



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 125 157  
A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84400669.2

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: A 62 B 21/00

(22) Date de dépôt: 05.04.84

(30) Priorité: 12.04.83 FR 8305922

(43) Date de publication de la demande:  
14.11.84 Bulletin 84/46

(84) Etats contractants désignés:  
BE DE FR GB IT NL

(71) Demandeur: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR  
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES  
GEORGES CLAUDE  
75, Quai d'Orsay  
F-75321 Paris Cedex 07(FR)

(72) Inventeur: Malafosse, Jean  
3, rue Dewet  
F-71100 Chalon-sur-Saone(FR)

(72) Inventeur: Varlot, Gérard  
67, rue de Corcelles  
F-71100 Champforgeuil Chalon-sur-Saone(FR)

(72) Inventeur: Pierre, Michel  
3, rue du Bois de Menuse Saint-Jean-des-Vignes  
F-71100 Chalon-sur-Saone(FR)

(74) Mandataire: Bouton Neuvy, Liliane et al,  
L'Air liquide, Société Anonyme pour L'Etude et  
L'Exploitation des Procédés Georges Claude 75, Quai  
d'Orsay  
F-75321 Paris Cedex 07(FR)

(54) Appareil de respiration à génération chimique d'oxygène.

(57) Appareil de respiration à génération chimique d'oxygène  
du type cartouche destinée à recevoir une masse absorbante  
sous forme de pastilles, comme le superoxyde de potassium.

La cartouche est munie d'un embout central d'admission  
(5) des gaz à épurer, prolongé verticalement en conduit  
d'admission (5') jusqu'au dégagement du fond du boîtier (9)  
au niveau de la paroi inférieure perforée (7) supportant la  
charge régénératrice, ce conduit débouchant au centre de  
cette paroi à laquelle il est fixé; la partie supérieure de boîtier  
de la cartouche (6) du côté de la sortie des gaz à traiter, est  
garnie d'une série de radiateurs (11) parallèles au sens de  
circulation des flux gazeux dans la charge régénératrice, fixés  
aux parois du boîtier (12) et dont la longueur est inférieure à  
l'espacement entre les deux parois (7) et (8).

Application aux régénérations de durée prolongée à un  
niveau cinétique élevé, et utilisation pratiquement totale du  
potentiel réactif de la cartouche.

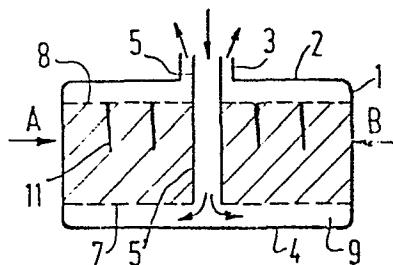


FIG.4

EP 0 125 157 A1

## "APPAREIL DE RESPIRATION A GENERATION CHIMIQUE D'OXYGENE"

La présente invention concerne un appareil de respiration à génération chimique d'oxygène, du type cartouche destinée à recevoir une masse absorbante sous forme de pastilles, comme le superoxyde de potassium éventuellement additionné d'un oxyde ou hydroxyde de métal alcalino-terreux ou de potassium, en particulier les cartouches 5 travaillant à un niveau cinétique élevé.

On connaît déjà divers types de cartouches, le brevet britannique 671.107 décrit un filtre pour un appareil de respiration comprenant plusieurs couches de composé peroxydé. Les couches de 10 peroxyde sont séparées par une grille métallique, des ressorts les maintenant en place à la partie inférieure et les gaz étant introduits par l'intermédiaire d'un tube central.

Le brevet U.S. 3.767.367 propose une cartouche de régénération des gaz expirés incorporable dans un appareil de respiration 15 individuel, qui comporte à la partie inférieure une voûte autoportante constituée par un filtre maintenant la charge de régénération.

Un appareil est généralement conçu pour répondre aux besoins respiratoires d'un homme effectuant un niveau d'effort donné pendant une durée bien déterminée.

