

(19)



(11)

EP 1 328 754 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
03.10.2007 Bulletin 2007/40

(51) Int Cl.:
F17C 1/16 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **01976364.8**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2001/003071

(22) Date de dépôt: **05.10.2001**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2002/029309 (11.04.2002 Gazette 2002/15)

(54) **RESERVOIR COMPOSITE DE STOCKAGE DE GAZ NATUREL COMPRI ME A HAUTE PRESSION
A BORD D'UN VEHICULE**

COMPOSITE-DRUCKBEHÄLTER ZUR SPEICHERUNG VON HOCHDRUCKERDGAS FÜR
KRAFTFAHRZEUG

COMPOSITE HIGH-PRESSURE COMPRESSED NATURAL GAS STORAGE TANK ON BOARD A
VEHICLE

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES GB IT

(72) Inventeur: **LACIRE, Eric**
F- 92330 Sceaux (FR)

(30) Priorité: **06.10.2000 FR 0012801**

(56) Documents cités:

(43) Date de publication de la demande:
23.07.2003 Bulletin 2003/30

EP-A- 0 003 402 EP-A- 0 353 850
US-A- 4 272 475 US-A- 5 647 503
US-A- 5 798 156

(73) Titulaire: **RENAULT S.A.S.**
92100 Boulogne Billancourt (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 328 754 B1

Description

[0001] L'invention concerne un réservoir tout-composite de stockage de gaz naturel comprimé à haute pression à bord d'un véhicule.

[0002] Le stockage de gaz naturel sous forme de gaz comprimé à haute pression à bord d'un véhicule, représente un bon compromis d'un point de vue :

- du ratio masse du réservoir/capacité en eau (exprimé en kg/litre),
- et du coût.

[0003] La réglementation concernant les réservoirs haute pression pour le stockage à bord des véhicules automobiles du gaz naturel utilisé comme combustible, reconnaît 4 types de réservoirs de forme cylindrique :

1. les réservoirs entièrement métalliques (1 kg/litre) ;
2. les réservoirs frettés dont le "liner" ou chemise intérieure (partie en contact avec le gaz) assure à lui seul la résistance mécanique ; l'enroulement filamentaire autour de la chemise n'assure qu'un complément de sécurité par rapport à la rupture (0,8 kg/litre) ;
3. les réservoirs entièrement renforcés, constitués d'une chemise métallique assurant l'étanchéité et d'un renfort bobiné sur les parties cylindriques ainsi que sur les extrémités (0,4 kg/litre) ;
4. les réservoirs "tout-composites" constitués d'une chemise en matière plastique et bobinés sur les parties cylindriques ainsi que sur les extrémités (0,35 kg/litre). De tels réservoirs sont connus par exemple par les documents US 5025943 et US 5499.739 et EP 0 353 850.

[0004] Ces 4 types de réservoirs répondent aux spécifications données par la réglementation et font l'objet de contrôles rigoureux pendant leur durée de vie. Soumis à des essais particulièrement sévères (statique, fatigue, impact de projectiles basse et haute énergie, feu), ils présentent le même niveau de sécurité.

[0005] La substitution d'un réservoir en acier (type 1) par un réservoir "tout-composite" (type 4) est donc une réponse à l'allègement du stockage de gaz, embarqué à bord d'un véhicule.

[0006] Pour obtenir l'équivalent énergétique d'un carburant liquide (essence ou gasoil) contenu dans un volume V, il faut stocker, à 200 bar, un volume de gaz naturel égal à 4 fois le volume de carburant liquide (soit 4V).

[0007] De plus, le temps de remplissage d'un carburant gazeux est plus long que celui d'un carburant liquide, si la station n'est pas dimensionnée en conséquence.

[0008] A titre d'exemple, le temps nécessaire au remplissage d'un réservoir de gaz naturel à 200 bar d'une capacité égale à 100 litres (en eau) peut varier de 8 heures pour une station domestique (débit de remplissage: 3 m³(n)/h), à 3 minutes pour une station-service utilisant un stockage tampon (débit de remplissage : 600 m³(n)/h).

[0009] Ainsi, le remplissage rapide (remplissage dont la durée est équivalente à celle nécessaire pour effectuer le remplissage d'un carburant liquide) est possible, mais à condition que le réservoir dissipe correctement les calories du gaz engendrées par la compression dans un temps très court, vers l'extérieur. Or tel n'est pas le cas dans les réservoirs tout-composites connus. La substitution d'un réservoir en acier (type 1) par un réservoir tout-composite (type 4) n'est donc pas aujourd'hui la bonne solution pour réaliser un remplissage rapide.

