

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/014346 A1

(43) Date de la publication internationale
31 janvier 2013 (31.01.2013)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
F17C 5/00 (2006.01) F17C 5/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/051319

(22) Date de dépôt international :
13 juin 2012 (13.06.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1156653 22 juillet 2011 (22.07.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : AMMOU-RI, Fouad [FR/FR]; 17, rue du Languedoc, F-91300 Massy (FR). MACRON, Jonathan [FR/FR]; 5, rue Auguste Bartholdi, F-75015 Paris (FR).

(74) Mandataire : DE CUENCA, Emmanuel; L'air Liquide S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

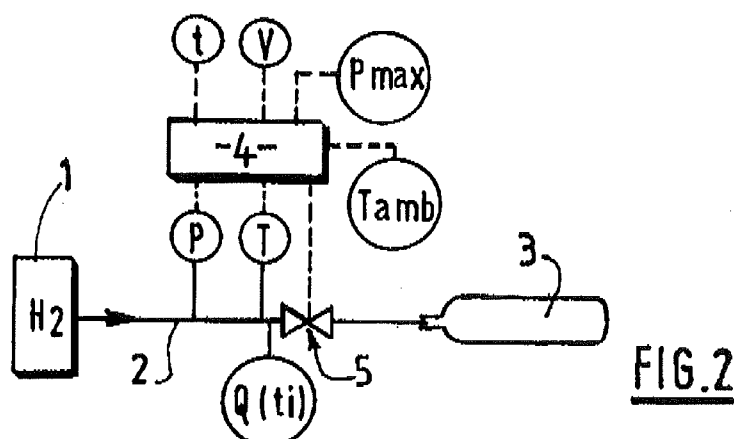
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR FILLING A TANK WITH PRESSURISED GAS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE REMPLISSAGE D'UN RÉSERVOIR AVEC DU GAZ SOUS PRESSION



(57) Abstract : The invention relates to a method for filling a tank with pressurised gas, the method including: a step of measuring the initial pressure (P(t0)) in the tank; a step of determining the initial amount (m(t0)) of gas in the tank; a step of measuring the current pressure (P(ti)) in the tank; a step of determining the current amount (Q(ti)) of gas transferred to the tank; a step of calculating the current amount (m(ti)) of gas in the tank; a step of determining the current temperature (T(ti)) of the gas in the tank, the method being characterised in that, for the step of determining the current temperature (T(ti)) of the gas in the tank, said temperature (T(ti)) is expressed and calculated only in accordance with variables which are the current pressure (P(ti)) in the tank and the current amount (m(ti)) of gas in the tank; the expression of the current temperature (T(ti)) according to the current pressure (P(ti)) and the current amount (m(ti)) of gas in the tank being obtained from the equation of state of the actual gases in the tank $P(ti).V.10^5 = Z.n.R.T(ti)$, the compressibility factor Z being expressed as a function of the temperature T(ti) and the pressure P(ti) of the gas in the tank according to a first degree formula: $Z(ti) = (e.T(ti) + f).P(ti) + g$.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/014346 A1

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
— *avec revendications modifiées (art. 19.1))*

Procédé de remplissage d'un réservoir avec du gaz sous pression, le procédé comprenant : - une étape de mesure de la pression initiale ($P(t_0)$) dans le réservoir, - une étape de détermination de la quantité ($m(t_0)$) initiale de gaz dans le réservoir, - une étape mesure de la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir, - une étape de détermination de la quantité ($Q(t_i)$) courante de gaz transférée dans le réservoir, - une étape de calcul de la quantité $m(t_i)$ courante de gaz dans le réservoir, - une étape de détermination de la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir, le procédé étant caractérisé en ce que, pour l'étape de détermination de la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir, ladite température ($T(t_i)$) est exprimée et calculée en fonction uniquement des variables que sont la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir et de la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir; l'expression de la température ($T(t_i)$) courante en fonction de la pression ($P(t_i)$) courante et de la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir étant obtenue à partir de l'équation d'état des gaz réels dans le réservoir $P(t_i).V.10^{-5}=Z.n.R.T(t_i)$, le facteur Z de compressibilité étant exprimé comme une fonction de la température $T(t_i)$ et de la pression $P(t_i)$ du gaz dans le réservoir selon une formule du premier degré : $Z(t_i)=(e.T(t_i)+f).P(t_i) + g$.

Procédé de remplissage d'un réservoir avec du gaz sous pression

La présente invention concerne un procédé de remplissage d'un réservoir avec du gaz sous pression.

5 L'invention concerne plus particulièrement un procédé de remplissage d'un réservoir avec du gaz sous pression, notamment de l'hydrogène gazeux, pour atteindre un taux de remplissage cible prédéterminé, le remplissage étant interrompu lorsqu'une grandeur physique mesurée ou estimée du gaz dans le réservoir correspond au taux de remplissage cible ou lorsque la température dans
10 le réservoir atteint un seuil maximum déterminée, le procédé comprenant :

- une étape de mesure de la pression initiale ($P(t_0)$) dans le réservoir avant le remplissage,
- une étape de détermination de la quantité ($m(t_0)$) initiale de gaz dans le réservoir avant remplissage,
- 15 - une étape mesure de la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir lors du remplissage,
- une étape de détermination de la quantité ($Q(t_i)$) courante de gaz transférée dans le réservoir lors du remplissage,
- une étape de calcul de la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le
20 réservoir lors du remplissage,

une étape de détermination de la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir lors du remplissage.

L'invention s'applique de façon préférentielle aux remplissages rapides (c'est-à-dire de l'ordre de trois à quinze minutes par exemple) de réservoirs de gaz
25 contenant de l'hydrogène à des pressions élevées (par exemple comprise entre 300 et 850 bar).

Le remplissage de réservoirs d'hydrogène gazeux à haute pression de véhicules automobiles est rendu difficile du fait de nombreuses contraintes techniques. En effet, le remplissage doit être optimisé aussi bien du point de vue
30 de la quantité transférée que de la durée de remplissage, sans pour autant générer un échauffement du réservoir incompatible avec sa structure. De plus, pour assurer un remplissage optimal, il est préférable de connaître les caractéristiques géométriques et structurelles du réservoir (qui peuvent varier d'un véhicule à l'autre).

35 Ainsi, dans le cas d'un remplissage « sans communication », les données notamment relatives à la géométrie du réservoir des véhicules et à la quantité de gaz restante dans le réservoir ne sont pas transmises à la station de remplissage. Il en résulte que la station doit être programmée pour un type prédéterminé de

réservoir ou doit calculer et estimer des données manquantes (cf. par exemple les documents FR2948438A1 et FR2948437A1).

Dans le cas d'un remplissage « avec communication », le véhicule transmet tout ou partie de ces informations permettant d'optimiser le remplissage (cf. par exemple le protocole décrit dans le document SAE J 2799)

Un but de l'invention est de proposer un procédé de remplissage amélioré répondant aux contraintes connues et pouvant s'appliquer aussi bien aux remplissages avec ou sans communication.

De nombreux documents tels que EP1205704A1, US5628349, US5752552 et EP1336795 décrivent des procédés de remplissage utilisant la densité comme paramètre de contrôle du remplissage.

Le document US6786245 décrit un procédé de remplissage dans lequel la température et la densité du gaz sont calculées à partir de la température ainsi qu'à partir de la pression et de la composition du gaz. La densité est calculée à partir du facteur de compressibilité à partir des équations du second ordre utilisant des coefficients viriels appliquées à l'équation d'état du gaz (cette méthode est bien connue notamment de l'article « The equation of state of neon between 27 and 70 K » de R.M. Gibbons Gas Council, London Research Station, Michael Road, London SW6, UK (1969)). Le document US6786245 ne donne cependant pas de méthode satisfaisante de contrôle de la température dans le réservoir lors du remplissage. Il en résulte que la densité estimée de façon relativement complexe est non satisfaisante (notamment car cette estimation est basée sur une température prise égale à la température de l'hydrogène sortant au niveau du pistolet et n'utilisant par le facteur de compressibilité de gaz réels).