20 On est donc conduit, pour chaque appareil, à rechercher le poids minimum de superoxyde correspondant à un taux d'utilisation maximum, ce qui implique de corréler au mieux divers paramètres, tels la réactivité du superoxyde, son comportement à la température, les grosseur et forme des pastilles de superoxyde et notamment la structure 25 de la charge régénératrice.

Les appareils de respiration à génération chimique d'oxygène sont parfois soumis à des conditions de régénération intensive quand le niveau respiratoire atteint un débit supérieur à 35 litres par minute (et même 70 litres/minute, pendant quelques minutes pour 30 des teneurs en anhydride carbonique comprises entre 4 et 5 %).

Dans ces conditions, les particules de réactifs solides à base de superoxyde de potassium sont le siège des réactions du superoxyde avec l'anhydride carbonique et avec la vapeur d'eau. Ces réactions qui dégagent de l'oxygène sont très exothermiques, soumettant 35 les particules de réactifs à des températures très élevées pouvant atteindre 200 à 300°C.

On sait que le superoxyde réagit plus rapidement avec l'anhydride carbonique qu'avec la vapeur d'eau, ce qui correspond à une fixation plus accélérée du  $\text{CO}_2$ , alors que le superoxyde de potassium pur génère de l'oxygène à partir de la vapeur d'eau en formant 5 des hydrates de potasse relativement fusibles.

Et, quand un lit de particules de régénération des atmosphères respirables est soumis à l'action d'un gaz correspondant à un niveau respiratoire élevé, on constate que la couche de produit de régénération se trouvant au front d'attaque du gaz à régénérer se carbонate rapidement et que les particules conservent leur forme et leurs propriétés mécaniques, alors qu'en aval de cette couche, les particules de régénération reçoivent une quantité importante d'eau et sont rapidement déformées et rendues déliquescentes.

Si on poursuit l'opération, cette dégradation évolue jusqu'à la fusion des particules, entraînant ainsi un effondrement partiel de la charge régénératrice, avec formation d'une part d'une masse fondue compacte offrant au gaz une surface réactive très diminuée et d'autre part, des cavernes vides de réactif qui constituent probablement des canaux préférentiels empruntés par le gaz à régénérer 10 et dans lesquels l'anhydride carbonique est retenu de manière très imparfaite. Bien qu'il reste encore dans le lit de particules régénératrices, une proportion importante de produit réactif, on observe une augmentation rapide de la teneur en anhydride carbonique du gaz effluent correspondant à une forte diminution de la réactivité globale 15 du lit ; cette diminution du taux d'épuration du gaz est souvent accompagnée d'une forte augmentation de la perte de charge du lit de particules. Il en résulte une mauvaise utilisation du potentiel réactif initialement mis en oeuvre.

On a cherché à pallier cet inconvénient en donnant à la 20 cartouche une structure telle que le gaz ne traverse à faible vitesse qu'une faible épaisseur du superoxyde, ou en divisant la charge en petites fractions par de nombreuses cloisons métalliques qui viennent au contact de la paroi ; on aboutit ainsi à des structures complexes 25 dans lesquelles le poids de matière non réactive est relativement important ; elles sont d'un prix de revient élevé et leur remplissage est assez malaisé et se prête mal à une automatisation.

Récemment, on a proposé un moyen permettant de supprimer l'augmentation excessive des pertes de charge du superoxyde de potassium au cours de conditions intensives de régénération. Selon la

5 demande de brevet d'invention 2.521.034 on incorpore au superoxyde de potassium, avant granulation ou pastillage, une certaine proportion d'oxyde alcalino-terreux à l'état pulvérulent ; on ralentit la dégradation des particules causée par la vapeur d'eau. L'oxyde de calcium est particulièrement efficace pour obtenir cet effet. Néanmoins, cette addition de chaux à une incidence sur la quantité d'oxygène potentiel générale, celle-ci étant limitée par la dilution du superoxyde.

10 Ce moyen ne donne pas pleinement satisfaction quand on veut réaliser des lits de mélanges réactifs relativement épais, pouvant atteindre une vingtaine de centimètres, qui travaillent à un niveau cinétique élevé, avec une durée de régénération prolongée et une utilisation pratiquement totale du potentiel réactif du solide.

