

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : 2 955 642
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : 10 50462

51) Int Cl⁸ : F 17 D 1/04 (2006.01)

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 25.01.10.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.07.11 Bulletin 11/30.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCES-DES GEORGES CLAUDE Société anonyme — FR.

72) Inventeur(s) : ALLIDIERES LAURENT et BARTHELEMY HERVE.

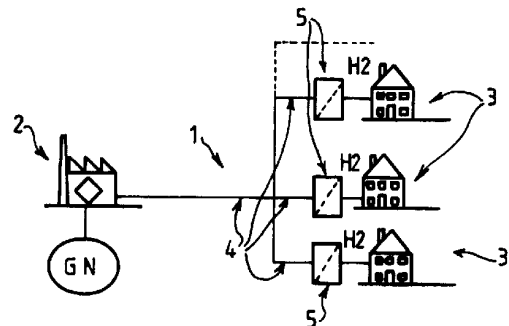
73) Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCES-DES GEORGES CLAUDE Société anonyme.

74) Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

54) PROCEDE DE DISTRIBUTION D'HYDROGENE GAZEUX.

57) Procédé d'utilisation d'un réseau de distribution de gaz naturel (GN) pour distribuer de l'hydrogène gazeux (H₂), ledit réseau (1) comprenant une pluralité de conduites (4) métalliques, notamment en acier, pour véhiculer du gaz entre au moins une source (2) de gaz située à une extrémité amont et une pluralité de consommateurs (3) du gaz situés à des extrémités aval, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape d'interruption de la circulation de gaz naturel dans ledit réseau (1),
- une étape mise en circulation d'hydrogène gazeux sous pression dans ledit réseau en lieu et place du gaz naturel, dans lequel une fraction d'oxygène gazeux est mélangée au gaz hydrogène mis en circulation dans le réseau, ladite fraction d'oxygène par rapport à l'hydrogène étant comprise entre 2ppm et 10000ppm.



FR 2 955 642 - A1



La présente invention concerne un procédé de distribution d'hydrogène gazeux.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé d'utilisation d'un réseau de distribution de gaz naturel pour distribuer de l'hydrogène gazeux, ledit
5 réseau comprenant une pluralité de conduites métalliques, notamment en acier, pour véhiculer du gaz entre au moins une source de gaz située à une extrémité amont et une pluralité de consommateurs du gaz situés à des extrémités aval.

L'hydrogène est un vecteur énergétique prometteur. Un des freins à son développement est la difficulté de mettre en place une chaîne de distribution
10 efficace.

Les coûts de création d'un nouveau réseau de distribution d'hydrogène peuvent notamment freiner le déploiement massif des solutions énergétiques fonctionnant à l'hydrogène.

Une voie de distribution de l'hydrogène consiste à recycler les réseaux
15 métalliques ou polymères existants pour les adapter structurellement aux contraintes de l'hydrogène.

Ce recyclage est rendu difficile notamment du fait que l'hydrogène gazeux peut fragiliser des matériaux sous contrainte dans certains domaines de température.

Pour éviter ce problème, une solution connue consiste à utiliser des réseaux
20 existants prévus pour le transport de gaz naturel afin de transporter simultanément de l'hydrogène. C'est-à-dire qu'une fraction importante d'hydrogène gazeux est injectée dans le gaz naturel au point de production (par exemple jusqu'à 30% en volume). L'hydrogène gazeux est ensuite véhiculé par le gaz naturel jusqu'au point
25 d'utilisation où il est séparé du gaz naturel. Cette séparation ou « purification » peut notamment être réalisée par un procédé d'adsorption (PSA) et/ou par perméation (via des membranes).

Ces technologies de purification sont cependant coûteuses et ont des rendements qui peuvent être insuffisants économiquement.

Un but de la présente invention est de pallier tout ou partie des
30 inconvénients de l'art antérieur relevés ci-dessus

A cette fin, le procédé selon l'invention, par ailleurs conforme à la définition générique qu'en donne le préambule ci-dessus, est essentiellement caractérisé en ce qu'il comprend :

- 35
- une étape d'interruption de la circulation de gaz naturel dans ledit réseau,
 - une étape mise en circulation d'hydrogène gazeux sous pression dans ledit réseau en lieu et place du gaz naturel, dans lequel une fraction d'oxygène gazeux

est mélangée au gaz hydrogène mis en circulation dans le réseau, ladite fraction d'oxygène par rapport à l'hydrogène étant comprise entre 2ppm et 10000ppm.