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

Les inventeurs ont mis au point une nouvelle méthode d'estimation simple et fiable de la température du gaz dans le réservoir lors du remplissage (cette température est généralement non mesurable pratiquement dans le réservoir). Les inventeurs proposent également d'utiliser cette valeur calculée de la température comme donnée de premier niveau qui est utilisée ensuite pour calculer ou estimer des données de second niveau tel que la densité par exemple.

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 que, pour l'étape de détermination de la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir, ladite température ($T(t_i)$) est exprimée et calculée en fonction uniquement des variables que sont la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir et de la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir; l'expression de la

température ($T(t_i)$) courante en fonction de la pression ($P(t_i)$) courante et de la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir étant obtenue à partir de l'équation d'état des gaz réels dans le réservoir $P(t_i).V.10^5 = Z.n.R.T(t_i)$ dans laquelle $P(t_i)$ est la pression du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en bar, V le volume du réservoir en m^3 , R la constante des gaz parfait égale à 8,314 en J/(mol.K), $T(t_i)$ la température du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en Kelvin (K) et Z le facteur de compressibilité sans unité, ce facteur Z de compressibilité étant exprimé comme une fonction de la température $T(t_i)$ et de la pression $P(t_i)$ du gaz dans le réservoir selon une formule du premier degré : $Z(t_i) = (e.T(t_i) + f).P(t_i) + g$, dans laquelle e , f et g sont des coefficients prédéterminés empiriquement avec e en $bar^{-1}.K^{-1}$, f en bar^{-1} , g sans unité.

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

- le facteur Z de compressibilité est exprimé selon la formule $Z(t_i) = (e.T(t_i) + f).P(t_i) + g$, avec $g = 0,99651$, $e = -1,75724.10^{-6}$ et $f = 1,17735.10^{-3}$

- l'étape de mesure de la pression initiale ($P(t_0)$) dans le réservoir avant le remplissage consiste à mesurer la pression (P) à l'entrée du réservoir, au niveau d'un conduit de remplissage du réservoir et, lorsque le réservoir possède au niveau de son orifice d'entrée/sortie un clapet anti-retour, à retrancher à cette valeur mesurée (P) le niveau de pression (P_{cd}) nécessaire pour ouvrir le clapet anti-retour ($P(t_0) = P - P_{cd}$),

- le procédé comporte une étape détermination de la température ($T(t_0)$) initiale du gaz dans le réservoir avant remplissage, ladite température ($T(t_0)$) initiale du gaz dans le réservoir étant choisie parmi : la température ambiante (T_{amb}) mesurée autour du réservoir, une mesure de température à l'intérieur du réservoir, une estimation de la température du gaz dans le réservoir à partir de la température ambiante et à partir de l'historique des valeurs de température ($T(t_i)$) dans le réservoir,

- l'étape de détermination de la quantité ($Q(t_i)$) courante du gaz transférée dans le réservoir lors du remplissage utilise l'un au moins parmi : un débitmètre disposé en amont de l'entrée du réservoir pour mesurer la quantité de gaz transférée au réservoir lors du remplissage, un logique de calcul qui détermine cette quantité ($Q(t_i)$) courante du gaz transférée dans le réservoir à partir de mesures de pression et de température en amont de l'entrée du réservoir,

- l'étape de détermination de la quantité ($m(t_0)$) initiale de gaz dans le réservoir avant remplissage utilise la formule de calcul de la masse $m(t_0)$ de gaz initiale dans le réservoir en kg:

$$m(t_0) = \frac{P(t_0) \cdot 10^5 \cdot V \cdot M}{R \cdot T(t_0) \cdot [(e \cdot T(t_0) + f) \cdot P(t_0) + g]}$$

dans laquelle les coefficients $g = 0,99651$ sans unité,

$e = -1,75724 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $f = 1,17735 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$; M est la masse molaire du gaz en kg/mol, V le volume du réservoir en m^3 , la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir lors du remplissage étant obtenue en ajoutant à cette quantité initiale $m(t_0)$ la quantité ($Q(t_i)$) courante du gaz transférée dans le réservoir lors du remplissage : $m(t_i) = m(t_0) + Q(t_i)$,

- la température $T(t_i)$ courante du gaz dans le réservoir (en K) est donnée par la formule :

$$T(t_i) = \frac{- (f \cdot P(t_i) + g) + \sqrt{(f \cdot P(t_i) + g)^2 + \frac{4 \cdot e \cdot P(t_i)^2 \cdot 10^5 \cdot V \cdot M}{R \cdot m(t_i)}}}{2 \cdot e \cdot P(t_i)}$$

dans laquelle $P(t_i)$ est la pression courante du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en bar; g , e et f des coefficients avec e en $\text{bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, f en bar^{-1} , g sans unité donnés par $g = 0,99651$ sans unité, $e = -1,75724 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $f = 1,17735 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$, M la masse molaire du gaz en kg/mol, V le volume du réservoir en m^3

- le volume (V) du réservoir en m^3 est connu ou calculé,

- le procédé est mis en oeuvre par une station de remplissage de réservoirs de gaz hydrogène comprenant au moins une source d'hydrogène à haute pression, au moins une conduite de transfert de reliant sélectivement la source à un réservoir, et une logique électronique de contrôle et de commande pilotant le transfert de gaz entre la source et le réservoir, la station de remplissage fournissant à la logique électronique de contrôle et de commande au moins l'un paramètre d'entrée parmi : la pression (P) mesurée dans la conduite en amont du réservoir, cette pression (P) mesurée dans la conduite à l'entrée du réservoir étant assimilée à la pression $P(t_i)$ dans le réservoir, le débit massique ($Q(t_i)$) de gaz courant dans la conduite de transfert, la température (T) courante du gaz dans la conduite de transfert, la durée (t) de remplissage, la pression nominale maximale (P_{max}) du réservoir, le volume (V) du réservoir, la température ambiante (T_{amb}),

- le procédé est mis en oeuvre par une station de remplissage de réservoirs de gaz hydrogène comprenant au moins une source d'hydrogène à haute pression, au moins une conduite de transfert de reliant sélectivement la source à un réservoir, et une logique électronique de contrôle et de commande pilotant le transfert de gaz entre la source et le réservoir, la logique électronique étant

programmée pour calculer au moins l'une des données de sortie suivantes : la densité initiale ($\rho(t_0)$) du gaz dans le réservoir avant le remplissage, la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir lors du remplissage, une densité cible (ρ_f) déterminée dans le réservoir correspondant à un critère d'arrêt du remplissage, la

5 température ($T(i)$) courante du gaz dans le réservoir,

- le remplissage est contrôlé avec au moins l'un des paramètres de contrôle suivant: la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir lors du remplissage, la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir, la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir lors du remplissage,

10 - le remplissage est contrôlé avec la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir lors du remplissage, ladite densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir étant calculée à partir de la température ($T(i)$) courante du gaz dans le réservoir calculée, à partir de la quantité $m(t_i)$ courante de gaz dans le réservoir calculée et à partir du volume (V) du réservoir (3) selon la formule $\rho(t_i)=m(t_i)/V$;