15 On a recherché des dispositifs permettant le traitement des mélanges gazeux correspondant à des niveaux respiratoires élevés, pendant une durée dite élevée, c'est-à-dire supérieure à 90 minutes, et avec une mise en oeuvre pratiquement complète du potentiel réactif de la charge génératrice.

20 Selon l'invention, il a été trouvé une cartouche métallique pour appareils de respiration à génération chimique d'oxygène, travaillant à des niveaux respiratoires élevés, munie d'aménagements internes qui, en favorisant l'élimination partielle vers l'extérieur de la chaleur dégagée, conduit à une utilisation optimale de lits épais de superoxyde de potassium pur ou de mélanges à base de superoxyde de potassium contenant éventuellement de l'oxyde de calcium.

25 Suivant un aménagement interne d'une cartouche dans laquelle la circulation des gaz à régénérer s'effectue de bas en haut, la partie supérieure du boîtier de la cartouche est garnie d'une série de radiateurs parallèles au sens de circulation des flux gazeux dans la charge régénératrice, fixés aux parois du boîtier et dont la longueur est inférieure à la hauteur de ladite charge.

30 Il a été constaté que la longueur des radiateurs est avantageusement comprise entre la moitié et le tiers de l'espacement entre les deux parois perforées supportant et maintenant la charge régénératrice.

35 Ces aménagements internes placés dans la partie haute de la charge régénératrice, du côté de la sortie du gaz à traiter, sont fabriqués en matériaux bons conducteurs de la chaleur, tels que le cuivre et le laiton, par exemple à partir de tôles de 0,5 à 1 mm

d'épaisseur.

Bien que des solutions simples, économiques et facilement réalisables, tels tubes droits, tôles lisses, donnent d'excellents résultats, on peut aussi utiliser des solutions plus élaborées telles 5 des ailettes, tôles ondulées, etc...

Dans certains cas, on peut utiliser pour la réalisation de radiateurs des matériaux à transformation endothermique tels des alliages dont les températures de fusion se situent dans la plage de fonctionnement de la charge régénératrice.

10 Quand l'aménagement interne du boîtier de la cartouche est limité aux radiateurs, celle-ci peut comprendre deux fonds ouverts, avec un embout coaxial d'admission ménagé sur le fond inférieur du boîtier et un embout coaxial d'évacuation ménagé sur le fond supérieur du boîtier.

15 Une réalisation avantageuse consiste en deux aménagements internes de la cartouche, à savoir le conduit central vertical d'introduction des gaz à épurer débouchant dans le dégagement du fond du boîtier et la disposition d'une série de radiateurs parallèles au sens de circulation des flux gazeux dans la charge régénératrice, 20 fixés aux parois du boîtier et dont la longueur est inférieure à la hauteur de celle-ci, de préférence comprise entre la moitié et le tiers de l'espacement entre les deux parois perforées délimitant la hauteur de la charge régénératrice. Dans ce type de dispositif, le boîtier de la cartouche comporte un fond supérieur ouvert dans lequel 25 est aménagé les embouts coaxiaux d'admission et d'évacuation des gaz.

Suivant un des aménagements internes de cet appareil respiratoire à circulation verticale des gaz constitué par un boîtier comportant un fond ouvert et un fond fermé, les embouts coaxiaux d'admission et d'évacuation des gaz sont concentriquement ménagés sur le 30 fond supérieur du boîtier, l'embout central d'admission des gaz à épurer étant prolongé en conduit vertical, ouvert à sa base, jusqu'au dégagement du fond du boîtier au niveau de la paroi perforée inférieure supportant la charge régénératrice, ce conduit d'admission débouchant au centre de cette paroi perforée à laquelle il est fixé, par 35 soudage, emboutissage...

Les gaz à épurer circulent de bas en haut dans le conduit d'admission, puis ils se répartissent dans le dégagement du fond du boîtier avant de traverser la paroi perforée supportant la charge régénératrice et de circuler dans celle-ci de bas en haut, les gaz ré-

générés traversant la paroi perforée supérieure maintenant la charge régénératrice, puis s'échappant par l'embout d'évacuation.

