéfié peut exploser sous l'effet d'un choc.

Par exemple ;

- Avec le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , de l'ammoniac dissous dans 99,6% de peroxyde donne une solution instable qui explose violemment,
- Avec le chlorure de nitryle, ClNO_2 , l'interaction est très violente, même à -75°C ,
- Avec le difluorure de trioxygène, F_2O_3 , la réaction peut causer des inflammations et des explosions, même à -183°C . Avec de l'ammoniac solide, il réagit pour donner des inflammations ou des explosions,
- Avec de l'oxygène, O_2 , s'ils sont mis en contact dans un appareil réfrigérant, il peut y avoir une explosion. De plus, en présence d'ammoniac, l'oxygène peut accélérer ou provoquer de la corrosion

Acides

Avec certains acides, des réactions violentes sont observées telles que :

- Avec l'acide hypochloreux pur, HClO , l'ammoniac sous forme gazeuse explose à son contact et libère du chlore,
- Avec l'acide nitrique, HNO_3 , un jet d'ammoniac brûle dans une atmosphère d'acide nitrique.

Autres réactions

L'ammoniac peut aussi causer des réactions incandescentes, par exemple :

- Avec le bore, B , chauffé dans une atmosphère d'ammoniac sec,
- Avec l'anhydride chromique, CrO_3 , l'ammoniac gazeux décompose le trioxyde sec avec incandescence à la température ambiante.

L'ammoniac peut également former des mélanges auto-inflammables :

- Avec l'acide nitrique, HNO_3 ,
- Avec le dichlorure de chromyle, CrO_2Cl_2 , l'ammoniac peut être enflammé par ce produit.

Des réactions explosives peuvent également avoir lieu avec les produits suivants : acétaldéhyde, acide hypochloreux, ferricyanure de potassium.

Stabilité

A température ordinaire, l'ammoniac gazeux est un composé stable. Sa dissociation en dihydrogène et en azote ne commence que vers 450 – 500°C. En présence de certains métaux comme le fer, le nickel, l'osmium, le zinc, l'uranium, cette décomposition commence dès la température de 300°C et est presque complète vers 500 à 600°C.

3.3 Toxicité

Dans ce domaine, la multiplicité et la dispersion des données publiées rendent difficile le choix de valeurs chiffrées à considérer.

A cela deux raisons fondamentales :

- L'absence d'expérimentation humaine pour les concentrations élevées ;
- La disparité des individus constituant un échantillonnage humain, par rapport à un échantillonnage d'animaux de laboratoire sélectionnés pour lequel la réponse varie peu d'un animal à un autre.

L'exposition prolongée et répétée à l'ammoniac entraîne une tolérance plus élevée. Les odeurs et les effets irritants sont perçus plus difficilement. On pourra noter que les seuils de perception olfactive seront très variables suivant l'individu, allant de quelques ppm à plusieurs dizaines de ppm.

Toxicologie humaine

L'ammoniac est une substance corrosive, la sévérité des effets sur la santé dépend du temps d'exposition et de la concentration. L'exposition à une concentration élevée (>700 ppm) cause l'irritation immédiate des yeux, du nez et des voies respiratoires qui peuvent résulter en cécité, lésions pulmonaires ou décès. L'inhalation d'une faible concentration provoque des tousséments et irritation du nez et de la gorge. Cette substance réagit avec l'eau pour produire de l'ammoniaque (hydroxyde d'ammonium), c'est un composé très corrosif qui s'attaque aux cellules avec lesquelles il rentre en contact. Pour réduire les effets d'une exposition, il est important de se laver les yeux et la peau le plus rapidement possible avec de grandes quantités d'eau. Il n'existe pas d'antidote pour un empoisonnement à l'ammoniac, mais les effets qu'il génère peuvent être traités, la plupart des victimes survivent. Les personnes qui ont de sérieux symptômes auront besoin d'être soignées à l'hôpital. Aucun moyen sûr n'existe pour attester de l'exposition d'une personne à l'ammoniac, de plus, de tels analyses ne seraient pas utiles dans une situation d'urgence. Des analyses permettent de détecter l'ammoniac dans l'urine ou le sang, cependant ils ne peuvent pas garantir que l'exposition est due à une source externe car cette substance est naturellement présente dans l'organisme. Le Tableau 7 présente les différents symptômes provoqués par des expositions à différentes concentrations d'ammoniac. On remarque qu'une très courte exposition à une très petite concentration (2 heures, 50 ppm) provoque déjà des effets indésirables sur l'organisme. Cette substance est très dangereuse et nécessite d'être manipulée avec grande précaution.

Concentration en ppm	Symptômes
50	Irritation des yeux, nez et de la gorge (2 heures d'exposition)
100	Rapide irritation des yeux et des voies respiratoires
250	Tolérance maximale pour les Hommes (30 à 60 minutes)
700	Irritation immédiate des yeux et des voies respiratoires
>1500	Œdème pulmonaire, toux et laryngospasme
2500-4500	Exposition fatale en 30 minutes
5000-10000	Rapidement fatale, mort causée par l'obstruction des voies respiratoires, provoque également des brûlures cutanées

Tableau 7 : Effet de l'exposition à l'ammoniac sur l'Homme^{11 12}

Toxicologie de la faune et de la flore

L'ammoniac libre (non ionisé) dans les eaux de surface est toxique pour les poissons. Cependant, les ions ammonium ne le sont pas. Ainsi, en cas de contamination de l'eau par l'ammoniac, les sels d'ammonium qui peuvent se former ne présentent pas de risque toxique. La valeur du pH de l'eau est importante car l'ammoniac libre se forme pour des pH supérieurs à 7,5-8,0. Pour la truite, des troubles apparaissent dès 0,3 mg.l⁻¹. Les percidés (ou les catostomidés) et les salmonidés sont les variétés les plus sensibles pour les espèces en eau douce. Pour l'eau de mer, les crevettes apparaissent comme l'espèce invertébrée la plus sensible. Selon les poissons, le risque de mortalité apparaît entre 1,2 et 5 mg.l⁻¹ (ces valeurs se réfèrent à l'ammoniac non ionisé). Pour l'ammoniac ionisé, les différentes concentrations létales pour quelques espèces sont :

Daphnies	LC_{50%}	24 h	27 mg.l⁻¹
Poissons	LC _{50%}	24 h	182 mg.l ⁻¹
Algues	LC _{50%}	5 jours	185 mg.l ⁻¹

Tableau 8 : Concentration létales de l'ammoniac ionisé sur différents organismes vivants

L'ammoniac est toxique dans les plantes et ne peut pas être excrété. Il est assimilé par combinaison avec des chaînes carbonées, et ainsi l'excès d'ammoniac peut passer dans le métabolisme du sucre. Quelques plantes ont des manières spéciales pour l'assimilation de l'ammoniac, les habilitant à le tolérer ou à l'utiliser préférentiellement. L'ammoniac est considéré comme biodégradable et non accumulable, cependant pour les sols, il y a un risque de pollution de la nappe phréatique à forte concentration instantanée.

4 Contexte et état des lieux de l'utilisation de l'ammoniac comme vecteur énergétique

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la potentielle utilité de l'ammoniac en tant que vecteur énergétique et l'utilisation actuelle de celui-ci. Actuellement, c'est un gaz qui est principalement utilisé au niveau industriel, utilisation qui semble dorénavant se diversifier à travers diverses initiatives que nous aborderons dans la suite de ce chapitre.

4.1 Potentiel de l'ammoniac dans la transition énergétique

Contrairement au stockage électrochimique, le stockage chimique de l'énergie semble être une approche intéressante pour un stockage sur du long terme. Les carburants chimiques sont fiables, relativement faciles à transporter et possèdent des densités énergétiques massiques ou volumiques relativement élevées. D'autre part, les infrastructures requises sont déjà en place sur l'ensemble du globe. Ces dernières années, un vif intérêt s'est créé autour du dihydrogène pour son utilisation en tant que vecteur énergétique. Les technologies de production de celui-ci se développant de plus en plus, son stockage représente un réel défi pour son utilisation à grande échelle. L'ammoniac pourrait servir de vecteur pour le dihydrogène renouvelable dans une économie basée sur l'azote, gaz présent en abondance dans l'atmosphère. Concrètement, l'ammoniac permettrait de densifier le dihydrogène à un coût relativement faible.

4.1.1 Engouement autour de l'ammoniac comme vecteur énergétique

L'intérêt pour l'ammoniac en tant que carburant augmente exponentiellement depuis 2019, une recherche Scopus des articles publiés dans le journal « Fuel » (ISSN 0016-2361) avec pour termes recherchés « ammonia » et « fuel » a permis d'établir le graphique présenté en Figure 2.

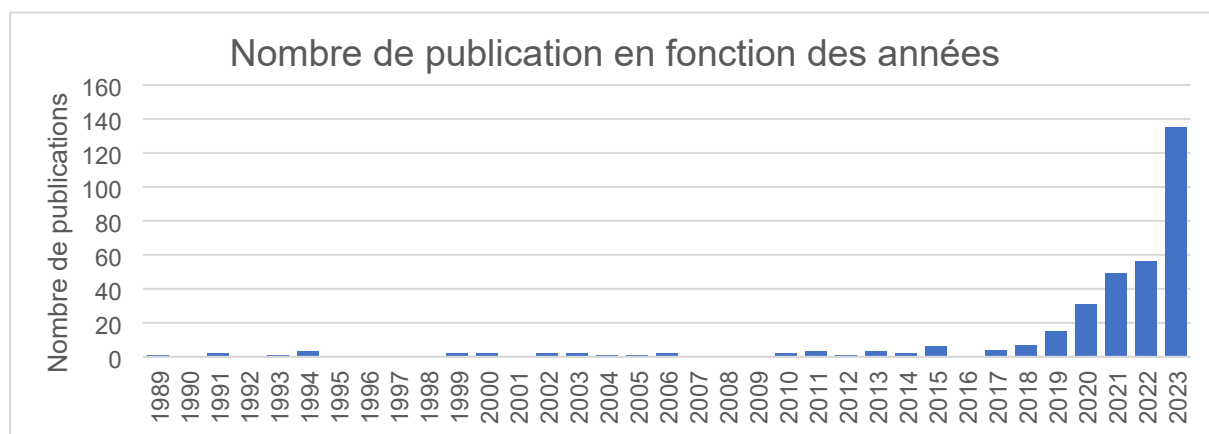


Figure 2 : Graphique du nombre de publications en fonction des années dans le journal « Fuel » depuis 1989

Cet intérêt de la part de la communauté scientifique est accompagné par de nombreux projets de recherche, association, etc., certain(e)s ont été listés dans le tableau joint en **Annexe 1**. Ce tableau présente les domaines pour lesquels l'ammoniac revêt un intérêt en tant que vecteur énergétique. Le domaine qui ressort en particulier est le transport maritime où l'ammoniac est utilisé en tant que carburant. L'utilisation de l'ammoniac en substitution des carburants fossiles permet de réduire les émissions de GES (Gaz à Effet de Serre) de ce secteur d'activité très émetteur (3,4% des émissions mondiales de GES causées par le transport maritime selon l'Agence Européenne de l'Environnement en 2022). L'UE souhaite d'ailleurs diminuer par deux ces émissions d'ici 2050. Il y a également le domaine du stockage de l'énergie issue de procédés renouvelables, les sources renouvelables (i.e. l'éolien et le solaire) ne permettent pas un accès constant ou à la demande de l'énergie. C'est pourquoi il est important de pouvoir la stocker quand elle est disponible et de la réinjecter dans le réseau lorsque l'on en a besoin. On pourra également noter un intérêt porté à son utilisation comme carburant pour le transport personnel, en l'utilisant en tant que tel ou en tant que source de dihydrogène mais également à son utilisation dans des lieux isolés pour remplacer les groupes électrogènes fonctionnant au diesel.

4.1.2 L'ammoniac et les différents carburants liquides

Dans le Tableau 9 sont répertoriées quelques caractéristiques physico-chimiques de différents carburants, notamment celles de possibles candidats pour remplacer les carburants usuels. Même si le dihydrogène suscite un vif intérêt, son stockage représente un réel défi pour son utilisation à grande échelle. La méthode actuelle consiste à le stocker à haute pression (350 ou 700 bar), ce qui n'est pas sans poser des risques au moment de sa manipulation. Il est aussi possible de le stocker à l'état liquide, mais encore faut-il disposer de réservoirs cryogéniques pour le conserver à -253 degrés Celsius ce qui requiert des matériaux spécifiques et coûteux, sans compter le coût engendré par un stockage à cette température (cycle de refroidissement et maintien de la température) là aussi avec des risques associés. La mise en œuvre du stockage de dihydrogène est, quelle que soit sa forme, coûteuse et complexe.

L'ammoniac, quant à lui, est généralement stocké sous forme liquide, soit comprimé (>8,5 bar) ou liquéfié (<-33°C). Les risques physiques liées au stockage de l'ammoniac sont similaires à ceux du dihydrogène mais sont nettement diminués du fait de paramètres de stockage beaucoup plus proches de l'ambiant. Malgré cela la manipulation d'ammoniac s'avère très dangereuse à cause de sa toxicité.