15 avec $\rho(t_i)$ en kg/m^3 , $m(t_i)$ en kg , et V en m^3 , le remplissage étant contrôlé selon une courbe ou une droite de variation de densité ($\rho(t_i)$) courante en fonction du temps prédéterminée, le remplissage étant interrompu lorsque la densité courante atteint une valeur cible déterminée

- la vitesse de remplissage est contrôlé au moyen d'au moins un régulateur

20 de pression de type proportionnel intégral,

- le remplissage est contrôlé au moyen d'un premier régulateur de pression de type proportionnel intégral qui reçoit comme paramètre d'entrée la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir et régule le remplissage en fonction de cette densité courante ($\rho(t_i)$),

25 - le remplissage est contrôlée au moyen d'un second régulateur de pression de type proportionnel intégral qui reçoit comme paramètre d'entrée, la température ($T(t_i)$) ou la pression ($P(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir et régule de le remplissage en fonction de cette température ($T(t_i)$) courante, respectivement pression ($P(t_i)$) courante,

30 - le procédé utilise un sélecteur électronique, le sélecteur réalisant une comparaison de la température courante ($T(t_i)$) du gaz dans le réservoir avec une température maximum prédéfinie pour ce point de remplissage et, lorsque la température courante ($T(t_i)$) du gaz dans le réservoir est supérieure à cette température maximum prédéfinie pour ce point de remplissage, le sélecteur active

35 le second régulateur de pression de type proportionnel intégral (PI) et désactive le premier régulateur proportionnel intégral et, lorsque la température courante $T(t_i)$ du gaz dans le réservoir est inférieure à cette température maximum prédéfinie pour ce point de remplissage, le sélecteur active le premier régulateur de pression

de type proportionnel intégral (PI) et désactive le second régulateur proportionnel intégral,

- le procédé utilise un limiteur de débit de remplissage fourni au réservoir en dessous d'un seuil déterminé, par exemple de 60g/s.

5 L'invention peut concerner également tout dispositif ou procédé alternatif 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 :

10 - la figure 1 représente une vue schématique et partielle d'un diagramme logique illustrant une succession d'étapes possibles dans la mise en oeuvre d'un exemple de réalisation du procédé selon l'invention,

- la figure 2 illustre de façon schématique et partielle un détail d'un exemple possible de structure de station de remplissage selon l'invention.

15 L'invention peut concerner notamment le remplissage de réservoirs d'hydrogène de type adaptatif. Le terme adaptatif signifiant que le procédé de remplissage s'adapte à des paramètres du réservoir qui ne sont pas forcément totalement connus.

20 Le procédé se déroule de préférence selon deux phases : une première phase d'estimation par calcul de plusieurs paramètres primaires, puis une seconde phase de remplissage contrôlée avec la température du gaz dans le réservoir et la quantité du gaz dans le réservoir (ou la densité qui donne la même information que la quantité lorsque le volume du réservoir est connu).

Avant de débiter le remplissage le procédé mis en oeuvre par une station de remplissage détermine de préférence un ou des objets parmi :

- 25
- le type d'équation d'état utilisé pour le gaz considéré,
 - la pression initiale, la température initiale dans le réservoir,
 - le type de réservoir (par exemple type III ou type IV, dimension, volume...),
 - la pression nominale d'utilisation du réservoir (« nominal working

30 pressure » en anglais),

 - la quantité de gaz contenue initialement dans le réservoir,
 - la quantité de gaz à transférer dans le réservoir.

35 Ces données sont estimées par la station ou communiquées à la station de préférence avant de calculer en temps réel la quantité (masse par exemple) et la température du gaz dans le réservoir lors du remplissage.

L'utilisation d'une équation d'état simple et fiable basée sur des données empiriques est particulièrement avantageuse.

Selon l'invention, l'équation d'état du gaz utilise le facteur de compressibilité Z ($Z=P.M/(\rho.R.T)$ avec ρ la masse volumique, P la pression, T la température, M la masse molaire et R la constante des gaz parfaits). Le facteur de compressibilité Z , grandeur sans unité, est exprimé à partir de données empiriques ajustées à l'aide d'une fonction F qui dépend de la pression $P(t_i)$ courante (c'est-à-dire en temps réel) et de la température $T(t_i)$ courante :

$$Z(t_i) = F(P(t_i), T(t_i))$$

Pour l'hydrogène, à partir des données l'Institut National des Standards et de Technologies « NIST », il a été mis au point une expression du facteur de compressibilité $Z(t_i)$ au temps t_i selon la formule :

$$Z = a(T(t_i)).P(t_i) + g$$

Avec Z coefficient de compressibilité sans dimension, $T(t_i)$ exprimée en Kelvin (K), et g une constante sans dimension.

De plus le coefficient a (en bar^{-1}) est exprimé comme une fonction linéaire (du 1^{er} degré) de la température $T(t_i)$, c'est-à-dire : $a=e.T(t_i) + f$

$$\text{Au final, } Z=(e.T(t_i)+f).P(t_i) + g \quad (\text{formule 1})$$

dans lequel $P(t_i)$ est la pression (en bar) du gaz à l'instant t_i , $T(t_i)$ la température du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en Kelvin (K) et avec e en $\text{bar}^{-1}.\text{K}^{-1}$, f en bar^{-1} et g sans unité sont des coefficients prédéterminés empiriquement.

De préférence $g = 0,99651$ sans unité, $e=-1,75724.10^{-6} \text{ bar}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $f=1.17735.10^{-3} \text{ bar}^{-1}$.

Les inventeurs ont constaté que la valeur du facteur Z ainsi calculée présente une erreur maximale de 0,82% par rapport aux valeurs données par l'institut NIST pour l'hydrogène.

L'équation d'état des gaz réels peut être donnée par :

$P.V=n.Z.R.T$ (P étant la pression en Pa, V le volume en m^3 , n le nombre de moles en mol, R la constante des gaz parfaits en $\text{J}/(\text{mol}.\text{K})$, T la température en K et Z le facteur de compressibilité du gaz sans unité.

$$n=m/M \text{ (} m \text{ étant la masse en kg et } M \text{ la masse molaire en kg/mol).}$$

Donc $P.V.M=Z.m.R.T$, en remplaçant la pression P en bar (au lieu des Pascal) : $P(\text{en bar}).10^5 = P(\text{en Pa})$ on obtient :

$$P(\text{en bar}).10^5 . V.M= m.T.R.Z= m.T.R.((e.T+f).P(\text{en bar})+g)$$

On a donc pour chaque instant t_i ,

$$P(t_i).10^5.M.V=m(t_i).T(t_i).R.((e.T(t_i)+f).P(t_i)+g) \quad (\text{équation B})$$

Avec $P(t_i)$ en bar, $V(t_i)$ en m^3 , $T(t_i)$ en K et R la constante des gaz parfaits égale à 8,314 en J/(mol.K).

Comme schématisé à la figure 2, le réservoir 3 à remplir est classiquement alimenté en gaz sous pression à partir d'au moins une source 1 et via une conduite 2 de remplissage munie d'au moins une vanne de contrôle 5. Une logique 4 électronique contrôle le remplissage à partir de mesure de pression P, température T, mesure de débit $Q(t_i)$ dans la conduite 2 de transfert. La logique 4 électronique reçoit également de préférence les paramètres suivants : le volume V du réservoir 3, la pression nominale de service ou pression maximale P_{max} pour le réservoir, le temps t et la température ambiante .

La pression initiale dans le réservoir $T(t_0)$ (avant remplissage) peut être approximée à la valeur de la pression P mesurée dans la conduite 2 de remplissage à l'entrée du réservoir 3. Dans le cas où le réservoir comprend un orifice pourvu d'un clapet anti-retour (« NRV »), on retranche le niveau de pression P_{cd} nécessaire pour ouvrir le clapet anti-retour à cette valeur mesurée $P(t_0) = P - P_{cd}$ (généralement de 0,5 à 2bar).