[0010] Autrement dit, si on compare les réservoirs de type 1 (entièrement métalliques) et de type 4 (tout-composites), le bénéfice de l'allègement obtenu avec les seconds est perdu par des propriétés thermiques inférieures à celles des premiers.

[0011] Le but de l'invention est de proposer un réservoir tout-composite présentant des qualités thermiques améliorées et vraiment apte au remplissage rapide.

[0012] Le but de l'invention est atteint grâce à un réservoir tout-composite, présentant une chemise interne en plastique, destinée à être en contact avec le gaz, dont la résistance mécanique est assurée par un bobinage filamentaire noyé dans une matrice de résine et caractérisé par la présence de charges conductrices thermiquement dans la matière plastique de la chemise interne. Ces charges participent à la dissipation des calories du gaz naturel vers l'ambiance. La chemise devient ainsi conductrice thermiquement et ne constitue plus une barrière thermique.

[0013] Avantagusement, la résine de la matrice du bobinage filamentaire est elle-même chargée en matière thermiquement conductrice, qui confère au bobinage un rôle conducteur ou renforce ce rôle dans le cas où la fibre filamentaire du bobinage est déjà conductrice (comme la fibre de carbone par exemple).

[0014] Les produits qui peuvent être utilisés au titre de charge conductrice du plastique de la chemise et de la résine de la matrice sont avantagusement choisis parmi le groupe contenant : les poudres et paillettes métalliques (le métal étant l'aluminium, le fer, le cuivre, l'argent, etc.) ; les microbilles de verre métallisées, recouvertes de cuivre ou d'autre métal ; les particules de 10 à 500 µm de carbone (noir de carbone) ; de la fibre de carbone courte (coupée ou autre) ; des poussières de graphite ; de la mousse métallique ; de la mousse de fibres composites en petits fragments.

[0015] Avantageusement, la charge conductrice est une poudre métallique ajoutée dans une proportion de l'ordre de 10 à 30% en volume, et de préférence voisine de 20%, ce qui permet d'augmenter considérablement la conductivité sans pénaliser la masse totale de manière critique.

[0016] Les matières plastiques utilisées pour la chemise et les résines et les fibres utilisées pour la couche de bobinage sont les matières bien connues de l'homme du métier. La chemise peut notamment être en matière thermoplastique de type haute densité (P.H.D.E.) et moyenne densité (P.M.D.E.), et la résine être de type polyester, époxy, ou polyuréthane. L'enroulement filamentaire peut être de toutes les fibres composites connues (carbone, aramide, verre, ...).

[0017] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description qui va suivre, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un graphe de simulation de l'évolution de la température du gaz dans un réservoir de 100 litres lors d'un remplissage rapide et lent, en fonction du temps t ,
- la figure 2 est un graphe montrant l'évolution de la température $T_{0,008,t}$ de la paroi extérieure (extrados) de la chemise intérieure d'un réservoir, d'épaisseur 0,008 m, en fonction du temps t , pour deux types de réservoir, à savoir un réservoir tout-composite et un réservoir en aluminium à iso-capacité en eau.
- la figure 3 est un graphe montrant l'évolution de la température du gaz en fonction du temps dans les réservoirs de la figure 2,
- la figure 4 est une vue schématique d'un réservoir tout-composite conforme à l'invention.

[0018] Ainsi, comme il a été dit précédemment, la substitution d'un réservoir entièrement métallique de gaz comprimé par un réservoir "tout-composite" permet d'alléger le stockage embarqué à bord du véhicule, sans concessions sur les caractéristiques mécaniques (iso-niveau de sécurité), mais les caractéristiques thermiques des réservoirs métalliques et en matériaux composites sont par contre très différentes.