Substances	Densité énergétique (MJ/l)	Densité (kg/m ³)	Indice d'octane	Vitesse de flamme (m/s)	Limite d'inflammabilité (%v/v)	Energie minimale d'inflammation
NH₃ réfrigéré et liquéfié	12,69 (1 atm et -33°C)	682	>130	0,067	15-28	680
NH₃ comprimé et liquéfié	11,65 (300 atm et 25°C)	626	>130	0,067	15-28	680
H₂ réfrigéré et liquéfié	8,5 (1 atm et -253°C)	70,85	>130	3,25	4,7-75	~0,016
H₂ comprimé et gazéifié	2,46 (300 atm et 25°C)	20,54	>130	3,25	4,7-75	~0,016
Diesel n-dodecane	32,89 (1 atm et 25°C)	745,7	<20	~0,80	0,43-0,6	~0,23
Essence iso-octane	n-octane 30,93 (1 atm et 25°C)	n-octane 697,6	100	0,41	0,6-8	~0,14
Methanol	15,65 (1 atm et 25°C)	786,3	108,7	0,56	6,7-36	0,14
Ethanol	21,07 (1 atm et 25°C)	785,1	108,6	0,58	3,3-19	0,6

Tableau 9 : Comparaison des caractéristiques de l'ammoniac avec d'autres carburants (source¹³)

Le dihydrogène possède la densité énergétique volumique la plus faible de tous les carburants étudiés ce qui met en lumière les difficultés de son stockage. Les difficultés pratiques de l'utilisation de NH₃ réside dans sa mauvaise inflammabilité qui se reflète par un indice d'octane élevée, une température d'auto-inflammation élevée (924 K¹³) et une vitesse de flamme particulièrement faible. Il ne faut également pas oublier que c'est un gaz toxique, qui peut émettre des niveaux significatifs de polluants lors de sa combustion (NO_x et NH₃ résiduel). Tout de même, certains de ces inconvénients peuvent se présenter comme des avantages notamment en termes de sécurité face aux risques d'incendies et d'explosions.

4.2 Utilisations actuelles de l'ammoniac

L'ammoniac est l'un des plus importants produits chimiques de synthèse et se situe au deuxième rang derrière l'acide sulfurique. Il intervient dans la production de la plupart des composés nitrés et 87%¹⁴ de sa production est utilisée pour la fabrication d'engrais.

4.2.1 Utilisations en tant que vecteur énergétique

L'ammoniac a déjà été utilisé comme vecteur énergétique épisodiquement avant le 21^e siècle, mais nettement plus depuis les deux dernières décennies. Nous pouvons souligner les initiatives suivantes :

- 1943 : Les pénuries de carburant durant la seconde guerre mondiale ont poussé le gouvernement Belge à utiliser de l'ammoniac pour faire fonctionner les bus utilisés dans le transport public. Il s'agissait d'un moteur ammoniac/charbon développé par Emerich Kroch ;
- 1960 : L'avion fusée « X-15 » a battu les records d'altitude (108 km) et de vitesse (Mach 6,7) en utilisant de l'ammoniac comme carburant ;
- 2007-2012 : L'université du Michigan utilisa un véhicule pour traverser les états unis de Detroit à San Francisco en fonctionnant grâce à un mélange d'essence et d'ammoniac ;
- 2012-2015 : Le Korea Institute of Energy Research a développé un moteur fonctionnant avec un mélange NH_3 /essence (70% NH_3) ;
- 2014 : AIST Japan a développé une turbine à gaz fonctionnant sous un mélange kérosène/ NH_3 (30%) ou CH_4/NH_3 ou NH_3/H_2 ;
- 2017 : Chugoku Electric Power, brûleur à lit fluidisé charbonné fonctionnant jusqu'à 25% d'ammoniac ;
- 2023 : Toyota et GAC annoncent le développement d'un moteur à combustion interne fonctionnant à l'ammoniac NH_3 (90% de CO_2 en moins).

Cette substance a jusque-là surtout été utilisée dans des moteurs à combustion interne. La complexité de son utilisation directe comme carburant réside dans sa mauvaise capacité à s'enflammer, des ratios de compression très élevés, entre 35:1 et 50:1, sont nécessaires pour permettre l'utilisation de ce carburant (les moteurs conventionnels à essence ou diesel ont des ratios inférieurs à 23:1). Des statistiques fournies par la plateforme « Alternative Fuels Insight » de DNV annonce qu'en 2023, ce sont 298 bateaux fonctionnant à base de carburants alternatifs qui ont été commandés. Le méthanol et le GNL sont à égalité (138 et 130 commandes respectivement) mais l'année 2023 marque surtout l'arrivée de l'ammoniac sur le marché avec 11 commandes. Le constructeur de moteurs de bateaux Wärtsilä a annoncé, fin 2023, la commercialisation d'un moteur fonctionnant à l'ammoniac destiné à une utilisation pour le transport maritime. Le constructeur promet une réduction de 30% des émissions de gaz à effet de serre par rapport à un moteur diesel comparable, permettant ainsi d'atteindre l'objectif actuel de l'UE pour les émissions des navires d'ici 2050. L'ammoniac semble, actuellement, se diriger vers une utilisation principalement tournée vers le transport maritime de marchandises.

4.2.2 Autres utilisations de l'ammoniac

L'ammoniac est utilisé dans de très nombreux domaines, comme l'illustre la liste suivante :

- Fertilisation : L'ammoniac anhydre est une matière première pour la fabrication de la plupart des engrais azotés, notamment le nitrate d'ammonium, le sulfate d'ammonium, l'urée et les solutions azotées (mélanges liquides de nitrate d'ammonium et d'urée), mais il est aussi, bien que de façon marginale, utilisé directement comme engrais ;
- Alimentation animale : L'ammoniac anhydre est aussi employé en alimentation animale pour traiter des fourrages et pailles destinés à l'alimentation des ruminants. Ce traitement a pour effet d'améliorer leur teneur en azote, leur appétence et leur digestibilité ;
- Réfrigération : Il est utilisé comme fluide réfrigérant et permet d'atteindre des températures avoisinant les -70°C ;
- Coloration du bois : l'ammoniac est utilisé pour colorer des meubles en bois (coloration par réaction avec les tannins) ;
- Tissus : il possède plusieurs utilités dans l'industrie du tissu : Tannage, production de colorant, production de tissus synthétiques, mercerisation et agent blanchissant ;
- Explosif : il joue un rôle important dans la synthèse de tous les explosifs nitrés (TNT, TNB, Nitroglycérine, etc.) ;

- Agent antimicrobien pour l'agroalimentaire : il est utilisé depuis au moins 1895 pour la conservation des bouillons et est actuellement utilisé pour réduire ou éliminer les contaminations microbiennes de la viande de bœuf ;
- Raffinage du pétrole : Il est utilisé pour éliminer le SO₂ lors de la combustion de carburant fossile ;
- Cosmétique (Teinture capillaire, ...) ;
- Agent de nettoyage ;
- Pesticide.

Développer des filières vertes de production d'ammoniac permettrait de réduire l'impact environnemental de toutes les industries précédemment évoquées.

4.3 Infrastructures déjà présentes

4.3.1 Stockage de l'ammoniac

Les technologies de stockage et transport de l'ammoniac sont déjà développées. Il est stocké sous forme liquéfié selon 3 méthodes différentes : sous pression semi-réfrigéré et réfrigéré. Par ailleurs, une méthode de stockage à l'état solide absorbé est en cours de développement. Les conditions de stockage de ce gaz sont très proches de celle du GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié), les technologies utilisées sont également similaires à la différence près que pour l'ammoniac, elles doivent être résistantes à la corrosion. Le Tableau 10 récapitule les différents types de stockage, basé sur les travaux de Rouwenhorst et al.¹⁵.

Type	TRL	Pression (bars)	Température (°C)	Kg NH ₃ par Kg d'acier	Capacité (tonnes NH ₃)	Réfrigération ?
Stockage pressurisé	9	16 – 18	20 – 25	2,8 – 6,5	<270 ou <1500	Non
Stockage semi-réfrigéré	9	3 – 5	0	10	450 – 2700	Une étape
Stockage basse température	9	1,1 – 1,2	-33	41-45	4500 – 45000	Deux étapes
Stockage à l'état solide absorbé	3-4	1 - 30	20 – 250	-	-	Non

Tableau 10 : Caractéristiques des différents types de stockage d'ammoniac (source : Ammonia Transport & Storage, International PtX Hub)

4.3.1.1 Stockage de l'ammoniac réfrigéré

La méthode la plus commune de stockage de l'ammoniac est par réfrigération pour raison d'une densité plus importante et beaucoup moins onéreuse par unité de volume stocké. Les réservoirs réfrigérés sont de grands réservoirs cylindriques à axe vertical d'une capacité de 5 000 à 60 000 m³. Ils sont isolés de façon à limiter le réchauffement de l'ammoniac. La température est maintenue en dessous de la température d'ébullition du liquide par aspiration des vapeurs puis compression, condensation et réinjection du liquide froid dans le bac de stockage, l'ensemble formant un groupe frigorifique où le réservoir serait l'évaporateur. La pression est légèrement supérieure à la pression atmosphérique afin d'éviter les entrées d'air. Contrairement aux deux autres catégories de stockage, ces réservoirs ne sont pas soumis à la réglementation Equipements sous pression. Plus de 1000 réservoirs de stockage réfrigéré d'ammoniac sont en service dans le monde dont 400 aux Etats Unis. Les réservoirs réfrigérés cylindriques sont généralement à double paroi car (selon Hale) cette solution s'avère poser moins de problèmes en exploitation. Les réservoirs constitués d'une seule enveloppe isolée par des panneaux de matière isolante (type laine de roche) ou par des films comportant de l'aluminium, recouverts d'une peau métallique de protection, présentent en effet certains inconvénients.

Il est arrivé dans certains cas, que la peau externe insuffisamment étanche (du fait des variations de température et de la dilatation des plaques) permette l'infiltration d'eau et la formation de glace pouvant provoquer un endommagement ou une perte de l'isolation thermique. Il semble toutefois que ces problèmes aient pu être résolus, depuis plusieurs années, avec l'arrivée sur le marché de nouveaux matériaux permettant de réaliser des joints plus fiables entre les plaques de la peau externe. En raison du transfert de chaleur de l'environnement vers le réservoir de stockage, environ 0,04 %¹⁶ de gaz s'évapore par jour pour des grands réservoirs, phénomène appelé boil-off.

4.3.1.2 Stockage de l'ammoniac semi-réfrigéré

En général, l'ammoniac est maintenu à une température proche de 0°C sous une pression voisine de 4 bars, par des groupes frigorifiques (principe analogue au stockage cryogénique). Les réservoirs de stockage sont principalement de type sphérique, car cette forme géométrique correspond aux contraintes mécaniques minimales. Huit stockages d'ammoniac semi-réfrigéré de capacité supérieure à 100 tonnes sont connus en France.

4.3.1.3 Stockage de l'ammoniac par compression

Le stockage de l'ammoniac sous pression, en générale entre 16 à 18 bars, est généralement considéré plus dangereux que par réfrigération, en effet, la cuve est constamment sous contrainte et possède un potentiel énergétique élevé en tout temps. Une des problématiques de ce type de stockage est causé par l'évaporation de l'ammoniac au cours de son prélèvement sous forme de gaz, qui va refroidir considérablement le stockage jusqu'à réduire la pression dans celui-ci pouvant provoquer l'arrêt de l'approvisionnement en NH₃. Il est possible de remédier à ce problème en ajoutant un vaporisateur dans la cuve qui aura pour rôle de chauffer l'ammoniac pour faciliter l'évaporation.

Le stockage solide à l'état absorbé étant peu développé, il n'est pas décrit en détails du fait du peu d'informations disponibles.

4.3.2 Transport de l'ammoniac

Transporter de grandes quantités d'ammoniac sur de longues distances est plus économique par pipeline que par barge ou rail, cependant l'utilisation de pipeline est limitée par la géographie et le manque de flexibilité de cette technique. Les pipelines sont utilisés sur toute la planète, le NuStar aux Etats-Unis, long de 3000 km, transporte 2,9 millions de tonnes d'ammoniac par an. Les débits des pipelines sont limités par la vitesse d'érosion (maximum 50% de celle-ci)¹⁷ et le diamètre interne de la canalisation. Concernant le transport par bateaux (ou barge), il est bien plus important en quantité que celui par rail, pour cette raison ce type de transport a un haut niveau de maturité avec des capacités comprises entre 20 000 et 60 000 m³. Le transport par rail se fait généralement dans des citernes capables de stocker 70 à 72 tonnes, cependant l'ammoniac est rempli à un maximum de 57 à 85% du volume pour éviter les problèmes causés par l'expansion thermique. Enfin, le transport routier (capacité d'une vingtaine de tonnes), n'est utilisé que pour les courtes distances (<150km) ou quand les autres types de transport ne sont pas possibles. D'une manière générale, une combinaison des différents modes de transport est utilisée.