La pression de travail maximum admissible du réservoir « MAWP » est généralement 1,25 fois la pression nominale de travail « NWP ». Cette pression nominale de travail peut être par exemple 350bar ou jusqu'à 750bar.

Les connecteurs des conduites 2 de transfert peuvent être configurés en fonction d'une pression nominale de travail déterminée (chaque connecteur est par exemple conformé pour une valeur de pression déterminée).

La nature du réservoir 3 influence fortement les échanges thermiques lors du remplissage. De préférence, les caractéristiques thermodynamiques du réservoir 3 sont connues de la station de remplissage ou transmises automatiquement ou manuellement à la station (réservoir de type III ou de type IV par exemple).

La température initiale du gaz $T(t_0)$ dans le réservoir (avant remplissage), si elle ne peut être mesurée peut être approximée à la valeur de la température ambiante T_{amb} autour du réservoir, au niveau de la station de remplissage.

La quantité $Q(t_i) - Q(t_0)$ de gaz transférée dans le réservoir 3 au cours du remplissage peut être mesurée via un débitmètre installé sur la conduite 2 de transfert. Un débitmètre est en effet préférable en terme de précision par rapport à un calcul de débit via un algorithme couplé à une vanne.

Un débitmètre donne une bonne mesure à l'état stable. Puisque la quantité initiale de gaz $Q(t_0)$ et le volume d'hydrogène sont évalués pendant des états transitoires, la performance du débitmètre pendant les phases transitoires doit de préférence être vérifiée pour correctement déterminer le volume et la

quantité initiale d'hydrogène $Q(t_0)$. Un facteur de correction peut être prévu le cas échéant pour corriger les données relevées lors de phases transitoires.

La quantité (masse) de gaz initiale contenue dans le réservoir 3 (à l'instant t_0 avant remplissage) $Q(t_0)$, si elle n'est pas mesurable directement, peut être obtenue à partir de l'équation B ci-dessus.

C'est-à-dire que

$$m(t_0) = (P(t_0) \cdot 10^5 \cdot V \cdot M) / (R \cdot T(t_0) \cdot (e \cdot T(t_0) + f) \cdot P(t_0) + g)$$

avec M (masse molaire) égale à $2 \cdot 10^{-3}$ kg/mol pour l'hydrogène et la pression $P(t_0)$ en bar, e en $\text{bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, f en bar^{-1} , g sans unité et les autres paramètres étant en unités S.I.

Le volume V du réservoir est supposé connu de la station par exemple par communication, à défaut une estimation du volume peut être calculée (cf. les remarques et les exemples de méthodes connues évoquées ci-dessus).

A partir des formules ci-dessus il devient facile de calculer la donnée primaire constituée par la température $T(t_i)$ (et la quantité ou masse $m(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir 3. En effet, connaissant la quantité de gaz initiale $m(t_0)$ dans le réservoir, le volume V du réservoir 3 il est possible de calculer la masse de gaz présente dans le réservoir en temps réel ($m(t_i) = m(t_{i-1}) +$ la quantité ajoutée entre t_{i-1} et t_i) et prédire ainsi la température $T(t_i)$.

L'équation d'état des gaz réels peut notamment être utilisée pour déterminer la température $T(t_i)$ en temps réel.

En partant de l'équation B, on a :

$$P(t_i) \cdot 10^5 \cdot M \cdot V = m(t_i) \cdot R \cdot T(t_i) \cdot ((e \cdot T(t_i) + f) \cdot P(t_i) + g)$$

$$\Rightarrow (P(t_i) \cdot 10^5 \cdot M \cdot V) / m(t_i) = R \cdot T(t_i) \cdot ((e \cdot T(t_i) + f) \cdot P(t_i) + g)$$

$$\Rightarrow e \cdot P(t_i) \cdot T^2(t_i) + (f \cdot P(t_i) + g) \cdot T(t_i) - (P(t_i) \cdot 10^5 \cdot M \cdot V) / (R \cdot m(t_i)) = 0$$

La résolution de cette équation du second degré en $T(t_i)$ donne l'expression de la température courante $T(t_i)$ en fonction des paramètres connus.

En effet, l'équation $a x^2 + b x + c = 0$ donne :

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4 a c}}{2 a}$$

dans notre cas on obtient :

$$T(t_i) = \frac{-(f \cdot P(t_i) + g) + \sqrt{(f \cdot P(t_i) + g)^2 + \frac{4 \cdot e \cdot P(t_i)^2 \cdot 10^5 \cdot V \cdot M}{R \cdot m(t_i)}}}{2 \cdot e \cdot P(t_i)}$$

On obtient ainsi une expression simple et performante de la température $T(t_i)$ du gaz dans le réservoir à tout instant t_i .

La logique électronique 4 peut ainsi optimiser le remplissage tout en maintenant :

- la température $T(t_i)$ du gaz dans le réservoir inférieure à un seuil de sécurité, par exemple 85°C ,

5 - la pression $P(t_i)$ dans le réservoir en dessous de la pression maximum de travail admissible (MAWP).

Les paramètres d'entrée peuvent comprendre la pression $P=P(t_i)$ mesurée dans la conduite 2 de transfert en amont du réservoir 3, le débit massique $Q(t_i)$ de gaz dans la conduite 2 de transfert, la température T courante
10 du gaz dans la conduite 2 de transfert, la durée t de remplissage, la pression nominale maximale P_{max} du réservoir (3), les caractéristiques TK thermiques du réservoir 3, le volume V du réservoir 3, la température ambiante T_{amb} .

Les données de sortie peuvent comprendre : la température $T(i)$ courante du gaz dans le réservoir la densité initiale $\rho(t_0)$ du gaz dans le réservoir 3 avant le
15 remplissage, la densité courante $\rho(t_i)$ du gaz dans le réservoir 3 lors du remplissage, une densité cible ρ_f déterminée dans le réservoir 3 correspondant à un critère d'arrêt du remplissage et un contrôle de non franchissement d'une pression maximale de service (MAWP). Le critère de sécurité est par exemple contrôlé par un signal à un bit de la logique électronique. Le bit est par exemple :

20 - égal à « 1 » quand la pression est en dessous du seuil maximum admissible et que la densité courante est inférieure à la densité cible ρ_f et
 - égal à « 0 » dans le cas contraire.

Le remplissage peut donc être contrôlé par la densité du gaz dans le réservoir ou un autre paramètre équivalent (la quantité de gaz par exemple).

25 En déterminant une densité initiale $\rho(t_0)$, une densité cible finale ρ_f et une durée de remplissage, il est possible de définir une rampe de remplissage paramétrée prédéterminée.

Le contrôle simultané du remplissage via la densité instantanée $\rho(t_i)$ et via la température $T(t_i)$ instantanée peut être réalisé en utilisant deux organes de
30 régulation, par exemple un premier régulateur de pression de type proportionnel intégral (PI) qui reçoit comme paramètre d'entrée la densité courante $\rho(t_i)$ du gaz dans le réservoir 3 et régule le remplissage en fonction de cette densité courante $\rho(t_i)$.

En effet, les réservoirs d'hydrogène gazeux se comportent comme des
35 capacités et un régulateur pour le remplissage est de préférence un régulateur de type PI (proportionnel intégral).

Un second régulateur de pression par exemple également de type proportionnel intégral (PI) peut être prévu. Le second régulateur reçoit comme

paramètre d'entrée, la température $T(t_i)$ ou la pression $P(t_i)$ courante du gaz dans le réservoir 3 et régle de le remplissage en fonction de cette température $T(t_i)$ courante, respectivement pression $P(t_i)$ courante.

