

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 octobre 2006 (19.10.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/108976 A2

(51) Classification internationale des brevets :
F17C 5/00 (2006.01) *F17C 13/02* (2006.01)
F17C 5/06 (2006.01)

(74) Mandataire : **DE CUENCA, Emmanuel**; 75, Quai
d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/050258

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

(22) Date de dépôt international : 24 mars 2006 (24.03.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0550939 13 avril 2005 (13.04.2005) FR

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **L'AIR LIQUIDE Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude** [FR/FR]; 75, Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **FAUDOU, Jean-Yves** [FR/FR]; 94, avenue du Grésivaudan, F-38700 Corenc (FR). **LEHMAN, Jean-Yves** [FR/FR]; 27, Domaine Château Gaillard, F-94700 Maisons Alfort (FR). **PREGASSAME, Jaya-Sitra** [FR/FR]; 149, rue Raymond Losserand, F-75014 Paris (FR). **BARRAL, Katia** [FR/FR]; 2, avenue de Maintenon, F-78150 Le Chesnay (FR).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING FILLING OF GAS CYLINDERS

(54) Titre : PROCEDE DE CONTROLE DU REMPLISSAGE DE BOUTEILLES DE GAZ

(57) Abstract: The invention concerns a method for controlling filling of a gas cylinder characterized in that it consists in using the skin temperature of the cylinder as controlling parameter.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de contrôle du remplissage de bouteille de gaz caractérisé par le fait que l'on utilise la température de la bouteille comme paramètre de contrôle.

WO 2006/108976 A2

Procédé de contrôle du remplissage de bouteilles de gaz

L'invention concerne un procédé de contrôle du
5 remplissage de bouteilles de gaz.

Dans la présente invention on utilisera indifféremment les termes « bouteilles » ou « réservoirs », qui désignent des containers hermétiques permettant de stocker du gaz sous pression.

10 La protection de l'environnement s'avérant être une préoccupation de plus en plus présente à la fois pour les industriels et pour les particuliers, la demande en carburants « propres » pour les véhicules automobiles est de plus en plus grande.

15 Une des possibilités de remplacement des carburants classiques est l'utilisation de gaz.

Cependant, si remplir un réservoir d'essence ou de fuel qui sont des carburants liquides est une opération facile et rapide, l'opération de remplissage de réservoirs
20 de gaz est beaucoup plus délicate. Du fait de la compressibilité du gaz, le remplissage peut conduire à des échauffements importants et pose également le problème du « comptage » de quantité de matière transférée.

En effet, le gaz doit être injecté à partir d'une
25 zone de stockage de gaz dans des réservoirs ou bouteilles de gaz sous pression (200 bars ou plus selon le gaz et l'application); la zone de stockage étant elle-même à haute pression ou bien à faible pression et dans ce cas il est nécessaire d'utiliser un compresseur.

30 Il est évident que pour des raisons de sécurité, la pression finale dans le réservoir, tout comme la température du gaz à l'intérieur du réservoir ou la masse stockée ne doivent pas dépasser les limites de résistance

du réservoir telles que déterminées par les constructeurs de ces réservoirs. En outre, plus le remplissage est rapide, plus la montée en température est importante et donc plus il est difficile d'optimiser la quantité de gaz à l'intérieur du réservoir.

L'un des paramètres permettant de définir les conditions de remplissage d'une bouteille est la valeur de la température du gaz à l'intérieur de la bouteille.

Cependant la mesure de cette température est difficile à obtenir. En effet, pour la mesurer il faudrait placer une sonde thermique dans une zone appropriée à l'intérieur de la bouteille avec tous les problèmes d'étanchéité que cela suppose.

De façon classique, le remplissage s'effectue à la température ambiante en utilisant alors le principe consistant à contrôler des paramètres mesurés et/ou à estimer la valeur maximale de ces paramètres qui sont la pression et/ou la température, en utilisant la mesure de la température embarquée comme dans les demandes de brevet EP1205704 et EP1336795, ou bien en utilisant la mesure de la masse injectée qui est réalisée par pesage (US 4,527,600, US 4,648,430, US 5,771,947, US 5,771,948, US 5,810,058, US 5,881,779) ou par mesure de débit (US 4,993,462, US 5,238,030, US 5,752,552).