[0019] Pour obtenir un temps de remplissage comparable à celui d'un carburant liquide, il faut augmenter le débit de remplissage de la station avec les conséquences suivantes :

- lors de la compression du gaz dans le réservoir, celui-ci s'échauffe d'autant plus vite que le remplissage est rapide : la densité du gaz et la masse de carburant embarquée est donc inférieure à celle qui le serait dans le cas d'un remplissage lent (plusieurs heures) à même seuil d'arrêt (> 200 bars). L'autonomie du véhicule ayant ravitaillé dans une station à remplissage rapide est alors inférieure à celle indiquée dans le carnet de bord.
Dans l'hypothèse où le réservoir n'évacuerait pas la chaleur engendrée par la compression adiabatique (et c'est d'autant plus vrai que le remplissage est rapide), le graphe de la figure 1 montre l'évolution de la température du gaz dans celui-ci selon que le remplissage est isotherme (la température finale T est égale à la température initiale T_1 , par exemple 15°C , un remplissage rapide à $540 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et un remplissage lent à $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (la température T du gaz varie entre la température initiale T_1 correspondant à 1 bar et une température maximale correspondant à 200 bar, par exemple de l'ordre de 150°C) :
- La surface d'échange d'un réservoir de forme cylindrique (rapport surface/volume faible) étant déjà faible, le réservoir "tout-composite" à chemise plastique donne naissance à l'effet bouteille "Thermos"® (bouteille isotherme) s'il ne dissipe pas suffisamment vite les calories engendrées par la compression du gaz. Ces calories non dissipées engendrent un échauffement de la matière plastique de la chemise et donc une perte des propriétés mécaniques de celle-ci (passage d'un comportement élastique plastique à un comportement élastique caoutchouteux).
- Pour compenser la chute de densité du gaz, l'exploitant de la station de remplissage augmente la pression de remplissage ; par là même, l'énergie nécessaire à la compression est plus importante et donc la dépense énergétique est accrue.

[0020] La diffusivité (rapport entre la conductibilité thermique et la chaleur calorifique d'un m^3 de matériau) caractérise la capacité d'un matériau à conduire la chaleur.

[0021] Le tableau annexé montre que les propriétés thermiques entre les matériaux métalliques et les matières plastiques sont très différentes. Il en résulte des comportements thermiques très différents des réservoirs de type 3 et 4 qui sont comparés sur les graphes des figures 2 et 3. On constate qu'à iso-épaisseur et iso-chargement thermique (la température finale du gaz T_s après un chargement rapide inférieur à 30s est fixée, par exemple à 140°C et correspond à la température maximale du gaz à 200 bar), l'évolution de la température extérieure de la chemise intérieure est différente selon que le réservoir est de type 3 (chemise en aluminium) ou de type 4 (chemise en polyéthylène), comme le montre la figure 2

[0022] Les températures de la surface extérieure des chemises (extrados) évoluent asymptotiquement mais celle-ci est sensiblement atteinte beaucoup plus tardivement dans le cas de la chemise en plastique que dans le cas de la chemise en aluminium, du fait de la faible diffusivité du matériau plastique.

[0023] Cette différence de comportement thermique entre les deux types de réservoirs a les conséquences suivantes :

EP 1 328 754 B1

- le réservoir "tout-composite" monte plus vite en pression sous l'effet des calories non dissipées ; la pression-seuil correspondant à l'arrêt de la station est atteinte plus rapidement et la masse de gaz embarquée est plus faible ;
- le réservoir à chemise en aluminium permet d'assurer un refroidissement plus efficace du gaz. Si on fait abstraction du temps, le mode de conduction/convection en régime permanent, permet en effet, de décomposer la résistance thermique d'un réservoir en :

- une résistance cylindrique faisant intervenir la conductibilité thermique du matériau λ et ses caractéristiques géométriques ;
- une résistance due à la convection entre la surface externe du réservoir et l'air ambiant (constant quel que soit le type de matériau).

[0024] Le graphe de la figure 3 représente l'évolution de température du gaz naturel après remplissage, dans les deux cas étudiés :

[0025] On y voit que la nature du matériau a une influence sur la température du gaz après l'opération ; pour que la température du gaz revienne à 65°C (limite admissible en régime stabilisé), il faut :

- 30 minutes pour un réservoir à chemiser en plastique ;
- 24 minutes pour un réservoir à chemise en aluminium.

[0026] Le réservoir constitué d'une chemise en aluminium et entièrement bobiné par de la fibre de carbone (type. 3) représente donc apparemment la meilleure solution technique car il est performant d'un point de vue :

- Allègement (2,5 fois plus léger qu'un réservoir en acier à iso-capacité en eau);
- thermique (7 fois plus "diffusant" que l'acier).