L'aménagement interne constitué par le tube central d'admission des gaz à épurer est avantageusement choisi en matériaux conducteurs de la chaleur, tels les métaux comme le cuivre et le laiton.

L'invention sera illustrée à l'aide de figures et d'exemples décrits ci-après.

La figure I représente un dispositif à fonds ouverts sans aménagement interne selon une vue en coupe.

La figure II représente une vue en coupe d'un appareil de régénération avec tube central d'admission des gaz à épurer, et fond supérieur ouvert.

Les figures III et III' montrent selon l'invention des vues en coupe d'un boîtier de cartouche à fonds ouverts, aménagé avec des radiateurs.

Les figures IV et IV' sont des vues en coupe de l'association des deux aménagements internes ; tube central d'admission et radiateurs ; et la figure V est une vue en perspective cavalière dans le cas où les radiateurs sont des ailettes.

La figure I montre un corps de boîtier métallique (1) sur lequel est soudé, à son extrémité supérieure, un fond (2) avec une perforation centrale (2'). Sur lui est soudé, du côté extérieur et en son centre, un embout percé (3) pouvant se raccorder à une tubulure des gaz régénérés, non représentée. A l'extrémité inférieure du boîtier, est soudé le fond (4) avec une perforation centrale (4'). Sur lui, est soudé du côté extérieur et en son centre, un embout d'admission percé (5) ou tubulure d'entrée du gaz à régénérer.

A l'intérieur du corps de boîtier se trouve la cartouche de régénération (6) qui présente une paroi latérale perforée inférieure (7), et une paroi latérale perforée supérieure (8), entre lesquelles est logée la charge régénératrice. Entre le fond inférieur (4) et la paroi perforée (7) se situe un dégagement du fond du boîtier (9).

Dans cet appareil de régénération, le gaz à régénérer est introduit par la tubulure inférieure, traverse de bas en haut la charge régénératrice et après régénération est évacué par la tubulure supérieure.

La figure II montre un corps de boîtier (1) auquel sont soudés, à son extrémité supérieure, un fond (2) avec une perforation centrale (2') et à son extrémité inférieure un fond fermé (4).

Sur le fond (2) sont soudés les embouts coaxiaux d'admission de gaz à épurer (5) et d'évacuation de gaz régénéré (3) ; l'embout central ouvert se prolonge en un conduit d'admission (5') débouchant au centre de la paroi inférieure perforée (7).

5 Comme précédemment, à l'intérieur du corps de boîtier, se trouve la cartouche de régénération (6) avec les deux parois (7) et (8) et se situe un fond inférieur de dégagement (9).

Dans ce dispositif de régénération, les gaz à épurer sont introduits à la partie supérieure par l'embout d'admission (5) et circulent verticalement de haut en bas dans le conduit d'admission (5'), se répartissent dans le dégagement du fond de boîtier (9) et attaquent le lit de superoxyde de potassium de bas en haut, s'échappent par la paroi perforée supérieure (8), circulent dans le fond supérieur de dégagement (10) puis l'embout coaxial d'évacuation (3) en 15 direction de la tubulure de gaz régénérés, non représentée.

Les figures III et III' montrent un boîtier du type de la figure I, comportant comme aménagement interne une série de radiateurs parallèles (11) fixés par les soudures (12) sur les parois latérales du boîtier. La coupe selon la ligne AB montre sur la figure III' la 20 disposition des radiateurs et leurs points d'insertion sur les parois du boîtier (12) et de contact entre-eux (13), notamment pour des radiateurs en forme d'ailettes.

La figure IV montre un boîtier du type de la figure II comportant, en plus, le second aménagement interne constitué par une série de radiateurs parallèles (11) fixés comme précédemment. Et, sur la figure IV', selon la coupe AB, on peut voir la distribution des radiateurs, leurs points de fixation sur les parois du boîtier (12) et de contact entre-eux (13), ainsi que leurs points de fixation (14) sur le conduit central d'admission des gaz à épurer (5').