5 Ces deux régulateurs commandent l'ouverture et la fermeture d'une vanne 5 située sur la conduite 2 de transfert.

Le premier régulateur reçoit en entrée

- les densités de l'estimateur d'une rampe de densité prédéterminée et
- la densité courante $p(t_i)$.

10 En sortie, ce premier régulateur délivre un signal de commande fixant le pourcentage d'ouverture à appliquer à la vanne.

Le second régulateur reçoit en entrée la température maximum admissible et la température courante $T(t_i)$. En sortie, le second régulateur délivre un signal de commande fixant le pourcentage d'ouverture à appliquer à la vanne.

15 Les signaux de sortie des deux régulateurs peuvent être différents. Le premier régulateur peut définir un grand pourcentage d'ouverture tandis que le second régulateur peut donner par exemple un signal d'ouverture en pourcentage relativement plus petit.

20 Un comparateur de température peut être prévu pour délivrer en sortie un signal de commande d'un sélecteur électronique. Le comparateur compare en entrée la température $T(t_i)$ du gaz dans le réservoir 3 en temps réel avec la pression maximale admissible. Si la température courante $T(t_i)$ excède la température maximale admissible le sélecteur commute en position de régulation de température. Si la température courante $T(t_i)$ est inférieure à la température maximale admissible le sélecteur commute en position de régulation de densité.

25 Un limiteur peut être prévu pour limiter le débit de gaz maximum fourni au réservoir (par exemple 60g/s d'hydrogène conformément au standard SAEJ2601).

30 La figure 1 illustre un exemple d'étapes pouvant être mises en œuvre par une station de remplissage selon l'invention. Dans deux premières étapes, la température initiale $T(t_0)$ et la pression initiale $P(t_0)$ peuvent être mesurées/déterminées. Au cours d'une étape ultérieure, la station peut déterminer si une communication statique est possible, c'est-à-dire si des paramètres sont susceptibles d'être communiqués à la station par l'entité (véhicule cadre de bouteilles) comprenant le réservoir.

35 Si c'est non (N), à l'étape 103 des paramètres du réservoir TK peuvent le cas échéant être mesurés ou communiqués et à l'étape 104, le volume V et la densité initiale $p(t_0)$ sont calculés ou estimés. Si c'est oui (Y), des paramètres TK et notamment le volume V du réservoir sont communiqués à la station (étape

105). Après cette communication la densité initiale $p(t_0)$ dans ce réservoir est calculée ou estimée (comme à l'étape 104).

Qu'il y ait ou non communication, l'étape suivante 107 peut être une étape de calcul de la densité cible p_f finale pour le réservoir. La durée F du remplissage peut être choisie ou calculée à l'étape 108 pour permettre de définir une rampe RA d'augmentation de densité.

Lors du remplissage, la densité $p(t_i)$ courante peut être calculée en temps réel (étape 109). Comme décrit ci-dessus, cette densité $p(t_i)$ courante peut être calculée à partir de l'expression du facteur de compressibilité Z comme décrit ci-dessus (étape 110). Ce facteur Z de compressibilité est ensuite utilisé avec la pression courante $P(t_i)$, la quantité courante $m(t_i)$ de gaz dans le réservoir pour calculer la température courante (étapes 111 et 112). La densité $p(t_i)$ courante est ensuite calculée à partir de cette valeur de température $T(t_i)$ (via le volume et la quantité courante $m(t_i)$).

La station peut réguler le remplissage à l'aide de la densité $p(t_i)$ courante en utilisant les conditions d'interruption appropriée (la température doit rester inférieure à la température T_{max} et le taux de remplissage SOC doit être inférieur à 100% (étape 113)). Lorsque les conditions d'interruption sont remplies, le remplissage est interrompu (étape 114).

De préférence, le remplissage est du type à communication statique. Ce type de communication permet en effet de réduire les incertitudes dans l'estimation de paramètres (volume...). La communication de valeurs réelles à la station de remplissage permet d'améliorer l'optimisation du remplissage.

De préférence, les données suivantes sont communiquées à la station :

- la pression nominale de service du réservoir (NWP),
- le volume V du réservoir, le nombre de réservoirs, le ratio de la surface du réservoir sur son volume, les propriétés thermodynamiques du réservoir, son type (III ou IV)...

Ces données peuvent être transférées sans fil, via un code-barres, un dispositif d'identification émetteur du type à radiofréquence (RFID)...

Pour le remplissage d'un réservoir de bus ayant une capacité de stockage de 20 à 40kg d'hydrogène, la fin du remplissage est réalisée de préférence avec un compresseur. En effet, dans ce cas le différentiel de pression entre la conduite de transfert et le réservoir est constant et mesurable facilement.

Une mesure de température du gaz au niveau de la conduite de transfert peut permettre de calculer l'enthalpie du gaz entrant dans le réservoir.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de remplissage d'un réservoir avec du gaz sous pression, le réservoir (3) à remplir étant alimenté en gaz sous pression à partir d'au moins une source (1) et via une conduite (2) de remplissage munie d'au moins une vanne de contrôle (5), notamment de l'hydrogène gazeux, pour atteindre un taux de remplissage cible (p_f) prédéterminé exprimée par exemple en densité courant du gaz ($p(t_i)$) dans le réservoir par rapport à une densité cible (p_f), le remplissage étant interrompu lorsqu'une grandeur physique ($p(t_i)$) mesurée ou estimée du gaz dans le réservoir correspond au taux de remplissage cible (p_f) ou lorsque la température ($T(t_i)$) dans le réservoir atteint un seuil maximum (T_{max}) déterminée, le procédé comprenant :

- une étape de mesure de la pression initiale ($P(t_0)$) dans le réservoir avant le remplissage,
- une étape de détermination de la quantité ($m(t_0)$) initiale exprimée par exemple en masse de gaz dans le réservoir avant remplissage,
- une étape mesure de la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir lors du remplissage,
- une étape de détermination de la quantité ($Q(t_i)$) courante exprimée par exemple en masse de gaz transférée dans le réservoir lors du remplissage,
- une étape de calcul de la quantité $m(t_i)$ courante exprimée par exemple en masse de gaz dans le réservoir lors du remplissage,
- une étape de détermination de la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir lors du remplissage,

le procédé étant caractérisé en ce que, pour l'étape de détermination de la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir, ladite température ($T(t_i)$) est exprimée et calculée en fonction uniquement des variables que sont la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir et de la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir; l'expression de la température ($T(t_i)$) courante en fonction de la pression ($P(t_i)$) courante et de la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir étant obtenue à partir de l'équation d'état des gaz réels dans le réservoir $P(t_i).V.10^5 = Z.n.R.T(t_i)$ dans laquelle $P(t_i)$ est la pression du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en bar, V le volume du réservoir en m^3 , R la constante des gaz parfait égale à 8,314 en J/(mol.K), $T(t_i)$ la température du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en Kelvin (K) et Z le facteur de compressibilité sans unité, ce facteur Z de compressibilité étant

exprimé comme une fonction de la température $T(t_i)$ et de la pression $P(t_i)$ du gaz dans le réservoir selon une formule du premier degré : $Z(t_i) = (e \cdot T(t_i) + f) \cdot P(t_i) + g$, dans laquelle e , f et g sont des coefficients prédéterminés empiriquement avec e en $\text{bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, f en bar^{-1} , g sans unité.

5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le facteur Z de compressibilité est exprimé selon la formule $Z(t_i) = (e \cdot T(t_i) + f) \cdot P(t_i) + g$, avec $g = 0,99651$, $e = -1,75724 \cdot 10^{-6}$ et $f = 1,17735 \cdot 10^{-3}$.