D'autres procédés classiques consistent à refroidir le gaz en entrée de bouteille à une température en dessous de la température ambiante comme ceci est décrit dans la demande de brevet EP1331289.

Cependant tous les procédés décrits sont difficiles à mettre en oeuvre car les paramètres à mesurer sont difficiles d'accès, notamment la température interne du gaz, ou bien sont très complexes dans leur mise en place et dans les méthodes de calculs utilisées.

Par ailleurs, le remplissage en parallèle de plusieurs réservoirs n'est pas nécessairement envisagé. Or il est classique de remplir des réservoirs en parallèle, notamment dans le cas de l'application véhicule.

5 Selon leur destination, les bouteilles ou réservoirs ont une capacité variable. Cette capacité peut aller de 2L (bouteille pour les scooters par exemple) à 200L (bouteilles utilisées par exemple dans les bus). Le véhicule peut être
10 plusieurs réservoirs de plus petites capacités disposés en parallèle. Lorsque plusieurs bouteilles sont remplies en parallèle, en général deux vannes distinctes sont utilisées sur chaque bouteille : une pour le remplissage et l'autre pour la vidange. Il arrive que l'une ou l'autre ou
15 les deux vannes se bouchent, ce qui peut générer des situations dangereuses, les bouteilles étant alors constamment sous pression ou le débit massique de remplissage étant beaucoup trop élevé par exemple.

 Il existe donc un besoin réel en un procédé de
20 contrôle du remplissage de bouteille(s) ou réservoir(s) de gaz, devant notamment être remplis en parallèle, qui soit à la fois fiable, facile à mettre en œuvre, facile à utiliser et adapté pour tout type de bouteille et tout type de remplissage, notamment pour des remplissages rapides,
25 c'est-à-dire qui doivent être réalisés en moins d'une dizaine de minutes.

 Les présents inventeurs, à la suite de recherches longues et approfondies, ont trouvé que le contrôle du remplissage d'une bouteille ou réservoir pouvait être
30 réalisé par mesure et contrôle de la température de peau de la bouteille ou du réservoir.

Par « température de peau », dans la présente invention on entend la température de la surface externe des bouteilles ou réservoirs.

5 Cette valeur peut être mesurée en plaçant des capteurs de température directement sur la surface externe des bouteilles. Par exemple ces capteurs sont placés sur la partie cylindrique de la bouteille.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le contrôle du remplissage se fait en utilisant la
10 température de peau comme paramètre remplaçant la température interne du gaz. La température mesurée sur la surface externe est représentative de l'évolution de la température interne à l'inertie due au(x) matériau(x) constitutif(s) de la bouteille près, cette température
15 étant néanmoins plus facilement accessible que la température du gaz dans la bouteille. Elle peut donc être utilisée à la place de la température interne afin de contrôler l'évolution du remplissage de la bouteille. Ce système peut permettre d'aider au contrôle du remplissage
20 si un autre système de contrôle existe déjà et peut également constituer un système de contrôle actif en se basant sur le couple (pression mesurée en entrée de bouteille/température de peau).

De façon avantageuse dans ce mode de réalisation la
25 forme de la bouteille doit être telle qu'en fin de remplissage, elle permette l'obtention d'une température de gaz homogène. Une telle caractéristique dépend de la géométrie de la bouteille qui avantageusement est de forme généralement cylindrique avec un rapport longueur L sur
30 diamètre D, L/D , inférieur à 6, de préférence de 1 à 5, et plus préférentiellement encore de 1 à 4.

En outre, de façon avantageuse, les réservoirs à remplir se trouvent disposés de façon horizontale ou bien de façon

verticale et alors, le remplissage se fait du haut vers le bas. Cette disposition permet d'assurer une homogénéité de la température interne du gaz.

L'invention est également particulièrement utile
5 pour le contrôle de bouteilles devant être remplies en parallèle.

Ainsi, selon un second mode de réalisation de l'invention, le procédé concerne le remplissage en parallèle de bouteilles identiques, le remplissage étant
10 contrôlé par la mesure et le suivi de l'évolution au cours du temps de la température de peau de chacune des bouteilles, toute différence dans l'évolution de cette température d'une bouteille à l'autre étant signalée. En pratique l'écart de température entre toutes les bouteilles
15 en parallèle à tout temps t du remplissage doit être inférieur à une certaine $\Delta\theta_{id}$ définie au préalable entre 2°C et 10°C.