30 La figure V montre une vue en perspective cavalière du boîtier, avec la figuration des sens des gaz à épurer et après régénération, dans le cas de l'association du conduit central d'admission et des radiateurs à ailettes, avec sortie du gaz à la partie supérieure de la cartouche placée dans le boîtier.

35 Pour évaluer l'amélioration des performances des appareils de respiration à génération chimique d'oxygène, on utilise le dispositif expérimental succinctement décrit ci-dessous :

Il comprend un générateur de gaz pulsé à vingt pulsations par minute et à un débit moyen de 35 litres par minute à 20°C. Ce

générateur reçoit à chaque pulsation un volume constant d'anhydride carbonique correspondant à un débit moyen de 1,57 litre/minute (4,5% de 35 l/mn). Ce gaz porté à 37°C, saturé d'eau à cette température est envoyé sur un lit de superoxyde de potassium, puis recueilli dans 5 un sac respiratoire et aspiré dans le générateur où il est remis au titre en anhydride carbonique et vapeur d'eau. L'ensemble fonctionne ainsi en circuit semi-fermé ; le générateur de gaz rejette à l'atmosphère un volume de gaz épuré équivalent au volume d'anhydride carbonique introduit ; une soupape tarée sur le sac respiratoire élimine 10 l'excès d'oxygène éventuellement fourni par la charge respiratoire de superoxyde de potassium. Des analyseurs d'oxygène et d'anhydride carbonique donnent en continu la composition du gaz épuré ; on mesure aussi la variation de perte de charge de l'ensemble : lit de superoxyde-sac respiratoire, à l'expiration et à l'inspiration.

15 On appelle autonomie de la cartouche le temps au bout duquel l'une des limites suivantes est atteinte, à savoir : la teneur en  $\text{CO}_2$  du gaz épuré est supérieure à 1,5% ; l'augmentation de la perte de charge à l'expiration est supérieure à 5 millibars (ceci mesure l'augmentation de perte de charge du lit de superoxyde due à un colmatage partiel) ; la variation de perte de charge à l'inspiration augmente brutalement et le sac respiratoire est plat (ceci traduit une génération d'oxygène nulle ou fortement diminuée qui ne compense plus le besoin respiratoire).

20 Dans les conditions expérimentales ci-dessus décrites, on trouve, ci-dessous, la description de quelques uns des essais réalisés  
Exemples 1 à 4 :

25 On utilise un lit de superoxyde de potassium à section rectangulaire de 162 cm<sup>2</sup>, traversé de bas en haut à l'expiration par le gaz à épurer. La charge utilisée, d'un poids de 1.600 g, est constituée de pastilles biconcaves de 9 mm de diamètre et 4,5 mm d'épaisseur fabriquées à partir d'un mélange à base de superoxyde contenant 70% de  $\text{KO}_2$ , 10% de  $\text{CaO}$ , 15%  $\text{KOH}$  et 0,135%  $\text{Cu}^{++}$  sous forme d'oxychlorure.

30 Avec le dispositif de la figure I, sans aménagement interne la teneur en  $\text{CO}_2$  du gaz épuré dépasse 1,5% après 78 minutes de fonctionnement.

35 Avec celui de la figure II à tube central d'admission, cette limite est atteinte en 88 minutes.

Avec les radiateurs schématisés sur la figure III, cette teneur en  $\text{CO}_2$  de l'effluent n'est atteinte qu'après 97 minutes de

fonctionnement.

Avec le dispositif, selon la figure IV, combinant le tube central d'admission et les radiateurs, l'autonomie mesurée vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  est alors de 102 minutes.

5 Dans tous les cas, l'augmentation de perte de charge reste très en-dessous de la limite fixée.

Exemple 5 :

10 On place dans une cartouche de  $162\text{cm}^2$  de section, représentée sur la figure I, 1.800 g de superoxyde de potassium à 73,3 %  $\text{KO}_2$ , 8 %  $\text{CaO}$  et 10 ppm  $\text{Cu}^{++}$ . On opère dans les mêmes conditions expérimentales que pour les exemples précédents, mais en outre, la cartouche est placée dans un boîtier analogue à celui utilisé dans l'appareil respiratoire type commercial.