4.4 Procédés de production et de reconversion de l'ammoniac en dihydrogène

La production de l'ammoniac est l'enjeu majeur de son utilisation comme vecteur énergétique durable, sa production actuelle est dépendante des carburants fossiles et génère 1% des émissions de CO₂ à l'échelle mondiale¹⁸.

4.4.1 Procédés de production de l'ammoniac

L'ammoniac est produit dans toutes les régions du monde dans des installations principalement à grande échelle, production à hauteur de 150 millions de tonnes en 2023¹⁹. Cette production mondiale d'ammoniac est dominée par la Chine avec 28,6 % de la production mondiale totale en 2023. Les autres grands producteurs sont la Russie (9,3 %), les États-Unis (9,2 %) et l'Inde (9,1 %)¹⁹.

Différents procédés existent pour synthétiser ou séparer l'ammoniac :

- Distillation sèche : utilisée avant la 1^{ère} guerre mondiale pour obtenir de l'ammoniac à partir de végétaux et produits d'origine animale riches en azote ;
- Frank-Caro : ce procédé, développé entre 1895 et 1899 par Adolph Frank et Nikodem Caro, consiste à faire réagir du carbure de calcium avec du diazote pour former du cyanamide de calcium, ce composé réagit avec l'eau pour former de l'ammoniac ;
- Birkeland- Eyde : ce procédé ne produit pas, à proprement parler, d'ammoniac mais il permet de fixer l'azote en formant de l'acide nitrique ;
- A partir de nitride : en chauffant un métal tel que le magnésium dans une atmosphère de diazote pur, le nitride du métal est synthétisé. Il réagit avec l'eau pour former de l'ammoniac et l'hydroxyde du métal utilisé.

Un procédé mérite une attention particulière, il s'agit du procédé Haber, parfois appelé Haber-Bosch en l'honneur de Fritz Haber qui l'a développé et de Carl Bosch qui l'a industrialisé. Ce procédé convertit le diazote de l'air en ammoniac par réaction avec le dihydrogène en présence d'un catalyseur à base de fer sous haute température (400 à 500°C) et haute pression (150 à 300 bar). Le catalyseur réduit l'énergie d'activation de la réaction, accélérant ainsi la transformation en ammoniac. Ce procédé possède différentes dérivations nommées selon leurs auteurs comme Fauser-Montecatini, Claude, Casale, etc., mais toutes basées sur le même principe.

La réaction du procédé Haber, représentée par l'équation $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, est un équilibre chimique. Pour déplacer cet équilibre vers la formation d'ammoniac, il est nécessaire d'imposer des conditions spécifiques : une haute pression favorise la formation de molécules, tandis qu'une basse température favorise les réactions exothermiques. Un catalyseur accélère la réaction sans en modifier l'équilibre. Cependant, un compromis est nécessaire : la réaction est trop lente à basse température. On utilise donc une température plus élevée (environ 450°C) pour obtenir un débit de production satisfaisant, même si cela diminue légèrement le rendement. Avant l'utilisation de ce procédé, la synthèse d'ammoniac était difficile sur une échelle industrielle car les méthodes utilisées jusque-là (Birkeland-Eyde et Frank-Caro) étaient trop inefficaces. D'autres procédés de production d'ammoniac furent développés (Kellogg, Casale, Linde, Fauser, Claude, ...) mais ils n'ont pas connu le même succès.

Le diazote est obtenu à partir de l'air (Environ 80% de N_2), substance abondante dans l'atmosphère et qui est synthétisée lors de la combustion de l'ammoniac, il sera donc toujours disponible. De l'azote très pur est nécessaire pour la production de NH_3 , trois méthodes de production sont utilisées : l'adsorption modulée en pression (PSA), la séparation sur membrane et la séparation cryogénique de l'air.

Il n'existe pas de code couleurs universellement reconnu et standardisé pour l'ammoniac. Le réactif le plus complexe à obtenir est le dihydrogène, son obtention est le principal frein au caractère renouvelable de la production d'ammoniac, c'est l'origine de ce réactif qui définit la « couleur » de celui-ci. La décarbonisation de la production d'ammoniac est intimement liée au développement en matière de production de dihydrogène renouvelable. Le procédé le plus économique est celui qui produit le dihydrogène **gris** (obtenu à partir du gaz naturel) mais c'est également le plus polluant. La répartition des matières premières pour la production d'ammoniac²⁰ (utilisé pour la production de dihydrogène) :

- Gaz Naturel : 77% (par vaporeformage)
- Naphta, GPL, Gaz de raffinerie : 6% (par vaporeformage)
- Fraction lourde des hydrocarbures : 3% (par oxydation partielle)
- Coke, Charbon : 13,5% (par oxydation partielle)
- Eau : 0,5% (par électrolyse)

Des recherches sont également effectuées pour produire de l'ammoniac à partir de l'électrocatalyse (réaction entre $N_2 + H_2O$ pour obtenir NH_3 grâce à l'énergie électrique), photocatalyse (réduction de nitrate grâce aux photons), biocatalyse (utilisation d'enzyme), gazéification de biomasse ou plasmacatalyse.

Plusieurs projets sont en cours pour la construction ou modification d'installations de production de dihydrogène vert. Les entreprises Iberdrola et Fertiberia souhaitent complètement décarboner la production d'ammoniac de l'Espagne d'ici 2027²¹. Ces deux entreprises financent un projet à hauteur de 150 M€ ayant pour but d'équiper les usines de production d'ammoniac actuelles avec des installations de panneaux photovoltaïques, stockage électrochimique d'énergie et un électrolyseur pour produire du dihydrogène. D'autre part, la société Eneus Energy²² a annoncé son plan pour la construction d'une usine de production d'ammoniac en Ecosse, avec pour but de produire 11 t/j d'ammoniac vert. L'énergie nécessaire à l'électrolyseur est obtenue grâce à des éoliennes. Le gouvernement Canadien a également montré son support pour le projet Nujio'qonik²³ de production d'ammoniac et dihydrogène grâce à une installation capable de produire plus de 3 GW d'énergies électrique d'origine renouvelable. Il existe également un projet d'utilisation de l'ammoniac comme vecteur de dihydrogène, appelé NEOM Green Hydrogen Complex (NGHC) issue d'une joint-venture entre ACWA Power, Air Products et NEOM. Le projet consiste en une méga-usine capable de produire 600 t/j de dihydrogène d'origine renouvelable sous forme d'ammoniac, il est transporté sous cette forme puis dissocié pour réobtenir le dihydrogène et l'utiliser comme vecteur énergétique.

4.4.2 Procédés de reconversion de l'ammoniac en dihydrogène

Les termes « économie du dihydrogène » ont été utilisés pour la première fois par Jhon Bockris en 1972, lorsqu'il proposa de baser la transition énergétique sur l'emploi du dihydrogène comme vecteur d'énergie. L'utilisation de l'ammoniac comme vecteur du dihydrogène peut s'avérer très intéressante. En effet, une molécule de NH_3 va transporter 1,5 molécule de dihydrogène, l'équation de décomposition de l'ammoniac est la suivante : $2 \text{NH}_3 \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{N}_2$. L'atome d'azote peut jouer un rôle de support pour le transport du dihydrogène, peu importe l'utilisation finale (carburant, pile à combustible, etc.). Globalement, les différents procédés de reconversion utilisent les mêmes étapes majeures. Dans un premier temps l'ammoniac est séparé en dihydrogène et diazote, puis ces gaz doivent être séparés. Les méthodes de séparation sont celle traditionnellement utilisées comme l'adsorption par balancement de pression ou la perméation à travers une membrane. Le dihydrogène est ensuite purifié pour permettre son utilisation, la tolérance en impureté dépendra de l'utilisation souhaitée du dihydrogène.

L'utilisation d'une molécule comme support pour le dihydrogène n'est pas une idée nouvelle, l'éthanol et le méthanol ont déjà été étudiés pour être utilisés comme stockage indirect de dihydrogène afin de produire de l'électricité. La première pile à combustible fonctionnant au méthanol direct a été décrite par Justi et Winsel en 1955¹. L'éthanol a lui aussi attiré l'attention en tant qu'alternative moins toxique. Toutefois, ces carburants organiques contiennent du carbone et libèrent donc du CO_2 lors de leur utilisation, à moins de prévoir des systèmes de capture de carbone, ils ne permettront pas de réduire les émissions de CO_2 . La méthode consistant à obtenir du dihydrogène à partir de l'ammoniac possède plusieurs noms : craquage ; décomposition ; conversion ; reconversion. Il est possible de réaliser le craquage de l'ammoniac pour en extraire le dihydrogène. De nos jours, cette technologie trouve des applications à petite échelle (1 à 1500 kg/j d' H_2) dans le domaine de la métallurgie pour le traitement des métaux (galvanisation et la recuisson). Les méthodes actuelles souffrent de la haute concentration en ammoniac résiduel, qui est un poison pour les catalyseurs de pile à combustible à membrane, la plupart de la recherche sur ce sujet se concentre sur la pureté finale du dihydrogène tout en conservant des taux de conversion importants. L'Europe est le principal producteur (95% du marché) de catalyseur pour le craquage de l'ammoniac²⁴.

Le Tableau 11 présente quatre méthodes différentes de décomposition de l'ammoniac selon leurs avantages et inconvénients.

¹ E. W. Justi and W. Winsel, Brit. patent, 821, 688 1955, vol. 821.

Méthodes	Thermocatalytique	Photocatalytique	Electrocatalytique	Plasmacatalytique
Avantages	Haut taux de conversion (>90%) Procédé simple Technologie mature	Procédés de réaction propre, aucune contamination Haut taux de conversion (>90%) Conditions de fonctionnement douces Catalyseur recyclable	Moins d'énergie consommé que pour l'électrolyse de l'eau Conditions de fonctionnement douces Plus de potentiel d'application	Atteinte des conditions de réaction à haute température rapide Le catalyseur a une meilleure dispersibilité ² Accélération de la réaction en apportant une quantité d'énergie interne aux molécules Synergie importante avec le catalyseur La montée en température du catalyseur est rapide
Inconvénients	Les températures élevées provoquent la cokéfaction du catalyseur engendrant une perte d'efficacité Temps de démarrage conséquent Demande importante en énergie thermique externe et coût élevée de la réaction	Les performances des catalyseurs sont trop faibles Le processus de synthèse du catalyseur est complexe, sa surface spécifique est faible, son activité est faible et il est instable.	Production lente et application pratique limitée Performance faible associée à une quantité importante de métaux précieux Catalyseur coûteux Les catalyseurs monométalliques sont instables	L'énergie produite par le plasma est trop importante pour être entièrement consommée par la réaction Perte thermique élevée par conductivité menant à une efficacité énergétique faible Faible sélectivité du catalyseur

Tableau 11 : Avantages et inconvénients de différentes méthodes de décomposition de l'ammoniac (source Huang et al.²⁵)

4.4.2.1 Procédé thermocatalytique

La réaction thermique de décomposition de l'ammoniac commence usuellement à des températures supérieures à 500°C en absence de catalyseur. La plupart des décompositions catalytiques ont lieu à des températures inférieures à 425°C. Les premiers travaux sur le sujet ont été réalisés par Perman et Atkinson en 1904²⁶. De nombreux métaux et mélanges de métaux²⁷ ont été testés pour catalyser la réaction de craquage comme le platine²⁸, nickel, rhodium, tantale, tungstène²⁹ et iridium³⁰. Même s'il a été démontré que la vitesse de réaction était plus importante à basse pression il est nécessaire de travailler à pression élevée pour employer le dihydrogène dans les piles à combustible. C'est la raison pour laquelle Sayas et al.³¹ ont étudié cette réaction sous 40 bars en présence d'un catalyseur Ru/CaO. La pression n'est pas la seule contrainte à l'utilisation dans les piles à combustible, pour les piles à combustible à membrane échangeuse d'ion la concentration en ammoniac résiduel doit être inférieure à 0,03%³². Une concentration plus élevée cause des dommages irréversibles à la membrane, les piles à combustibles alcalines peuvent, elles, supporter jusqu'à 9%³³ d'ammoniac.

Pour pallier cet empoisonnement, une méthode consistant à décomposer l'ammoniac et séparer le dihydrogène en une seule étape à l'aide d'un réacteur à membrane Palladium/Argent a été développée. Cechetto et al.³⁴ ont démontré l'efficacité de ce type de système, pour une température de 450°C et une pression de 6 bars, ils ont obtenu une conversion de 99,7% de l'ammoniac, une récupération de 92,4% du dihydrogène à une pureté de 99,980%. Ce taux de conversion est possible car l'équilibre thermodynamique de la réaction est déplacé par la récupération en continu du dihydrogène produit à travers la membrane. Obtenir du dihydrogène très pur permet d'éviter les étapes de purification post décomposition et d'augmenter l'efficacité énergétique du système pour une utilisation en pile à combustible.

En réponse à ces premières études et en parallèle de la recherche d'un catalyseur pour la décomposition thermique de l'ammoniac, d'autres méthodes pour obtenir l'énergie d'activation nécessaire ont été explorées comme l'utilisation d'un courant électrique, faisceaux d'électrons ou d'ions, micro-onde, plasma ou l'énergie solaire.