Ainsi, selon ce mode de réalisation, des capteurs de température sont placés sur la surface externe de chaque
20 bouteille. Au cours du remplissage, la température du gaz dans la bouteille augmente et la chaleur se propage dans le ou les matériaux constitutifs de la bouteille. On observe donc une variation de la température externe des bouteilles après un certains laps de temps. Cette variation de
25 température doit être à peu près identique dans chaque bouteille étant donné que l'on remplit dans les mêmes conditions (en parallèle) des bouteilles identiques. Ainsi, une évolution différente dans l'une des bouteilles par rapport aux autres est le témoin d'une anomalie du
30 remplissage de cette bouteille, par exemple si la vanne de remplissage est bouchée. Le procédé de l'invention permet la détection de cette anomalie et l'opérateur peut donc intervenir. Le signal des capteurs de température peut être

analysé par un automate. Si un défaut est mesuré, un message d'erreur peut apparaître signalant le défaut et identifiant la bouteille défectueuse ou bien l'automate peut également actionner une vanne automatique qui coupe le
5 circuit d'arrivée de gaz de façon à interrompre immédiatement et automatiquement le remplissage.

Selon un troisième mode de réalisation, en particulier dans le cas où les bouteilles à remplir en parallèle ne sont pas nécessairement toutes identiques ou
10 si l'on souhaite ne remplir qu'une seule bouteille ou si l'on n'a aucune information sur les bouteilles, le procédé de l'invention consiste alors à mesurer pour chaque bouteille la température de peau initiale θ_0 , à fixer un écart minimum de température devant être atteint ($\Delta\theta$), et à
15 mesurer la température de peau θ_t des bouteilles à un temps t , si la différence $\theta_t - \theta_0$ est inférieure à $\Delta\theta$, un signal d'anomalie est alors donné.

Le temps t doit être suffisant pour que la température de peau ait le temps d'augmenter du fait de
20 l'inertie de l'échange thermique entre le gaz et l'extérieur, et ne doit pas être trop important pour que la température de peau de la bouteille ne soit pas modifiée par une éventuelle augmentation de la température ambiante au cours de la journée. Ce temps t peut être fixé en
25 fonction du type de bouteille. De façon avantageuse t est au moins égal à la durée de remplissage, de préférence t est supérieur à cette durée, plus préférentiellement encore t est égal à 2 fois la durée de remplissage de la bouteille, étant entendu que le remplissage est un
30 remplissage rapide c'est-à-dire dont la durée est comprise entre 1 à 10 minutes environ.

$\Delta\theta$ est fixé soit par l'opérateur soit automatiquement en fonction du gaz, de la vitesse de

remplissage (exprimée en unité de pression par unité de temps) et de la pression initiale. De façon générale, $\Delta\theta$ peut être compris entre 10 et 70°C, de préférence entre 10 et 40°C et plus préférentiellement encore entre 15 et 30°C.

5 Plus la valeur $\Delta\theta$ sera choisie basse, plus le procédé aura tendance à détecter comme seule anomalie le fait que vanne est totalement bouchée. Plus la valeur $\Delta\theta$ sera élevée, plus le système sera capable de détecter des vannes partiellement bouchées.

10 Ainsi, selon ce mode de réalisation, des capteurs de température sont placés sur la surface externe de chaque bouteille. Au cours du remplissage, la température du gaz dans la bouteille augmente et la chaleur se propage dans le ou les matériaux constitutifs de la bouteille. On observe
15 donc une variation de la température externe des bouteilles après un certain laps de temps. Les bouteilles étant différentes (selon les matériaux ou le volume par exemple), la montée en température peut également être différente d'une bouteille à l'autre. Au cours du remplissage, si
20 aucune variation de température de peau n'est mesurée pendant le temps t défini (qui peut être supérieur à la durée du remplissage) ou si la variation de température de peau est inférieure au $\Delta\theta$ défini, la bouteille en question peut présenter un défaut : vanne de remplissage totalement
25 ou partiellement bouchée. Précisons que si la vanne de soutirage est partiellement ou totalement bouchée, la bouteille ne se videra que partiellement ou pas du tout. La pression initiale dans cette bouteille sera supérieure à celle des autres bouteilles. L'augmentation de température
30 pendant le remplissage sera donc également affectée.