Par ailleurs, des modes de réalisation de l'invention peuvent comporter l'une
5 ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- la fraction d'oxygène mélangée à l'hydrogène est comprise entre 10ppm et 200ppm,

- la fraction d'oxygène mélangée à l'hydrogène est comprise entre 20ppm et 100ppm,

10 - la fraction d'oxygène mélangée à l'hydrogène est égale à 50ppm,

- la fraction d'oxygène est mélangée à l'hydrogène par injection gazeuse au niveau d'une source,

- le procédé comporte une étape de désoxygénation du mélange hydrogène/oxygène au niveau ou en amont d'un consommateur,

15 - l'étape de désoxygénation du mélange hydrogène/oxygène au niveau ou en amont d'un consommateur utilise un adsorbant sélectif de l'oxygène tel qu'un réacteur de désoxydation,

- l'étape de désoxygénation du mélange hydrogène/oxygène au niveau ou en amont d'un consommateur comprend une oxydation catalytique du mélange sur
20 du palladium,

- l'oxydation catalytique du mélange est suivie d'un séchage par adsorption,

- l'étape de désoxygénation utilise, en aval de l'adsorbant d'oxygène, un sécheur de production, un sécheur de régénération et un réchauffeur.

.L'invention peut concerner également tout dispositif ou procédé alternatif
25 comprenant toute combinaison des caractéristiques ci-dessus ou ci-dessous.

D'autres particularités et avantages apparaîtront à la lecture de la description ci-après, faite en référence aux figures dans lesquelles :

- la figure 1 représente une vue schématique et partielle illustrant la structure et le fonctionnement d'un exemple de réalisation selon l'invention,

30 - la figure2 illustre de façon schématique un détail de la structure de la figure 1.

L'invention se propose d'utiliser le phénomène selon lequel, dans certaines situations, l'oxygène agit comme inhibiteur de fragilisation des métaux par hydrogène.

35 Un tel phénomène est décrit par exemple dans la littérature, par l'un des inventeurs « Barthélémy, H. and Pressouyre, G.M., *Hydrogen Gas Embrittlement of Steels: Synthesis of the CEC hydrogen energy program (1975-1983)* ».

L'invention propose d'utiliser un réseau 1 préexistant de distribution de gaz naturel GN pour distribuer de l'hydrogène gazeux H₂. Le réseau 1 comprend par exemple une pluralité de conduites 4 métalliques (acier par exemple) pour véhiculer du gaz GN entre au moins une source 2 de gaz située à une extrémité amont et une pluralité de consommateurs 3 ou utilisateurs du gaz situés à des extrémités aval.

Selon une particularité avantageuse, la circulation de gaz naturel est interrompue au profit d'hydrogène gazeux. Pour cependant minimiser les conséquences d'une éventuelle fragilisation des canalisations par l'hydrogène, une fraction d'oxygène gazeux est mélangé au gaz hydrogène mis en circulation dans le réseau. De préférence, la fraction d'oxygène par rapport à l'hydrogène est comprise entre 2ppm et 10000ppm.

La fraction d'oxygène mélangé à l'hydrogène peut être comprise, par exemple, entre 10ppm et 200ppm, entre 20ppm et 100ppm et préférentiellement de l'ordre de 50ppm.

Cette fraction d'oxygène peut être injectée dans le réseau à chaque point de production d'hydrogène (source).

Après transport sous pression, l'oxygène ajouté à l'hydrogène peut ensuite être éliminé au niveau des points d'utilisation de l'hydrogène. De cette façon, il est possible de transformer un réseau de transport de gaz naturel en réseau de transport d'hydrogène sans entreprendre des changements coûteux de matériaux des pipelines.

L'oxygène ajouté peut être éliminé facilement, par exemple par oxydation catalytique du mélange sur du palladium, puis, si besoin, par séchage par adsorption. Par exemple, comme représenté à la figure 2, la purification peut comprendre un réacteur de désoxydation 15 et un système de séchage par adsorption comprenant un sécheur en production 6, un réchauffeur de régénération 8 et un sécheur 7 en régénération.

Le procédé permet ainsi de convertir entièrement à l'hydrogène un réseau 1 ou une partie de réseau 1 de distribution sous pression prévu pour du gaz naturel, même lorsque le réseau comprend des portions réalisées en aciers sensibles à la fragilisation par l'hydrogène.