² En science des matériaux, la dispersion est la fraction d'atome d'un matériau exposé en surface. C'est un paramètre important des catalyseurs hétérogènes puisque seulement les atomes du catalyseurs exposés en surface peuvent jouer un rôle dans la réaction.

Une approche, basée sur le même principe, souhaite employer l'énergie solaire pour réaliser la décomposition à des températures relativement basses (100 à 300 °C)³⁵.

Le tableau suivant récapitule quelques sources ayant utilisé un procédé thermocatalytique pour la reconversion de l'ammoniac et les paramètres de fonctionnement.

Source	Procédé 1 ³⁶	Procédé 2 ³⁷	Procédé 3 ³⁵
Température	427°C	100 à 400°C	100 à 300°C
Pression	0,1 à 1 bar	20 bar	0,01 à 0,25 bar
Catalyseur	Ruthenium	Nickel	Ni/Al ₂ O ₃
Efficacité thermique	-	85%	87%

Tableau 12 : Paramètres de fonctionnement en fonction des sources pour la décomposition de l'ammoniac par procédé thermocatalytique

4.4.2.2 Procédé photo-catalytique

Le principe de la photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur.

Décomposer l'ammoniac en dihydrogène par une méthode photo-catalytique est également une approche prometteuse car elle peut être réalisée à l'aide de catalyseurs recyclables à température et pression ambiantes, de plus l'exposition à la lumière est facilement contrôlable. Ce procédé se base sur une réaction photosynthétique (l'énergie de la réaction est apportée par la lumière) artificielle qui se produit en condition alcaline³⁸. Pour l'instant, un nombre limité de photo-catalyseurs ont été démontrés comme efficaces pour décomposer l'ammoniac (TiO₂, ZnO, ZnS, Mo₂N, graphène).

4.4.2.3 Procédé électro-catalytique

Le procédé électrochimique est une approche prometteuse pour l'utilisation embarquée du dihydrogène. L'électrolyse de l'ammoniac est nettement moins énergivore que celle de l'eau (17,4 kJ/mol contre 273,3 kJ/mol). La décomposition électro catalytique de l'ammoniac peut se produire dans un électrolyte aqueux sous certaines conditions de pH, ou par oxydation dans un environnement alcalin provoqué par les ions HO⁻ après adsorption de l'ammoniac sur l'électrode. Il est également possible de réaliser une oxydation du NH₄⁺ par les oxydants tels que l'acide hypochloreux dans des environnements à faible pH.

L'inconvénient est la production de NO_x si la réaction n'est pas complètement maîtrisée. Le développement de cette technologie est entravé par le manque de catalyseurs efficaces, bon marché et durables. Les catalyseurs de pointe pour ce processus sont toujours les métaux nobles traditionnels (platine, iridium, ruthénium) avec un coût élevé, une faible abondance naturelle et une propension à l'empoisonnement qui sont indésirables pour les applications liées à l'énergie durable à l'avenir. Il est également possible de réaliser l'électrolyse sur l'ammoniac liquide en présence d'un sel d'ammonium (NH₄⁺), méthode décrite par Vitse et al.³⁹ avec une efficacité de 80%.

Les travaux réalisés par Lim et al.⁴⁰, en 2020, décrivent une méthode hybride de décomposition thermo-électrochimique de l'ammoniac en dihydrogène très pur à des températures et pression relativement basses (250 °C, 1 bar) dans le but de réduire la concentration en résidu et d'augmenter le taux de production de dihydrogène par gramme de catalyseur.

4.4.2.4 Procédé plasmacatalytique

Le plasma est un fluide constitué de particules ionisées correspondant à un quatrième état de la matière. Ce sont les plasma « froid » ou plasma non thermique qui peuvent être très utiles pour la décomposition de l'ammoniac car ils permettent de réduire la température à partir de laquelle la réaction commence. Il a été observé⁴⁴ que les réactions de décomposition démarraient à température ambiante en présence d'un plasma. Des recherches ont démontré que les plasmas non thermiques étaient capables de transformer efficacement l'ammoniac en dihydrogène^{41 42 43}. Le mécanisme pour la conversion assistée par plasma de l'ammoniac peut être divisé en deux parties : Au début, c'est le plasma en lui-même qui provoque la décomposition par des réactions chimiques induites par les électrons. Puis, une fois la température augmentée par le plasma, ce sont les réactions classiques de décomposition thermocatalytique qui prennent le relais.

5 Retour d'expérience

5.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'effectuer un retour d'expérience sur l'accidentologie liée à l'utilisation de l'ammoniac, sa production, son stockage, son transport et enfin à sa conversion/craquage en dihydrogène. Nous avons identifié 981 accidents mettant en jeu l'ammoniac entre 1958 et 2022 dans la base ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents) du BARPI (Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels). Cette extraction s'est basée sur la présence du numéro CAS de l'ammoniac (7664-41-7) dans le descriptif de l'accident. Nous nous sommes intéressés aux différentes causes des accidents, aux conséquences mais aussi à certaines spécificités des différentes utilisations retenues.

Répartition des accidents par type d'utilisation :

Dans un premier temps, les accidents ont été séparés en fonction des types d'utilisations de l'ammoniac :

- Production : Cette catégorie regroupe tous les accidents lors de la production de l'ammoniac ;
- Reconversion : Cette catégorie regroupe tous les accidents lors du craquage de l'ammoniac ;
- Stockage : Cette catégorie regroupe tous les accidents lors du stockage de l'ammoniac ;
- Transport : Cette catégorie regroupe tous les accidents lors du transport de l'ammoniac, elle inclut les accidents lors du dépotage ;
- Réfrigérant : Cette catégorie regroupe tous les accidents liés à l'utilisation de l'ammoniac comme gaz réfrigérant ;
- Divers : Cette catégorie regroupe tous les accidents qui ne correspondaient pas aux autres catégories.

La répartition du pourcentage d'accident par catégorie est la suivante (voir Figure 3).

Graphique de la répartition des accidents en fonction du type d'utilisation

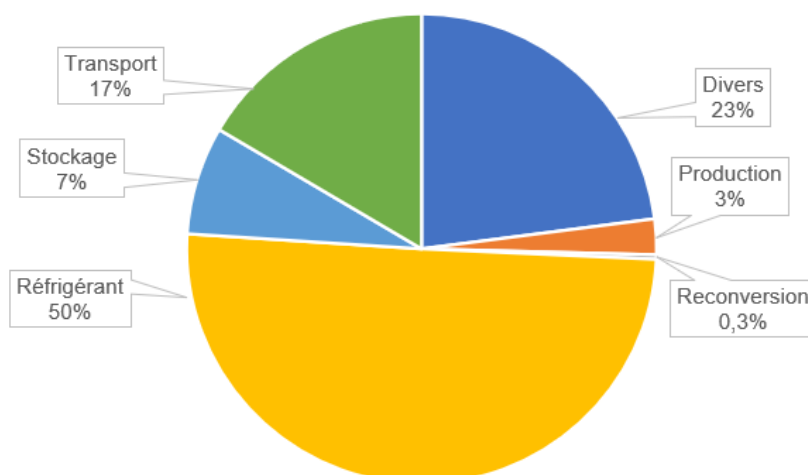


Figure 3 : Graphique de la répartition des accidents en fonction du type d'utilisation

L'utilisation la plus accidentogène de l'ammoniac est la réfrigération, avec plus de 50% des accidents que nous avons extraits, suivi par la catégorie divers (synthèse d'engrais, produits chimiques, etc.). Bien que 80% de son utilisation soit destinée à la production d'engrais et le monde agricole en général, cela cause moins de 23% des accidents. Nous n'irons pas en détails sur les accidents liés à la réfrigération et les utilisations diverses. Cette étude a pour but de faire un état des lieux de l'utilisation de l'ammoniac et de son potentiel dans la transition énergétique comme vecteur d'énergie. Ce sont 262 accidents qui concernent les catégories production, stockage, transport et reconversion et qui serviront à l'analyse suivante.

Origine des accidents répertoriés dans la base ARIA :

Les accidents répertoriés dans la base ARIA (262 au total) proviennent essentiellement de la France (127 sur 262) du fait de l'obligation réglementaire de les déclarer et d'autres pays lorsqu'ils ont été portés à la connaissance du BARPI (pas de processus établi pour la collecte des accidents survenant à l'étranger). Dans un futur travail, il pourrait être pertinent d'exploiter des bases de données étrangères afin de compléter cette première analyse.

Limites de l'étude

Les accidents répertoriés dans la base ARIA peuvent manquer d'informations, ce qui est particulièrement gênant lors de la réalisation d'une étude de l'accidentologie. Les accidents les plus anciens sont parfois résumés en une ou deux phrases ce qui rend difficile le classement selon les critères que nous avons pu établir. Nous sommes parfois amenés à remplir le classement par déduction, ce qui est une source possible d'erreur liée au jugement de la personne qui réalise ce travail. L'erreur humaine joue un rôle important dans l'incertitude des données, que ce soit lors de la récupération de témoignage, la rédaction du résumé mais également lors de l'exploitation des données. Par exemple, un simple manque de précision sur les termes utilisés peut impacter le résultat de l'étude.

5.2 Causes des accidents

Les causes accidentelles peuvent être considérablement diverses, il est important de les regrouper par catégorie. Cet exercice permet d'identifier les domaines dans lesquels agir pour réduire l'occurrence des accidents, que ce soit en apportant des améliorations techniques ou organisationnelles. Les causes d'accidents ont été classées selon les catégories suivantes :

- Erreur opératoire ou organisationnelle : accidents causés par une erreur de montage, la mise en œuvre d'un élément non adapté, la modification ou le non-respect des consignes opératoires, la mauvaise manipulation d'un équipement ou une mauvaise action de supervision ;
- Défaillance matérielle : accidents causés par la défaillance d'un équipement ou de la régulation : un défaut de soudure, une ouverture ou fermeture intempestive de vanne, un défaut de capteur, etc. ;
- Agression mécanique : accidents causés par l'impact d'une chute de charge, d'un engin, d'un véhicule, d'un équipement manutentionné, etc.
- Dérive temporelle inhérente au fonctionnement : accidents causés par la corrosion, l'usure, le vieillissement, la fatigue mécanique, la fragilisation, le colmatage de filtre, le bouchage par condensats, etc. ;
- Effets dominos internes : accidents causés par un autre phénomène dangereux interne au site : incendie, explosion d'un stockage, projection de fragments, etc. ;
- Effets dominos externes : accidents causés par un phénomène dangereux externe au site : jet enflammé sur une canalisation de gaz, incendie, explosion, etc. ;
- Malveillance : Accident ayant pour cause un vandalisme ou tout autre activité malveillante ;
- Agresseurs naturels : Accident ayant pour cause un phénomène naturel (séisme, vent fort, tsunami, foudre, etc.) ;
- Non défini : Catégorie pour les accidents pour lesquels le résumé ne permet pas de conclure sur la cause.

Les résultats de cette analyse des causes est présente en Figure 4.

Graphique de la répartition des causes des accidents

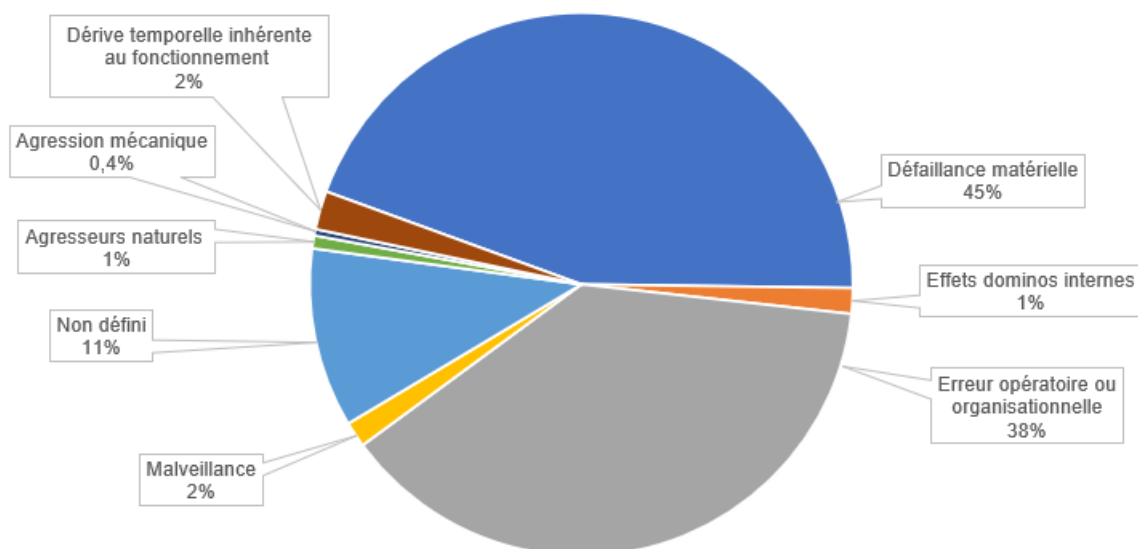


Figure 4 : Graphique de la répartition des causes des accidents

Les deux grandes catégories de cause sont l'« erreur opératoire ou organisationnelle » et la « défaillance matérielle », avec respectivement 38% et 45%. A elles deux, ces catégories représentent plus de 80% des causes d'accidents. La catégorie « défaillance matérielle » subit une probable inflation causée par le manque de précision des résumés ARIA. Une part importante de ces défaillances pourraient être causées par l'usure et devrait faire partie de la catégorie « Dérive temporelle inhérente au fonctionnement », celle-ci ne représente seulement 2% des accidents. Une autre catégorie est impactée par le manque de précisions des résumés, c'est celle que nous avons choisi d'appeler « Non défini ». Cette catégorie englobe plus de 11% des accidents répertoriés dans notre étude pour lesquels il n'a pas été possible de définir la cause de l'accident à partir des informations à disposition. Les autres catégories ont des proportions très faibles (Effets dominos internes, agression mécanique, malveillance et agresseur naturel) ou sont inexistantes (Effets dominos externes).