10 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape de mesure de la pression initiale ($P(t_0)$) dans le réservoir (3) avant le remplissage consiste à mesurer la pression (P) à l'entrée du réservoir, au niveau d'un conduit (2) de remplissage du réservoir (3) et, lorsque le réservoir (3) possède au niveau de son orifice d'entrée/sortie un clapet anti-retour, à retrancher à cette valeur mesurée (P) le niveau de pression (P_{cd}) nécessaire pour ouvrir le clapet anti-retour ($P(t_0) = P - P_{cd}$).

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte une étape détermination de la température ($T(t_0)$) initiale du gaz dans le réservoir (3) avant remplissage, ladite température ($T(t_0)$) initiale du gaz dans le réservoir (3) étant choisie parmi : la température ambiante (T_{amb}) mesurée autour du réservoir (3), une mesure
20 de température à l'intérieur du réservoir, une estimation de la température du gaz dans le réservoir à partir de la température ambiante et à partir de l'historique des valeurs de température ($T(t_i)$) dans le réservoir.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape de détermination de la quantité ($Q(t_i)$) courante du gaz transférée dans le réservoir lors du remplissage utilise l'un au moins parmi : un débitmètre disposé en amont de l'entrée du réservoir pour mesurer la quantité de gaz transférer au réservoir lors du remplissage, un logique (4) de calcul qui détermine cette quantité ($Q(t_i)$) courante du gaz transférée dans le réservoir à partir de mesures de pression et de température en amont de
30 l'entrée du réservoir (3).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de détermination de la quantité ($m(t_0)$) initiale de gaz dans le réservoir avant remplissage utilise la formule de calcul de la masse $m(t_0)$ de gaz initiale dans le réservoir en kg:

35

$$m(t_0) = \frac{P(t_0) \cdot 10^5 \cdot V \cdot M}{R \cdot T(t_0) \cdot [(e \cdot T(t_0) + f) \cdot P(t_0) + g]}$$

dans laquelle les coefficients $g = 0,99651$ sans unité, $e = -1,75724 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $f = 1,17735 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$; M est la masse molaire du gaz en kg/mol, V le volume du réservoir en m^3 , la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir lors du remplissage étant obtenue en ajoutant à cette quantité initiale $m(t_0)$ la quantité ($Q(t_i)$) courante du gaz transférée dans le réservoir lors du remplissage : $m(t_i) = m(t_0) + Q(t_i)$.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la température $T(t_i)$ courante du gaz dans le réservoir (en K) est donnée par la formule :

$$T(t_i) = \frac{- (f \cdot P(t_i) + g) + \sqrt{(f \cdot P(t_i) + g)^2 + \frac{4 \cdot e \cdot P(t_i)^2 \cdot 10^5 \cdot V \cdot M}{R \cdot m(t_i)}}}{2 \cdot e \cdot P(t_i)}$$

dans laquelle $P(t_i)$ est la pression courante du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en bar; g , e et f des coefficients avec e en $\text{bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, f en bar^{-1} , g sans unité donnés par $g = 0,99651$ sans unité, $e = -1,75724 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $f = 1,17735 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$, M la masse molaire du gaz en kg/mol, V le volume du réservoir en m^3 .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le volume (V) du réservoir en m^3 est connu ou calculé.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre par une station de remplissage de réservoirs de gaz hydrogène comprenant au moins une source (1) d'hydrogène à haute pression, au moins une conduite (2) de transfert de reliant sélectivement la source (1) à un réservoir (3), et une logique (4) électronique de contrôle et de commande pilotant le transfert de gaz entre la source (1) et le réservoir (3), caractérisé en ce que la station de remplissage fournit à la logique (4) électronique de contrôle et de commande au moins l'un paramètre d'entrée parmi : la pression (P) mesurée dans la conduite (2) en amont du réservoir (3), cette pression (P) mesurée dans la conduite à l'entrée du réservoir (3) étant assimilée à la pression $P(t_i)$ dans le réservoir (3), le débit massique ($Q(t_i)$) de gaz courant dans la conduite (2) de transfert, la température (T) courante du gaz dans la conduite (2) de transfert, la durée (t) de remplissage, la pression nominale maximale (P_{max}) du réservoir (3), le volume (V) du réservoir (3), la température ambiante (T_{amb}).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre par une station de remplissage de réservoirs de gaz hydrogène comprenant au moins une source (1)

d'hydrogène à haute pression, au moins une conduite (2) de transfert de reliant sélectivement la source (1) à un réservoir (3), et une logique (4) électronique de contrôle et de commande pilotant le transfert de gaz entre la source (1) et le réservoir (3), caractérisé en ce que la logique (4) électronique est programmée pour calculer au moins l'une des données de sortie suivantes : la densité initiale ($\rho(t_0)$) du gaz dans le réservoir (3) avant le remplissage, la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir (3) lors du remplissage, une densité cible (ρ_f) déterminée dans le réservoir (3) correspondant à un critère d'arrêt du remplissage, la température ($T(i)$) courante du gaz dans le réservoir (3).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le remplissage est contrôlé avec au moins l'un des paramètres de contrôle suivant: la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir (3) lors du remplissage, la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir, la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir (3) lors du remplissage.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le remplissage est contrôlé avec la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir (3) lors du remplissage, ladite densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir (3) étant calculée à partir de la température ($T(i)$) courante du gaz dans le réservoir calculée, à partir de la quantité $m(t_i)$ courante de gaz dans le réservoir calculée et à partir du volume (V) du réservoir (3) selon la formule $\rho(t_i)=m(t_i)/V$; avec $\rho(t_i)$ en kg/m^3 , $m(t_i)$ en kg, et V en m^3 , le remplissage étant contrôlé selon une courbe ou une droite de variation de densité ($\rho(t_i)$) courante en fonction du temps prédéterminée, le remplissage étant interrompu lorsque la densité courante atteint une valeur cible déterminée (ρ_f).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la vitesse de remplissage est contrôlé au moyen d'au moins un régulateur de pression de type proportionnel intégral (PI).

REVENDEICATIONS MODIFIÉES

reçues par le Bureau international le 19 Octobre 2012 (19.10.2012)

1. Procédé de remplissage d'un réservoir avec du gaz sous pression, le réservoir (3) à remplir étant alimenté en gaz sous pression à partir d'au moins une source (1) et via une conduite (2) de remplissage munie d'au moins une vanne de contrôle (5), notamment de l'hydrogène gazeux, pour atteindre un taux de remplissage cible (p_r) prédéterminé exprimée en densité courante du gaz ($p(t_i)$) dans le réservoir par rapport à une densité cible (p_f), le remplissage étant interrompu lorsqu'une grandeur physique ($p(t_i)$) mesurée ou estimée du gaz dans le réservoir correspond au taux de remplissage cible (p_r) ou lorsque la température ($T(t_i)$) dans le réservoir atteint un seuil maximum (T_{max}) déterminée, le procédé comprenant :

