

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 020 450

21 N° d'enregistrement national : 14 53689

51 Int Cl⁸ : F 25 J 1/02 (2013.01), F 25 B 21/02, A 61 M 16/10

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24.04.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.10.15 Bulletin 15/44.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

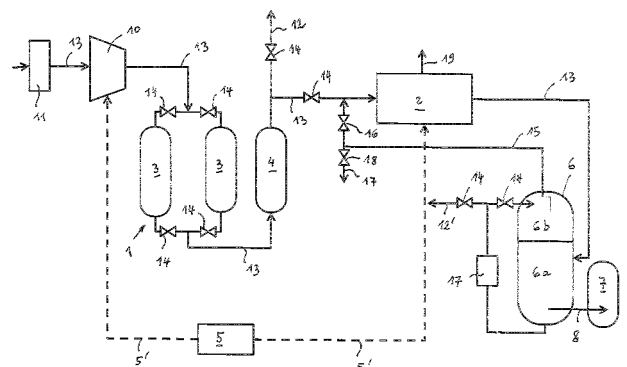
72 Inventeur(s) : PAUFIQUE CYRILLE, LIX CLEMENT, BEDNARSKI DAVID, VORONETSKA KATERYNA, WATTIAU MIKAEL et CORREIA ANACLETO ANTONY.

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

74 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

54 GENERATEUR D'OXYGENE LIQUIDE AVEC REFROIDISSEUR THERMOELECTRIQUE POUR LA SANTE A DOMICILE.

57 L'invention porte sur un appareil de production d'oxygène liquide comprenant une unité de concentration d'oxygène (1) permettant de produire par adsorption un gaz riche en oxygène à partir d'air, et une unité de refroidissement/liquéfaction (2) de gaz, alimentée en gaz riche en oxygène produit par l'unité de concentration d'oxygène (1), permettant de refroidir ledit gaz riche en oxygène et de produire de l'oxygène liquide (LOX) à partir dudit gaz riche en oxygène. L'unité de refroidissement/liquéfaction (2) de gaz met en oeuvre un système refroidissement et liquéfaction de type thermoélectrique. Procédé associé de production d'oxygène liquide à partir d'air ambiant.



FR 3 020 450 - A1



L'invention porte sur un appareil de fourniture d'oxygène utilisable au domicile du patient combinant une unité de concentration d'oxygène et une unité de refroidissement et liquéfaction de gaz de type thermoélectrique, et un procédé de production d'oxygène associé.

Dans le domaine de la santé, la fourniture d'oxygène à domicile représente une part plus en plus importante de l'activité des soins à domicile.

Actuellement, les patients à domicile sont alimentés en oxygène principalement issu soit d'une l'installation de type concentrateur d'oxygène qui produit un gaz riche en oxygène (i.e. 85 à 95% d'oxygène) à partir d'air ambiant qui est séparé par adsorption, soit d'un réservoir d'oxygène liquide ou LOX (abréviation LOX pour « OXYgène Liquide » ou « *Liquid OXYgen* » en anglais) qui est livré chez le patient et dont l'oxygène est vaporisé juste avant son inhalation sous forme gazeuse par le patient.

Un concentrateur d'oxygène permet la fourniture d'oxygène en continu au patient mais ne permet généralement pas au patient de déambuler en dehors de chez lui car ces appareils ne sont, pour la plupart, non portatifs. Il existe néanmoins des concentrateurs d'oxygène portatifs mais ceux-ci sont généralement trop encombrants et/ou trop lourds pour être aisément transportés, surtout par des patients ayant des difficultés respiratoires. Par ailleurs, un autre problème qui se pose avec les concentrateurs d'oxygène est qu'en cas de panne de production d'oxygène, la fourniture d'oxygène n'est plus assurée tant que l'appareil n'a pas été réparé ou remplacé.

Par ailleurs, si un réservoir d'oxygène liquide (LOX) permet au patient de se déplacer et de déambuler sans crainte d'une panne de production d'oxygène, du fait du stock d'oxygène liquide contenu dans le réservoir, une telle solution n'est pas non plus idéale. En effet, la réserve d'oxygène liquide n'est pas illimitée et il est donc nécessaire d'assurer un suivi étroit de la consommation en gaz du patient et de prévoir une logistique complexe et coûteuse car nécessitant l'intervention au domicile du patient, d'un technicien venant procéder au remplissage du réservoir cryogénique et ce, à une fréquence régulière, par exemple chaque semaine.

Au vu de cela, il a été déjà proposé de coupler les deux technologies précédentes pour aboutir à un générateur d'oxygène liquide à domicile combinant la technologie des concentrateurs d'oxygène gazeux à une technologie permettant de liquéfier l'oxygène à domicile.

5 Ce type de générateur de LOX combiné utilise un cycle de réfrigérant mixte, c'est-à-dire un groupe frigorifique mettant en œuvre un cycle Joules-Thomson utilisant un mélange de gaz de refroidissement comme fluide de travail, comme par exemple des composés hydrocarbonés, fluorocarbonés ou hydrofluorocarbonés, et éventuellement de gaz de l'air comme l'argon et l'azote.