5.3 Conséquences des accidents

Il est tout aussi important de s'intéresser aux circonstances d'un accident qu'à ces conséquences, pour cette raison nous avons établi plusieurs catégories :

- Rejet toxique : rejet d'ammoniac dans l'atmosphère, sans inflammation, susceptible d'entraîner des conséquences sur l'environnement (faune et flore) et sur l'homme : de l'intoxication à la mort ;
- Explosion : catégorie pour les synthèses d'accidents qui précisent un phénomène d'explosion, il est rarement précisé s'il s'agit d'un phénomène physique ou chimique ;
- Incendie : catégorie pour les synthèses d'accidents qui précisent l'occurrence d'un incendie ;
- Explosion/Incendie : catégorie pour les accidents où une explosion et un incendie ont lieu.

Graphique de la répartition des conséquences des accidents

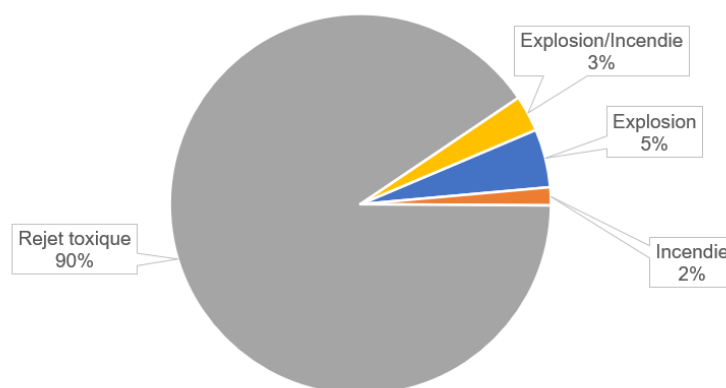


Figure 5 : Graphique de la répartition des conséquences des accidents

La Figure 5 permet d'identifier que la conséquence majeure des accidents liés à l'ammoniac est le rejet toxique à l'atmosphère avec plus de 90% des cas impliqués. A noter que la plupart des explosions et incendie résultent également en rejet toxique. Les cas d'incendie ou d'explosion sont rares malgré le caractère inflammable de cette substance. Il est difficile de cerner les différents types d'explosion (pneumatique ou chimique) voir ARIA 53804, 14862, 5442, 5443. Quelques-uns des accidents répertoriés font état de l'occurrence d'un BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion), voir ARIA 5382, 5390, 5403, il s'agit d'une vaporisation violente à caractère explosif d'un liquide, consécutive à la rupture brutale du réservoir le contenant. Ce phénomène est causé par l'augmentation de la température de la substance (incendie adjacent par exemple) et/ou d'une défaillance mécanique du contenant. Les quelques cas avérés d'explosion chimique semblent plutôt être liés au dihydrogène avec une part relativement faible d'ammoniac lors du procédé de fabrication de NH_3 (ARIA 19080, 18302, 5427).

L'ammoniac étant inflammable et toxique, il est possible que les conséquences se manifestent sous deux formes simultanées, incendie/explosion et rejet toxique. Nous avons choisi de séparer ces cas en conséquence primaire et secondaire pour identifier l'ordre d'apparition des conséquences et ne pas ignorer les cas où plusieurs effets ont lieu. De cette manière nous avons déterminé que sur les 237 rejets toxiques, seulement 2 ont résulté en incendie ou explosion et que sur les 25 incendies, explosion ou explosion/incendie, 14 ont résulté en rejet toxique. Les rejets d'ammoniac, une fois la perte de confinement apparu, sont peu propices à l'incendie ou l'explosion. Nous avons également remarqué que des incendies qui, dans un premier temps n'impliquent pas l'ammoniac, peuvent s'étendre et gagner les parties d'installations dans lesquelles est stocké/transporté de l'ammoniac résultant en rejet toxique (ARIA 41025, 28416).

Bilan humain des accidents

Grâce aux informations présentes dans les résumés, nous pouvons dresser un bilan humain par domaine. Le Tableau 13 présente les résultats obtenus.

Domaine	Morts	Blessés	Nombre d'accidents
Production	4	92	24
Stockage	42	695	75
Transport	225	3997	160
Reconversion	0	6	3
Total	271	4790	262

Tableau 13 : Bilan humain en fonction des différents domaines étudiés et le nombre d'accidents

Les accidents concernant le transport de l'ammoniac sont responsables de la quantité la plus importante de blessés et de décès, et cela même lorsque ces chiffres sont pondérés au nombre d'accident. Les accidents de transport sont donc les plus fréquents selon les types d'utilisation étudiés mais également ceux qui provoquent le plus grand impact sur la population.

5.4 Activités de production

Les activités de production d'ammoniac représentent moins de 3% des accidents rencontrés (voir Figure 3) et environ 10% (Tableau 13) des accidents étudiés en détails dans cette étude, cependant cette catégorie est responsable de 60% des accidents ayant pour conséquence un incendie, une explosion ou une explosion/incendie (voir Tableau 14).

Conséquences	Production	Stockage	Transport	Reconversion
Rejet Toxique	54%	100%	100%	3
Incendie	13%	-	<1%	-
Explosion	21%	7%	2%	-
Explosion/Incendie	29%	-	1%	-
Nombre d'accident	24	73	162	3

Tableau 14 : Répartition des conséquences par domaine d'utilisation de l'ammoniac

Cela s'explique par les substances mises en jeu lors de la production d'ammoniac, en particulier le dihydrogène, qui est une substance extrêmement inflammable. La présence d'un combustible facilement inflammable se traduit par une augmentation nette des cas d'incendie et d'explosion. Ce tableau permet également de mettre en lumière la mauvaise inflammabilité de l'ammoniac au travers des activités de stockage et transport, respectivement 30% et 60% des accidents étudiés, qui implique très rarement des inflammations et presque exclusivement des rejets toxiques. Le nombre d'accident concernant la reconversion (3, au total) ne nous permet pas de conclure sur les risques liés à ce domaine qui n'est pas très présent à l'échelle industrielle.

Note : La somme des pourcentages n'est pas égale à 100% car nous prenons en compte les cas où plusieurs conséquences ont lieu en même temps. A titre d'exemple : il s'est avéré que 100% des cas d'accident lié au stockage ont pour conséquence un rejet toxique mais seulement 7% des cas ont été responsable d'une explosion.

Les activités de production n'ont pas le même profil de causes accidentelles (Figure 6) que la moyenne observée sur notre échantillon (Figure 4).

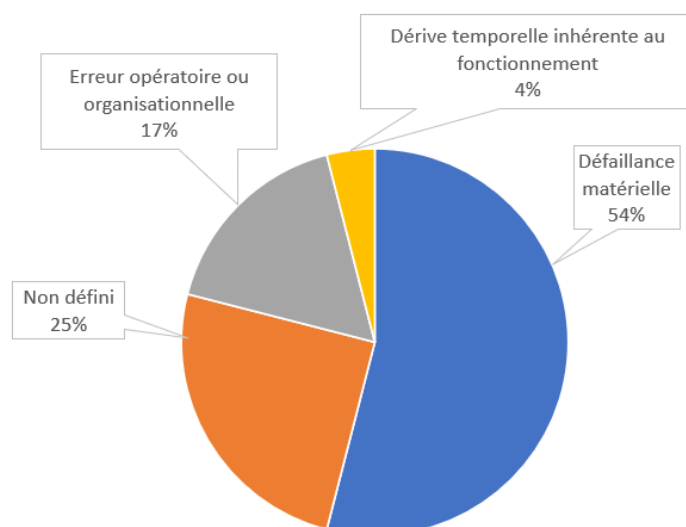


Figure 6 : Graphique de la répartition des causes des accidents liés aux activités de production

Les erreurs opératoires sont moins présentes et la part de défaillance matérielle est plus importante. Les accidents liés à la production dont la cause n'a pas pu être définie est également plus élevée. Ces données sont à exploiter avec précautions car la quantité d'accidents liés à la production est faible (24, au total).

5.5 Activités de stockage

Les activités de stockage de l'ammoniac sont mises en cause dans 30% des accidents que nous avons extraits (hors réfrigération et divers). Le Tableau 14 indique que ces accidents résultent presque uniquement en rejets toxiques, la répartition des causes est sensiblement identique à celle du lot étudié (voir Figure 4 et Figure 7).

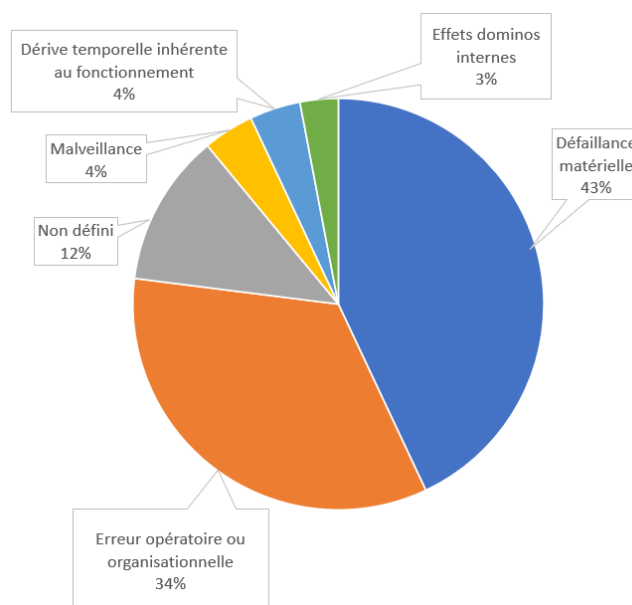


Figure 7 : Graphique de la répartition des causes des accidents liés aux activités de stockage

Les conséquences de ces accidents (voir Tableau 14) peuvent être des explosions (rupture, stockage pris dans un incendie) et surtout des rejets toxiques liés à des fuites diverses causées par des joints, vannes ou brides défectueuses, mauvaise ouverture de vannes, dégazage important, etc.

Les résumés ARIA ne précisent pas le type de stockage, l'ammoniac est généralement utilisé sous forme liquide mais plusieurs méthodes de liquéfaction existent. Il peut être comprimé (environ 8 bars), réfrigéré (-33°C) ou semi-réfrigéré (0°C, 4 bars), cette information est quasi inexistante dans les résumés d'accident de la base ARIA et ne permet pas d'identifier l'impact sur la probabilité d'accident par type de stockage.

5.6 Activités de transport

5.6.1 Résultats de l'étude

Le transport de l'ammoniac est responsable de la majorité des décès et blessés (voir Tableau 13), en effet le transport s'effectuant proche des activités humaines, les accidents et rejets peuvent avoir lieu à proximité d'habitations ou de zones de forte influence ce qui multiplie l'intensité des conséquences de l'accident. C'est également la catégorie majoritaire en termes de nombre d'accident sur les différentes catégories étudiées. Cela s'explique, d'une part, par les conditions de manipulation qui facilite les fuites (erreurs de manipulation, défaillance du matériel, ...) mais également par les accidents de transport (train qui déraile, citerne renversée, accident de la route, ...). La répartition des causes est également proche de la moyenne observée sur notre échantillon (voir Figure 4 et Figure 8).

Graphique de la répartition des causes des accidents liés au transport

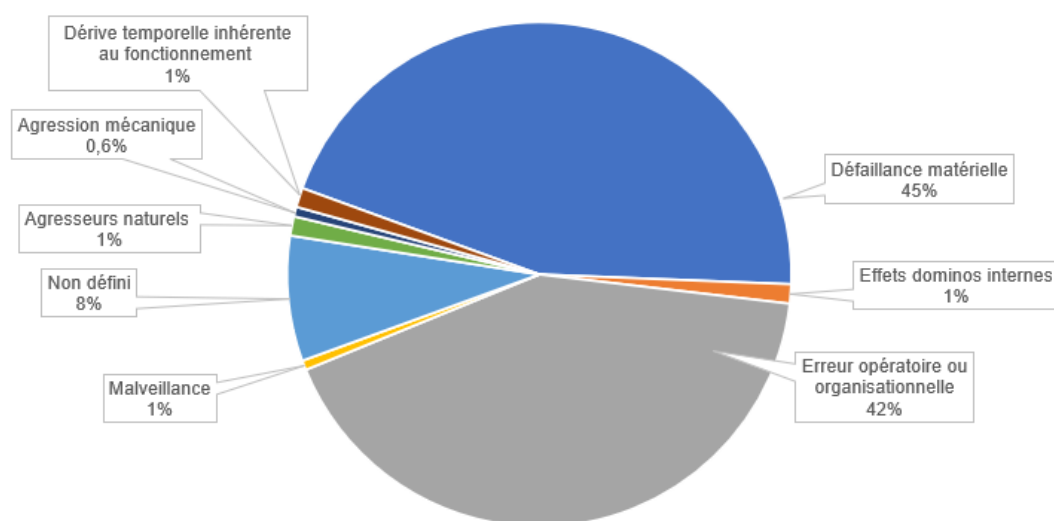


Figure 8 : Graphique de la répartition des causes des accidents liés aux activités de transport

Afin d'aller plus loin dans l'étude des modes de transport accidentogènes, nous avons séparé les accidents selon le mode de transport impliqué dans l'accident, les résultats sont répertoriés dans la Figure 9, ci-dessous.