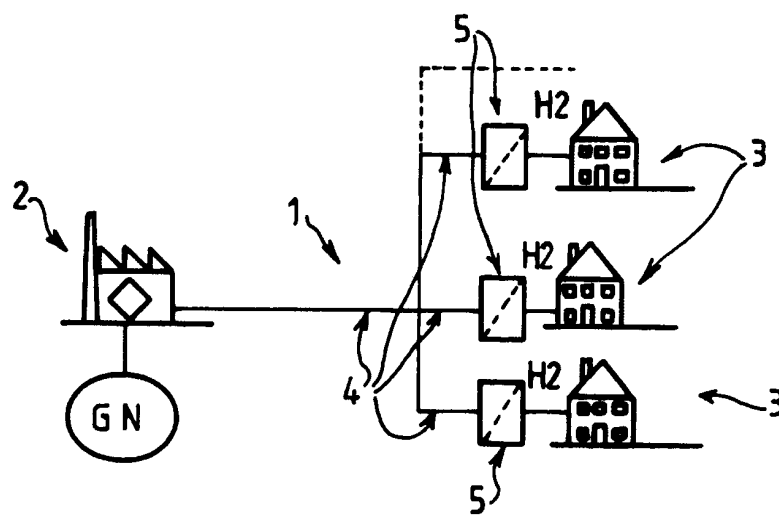
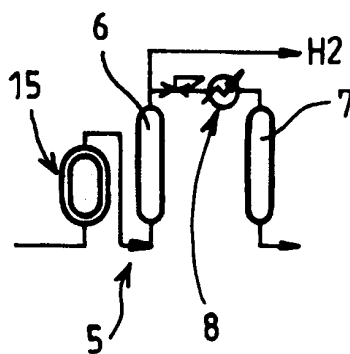
Par analogie, on peut convertir tout moyen de transport de gaz en un moyen de transport d'hydrogène par injection d'oxygène, puis purification au lieu d'utilisation.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'utilisation d'un réseau de distribution de gaz naturel (GN) pour distribuer de l'hydrogène gazeux (H₂), ledit réseau (1) comprenant une pluralité de conduites (4) métalliques, notamment en acier, pour véhiculer du gaz entre au moins une source (2) de gaz située à une extrémité amont et une pluralité de consommateurs (3) du gaz situés à des extrémités aval, caractérisé en ce qu'il comprend :
- une étape d'interruption de la circulation de gaz naturel dans ledit réseau (1),
 - une étape mise en circulation d'hydrogène gazeux sous pression dans ledit réseau en lieu et place du gaz naturel, dans lequel une fraction d'oxygène gazeux est mélangée au gaz hydrogène mis en circulation dans le réseau, ladite fraction d'oxygène par rapport à l'hydrogène étant comprise entre 2ppm et 10000ppm.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fraction d'oxygène mélangée à l'hydrogène est comprise entre 10ppm et 200ppm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la fraction d'oxygène mélangée à l'hydrogène est comprise entre 20ppm et 100ppm.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la fraction d'oxygène mélangée à l'hydrogène est égale à 50ppm.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la fraction d'oxygène est mélangée à l'hydrogène par injection gazeuse au niveau d'une source (2).
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte une étape (5) de désoxygénation du mélange hydrogène/oxygène au niveau ou en amont d'un consommateur (3).
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape (5) de désoxygénation du mélange hydrogène/oxygène au niveau ou en amont d'un consommateur (3) utilise un adsorbeur (15) sélectif de l'oxygène tel qu'un réacteur de désoxydation.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que l'étape (5) de désoxygénation du mélange hydrogène/oxygène au niveau ou en amont d'un consommateur (3) comprend une oxydation catalytique du mélange sur du palladium.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'oxydation catalytique du mélange est suivie d'un séchage par adsorption.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape de désoxygénation utilise, en aval de l'adsorbeur (15) d'oxygène, un sécheur (6) de production, un sécheur (7) de régénération et un réchauffeur (8).

1/1

FIG. 1FIG. 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 731451
FR 1050462

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2009/313896 A1 (GLIDEWELL CAMERON [US]) 24 décembre 2009 (2009-12-24) * alinéa [0023]; figures 1-7 *	1-10	F17D1/04
Y	US 2004/112427 A1 (KLASSEN ANDREW [CA]) 17 juin 2004 (2004-06-17) * le document en entier *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			F17D
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		30 avril 2010	Nicol, Boris
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1050462 FA 731451**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-04-2010**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009313896 A1	24-12-2009	WO 2009155140 A1	23-12-2009
US 2004112427 A1	17-06-2004	AUCUN	