- une étape de mesure de la pression initiale ($P(t_0)$) dans le réservoir avant le remplissage,
- une étape de détermination de la quantité ($m(t_0)$) initiale exprimée en masse de gaz dans le réservoir avant remplissage,
- une étape mesure de la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir lors du remplissage,
- une étape de détermination de la quantité ($Q(t_i)$) courante exprimée en masse de gaz transférée dans le réservoir lors du remplissage,
- une étape de calcul de la quantité $m(t_i)$ courante exprimée par exemple en masse de gaz dans le réservoir lors du remplissage,
- une étape de détermination de la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir lors du remplissage,

le procédé étant caractérisé en ce que, pour l'étape de détermination de la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir, ladite température ($T(t_i)$) est exprimée et calculée en fonction uniquement des variables que sont la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir et de la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir; l'expression de la température ($T(t_i)$) courante en fonction de la pression ($P(t_i)$) courante et de la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir étant obtenue à partir de l'équation d'état des gaz réels dans le réservoir $P(t_i) \cdot V \cdot 10^5 = Z \cdot n \cdot R \cdot T(t_i)$ dans laquelle $P(t_i)$ est la pression du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en bar, V le volume du réservoir en m^3 , R la constante des gaz parfait égale à 8,314 en J/(mol.K), $T(t_i)$ la température du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en Kelvin (K) et Z le facteur de compressibilité sans unité, ce facteur Z de compressibilité étant

exprimé comme une fonction de la température $T(t_i)$ et de la pression $P(t_i)$ du gaz dans le réservoir selon une formule du premier degré : $Z(t_i) = (e \cdot T(t_i) + f) \cdot P(t_i) + g$, dans laquelle e , f et g sont des coefficients prédéterminés empiriquement avec e en $\text{bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, f en bar^{-1} , g sans unité.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le facteur Z de compressibilité est exprimé selon la formule $Z(t_i) = (e \cdot T(t_i) + f) \cdot P(t_i) + g$, avec $g = 0,99651$, $e = -1,75724 \cdot 10^{-6}$ et $f = 1,17735 \cdot 10^{-3}$.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape de mesure de la pression initiale ($P(t_0)$) dans le réservoir (3) avant le remplissage consiste à mesurer la pression (P) à l'entrée du réservoir, au niveau d'un conduit (2) de remplissage du réservoir (3) et, lorsque le réservoir (3) possède au niveau de son orifice d'entrée/sortie un clapet anti-retour, à retrancher à cette valeur mesurée (P) le niveau de pression (P_{cd}) nécessaire pour ouvrir le clapet anti-retour ($P(t_0) = P - P_{cd}$).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de détermination de la température ($T(t_0)$) initiale du gaz dans le réservoir (3) avant remplissage, ladite température ($T(t_0)$) initiale du gaz dans le réservoir (3) étant choisie parmi : la température ambiante (T_{amb}) mesurée autour du réservoir (3), une mesure de température à l'intérieur du réservoir, une estimation de la température du gaz dans le réservoir à partir de la température ambiante et à partir de l'historique des valeurs de température ($T(t_i)$) dans le réservoir.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape de détermination de la quantité ($Q(t_i)$) courante du gaz transférée dans le réservoir lors du remplissage utilise l'un au moins parmi : un débitmètre disposé en amont de l'entrée du réservoir pour mesurer la quantité de gaz transférée au réservoir lors du remplissage, un logique (4) de calcul qui détermine cette quantité ($Q(t_i)$) courante du gaz transférée dans le réservoir à partir de mesures de pression et de température en amont de l'entrée du réservoir (3).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de détermination de la quantité ($m(t_0)$) initiale de gaz dans le réservoir avant remplissage utilise la formule de calcul de la masse $m(t_0)$ de gaz initiale dans le réservoir en kg :

$$m(t_0) = \frac{P(t_0) \cdot 10^5 \cdot V \cdot M}{R \cdot T(t_0) \cdot [(e \cdot T(t_0) + f) \cdot P(t_0) + g]}$$

dans laquelle les coefficients $g = 0,99651$ sans unité, $e = -1,75724 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $f = 1,17735 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$; M est la masse molaire du gaz en kg/mol , V le volume du réservoir en m^3 , la quantité ($m(t_i)$) courante de gaz dans le réservoir lors du remplissage étant obtenue en ajoutant à cette quantité initiale $m(t_0)$ la quantité ($Q(t_i)$) courante du gaz transférée dans le réservoir lors du remplissage : $m(t_i) = m(t_0) + Q(t_i)$.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la température $T(t_i)$ courante du gaz dans le réservoir (en K) est donnée par la formule :

$$T(t_i) = \frac{- (f \cdot P(t_i) + g) + \sqrt{(f \cdot P(t_i) + g)^2 + \frac{4 \cdot e \cdot P(t_i)^2 \cdot 10^5 \cdot V \cdot M}{R \cdot m(t_i)}}}{2 \cdot e \cdot P(t_i)}$$

dans laquelle $P(t_i)$ est la pression courante du gaz dans le réservoir à l'instant t_i en bar; g , e et f des coefficients avec e en $\text{bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, f en bar^{-1} , g sans unité donnés par $g = 0,99651$ sans unité, $e = -1,75724 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $f = 1,17735 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$, M la masse molaire du gaz en kg/mol , V le volume du réservoir en m^3 .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le volume (V) du réservoir en m^3 est connu ou calculé.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre par une station de remplissage de réservoirs de gaz hydrogène comprenant au moins une source (1) d'hydrogène à haute pression, au moins une conduite (2) de transfert de reliant sélectivement la source (1) à un réservoir (3), et une logique (4) électronique de contrôle et de commande pilotant le transfert de gaz entre la source (1) et le réservoir (3), caractérisé en ce que la station de remplissage fournit à la logique (4) électronique de contrôle et de commande au moins l'un paramètre d'entrée parmi : la pression (P) mesurée dans la conduite (2) en amont du réservoir (3), cette pression (P) mesurée dans la conduite à l'entrée du réservoir (3) étant assimilée à la pression $P(t_i)$ dans le réservoir (3), le débit massique ($Q(t_i)$) de gaz courant dans la conduite (2) de transfert, la température (T) courante du gaz dans la conduite (2) de transfert, la durée (t) de remplissage, la pression nominale maximale (P_{max}) du réservoir (3), le volume (V) du réservoir (3), la température ambiante (T_{amb}).