Le signal des capteurs de température peut être analysé par un automate et si un défaut est mesuré, un

message d'erreur peut apparaître signalant la possibilité d'un défaut et identifiant la bouteille défectueuse.

Bien entendu, les procédés de contrôle des second et troisième mode de réalisation décrits ci-dessus peuvent
5 être combinés, c'est-à-dire qu'un défaut de remplissage sera signalé dès que l'un au moins des événements suivants survient :

- 1/la variation de température au temps t fixé est inférieure à $\Delta\theta$
- 10 2/la température d'une bouteille et la température d'une bouteille identique évoluent de façon différente, la différence étant $> \Delta\theta_{id}$

Cette combinaison est possible si l'information concernant l'identité des bouteilles est donnée à
15 l'automate de gestion.

Ainsi, selon ce mode de réalisation particulier, l'automate de gestion a les informations relatives au nombre de bouteilles devant être remplies en parallèle, à la capacité des bouteilles, à l'identité ou non des
20 bouteilles, et reçoit en mode dynamique la mesure des capteurs de température de peau. Le système mesure donc pour chaque bouteille la valeur $\Delta\theta$ au temps t fixé et pour les bouteilles identiques la valeur $\Delta\theta_{id}$. Si $\Delta\theta$ calculée est inférieure à la valeur consigne, l'automate émet un signal
25 d'anomalie. Si $\Delta\theta_{id}$ est supérieure à la valeur consigne, l'automate émet également un signal d'anomalie, qui de préférence, et différent du précédent.

Dans les second et troisième modes de réalisation précédemment décrits, le capteur de température doit être
30 correctement placé c'est-à-dire, qu'il doit être placé à l'endroit où il y a la plus forte montée en température, ce qui correspond plutôt au fond de la bouteille. On peut

éventuellement placer plusieurs capteurs le long de la bouteille.

La présente invention est utilisable quelle que soit la nature du gaz. Il peut s'agir par exemple de méthane, hydrogène, oxygène, azote, hélium, etc. L'application
5 véhicule vise en particulier le gaz naturel ou méthane et l'hydrogène.

Le signal d'anomalie peut être visuel et/ou sonore et peut déclencher la fermeture automatique des vannes
10 d'entrée des réservoirs.

L'invention va être décrite plus en détail dans les exemples suivants qui sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'invention et qui ne sont pas limitatifs.

15 EXEMPLES

EXEMPLE 1 : Remplissage en parallèle

Un véhicule doté de 2 bouteilles Dynetek d'une capacité de 150 litres chacune et dotée chacune d'un capteur thermique placé sur la paroi externe de la
20 bouteille va être rempli avec de l'hydrogène. Les capteurs thermiques sont connectés au tableau de bord du véhicule. Ils affichent une température de 15°C.

Les conditions de remplissage sont calculées de telle sorte que le remplissage simultané en parallèle des 2
25 bouteilles doit se faire en 3 minutes.

Le tableau ci-dessous résume les différentes valeurs mesurées pour chaque bouteille à plusieurs temps :

T(°C) à t	Bouteille 1	Bouteille 2
t=t0	15°C	15°C
t=1 minute	17°C	16°C
t=2 minutes	27°C	19°C
t=3 minutes	37°C	23°C

L'écart de température entre la bouteille 1 et la bouteille 2 est de 8°C au temps $t=2\text{min}$ et de 14°C au temps $t=3\text{min}$.

La différence $\Delta\theta_{\text{id}}$ entre les 2 bouteilles doit
5 toujours être inférieure à 10°C. Il y a donc anomalie de remplissage.

L'écart entre $T_{3\text{min}}$ et T_{initial} est de 22°C pour la bouteille 1 et de 8°C pour la bouteille 2.

Un voyant rouge s'allume alors sur le tableau de
10 bord et une anomalie de remplissage de la bouteille 2 est signalée.