[0027] Néanmoins, cette solution est coûteuse du fait de la fabrication de la chemise en aluminium, comparée à celle de la chemise en plastique.

[0028] C'est pourquoi l'invention propose un réservoir cylindrique 1 (cf. figure 4) comportant une chemise intérieure en plastique 2 entourée par une couche 3 d'enroulement filamenteux noyé dans une matrice de résine, le réservoir déterminant une capacité intérieure de remplissage 4 accessible par une ouverture 5, dans lequel la chemise en plastique 2 ainsi que, de préférence, la résine de la couche 3 ont été chargées par des matières conductrices, les additifs conducteurs apportés ne modifiant pas le processus de fabrication du réservoir et améliorant la conductibilité thermique du réservoir sans pénaliser les fonctions d'étanchéité du plastique de la chemise et de liant de la résine de la couche d'enroulement filamenteux.

[0029] Les charges conductrices permettent de conférer au réservoir 1 sur toute son épaisseur une conductibilité suffisante sans augmentation prohibitive de masse ; en effet, un ajout de 20%, par exemple, d'aluminium (en volume) accroît de 100% la conductibilité thermique de la résine ainsi chargée et dégrade seulement de 10% la masse du réservoir.

[0030] La solution de l'invention ne modifie pas les procédés de fabrication de la chemise plastique car il s'agit d'un ajout de charges conductrices ni de l'enroulement filamenteux qui peut toujours être réalisé par voie sèche ou par voie humide.

[0031] En fin de production, la méthode de contrôle par potentiométrie permet de s'assurer de la faible résistance thermique de la chemise interne : par application d'une tension électrique sur l'épaisseur du plastique, on mesure l'efficacité de la présence des charges conductrices grâce à une chute de tension variant dans le même sens que la thermoconductivité.

TABLEAU

Caractéristiques		Masse volumique ρ (kg/m ³)	Chaleur spécifique C_p (J/kg.K)	Conductibilité thermique λ (W/m.K)	Diffusivité $a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}$ (m ² /s)
Matériaux					
Métalliques	Acier	7 900	490	47	1,2.10⁻⁵
	Aluminium	2 600	879	204	8,9.10⁻⁵
	Cuivre	8 800	394	384	1,1.10⁻⁴
Plastique	Polyéthylène	950	1800	0,45	2.6.10⁻⁷

Revendications

1. Réservoir tout-composite du type présentant une chemise interne (2) en plastique destinée à être en contact avec le gaz, entourée par un bobinage filamenteux (3) noyé dans une matrice de résine, **caractérisé en ce que** la matière plastique de la chemise interne (2) contient des charges conductrices thermiquement.
2. Réservoir selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la résine de la matrice du bobinage filamenteux (3) contient des charges conductrices thermiquement.
3. Réservoir selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les charges thermiquement conductrices sont choisies parmi le groupe contenant : les poudres et paillettes métalliques ; les microbilles de verre métallisées, les particules de 10 à 500 μm de carbone ; de la fibre de carbone courte ; des poussières de graphite ; de la mousse métallique ; de la mousse de fibres composites en petits fragments.
4. Réservoir selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la charge conductrice est une poudre métallique ajoutée dans une proportion de l'ordre de 10 à 30% en volume.

Claims

1. All-composite tank of the type having an internal plastic liner (2) designed to be in contact with the gas, surrounded by a filamentary winding (3) embedded in a resin matrix, **characterized in that** the plastic of the internal liner (2) contains thermally conductive fillers.
2. Tank according to Claim 1, **characterized in that** the resin of the matrix of the filamentary winding (3) contains thermally conductive fillers.
3. Tank according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** the thermally conductive fillers are selected from the group containing: metal powders and flakes; metallized glass microspheres; 10 to 500 μm carbon particles; carbon fibre wool; graphite powder; metal sponge; small fragments of composite fibre foam.
4. Tank according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the conductive filler is a metal powder added in a proportion of the order of 10 to 30% by volume.