Répartition des types de transport utilisés

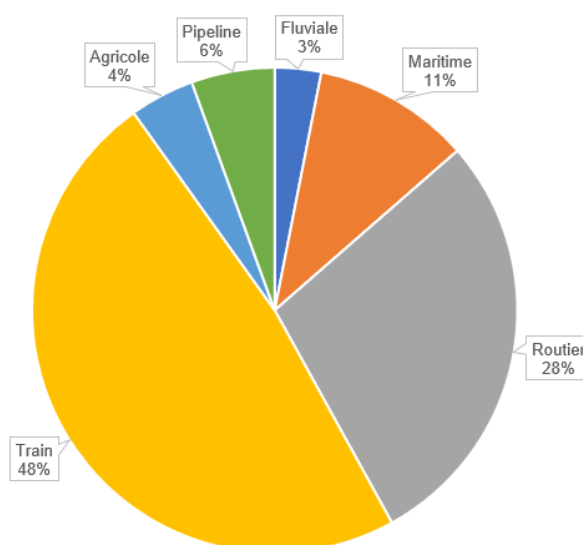


Figure 9 : Répartition des types de transport utilisés

Les accidents de transport d'ammoniac mettent principalement en cause l'utilisation de trains (48%), et de citerne routière (28%). Nous avons également remarqué quelques accidents lors du transport par voie maritime et fluviale et en moindre mesure lors de l'utilisation de pipeline et de citerne agricole. Dans les causes principales nous retrouvons les opérations de dépotage (50 accidents), les fuites (46 accidents, hors opérations de dépotage) et les accidents de la circulation (48 accidents). Les accidents causés par les activités de dépotage et les fuites, en générale, ont pour origine l'arrachement ou la rupture de vanne, flexible, bras de chargement et joint. Un quart des accidents mettant en jeu des trains sont dû au déraillement de celui-ci et près de la moitié des accidents lors du transport routier est causée par des accidents de la circulation. Les accidents de pipeline sont causés par les travaux, que la canalisation soit directement ou indirectement impliquée. Comme vu précédemment, la conséquence majoritaire de ces accidents est le rejet toxique avec de très rares phénomènes associés à l'inflammabilité de l'ammoniac, ceux-ci sont généralement causés par un incendie déjà présent.

5.6.2 Mise en perspective vis-à-vis des statistiques de transport

Afin d'apporter une mise en perspective des résultats obtenus précédemment sur les activités de transport nous avons pu nous appuyer un rapport de synthèse du CEPN (Centre d'étude sur l'évaluation de la protection dans le domaine nucléaire) datant de 1989, nommé « *Le transport de l'ammoniac anhydre. Analyse et estimation des risques. Rapport de synthèse* ». Ce document présente les tonnages suivants en fonction des moyens de transport de l'ammoniac en 1986 (la production marchande de cette année était évaluée à 800 000 t) :

- 700 kt/an par transport ferroviaire (87% du total transporté) ;
- 100 kt/an par transport routier (13% du total transporté).

Il est précisé que les pipelines ne sont considérés que pour une utilisation non marchande mais représentent tout de même 200 kt/an.

Malgré l'écart chronologique important, il est clair que le transport de l'ammoniac semble être réalisé majoritairement en citerne ferroviaire. Le premier constat, obtenu à partir de l'étude de l'accidentologie, tend vers la conclusion que le transport ferroviaire est plus accidentogène. Or, si l'on pondère le tonnage annuel à la répartition des accidents en fonction du domaine de transport, le transport ferroviaire est bien moins dangereux que le transport routier.

5.7 Activités de reconversion

Les activités de reconversion de l'ammoniac en dihydrogène, bien qu'elles soient rares, sont impliquées dans 3 accidents dans la base ARIA. Nous allons nous intéresser en détail à ceux-ci :

Accident ARIA numéro 7183

Cet accident a lieu dans une fabrique d'instrument de musique, qui possède une installation de craquage de l'ammoniac pour obtenir du dihydrogène utilisé pour empêcher l'oxydation des clefs d'instruments lors du recuit. Il a eu lieu à Mantes-la-Ville (78), le 11/07/1995.

« De l'ammoniac alimente 24 h/24 h (1 300 l/h) le four d'une usine d'instruments à vent. L'hydrogène obtenu par craquage évite l'oxydation des clefs d'instruments lors de leur recuit. Vers 20 h, à la suite d'un orage, le gardien coupe l'électricité. En l'absence de vannes de sécurité, l'ammoniac continue à alimenter le four et, non craqué, s'accumule dans l'atelier durant la nuit. Le gardien découvre l'incident le lendemain à 6 h et ferme une vanne manuelle au niveau du dépôt extérieur (3 bouteilles de 44 kg d'NH₃ dont une raccordée). Les locaux sont ventilés. Une CMIC analyse l'air. Le personnel est en chômage technique la matinée et 6 personnes sont examinées dans un hôpital voisin. Une vanne à sécurité positive est installée. »

La cause de cet accident est classifiée « Erreur opératoire ou organisationnelle », le gardien a coupé l'alimentation du four sans couper l'alimentation en ammoniac de celui-ci, l'ammoniac s'est accumulé dans l'atelier et a intoxiqué 6 personnes. Le craquage de l'ammoniac n'est pas réalisé à grande échelle, comme en témoigne le stockage inférieur à 150 kg d'ammoniac.

Accident ARIA numéro 18135

Cet accident a eu lieu dans la station de craquage de l'ammoniac d'une usine sidérurgique. Le dihydrogène est utilisé pour empêcher l'oxydation lors du traitement des métaux. Il a eu lieu à Eblange (57), le 18/05/2000.

« Une fuite a lieu dans une station de craquage d'ammoniac. En ronde 70 min après la remise en service de l'unité, un électricien note une forte odeur d'NH₃. Le responsable de l'unité constate sur place une fuite d'NH₃ liquide par un évent, qu'un nuage toxique a envahi la station et que les équipements individuels de protection pour intervenir sur l'alimentation en NH₃ liquide de l'unité (vannes manuelles) sont inaccessibles. L'exploitant revient à son PC donner l'alerte. Les secours internes coupent l'alimentation en NH₃ liquide 60 min plus tard. Le site est arrosé, les effluents sont analysés et traités dans la station de la cokerie. La quantité d'NH₃ perdue est évaluée à 2 t. Il n'y a pas de victime. Le débordement d'NH₃ est dû au non-respect de la procédure de remise en service (vannes mal positionnées) et à une mesure de débit mal implantée ne permettant pas à l'opérateur de constater une anomalie de fonctionnement. L'unité est modifiée : vannes automatiques, détection fuite, etc. »

La cause de cet accident est classifiée « Erreur opératoire ou organisationnelle », une procédure mal rédigée, un capteur et des vannes mal positionnées sont responsables de l'accident.

Accident ARIA numéro 25699

Cet accident est similaire dans le type d'application que le précédent, il a eu lieu dans la station de craquage de l'ammoniac d'une usine sidérurgique. Il a eu lieu à Saint-Chély-d'Apcher (48), le 06/10/2003.

« Sur le site d'une usine sidérurgique, une légère fuite d'ammoniac (NH₃) est constatée dans la journée au raccord d'une soupape installée sur un piquage (Ø intérieur 8 mm) d'une canalisation reliant les réservoirs de stockage à l'unité de production d'hydrogène. Ce gaz est utilisé pour l'atmosphère des fours de recuits de l'usine. Une réparation du raccord situé à 3 m de hauteur est programmée pour le lendemain. Lors du poste de nuit, des opérateurs détectent la fuite et alertent le responsable de production présent. Ce dernier et un mécanicien, équipés de masques autonomes, resserrent le raccord qui se rompt entraînant pendant une dizaine de minutes un rejet estimé à 150 kg. L'employé du poste de garde déclenche la sirène d'alarme. Le responsable de production arrête le transfert de NH₃ liquide avec les vannes manuelles situées au niveau des cuves de stockage, à une centaine de mètres de la fuite. L'arrêt d'urgence est actionné entraînant le sectionnement de la canalisation.

Les pompiers et les riverains les plus proches sont alertés. Les secours internes limitent la formation du nuage en arrosant la fuite de faible débit avec des lances à incendie. Le nuage visible de NH₃, d'un diamètre de 50 m, atteint néanmoins les premières maisons situées à 15 m de l'établissement. Les secours publics n'ont pas à intervenir à leur arrivée sur le site. Aucune victime n'est à déplorer. L'installation est remise en service le lendemain matin, après réparation du raccord et purge des conduites et des installations en aval du stockage. Après enquête, il s'avère que la rupture du raccord de la soupape est due à l'incompatibilité du matériau utilisé avec l'ammoniac (laiton chromé). Des défaillances organisationnelles (gestion des réparations, transmission des consignes) sont également à l'origine de l'accident. L'inspection note lors du bilan de gestion de l'accident des aspects positifs : intervention rapide des pompiers, efficacité des moyens de secours internes et des sécurités isolant les 3 tronçons de la canalisation, mais elle relève des points négatifs : sirène d'alarme peu audible, insuffisance de l'information des riverains, pas d'interruption de la circulation sur la route départementale longeant l'usine, absence de détection automatique de la fuite de NH₃. Un arrêté préfectoral prescrit des mesures complémentaires pour pallier les dysfonctionnements constatés. L'exploitant met en place un cahier des charges pour les modifications des canalisations d'NH₃, améliore le suivi des installations, révise la liste de ses éléments importants pour la sécurité (EIPS) et développe une procédure de formation du personnel. »

La cause de cet accident est classée « Erreur opératoire ou organisationnelle ». Une première fuite « légère » a été constatée et un plan d'action a été érigé pour la traiter correctement mais un mécanicien et un responsable ont décidé d'agir avant en essayant de simplement resserrer le raccord mais celui-ci se rompt. Le responsable n'a pas été prévenu de la présence de la fuite, ni du plan d'action pour la corriger.

5.8 Conclusion de l'accidentologie

Cette étude de l'accidentologie nous a permis de dresser un portrait des activités liées à l'ammoniac qui génèrent le plus d'accident. La réfrigération arrive en tête avec plus de la moitié des accidents reportés concernés. Nous avons choisi de nous concentrer sur les accidents qui avaient un lien avec une possible utilisation de l'ammoniac comme vecteur énergétique, c'est-à-dire : le transport de la substance, le stockage, la production et la reconversion. Ces quatre catégories représentent 262 accidents que nous avons étudiés en détails pour permettre une étude statistique, lorsque l'échantillon est suffisamment important, des causes et conséquences de ceux-ci. Cette investigation a permis de mettre en lumière le manque d'information sur les résumés de la base ARIA à propos des origines des accidents.

Le transport de l'ammoniac est le secteur qui présente le plus grand nombre d'accidents par rapport aux autres (>60% des catégories étudiées). Le type de transport le plus accidentogène est par voie ferroviaire, suivi par le transport routier.

Les accidents lors du stockage sont bien moins fréquents que pendant le transport mais sont plus représentés que les accidents liés aux activités de production.

Les activités de production conduisent au plus grand nombre d'incendies et d'explosions, ce qui est cohérent avec la présence de dihydrogène. Cela a permis de confirmer la nature difficilement inflammable de l'ammoniac après examen des catégories stockage et transport qui présentent une part nettement inférieure d'incendie et explosion.

Les accidents concernant des activités de reconversion de l'ammoniac sont rares et les quelques exemples extraits ne permettent pas de tirer des conclusions sur les risques associés. Cependant, la présence de dihydrogène laisse penser que le profil de conséquence de tels accidents devrait ressembler à ceux des activités de production.

6 Cadre réglementaire

L'ammoniac est soumis à plusieurs réglementations dans le domaine des risques industriels.

6.1 Classification selon le règlement CLP

Selon l'agence européenne des produits chimiques (ECHA), l'ammoniac anhydre (numéro CAS 7664-41-7) présente les mentions de danger H314, H400, H221 et H331 selon sa classification harmonisée. Le tableau suivant présente toutes les mentions de danger potentiellement retenues pour l'ammoniac (en gras celles issues de sa classification harmonisée).