EXEMPLE 2 : Remplissage en parallèle de bouteilles différentes.

15 4 bouteilles DYNETEK (pression de service 350bar) vont être remplies avec de l'hydrogène. 2 d'entre elles sont d'une capacité de 150L (B1 et B2) et les 2 autres d'une capacité de 205L (B3 et B4). Chaque bouteille est dotée d'un capteur thermique placé sur la paroi externe
20 de la bouteille. Les capteurs thermiques sont connectés au tableau de bord du véhicule. Ils affichent une température initiale comprise entre 15°C et 17°C.

Les conditions de remplissage sont calculées de telle sorte que le remplissage simultané en parallèle des 4
25 bouteilles doit se faire en 5 minutes. Le temps t est fixé à 10minutes et $\Delta\theta$ est fixé à 20°C. Le tableau ci-dessous résume les différentes valeurs de température de peau mesurées pour chaque bouteille à différents temps t :

$T, \Delta\theta$ (°C) mesurée au temps t	B1 (150L)	B2 (150L)	B3 (205L)	B4 (205L)
t_0	15	16	15	17
$t= 2\text{min}30$	28	29	22	19

	$(\Delta\theta=13^{\circ}\text{C})$	$(\Delta\theta=13^{\circ}\text{C})$	$(\Delta\theta=7^{\circ}\text{C})$	$(\Delta\theta=2^{\circ}\text{C})$
t= 5min	45 $(\Delta\theta=30^{\circ}\text{C})$	47 $(\Delta\theta=31^{\circ}\text{C})$	35 $(\Delta\theta=20^{\circ}\text{C})$	24 $(\Delta\theta=7^{\circ}\text{C})$
t= 10min	51 $(\Delta\theta=36^{\circ}\text{C})$	52 $(\Delta\theta=36^{\circ}\text{C})$	49 $(\Delta\theta=36^{\circ}\text{C})$	31 $(\Delta\theta=14^{\circ}\text{C})$

Les variations de température mesurées sur les 3 premières bouteille (B1 à B3) sont supérieures à 20°C : leur remplissage est « normal ». En revanche la bouteille

5 B4 affiche une variation de température inférieure à 20°C . Par ailleurs, l'évolution de température entre B3 et B4 est différente. La bouteille B4 présente donc un défaut qui peut être une vanne de remplissage partiellement bouchée. Un message de dysfonctionnement est envoyé à l'utilisateur.

REVENDICATIONS

1. Procédé de contrôle du remplissage de bouteille de gaz dans lequel on utilise la température de peau de la
5 bouteille comme paramètre de contrôle, caractérisé par le fait que la température de peau initiale θ_0 est mesurée pour chaque bouteille, un écart de température $\Delta\theta$, devant être atteint en fin de remplissage est fixé, la
10 température de peau θ_t à un temps t est mesurée, t étant au moins égal à la durée totale de remplissage, de préférence supérieur à la durée totale de remplissage et plus préférentiellement encore égale à 2 fois la durée de remplissage, si $\theta_t - \theta_0$ est inférieure à $\Delta\theta$ un signal d'anomalie est donné.

15 2. Procédé selon la revendication 1 pour le remplissage d'au moins deux bouteilles, caractérisé par le fait que les bouteilles sont remplies en parallèle.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, l'évolution de la température de peau
20 pour chaque bouteille est suivie au cours du temps et toute différence d'évolution de la température d'une bouteille à l'autre est signalée, les bouteilles à remplir étant identiques.

4. Procédé selon la revendication 2 ou la
25 revendication 3, caractérisé par le fait que la différence de température de peau entre 2 bouteilles identiques, à tout moment du remplissage doit être inférieure à $\Delta\theta_{id}$, $\Delta\theta_{id}$ allant de 2°C à 10°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications
30 1 à 4, caractérisé par le fait que $\Delta\theta$ est compris entre 10 et 70°C, de préférence entre 10 et 40°C et plus préférentiellement encore entre 15 et 30°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le gaz est choisi dans le groupe comprenant notamment le gaz naturel ou méthane, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'hélium.

- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il est destiné au remplissage de bouteilles embarquées dans des véhicules automobiles tels que les voitures, autobus, moto, mobylette, scooter, camion, tracteur.