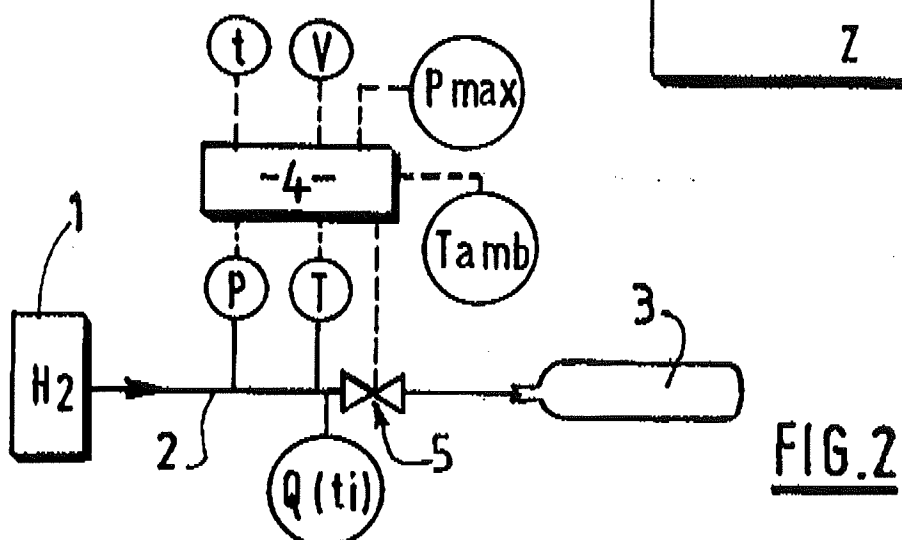
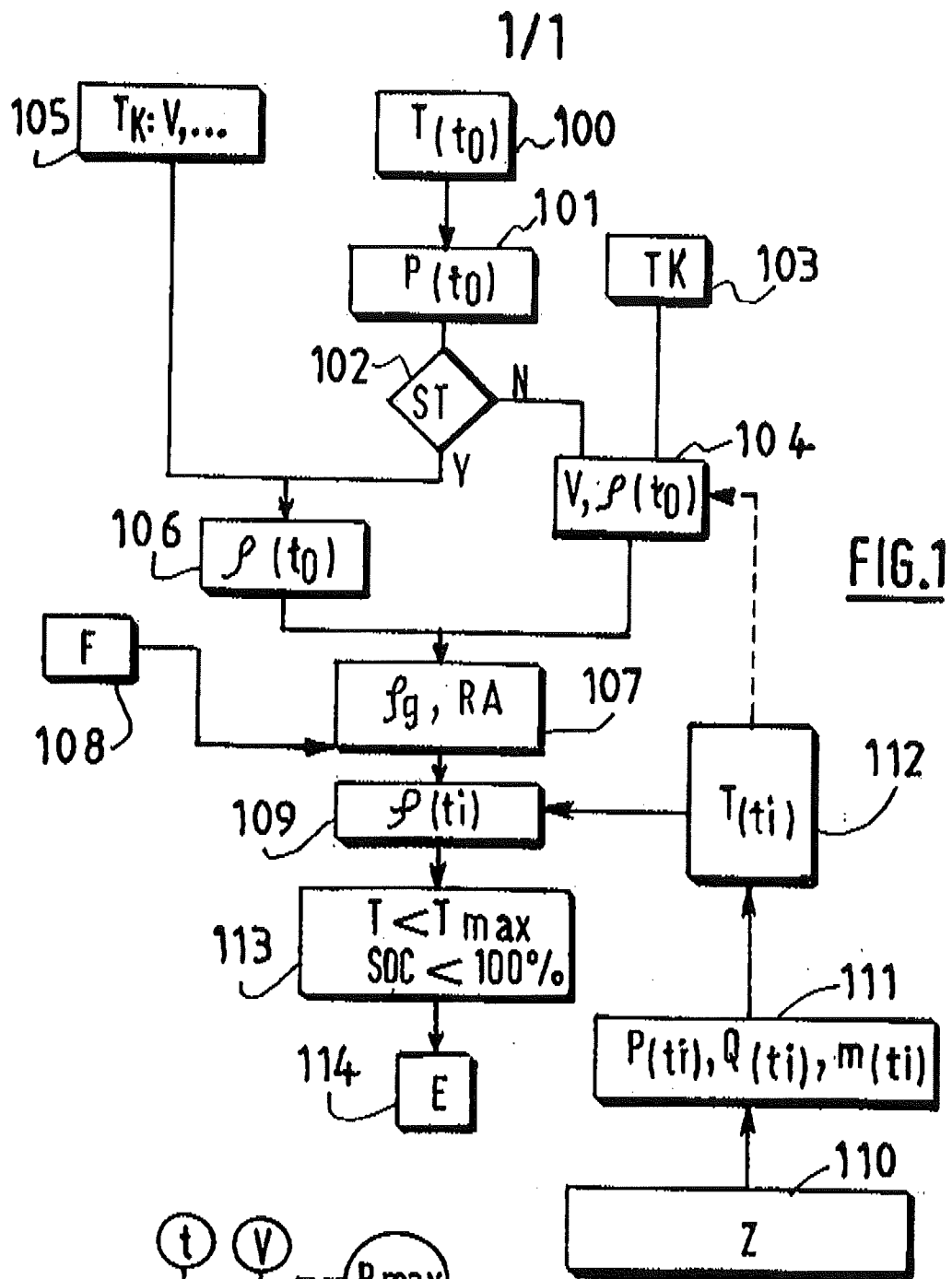
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre par une station de remplissage de réservoirs de gaz hydrogène comprenant au moins une source (1)

d'hydrogène à haute pression, au moins une conduite (2) de transfert de reliant sélectivement la source (1) à un réservoir (3), et une logique (4) électronique de contrôle et de commande pilotant le transfert de gaz entre la source (1) et le réservoir (3), caractérisé en ce que la logique (4) électronique est programmée pour calculer au moins l'une des données de sortie suivantes : la densité initiale ($\rho(t_0)$) du gaz dans le réservoir (3) avant le remplissage, la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir (3) lors du remplissage, une densité cible (ρ_f) déterminée dans le réservoir (3) correspondant à un critère d'arrêt du remplissage, la température ($T(i)$) courante du gaz dans le réservoir (3).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le remplissage est contrôlé avec au moins l'un des paramètres de contrôle suivant: la pression ($P(t_i)$) courante dans le réservoir (3) lors du remplissage, la température ($T(t_i)$) courante du gaz dans le réservoir, la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir (3) lors du remplissage.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le remplissage est contrôlé avec la densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir (3) lors du remplissage, ladite densité courante ($\rho(t_i)$) du gaz dans le réservoir (3) étant calculée à partir de la température ($T(i)$) courante du gaz dans le réservoir calculée, à partir de la quantité $m(t_i)$ courante de gaz dans le réservoir calculée et à partir du volume (V) du réservoir (3) selon la formule $\rho(t_i) = m(t_i)/V$; avec $\rho(t_i)$ en kg/m^3 , $m(t_i)$ en kg, et V en m^3 , le remplissage étant contrôlé selon une courbe ou une droite de variation de densité ($\rho(t_i)$) courante en fonction du temps prédéterminée, le remplissage étant interrompu lorsque la densité courante atteint une valeur cible déterminée (ρ_f).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la vitesse de remplissage est contrôlé au moyen d'au moins un régulateur de pression de type proportionnel intégral (PI).



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F17C5/00 F17C5/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
F17C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 948 438 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 28 January 2011 (2011-01-28) cited in the application the whole document	1-13
X	----- EP 1 205 704 A1 (GREENFIELD AG [CH]) 15 May 2002 (2002-05-15) cited in the application the whole document	1-13
X	----- WO 96/22915 A1 (PINNACLE CNG SYSTEMS L L C [US]) 1 August 1996 (1996-08-01) the whole document	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August 2012

Date of mailing of the international search report

31/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nicol, Boris

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051319

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2948438	A1	28-01-2011	FR 2948438 A1	28-01-2011
			US 2011022337 A1	27-01-2011

EP 1205704	A1	15-05-2002	NONE	

WO 9622915	A1	01-08-1996	AU 4651596 A	14-08-1996
			CA 2208763 A1	01-08-1996
			CN 1169132 A	31-12-1997
			EP 0805765 A1	12-11-1997
			US 5628349 A	13-05-1997
			WO 9622915 A1	01-08-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051319

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. F17C5/00 F17C5/06
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
F17C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 948 438 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 28 janvier 2011 (2011-01-28) cité dans la demande le document en entier	1-13
X	EP 1 205 704 A1 (GREENFIELD AG [CH]) 15 mai 2002 (2002-05-15) cité dans la demande le document en entier	1-13
X	WO 96/22915 A1 (PINNACLE CNG SYSTEMS L L C [US]) 1 août 1996 (1996-08-01) le document en entier	1-13



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 août 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/08/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Nicol, Boris

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051319

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2948438	A1	28-01-2011	FR 2948438 A1	28-01-2011
			US 2011022337 A1	27-01-2011

EP 1205704	A1	15-05-2002	AUCUN	

WO 9622915	A1	01-08-1996	AU 4651596 A	14-08-1996
			CA 2208763 A1	01-08-1996
			CN 1169132 A	31-12-1997
			EP 0805765 A1	12-11-1997
			US 5628349 A	13-05-1997
			WO 9622915 A1	01-08-1996