Classe de danger	Classe et catégorie de danger	Mentions de danger
Gaz inflammable	Gaz inflammables, catégorie 2	H221
Gaz sous pression	Gaz sous pression	H280
Toxique par inhalation)	Toxicité aiguë, catégorie 3	H331
Peut irriter les voies respiratoires	Toxicité spécifique pour certains organes cibles, catégorie 3	H335
Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves	Corrosion/ irritation cutanée, catégories 1A, 1B, 1C	H314
Nocif par inhalation	Toxicité aiguë, catégorie 4	H332
Très toxique pour les organismes aquatiques	Dangers pour le milieu aquatique – danger aigu, catégorie 1	H400
Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique, catégorie 2	H411

Tableau 15 : Classification du danger selon la réglementation CLP



Figure 10 : Pictogrammes de l'ammoniac

6.2 Réglementation ICPE

Certaines installations peuvent avoir des impacts (pollution de l'eau, de l'air, des sols, etc.) et présenter des dangers (incendie, explosion, etc.) pour l'environnement, la santé et la sécurité publique. Pour ces raisons, elles sont soumises à la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) sont classées selon le niveau de danger qu'elles présentent. Des moins dangereuses aux plus dangereuses : déclaration, enregistrement, autorisation...

L'ammoniac possède une rubrique spécifique, la 4735, son utilisation est soumise à déclaration dès lors que plus de 150 kg sont présents sur un site. Il est nécessaire d'obtenir une autorisation quand le stockage dépasse 1,5 t dans le cas d'un stockage unitaire supérieur à 50 kg et 5 t dans le cas d'un stockage unitaire inférieur ou égal à 50 kg (voir Figure 11)

N°	Désignation de la rubrique	Régime ¹
4735	Ammoniac. La quantité susceptible d'être présente dans l'installation étant : 1. Pour les récipients de capacité unitaire supérieure à 50 kg : a) Supérieure ou égale à 1,5 t b) Supérieure ou égale à 150 kg mais inférieure à 1,5 t..... 2. Pour les récipients de capacité unitaire inférieure ou égale à 50 kg : a) Supérieure ou égale à 5 t b) Supérieure ou égale à 150 kg mais inférieure à 5 t Quantité seuil bas au sens de l'article R. 511-10 : 50 t Quantité seuil haut au sens de l'article R. 511-10 : 200 t	A GF ^{SH} DC A GF ^{SH} DC

Figure 11 : Tableau extrait du JORF N°235 du 26/08/20

Application de la directive SEVESO

La directive SEVESO (2012/18/UE), concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses, introduit deux types d'établissements selon la quantité totale de matières dangereuses présentes sur site. Un site mettant en œuvre plus de 50 t d'ammoniac sera classé SEVESO seuil bas et un site mettant en œuvre plus de 200 t d'ammoniac sera classé SEVESO seuil haut.

Les installations soumises à déclaration selon la rubrique 4735 doivent respecter les prescriptions de l'arrêté ministériel du 19 novembre 2009 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration sous la rubrique n° 4735.

Certaines installations soumises à autorisation selon la rubrique 4735 doivent respecter l'arrêté ministériel du 26 juillet 1997 relatif aux installations de réfrigération employant l'ammoniac comme fluide frigorigène soumises à autorisation au titre de la rubrique n° 4735 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement.

6.3 Transport de l'ammoniac

Le transport de l'ammoniac requiert son classement vis-à-vis de la réglementation TMD (Transport de Marchandise Dangereuse).

Classification au transport	
Numéro ONU	UN 1005
Nom d'expédition des Nations unies	AMMONIAC ANHYDRE
Classe de danger rail/routier (RID/ADR)	2
Classe de danger maritime (IMDG)	2.3, risque subsidiaire 8
Classe de danger aérien (OACI/IATA)	2.3, risque subsidiaire 8
Etiquettes de danger	2.3 + 8

Tableau 16 : Classification au transport de l'ammoniac

L'ammoniac est un polluant marin et une matière dangereuse pour l'environnement. Il est interdit au transport aérien.

6.4 Réglementation ATEX

Bien que les risques de blessures et de décès soient généralement plus fréquents en raison de la toxicité de l'ammoniac, son inflammabilité en cas de fuite et son mélange avec l'air (cf. § 3.1.5) peuvent former des mélanges explosifs, représentant ainsi un risque ATEX à traiter. Pour prévenir les incidents et protéger les travailleurs, la surveillance des zones de fuites prévisibles, une ventilation adéquate et des systèmes de détection de gaz sont essentiels.

Dans ce contexte, la directive ATEX 1999/92/CE vise à améliorer la protection des travailleurs exposés aux risques d'atmosphères explosives, ce qui inclue les situations où l'ammoniac est utilisé. La directive 1999/92/CE a été transposée en droit français par plusieurs textes, notamment les articles R. 4216-31 et R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail, ainsi que par des arrêtés du 8 juillet 2003 et du 28 juillet 2003. Ces textes imposent aux employeurs diverses obligations pour prévenir les risques liés aux atmosphères explosives. Ils doivent appliquer les principes généraux de prévention des risques, évaluer les risques d'explosion, classer les lieux de travail (zonage) et rédiger un document relatif à la protection contre les explosions (DRPCE).

Les dispositions précisent également la définition des zones ATEX, les conditions d'installation des appareils électriques et non électriques dans les zones à risque, la mise en place de mesures organisationnelles (comme la formation des salariés et la formalisation d'un système d'autorisation pour les travaux dangereux), ainsi que la signalisation des zones à risque. Enfin, elles exigent la rédaction et la mise à jour du DRPCE, qui doit être annexé au document unique.

La directive 2014/34/UE du 26 février 2014, relative à l'harmonisation des législations des États membres concernant les appareils et les systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphères explosibles, a procédé à la refonte de la directive 94/9/CE. L'ensemble de ses dispositions sont applicables depuis le 20 avril 2016. La directive est transposée en droit français aux articles R. 557-1-1 à R. 557-5-5 et R. 557-7-1 à R. 557-7-9 du code de l'environnement. L'ammoniac (NH₃) est classé dans la classe de gaz IIA selon la classification des gaz explosifs, qui est utilisée pour déterminer les types d'équipements électriques et non électriques qui peuvent être utilisés en toute sécurité dans des atmosphères potentiellement explosives.

7 Conclusion

L'ammoniac « vert », en tant que vecteur énergétique, représente une potentielle solution pour la transition écologique. Ses avantages incluent une haute densité énergétique, des infrastructures de stockage et de transport déjà partiellement existantes dans le secteur industriel, ainsi que des émissions de CO₂ nulles lors de son utilisation comme carburant.

Cependant, l'utilisation de l'ammoniac comporte également des défis significatifs liés à sa toxicité, son inflammabilité, et les risques environnementaux potentiels, les émissions des NOx pendant sa combustion et son rendement énergétique.

Pour maximiser son potentiel, il est impératif de continuer à développer des technologies sûres et efficaces pour sa production, son stockage, son transport et sa reconversion en hydrogène vert.

Le chapitre « Contexte et état des lieux de l'utilisation de l'ammoniac comme vecteur énergétique » (cf. chapitre 4) examine son potentiel dans la transition énergétique et son utilisation actuelle à l'échelle mondiale. Il décrit également les procédés de production et de reconversion de l'ammoniac en dihydrogène, soulignant notamment les infrastructures existantes pour le stockage et le transport, et il fournit la liste de quelques projets en lien avec l'ammoniac en Annexe 1.

L'étude du retour d'expérience révèle (cf. chapitre 5) qu'avec son usage actuel, le transport d'ammoniac, notamment par rail, concentre le plus grand nombre d'accidents. La production d'ammoniac, en raison de la présence d'hydrogène, présente le risque le plus élevé d'incendie et d'explosion. Le stockage est moins risqué que le transport, tandis que les accidents liés à la reconversion sont rares mais pourraient présenter des risques similaires à ceux de la production si ces installations venaient à se multiplier. L'étude montre également que les erreurs humaines et les défaillances matérielles sont les principales causes d'accidents. Autre point qui devra être exploité pour un usage de l'ammoniac comme vecteur énergétique concerne le risque toxique qui est souvent plus immédiat et le plus fréquent. Les mesures de maîtrise des risques à mettre en œuvre doivent couvrir les 3 types de risques : dispersion toxique, incendie, explosion.

Le chapitre réglementation (cf. chapitre 6) présente la réglementation applicable à l'ammoniac, notamment les règles relatives aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE), le transport des matières dangereuses (TMD), les atmosphères explosives (ATEX) et la prévention des risques chimiques. Il met en lumière les exigences légales pour garantir la sécurité dans l'utilisation de l'ammoniac. Bien que les quantités industrielles soient aujourd'hui souvent soumises à la rubrique 4735 car le seuil de 150 kg est dépassé, la question des valeurs inférieures sur des installations futures se pose pour garantir un cadre réglementaire adapté.

8 Perspectives et recommandations

L'ammoniac vert, produit à partir d'hydrogène renouvelable, représente une solution prometteuse pour plusieurs secteurs industriels. Dans l'agriculture, il peut être utilisé pour la fabrication d'engrais, réduisant ainsi les émissions de CO₂ par rapport aux engrais conventionnels. Dans la production d'énergie, l'ammoniac peut alimenter des centrales électriques à turbines à gaz et à cycle combiné, offrant une alternative neutre en carbone aux combustibles fossiles. Il sert également de moyen de stockage d'énergie renouvelable, permettant de conserver l'excès d'énergie produit par des sources intermittentes comme l'éolien et le solaire.

L'industrie chimique peut utiliser l'ammoniac vert comme matière première pour la synthèse de divers produits chimiques, réduisant ainsi son empreinte carbone. Dans le secteur des transports, l'ammoniac vert est envisagé comme carburant pour les navires, contribuant à la décarbonation du transport maritime, et comme carburant potentiel pour les camions et les bus.

L'ammoniac joue également un rôle important en tant que vecteur pour le transport et le stockage de l'hydrogène, facilitant sa distribution sur de longues distances et son utilisation dans divers secteurs industriels, du fait de l'expérience acquise depuis de nombreuses années sur la maîtrise des risques associés à l'ammoniac et des infrastructures existantes. Enfin, il peut être utilisé comme source d'hydrogène pour les systèmes de chauffage industriel, contribuant à la décarbonation des processus de chauffage.

Ces applications montrent le potentiel de l'ammoniac vert pour transformer divers secteurs industriels en réduisant les émissions de carbone et en offrant des alternatives durables aux combustibles fossiles. Cependant, des avancées en matière de sécurité, de technologie de stockage et de distribution, ainsi qu'une réduction des coûts, seront nécessaires pour une adoption généralisée.

Bien que ces projets visent d'abord l'industrie, l'ammoniac vert pourrait à terme s'étendre au grand public. En effet, il pourrait alimenter les transports, notamment les camions et bus, voire les voitures, en remplacement des carburants fossiles. De plus, il pourrait servir de source d'hydrogène pour le chauffage domestique et être stocké à domicile pour une utilisation ultérieure de l'énergie renouvelable. Toutefois, pour une adoption généralisée, des progrès en matière de sécurité, de technologie de stockage et de distribution, des normes et la réglementation couvrant l'aspect de sécurité ainsi qu'une baisse des coûts sont indispensables.

Pour que l'ammoniac vert puisse pleinement jouer son rôle dans la transition énergétique, il est impératif de mettre l'accent sur la sécurité et la réglementation à toutes les étapes de sa chaîne de valeur. Cela passe par le développement de procédés de production plus sûrs, le renforcement des normes de stockage et de transport, et l'optimisation des technologies de conversion en hydrogène. En parallèle, l'investissement dans des technologies avancées telles que la détection de fuites et des systèmes qui évitent sa dispersion avec un niveau de fiabilité approuvé est crucial pour garantir la sécurité des opérations. De plus, une attention particulière doit être portée à l'impact environnemental de l'ammoniac, notamment en réalisant des études d'impact approfondies et en mettant en place des systèmes de gestion des déchets efficaces.