10 Ceci n'est pas idéal car ces gaz présentent soit un pouvoir de réchauffement global élevé, soit un risque d'explosion en présence d'oxygène.

De plus, un tel système présente des pièces mobiles entraînant des vibrations et peut être amenés à tomber en panne fréquemment. Ces composants sont en outre difficile à miniaturiser.

15 Un tel générateur combiné présente dès lors des inconvénients en termes d'encombrement, de fiabilité et de niveau sonore.

Ainsi, un générateur combiné est par exemple décrit par EP-A-990107 qui propose un système ambulatoire pour concentration d'oxygène comprenant un concentrateur d'oxygène alimentant en gaz riche en oxygène une unité comprenant un condenseur et un cryo-
20 refroidisseur où s'opère une liquéfaction dudit gaz riche en oxygène pour obtenir de l'oxygène sous forme liquide (i.e., LOX), (en mélange avec quelques % d'azote et/ou d'argon). Le LOX est stocké dans un réservoir de type Dewar d'environ 4 litres de contenance, qui sert à remplir des petits réservoirs portatifs de LOX.

Dans ce cas, le cryo-refroidisseur est de type réfrigérateur à tube pulsé. Or, ce type de
25 système de réfrigération n'est pas idéal car il présente un coût élevé qui en limite fortement son utilisation. D'ailleurs, cette technologie est, aujourd'hui, réservée presque exclusivement aux usages militaire ou spatial. Des variantes moins sophistiquées ont pu voir le jour mais ce au détriment de la compacité et du niveau de vibration.

30 Le problème qui se pose est d'améliorer les générateurs d'oxygène liquide combinant la technologie des concentrateurs d'oxygène gazeux à celle des liquéficateurs d'oxygène de

manière à palier tout ou partie des inconvénients susmentionnés, notamment en proposant une solution fiable, peu coûteuse, silencieuse et compacte.

La solution selon l'invention concerne alors un appareil de production d'oxygène liquide à partir d'air ambiant comprenant :

- 5 - une unité de concentration d'oxygène permettant de produire par adsorption un gaz riche en oxygène à partir d'air, et
- une unité de refroidissement/liquéfaction de gaz, alimentée (directement ou indirectement) en gaz riche en oxygène produit par l'unité de concentration d'oxygène, permettant de refroidir le gaz riche en oxygène et de produire de l'oxygène liquide (LOX) à
10 partir du gaz riche en oxygène,
caractérisé en ce que l'unité de refroidissement/liquéfaction de gaz met en œuvre un système refroidissement et liquéfaction de type thermoélectrique.

La solution de l'invention repose donc sur le couplage en série d'un concentrateur d'oxygène et d'un liquéfacteur de gaz produisant du froid par effet thermoélectrique.

- 15 Cette solution combine les avantages des appareils combinés existants susmentionnés mais sans en présenter les inconvénients. Ainsi, la solution de l'invention permet notamment :

- une production d'oxygène au domicile du patient sans nécessité de livraison de réservoir de LOX et d'intervention d'un technicien,
- 20 - une alimentation en oxygène gazeux, y compris la nuit et même en cas de défaillance du concentrateur d'oxygène, grâce à un stockage de LOX de secours,
- un remplissage d'un réservoir de LOX portable/portatif pour une déambulation aisée du patient, notamment pendant la journée,
- de produire du LOX de manière fiable et silencieuse grâce à l'absence de pièces
25 mobiles dans le liquéfacteur,
- de réduire au maximum la taille de l'appareil, c'est-à-dire de proposer un appareil compact et d'encombrement réduit,
- de réduire le coût par rapport aux solutions de liquéfaction alternatives.

- 30 Selon le cas, l'appareil de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- le système de refroidissement et liquéfaction de type thermoélectrique comprend un ensemble de couples de matériaux semi-conducteurs.
- les couples (P, N) de matériaux semi-conducteurs sont connectés électriquement en série.
- 5 - les couples (P, N) de matériaux semi-conducteurs sont connectés thermiquement en parallèle, de préférence à un premier élément véhiculant un fluide caloporteur et à un second élément véhiculant de l'oxygène gazeux.
 - le premier élément et le second élément sont par exemple des canalisations de gaz.
 - le fluide caloporteur est un flux d'air ou un fluide intermédiaire permettant de
 - 10 transmettre la chaleur extraite de l'oxygène gazeux à l'air ambiant, par exemple un fluide intermédiaire de type eau ou eau glycolée.
 - l'unité de concentration d'oxygène comprend un ou plusieurs adsorbants contenant chacun un ou plusieurs lits d'un ou plusieurs matériaux adsorbants.
 - l'unité de concentration d'oxygène est alimentée en air par un compresseur de gaz,
 - 15 c'est-à-dire un compresseur d'air.
 - le compresseur de gaz permet de comprimer l'air à une pression supérieure à la pression atmosphérique (1 bar abs), typiquement à une pression entre 1,1 et 10 bar abs.
 - un filtre est agencé en amont ou en entrée du compresseur de gaz.
 - l'unité de concentration d'oxygène comprend deux adsorbants fonctionnant de
 - 20 manière alternée, c'est-à-dire que l'un des adsorbants est en phase de production pendant que l'autre est en phase de régénération, ou vice versa.
 - l'unité de concentration d'oxygène comprend deux adsorbants contenant au moins un lit d'un adsorbant de type zéolite.
 - l'unité de concentration d'oxygène comprend des adsorbants contenant au moins un
 - 25 lit d'un adsorbant de type zéolite de type X (i.e. X ou LSX) échangée à au moins 80% par des cations lithium (Li).
 - l'unité de concentration d'oxygène comprend plusieurs adsorbants, typiquement deux adsorbants, alimentant au moins une capacité tampon de manière à ce que le flux de gaz riche en oxygène produit par chacun desdits adsorbants alimente ladite capacité tampon.
 - 30 - l'unité de refroidissement/liquéfaction de gaz est alimentée par ladite capacité tampon.