15 On constate que la perte de charge à l'expiration reste pratiquement constante, après stabilisation en quelques minutes au début de l'opération. La teneur en anhydride carbonique du gaz effluent passe par un maximum de 0,8 % à la 72ème minute, puis décroît rapidement et n'est que de 0,2 % à la 97ème minute.

20 La génération d'oxygène s'arrête après 97 minutes de fonctionnement, le sac respiratoire est alors plat et la perte de charge à l'inspiration augmente brutalement.

REVENDICATIONS

1. Appareil de respiration à génération chimique d'oxygène et circulation verticale de bas en haut des gaz à régénérer, du type cartouche destinée à recevoir une charge régénératrice absorbante 5 sous forme de pastilles, caractérisé en ce que la partie supérieure du boîtier de la cartouche (6) du côté de la sortie des gaz à traiter est garnie d'une série de radiateurs (11) parallèles au sens de circulation des flux gazeux sous la charge régénératrice, fixés aux parois du boîtier (12) et dont la longueur est inférieure à la hauteur 10 de la charge.

2. Appareil de respiration à génération chimique d'oxygène, et circulation verticale de bas en haut des gaz à régénérer, selon la revendication 1, caractérisé en ce que la longueur des radiateurs (11) est comprise entre le tiers et la moitié de l'espacement entre les 15 deux parois perforées (7 et 8) supportant et maintenant la charge régénératrice (6).

3. Appareil de respiration selon la revendication 1, caractérisé en ce que les radiateurs (11) sont en matériau bon conducteur de la chaleur.

20 4. Appareil de respiration selon la revendication 3, caractérisé en ce que les radiateurs (11) sont en forme d'ailettes.

5. Appareil de respiration à génération chimique d'oxygène, et circulation verticale de bas en haut des gaz à régénérer, du type cartouche destinée à recevoir une charge régénération absorbante sous 25 forme de pastilles selon la revendication 1, caractérisé par l'association de deux aménagements internes, constituée par un embout central d'admission (5) des gaz à épurer, prolongé verticalement en conduit d'admission (5') jusqu'au dégagement du fond du boîtier (9) au niveau de la paroi inférieure perforée (7) supportant la charge régénératrice, ce conduit d'admission (5') débouchant au centre de cette paroi perforée (7) à laquelle il est fixé ; et la partie supérieure du boîtier de la cartouche (6), du côté de la sortie des gaz à traiter, est garnie d'une série de radiateurs (11) parallèles au sens de circulation des flux gazeux dans la charge régénératrice, fixés aux 30 parois du boîtier (12) et dont la longueur est inférieure à l'espacement entre les deux parois perforées (7) et (8).

6. Appareil de respiration selon la revendication 1, caractérisé en ce que les radiateurs contiennent un matériau à transformation endothermique.

**0125157**

7. Appareil de respiration à génération chimique d'oxygène et circulation verticale des gaz, du type cartouche selon la revendication 5, caractérisé en ce que le tube central d'admission des gaz à épurer (5 et 5') est en matériau conducteur de la chaleur.