9 Références

1. DATALAB. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat-2022/4-panorama-mondial-des-emissions-de>.
2. DATALAB. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat-2022/7-repartition-sectorielle-des-emissions-de>.
3. Ammonia (EHC 54, 1986). Accessed May 15, 2024. <https://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc54.htm>
4. BUCKLEY WL, HUSA HW. Combustion properties of ammonia. *Chemical Engineering Progress*. 1962;58(2):81-84.
5. Grove JR. The measurement of quenching diameters and their relation to the flameproof grouping of gases and vapours. (25).
6. Jeong SY, Jang D, Lee MC. Property-based quantitative risk assessment of hydrogen, ammonia, methane, and propane considering explosion, combustion, toxicity, and environmental impacts. *Journal of Energy Storage*. 2022;54:105344. doi:10.1016/j.est.2022.105344
7. Air Liquide. *Encyclopédie Des Gaz*.; 1980.
8. Sadaghiani MS, Arami-Niya A, Zhang D, et al. Minimum ignition energies and laminar burning velocities of ammonia, HFO-1234yf, HFC-32 and their mixtures with carbon dioxide, HFC-125 and HFC-134a. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;407:124781. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124781
9. Zakaznov VF, Kursheva LA, Fedina ZI. Determination of normal flame velocity and critical diameter of flame extinction in ammonia-air mixture. *Combust Explos Shock Waves*. 1978;14(6):710-713. doi:10.1007/BF00786097
10. Kuchta JM. *Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries*.; 1986.
11. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Ammonia*.; 2004.
12. Amshel CE, Fealk MH, Phillips BJ, Caruso DM. Anhydrous ammonia burns case report and review of the literature. *Burns*. 2000;26(5):493-497. doi:10.1016/S0305-4179(99)00176-X
13. Tornatore C, Marchitto L, Sabia P, De Joannon M. Ammonia as Green Fuel in Internal Combustion Engines: State-of-the-Art and Future Perspectives. *Front Mech Eng*. 2022;8. doi:10.3389/fmech.2022.944201
14. MAZAUD JP. *Ammoniac*. Technique de l'ingénieur; 2023.
15. Rouwenhorst KHR, Van der Ham AGJ, Mul G, Kersten SRA. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019;114:109339. doi:10.1016/j.rser.2019.109339
16. Eric R. Morgan. Techno-Economic Feasibility Study of Ammonia Plants Powered by Offshore Wind. doi:10.7275/11KT-3F59
17. Bartels JR. *A Feasibility Study of Implementing an Ammonia Economy*. Master of Science. Iowa State University, Digital Repository; 2008. doi:10.31274/etd-180810-1374
18. Gilbert P. Energy and carbon balance of ammonia production from biomass gasification. In: Bridgwater, Anthony. BIOTEN; 20 Sep 2010-22 Sep 2010; Birmingham. CPL Press; 2010.

September 2010. Accessed April 22, 2024. <https://www.escholar.manchester.ac.uk/uk-ac-man-scw:92580>

19. Mineral Commodity Summaries 2024. Published online 2024.
20. European Commission. *Pilot Document for Ammonia Production*.; 1997.
21. Decarbonising Ammonia Production in Spain | Renewable Hydrogen Coalition. Accessed April 22, 2024. <https://renewableh2.eu/stories/iberdrola-and-fertiberia-put-spain-at-the-forefront-of-europes-race-for-renewable-hydrogen-decarbonising-the-overall-ammonia-production-of-the-country-by-2027/>
22. Green ammonia plant proposed for Orkney. Ammonia Energy Association. May 22, 2020. Accessed April 22, 2024. <https://ammoniaenergy.org/articles/green-ammonia-plant-proposed-for-orkney/>
23. Project Nujio'qonik: government support for renewable ammonia in Canada. Ammonia Energy Association. April 8, 2024. Accessed April 22, 2024. <https://ammoniaenergy.org/articles/project-nujioqonik-government-support-for-renewable-ammonia-in-canada/>
24. Global Ammonia Cracking Catalysts Market 2024-2032: Growing Importance in the Chemical & Material Industry. Accessed April 23, 2024. <https://www.linkedin.com/pulse/global-ammonia-cracking-catalysts-market-2024-2032-8yw0f>
25. Huang X, Lei K, Mi Y, Fang W, Li X. Recent Progress on Hydrogen Production from Ammonia Decomposition: Technical Roadmap and Catalytic Mechanism. *Molecules*. 2023;28(13):5245. doi:10.3390/molecules28135245
26. Perman EP, null null, Atkinson G a. S, null null, Ramsay W, null null. The decomposition of ammonia by heat. *Proceedings of the Royal Society of London*. 1997;74(497-506):110-117. doi:10.1098/rspl.1904.0091
27. Salehabadi A, Zanganeh J, Moghtaderi B. Mixed metal oxides in catalytic ammonia cracking process for green hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024;63:828-843. doi:10.1016/j.ijhydene.2024.03.189
28. Robertson AJB, Willhoft EMA. Kinetics of the decomposition of ammonia on platinum at low pressures. *Trans Faraday Soc*. 1967;63(0):476-487. doi:10.1039/TF9676300476
29. Willhoft EMA. Kinetics of decomposition of ammonia at low pressures on metal surfaces. *Trans Faraday Soc*. 1968;64(0):1925-1933. doi:10.1039/TF9686401925
30. Choudhary TV, Santra AK, Sivadinarayana C, et al. Ammonia Decomposition on Ir(100): From Ultrahigh Vacuum to Elevated Pressures. *Catalysis Letters*. 2001;77(1):1-5. doi:10.1023/A:1012754319273
31. Sayas S, Morlanés N, Katikaneni SP, Harale A, Solami B, Gascon J. High pressure ammonia decomposition on Ru-K/CaO catalysts. *Catal Sci Technol*. 2020;10(15):5027-5035. doi:10.1039/D0CY00686F
32. Lamb KE, Dolan MD, Kennedy DF. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(7):3580-3593. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.024
33. Hejze T, Besenhard JO, Kordesch K, Cifrain M, Aronsson RR. Current status of combined systems using alkaline fuel cells and ammonia as a hydrogen carrier. *Journal of Power Sources*. 2008;176(2):490-493. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.117
34. Cechetto V, Di Felice L, Medrano JA, Makhloufi C, Zuniga J, Gallucci F. H₂ production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. *Fuel Processing Technology*. 2021;216:106772. doi:10.1016/j.fuproc.2021.106772

35. Wang B, Kong H, Wang H, Wang Y, Hu X. Kinetic and thermodynamic analyses of mid/low-temperature ammonia decomposition in solar-driven hydrogen permeation membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(49):26874-26887. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.08.175
36. Xie T, Xia S, Kong R, Li P, Wang C. Performance analysis of ammonia decomposition endothermic membrane reactor heated by trough solar collector. *Energy Reports*. 2022;8:526-538. doi:10.1016/j.egyr.2022.03.152
37. Deng Z, Hu T, Tian J, Wang Y. Performance of a novel single-tubular ammonia-based reactor driven by concentrated solar power. *Solar Energy*. 2020;204:696-707. doi:10.1016/j.solener.2020.04.081
38. Zhang S, He Z, Li X, Zhang J, Zang Q, Wang S. Building heterogeneous nanostructures for photocatalytic ammonia decomposition. *Nanoscale Adv*. 2020;2(9):3610-3623. doi:10.1039/D0NA00161A
39. Vitse F, Cooper M, Botte GG. On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. *Journal of Power Sources*. 2005;142(1):18-26. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.09.043
40. Lim DK, Plymill AB, Paik H, et al. Solid Acid Electrochemical Cell for the Production of Hydrogen from Ammonia. *Joule*. 2020;4(11):2338-2347. doi:10.1016/j.joule.2020.10.006
41. Wang L, Yi Y, Guo Y, Zhao Y, Zhang J, Guo H. Synergy of DBD plasma and Fe-based catalyst in NH₃ decomposition: Plasma enhancing adsorption step. *Plasma Processes and Polymers*. 2017;14(6):1600111. doi:10.1002/ppap.201600111
42. Akiyama M, Aihara K, Sawaguchi T, Matsukata M, Iwamoto M. Ammonia decomposition to clean hydrogen using non-thermal atmospheric-pressure plasma. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(31):14493-14497. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.022
43. El-Shafie M, Kambara S, Hayakawa Y. Alumina particle size effect on H₂ production from ammonia decomposition by DBD plasma. *Energy Reports*. 2020;6:25-30. doi:10.1016/j.egyr.2020.10.032
44. Bang S, Snoeckx R, Cha MS. Kinetic Study for Plasma Assisted Cracking of NH₃: Approaches and Challenges. *J Phys Chem A*. 2023;127(5):1271-1282. doi:10.1021/acs.jpca.2c06919

10 Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Tableau récapitulatif des différentes initiatives concernant l'utilisation de l'ammoniac comme source d'énergie – 2 pages

ANNEXE 1

-

Tableau récapitulatif des différentes initiatives concernant l'utilisation de l'ammoniac comme source d'énergie

-

2 pages

Noms	Origine	Description
Ammonia Energy Association (AEA)	Monde	Association à but non lucratif incluant 140 entreprises qui promeut l'utilisation responsable de l'ammoniac
Green Ammonia Consortium	Japon	Consortium industriellement fort dédié au développement de l'ammoniac comme vecteur énergétique primaire
Utilisation de l'ammoniac pour le transport maritime	Japon	NYK Line, Japan Marine United Corporation, et la Nippon Kaiji Kyokai (ClassNK) ont signé un accord joint de R&D pour la commercialisation de bateaux transporteur d'ammoniac gazeux en plus d'une barge flottante de stockage et regazéification d'ammoniac
Zero Emissions Energy Distribution at Sea (ZEEDS)	Europe	Puissante coalition qui inclut Aker Solutions, Equinor, DFDS, Grieg Star, Kvaerner, and Wärtsilä qui cherche à explorer et à démontrer les voies les plus rapides vers le transport maritime à zéro émission qui inclut l'utilisation d'ammoniac comme carburant
ShipFC	Norvège	Consortium de 14 membres d'organisations européennes de l'industrie et de la recherche, coordonné par NCE Maritime CleanTech; dans le cadre du programme, le navire Viking Energy sera modifié pour exploiter une pile à combustible à l'ammoniac de 2 MW
MAN - moteurs 2 temps fonctionnant à l'ammoniac	Europe	Projet de 5 millions d'euros mené par MAN Engines pour développer le premier moteur à ammoniac marin commercialement disponible à partir de 2027
Department for Business, Energy, and Industry Strategy (BEIS, U.K.)	Europe	Programme de 390 millions de livres sterling pour réduire les émissions de carbone ; en 2019, le programme a offert jusqu'à 10 millions de livres sterling pour la démonstration d'unités de 5 MW fonctionnant sur le concept de « x-to-power », avec « x » étant l'hydrogène, le biogaz et / ou l'ammoniac
Advanced materials and Reactors for ENergy storage tHrough Ammonia (ARHENA)	Europe	Consortium de 11 membres qui travaille sur l'utilisation de l'ammoniac comme carburant pour les moteurs à combustion interne et les piles à combustible à oxyde solide pour les voitures de tourisme
FLExibilize combined cycle power plant through power-to-X solutions using non-CONventional FUEls (FLEXnCONFU)	Europe	Consortium de 21 membres qui travaille actuellement sur la démonstration de l'utilisation de l'hydrogène et de l'ammoniac pour le stockage de la puissance hors pic et le ravitaillement en carburant des turbines à gaz pendant les périodes de consommation de pic en utilisant ces deux molécules
Renewable Energy to Fuels through Utilization of Energy-Dense Liquids (REFUEL)	U.S.A.	Programme du ministère de l'Énergie qui vise à mettre au point des technologies évolutives pour convertir l'énergie électrique provenant de sources renouvelables en combustibles liquides neutre en carbone et denses en énergie
Asian Renewable Energy Hub (AREH)	Australie et Asie du sud	Projet dirigé par l'Australie qui vise à positionner ce pays en tant que grand exportateur vert d'hydrogène/ammoniac ; le projet comprend 26 GW de production éolienne et solaire, au moins 3 GW de capacité de production pour les utilisateurs d'énergie de Pilbara, et jusqu'à 23 GW de production pour la production d'hydrogène vert et d'ammoniac

Noms	Origine	Description
NEOM Green Hydrogen Company	Arabie Saoudite	Construction d'une installation de production d'ammoniac vert d'une capacité de 600 tonnes par jours d'ici fin 2026
Advancing the Combustion of Hydrogen-Ammonia blends for improved Emissions and stability (ACHIEVE)	Italie	Développement de turbine à gaz fonctionnant grâce à un mélange de dihydrogène et d'ammoniac pour éliminer les émissions de CO ₂ lors de la combustion
Ammonia based membrane Reactor for green Hydrogen production (ANDREAH)	Espagne	Développement de méthode avancée de décomposition de l'ammoniac pour produire du dihydrogène à l'aide de réacteur à membrane catalytique
Electrified Single Stage Ammonia Cracking to Compressed Hydrogen (SINGLE)	Norvège	Développement de méthode avancée de décomposition de l'ammoniac pour produire du dihydrogène à l'aide de réacteur électrochimique
Development of a next generation AMMONIA FC system (AMON)	Italie	Ce projet a pour objectif de développer un système de conversion de l'ammoniac en énergie électrique grâce à une pile à combustible à oxyde solide.
World Class Innovative Novel Nanoscale Optimized Electrodes And Electrolytes For Electrochemical Reactions (WINNER)	Norvège	Développement de module multitubulaire basé sur des cellules céramiques conductrices opérant sous différents modes (pile à combustible, électrolyse inversable et pompe à dihydrogène)
Ammonia-fuelled alkaline fuel cells for remote power applications (ALKAMMONIA)	Royaume Unies	Ce projet a pour objectif de démontrer la capacité de l'ammoniac comme source d'énergie économique pour des lieux isolés à la place des générateurs diesel habituellement utilisés
Demonstration of Fuel cell based integrated generator systems to power off-grid cell phone towers, using ammonia fuel (TOWERPOWER)	Royaume Unies	Développement de générateur d'électricité utilisant l'ammoniac pour alimenter des antennes relais téléphonique

Tableau A1 : Tableau récapitulatif des différentes initiatives concernant l'utilisation de l'ammoniac comme source d'énergie