Patentansprüche

1. Tank aus Vollverbundmaterial des Typs, der eine innere Auskleidung (2) aus Kunststoff aufweist, die dazu bestimmt ist, mit dem Gas in Kontakt zu sein, die von einer Faserwicklung (3) umschlossen ist, die in eine Harzmatrix getaucht ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kunststoffmaterial der inneren Auskleidung (2) thermisch leitende Füllstoffe enthält.
2. Tank nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Harz der Matrix der Faserwicklung (3) thermisch leitende Füllstoffe enthält.
3. Tank nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermisch leitenden Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend: metallische Pulver und Plättchen; metallisierte Glasmikrokugeln, 10 bis 500 μm große Kohlenstoffteilchen; kurze Kohlenstofffaser; Graphitstaub; metallischen Schaum; Schaum aus Verbundfasern in kleinen Fragmenten.
4. Tank nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der leitende Füllstoff ein metallisches Pulver ist, das in einem Anteil in einer Größenordnung von 10 bis 30 Vol.-% zugefügt wird.

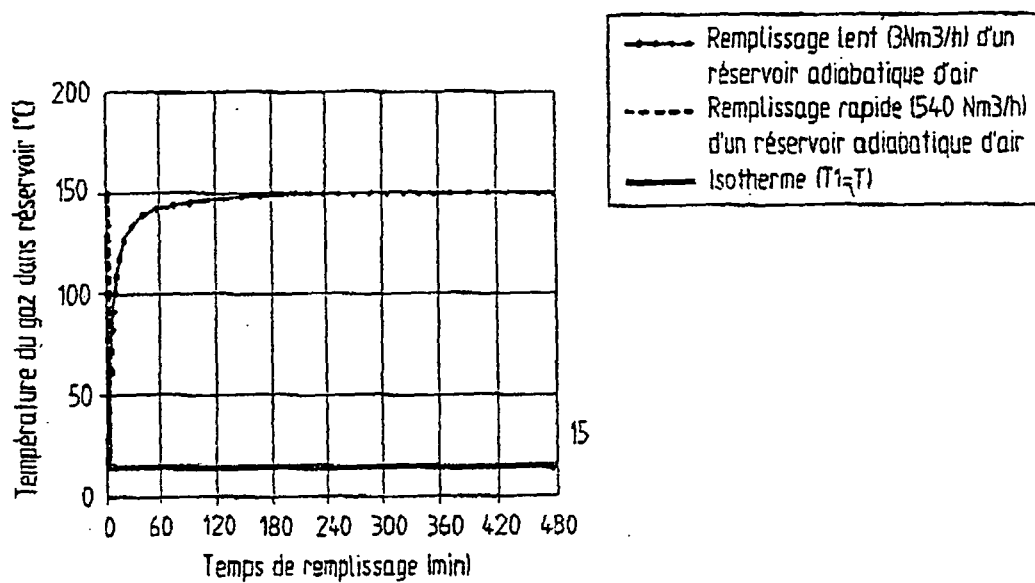


FIG. 1

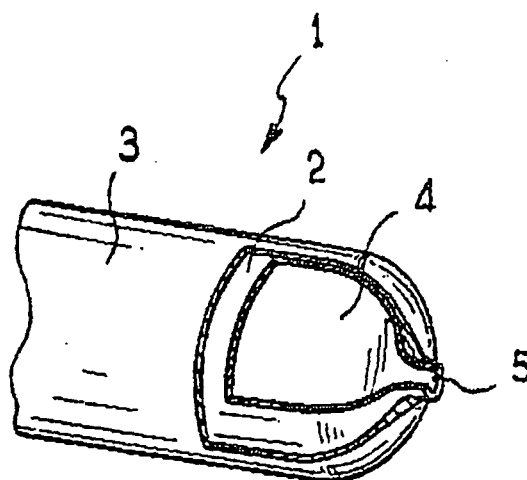


FIG. 4

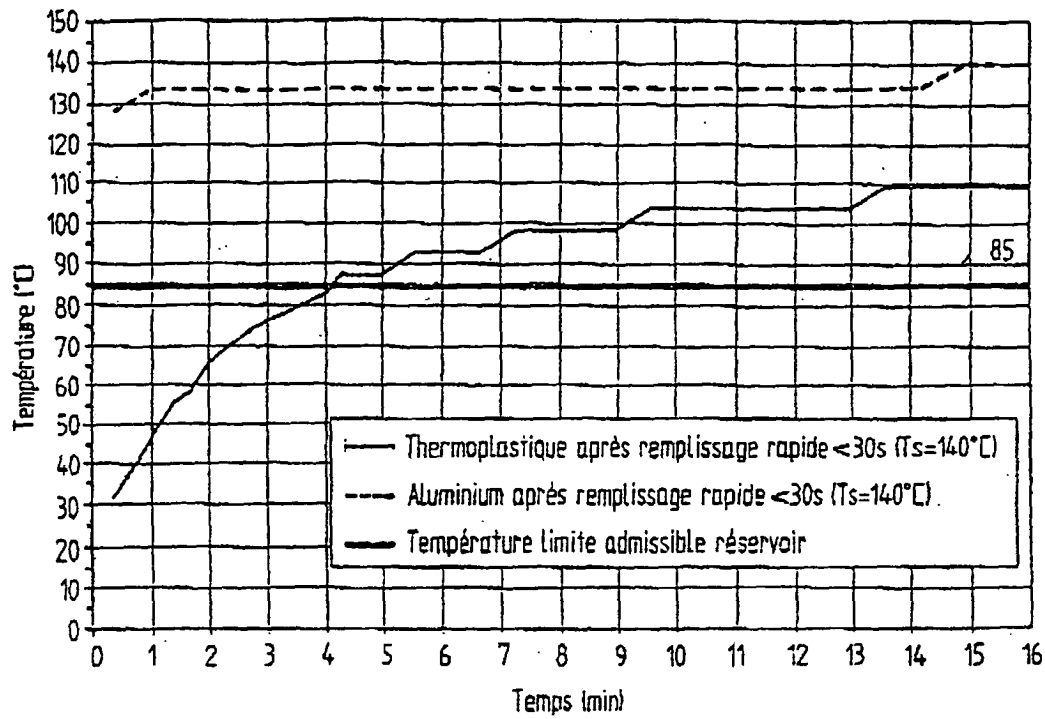


FIG. 2

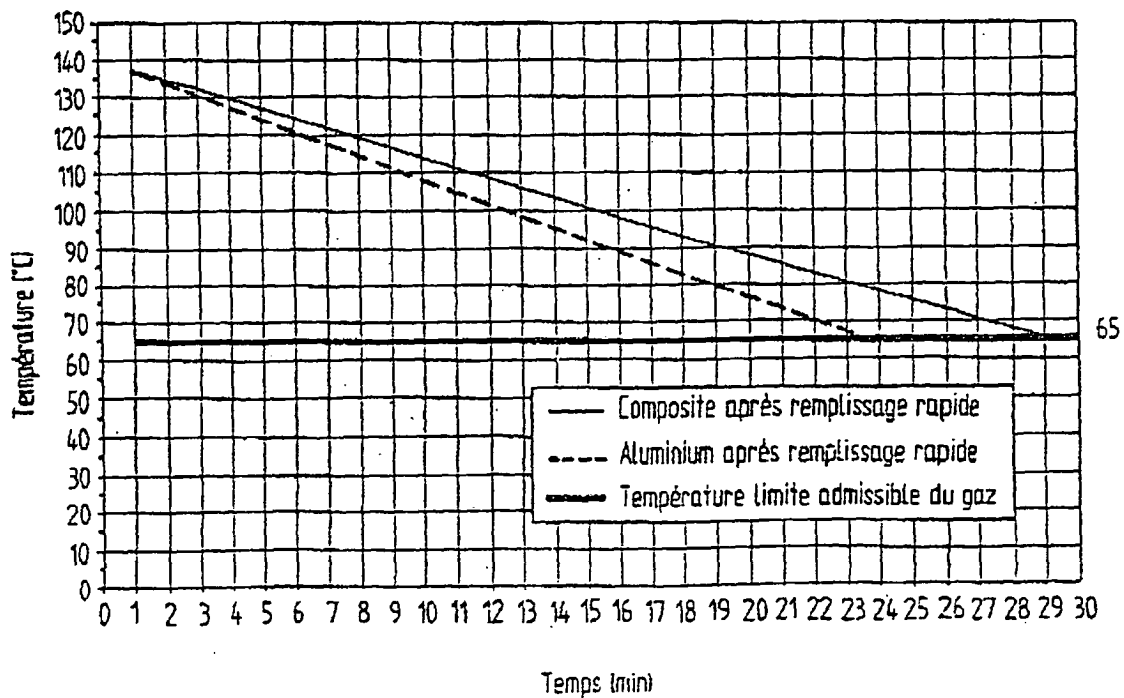


FIG. 3

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 5025943 A [0003]
- US 5499739 A [0003]
- EP 0353850 A [0003]