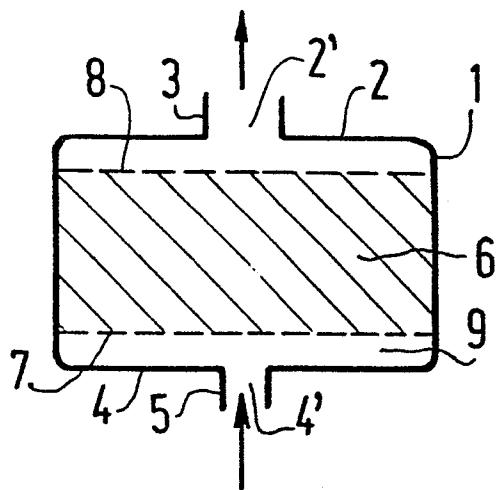


FIG.1

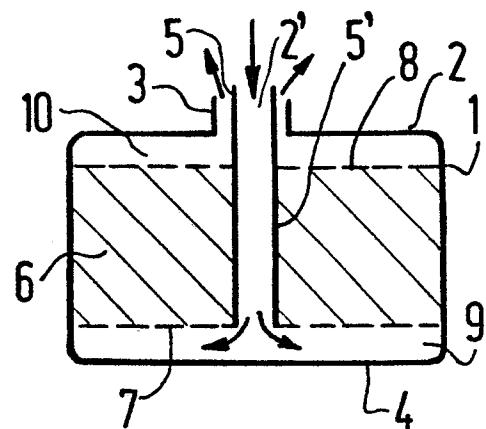


FIG.2

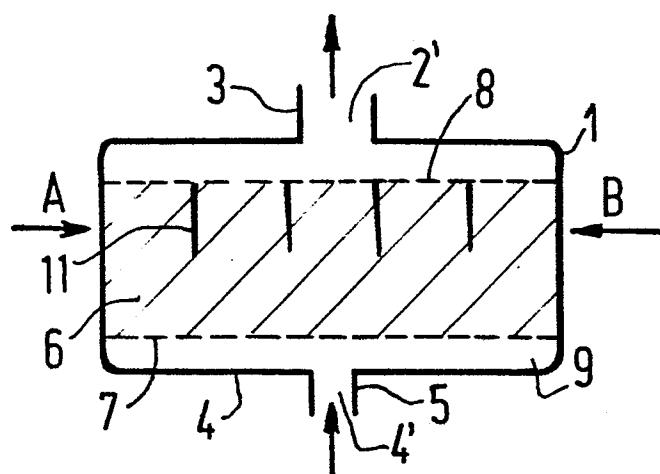


FIG.3

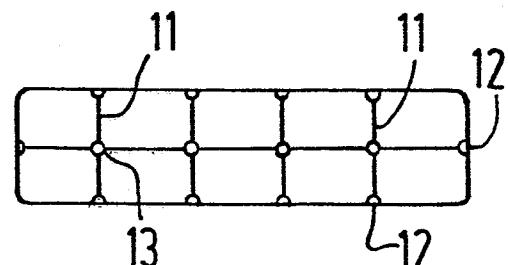


FIG.3a

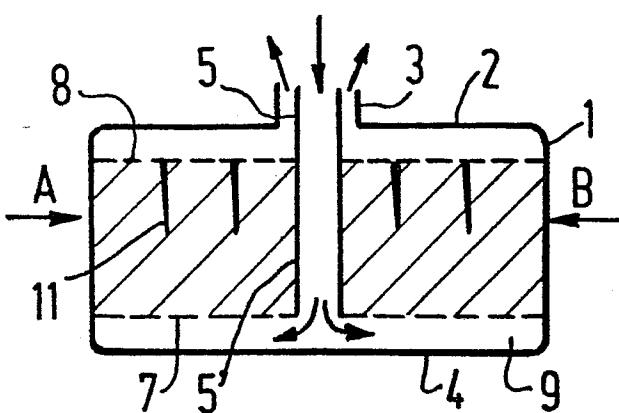


FIG.4

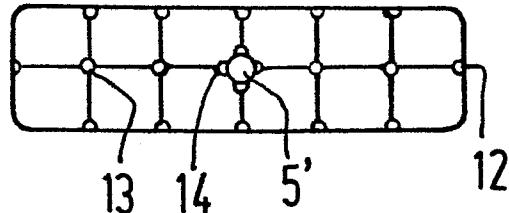


FIG.4a

0125157

2/2

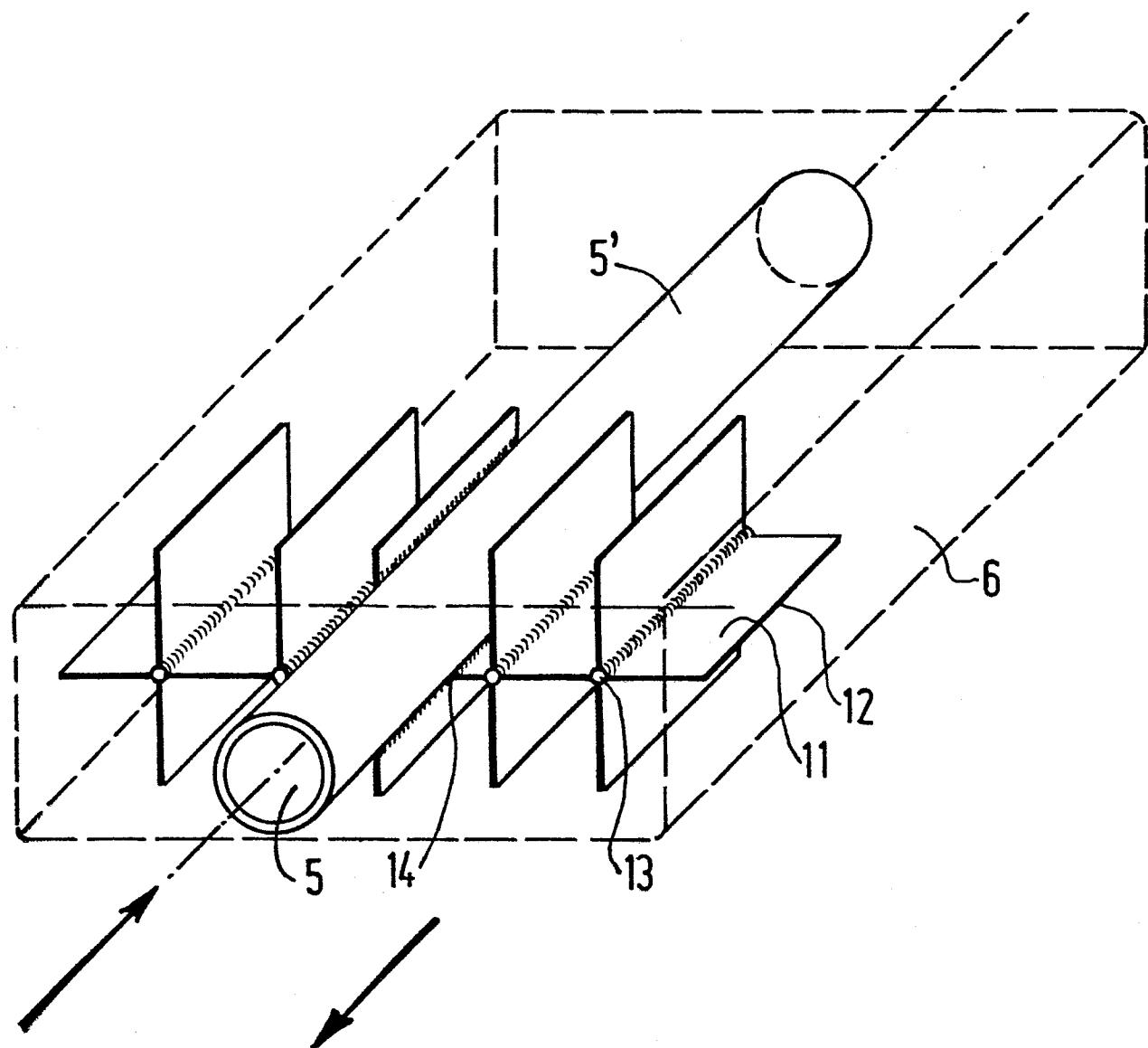


FIG.5



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	FR-A-2 442 637 (DRAGERWERK AG) * Page 3, ligne 6 - page 4, ligne 10; page 5, ligne 27 - page 6, ligne 14; figures 1,3 *	1-3,5	A 62 B 21/00
A,D	--- GB-A- 671 107 (MINE SAFETY APPLIANCES CO.) * Page 2, lignes 74-117; figures *	1,5,7	
A	--- US-A-4 193 966 (R.W. DOWGUL) * Abrégé; figure 1; colonne 1, lignes 47-58 *	4	
A	--- EP-A-0 022 645 (EUROPEAN ATOMIC ENERGY COMMUNITY) * Abrégé; pages 1-3 *	6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
	-----		A 62 B F 28 D F 28 F
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 17-07-1984	Examinateur MOSEDALE T.W.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	