- ladite capacité tampon alimente l'unité de refroidissement/liquéfaction de gaz en gaz riche en oxygène.

- il comprend un réservoir de stockage de LOX alimenté par l'unité de refroidissement/liquéfaction de gaz et permettant de conserver au moins une partie du LOX produit par ladite unité de refroidissement/liquéfaction de gaz.

- le réservoir de stockage de LOX comprend un ciel gazeux contenant de l'oxygène gazeux (GOX) surmontant de l'oxygène sous forme liquide (LOX).

- il comprend un système de recyclage permettant de récupérer tout ou partie de l'oxygène sous forme gazeuse susceptible de s'être vaporisé au sein du réservoir de stockage de LOX (), c'est-à-dire contenu dans le ciel gazeux du réservoir de stockage de LOX, et de le réintroduire dans ou en amont du système de refroidissement et liquéfaction.

- le système de recyclage comprend une ligne de récupération de GOX qui relie fluidiquement le ciel gazeux du réservoir de stockage de LOX à la canalisation de gaz alimentant le refroidisseur thermoélectrique de manière à recycler une partie de l'oxygène gazeux compris dans ledit ciel gazeux vers l'entrée du refroidisseur thermoélectrique.

- il comprend un système de remplissage permettant d'extraire du LOX dudit réservoir de stockage de LOX et de remplir un réservoir mobile de LOX, par exemple une petite bouteille de gaz de 1 ou 2 litres de contenance (équivalent en eau).

- il comprend un système de pilotage permettant de commander le fonctionnement de l'unité de concentration d'oxygène et/ou de l'unité de refroidissement/liquéfaction de gaz.

- le système de pilotage comprend une carte électronique.

- l'unité de concentration d'oxygène et l'unité de refroidissement/liquéfaction de gaz sont agencées au sein d'un capotage unique faisant office de coque externe de l'appareil. Elles peuvent y être agencées dans un seul et même compartiment ou dans des compartiments séparés.

- avantageusement, le compresseur et/ou le réservoir de stockage de LOX sont aussi agencés dans ledit capotage.

- l'unité de concentration d'oxygène, l'unité de refroidissement/liquéfaction de gaz, le compresseur et/ou le réservoir de stockage de LOX peuvent être agencées dans un seul et même compartiment ou dans des compartiments séparés au sein dudit capotage.

- le capotage forme une coque protectrice externe en matériau rigide, par exemple en matériau polymère.

L'invention concerne en outre un procédé de production d'oxygène liquide à partir d'air ambiant comprenant les étapes de :

- 5 a) comprimer de l'air, c'est-à-dire porter sa pression à plus de 1 bar absolu (1 atm),
b) produire par adsorption un gaz riche en oxygène à partir d'air, ledit gaz riche en oxygène contenant au moins 70% d'oxygène sous forme gazeuse,
c) refroidir le gaz riche en oxygène issu de l'étape b) et produire de l'oxygène liquide (LOX),

10 caractérisé en ce qu'à l'étape c), on met en œuvre un système refroidissement et liquéfaction de type thermoélectrique.

Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- à l'étape b), on produit un gaz riche en oxygène contenant au moins 80%
15 d'oxygène, de préférence entre 85 et 98% d'oxygène, typiquement de l'ordre de 92 à 94% d'oxygène, le reste du mélange gazeux étant formé essentiellement d'azote et d'argon.

- à l'étape b), l'adsorption se fait selon des cycles de type PSA (pressure Swing Adsorption = adsorption à pression modulée) ou VSA (Vacuum Swing Adsorption = adsorption à vide modulé).

20 - à l'étape b), on opère une adsorption préférentielle de l'azote par rapport à l'oxygène au moyen d'un adsorbant comprenant des particules de zéolite X échangée par des cations lithium.

- à l'étape b), on met en œuvre un adsorbant de type zéolite A, Y, X, LSX, chabazite ou mordénite.

25 - à l'étape b), on met en œuvre au moins un lit d'un adsorbant de type zéolite échangée à au moins 70% par des cations lithium (Li), calcium et/ou strontium (le reste étant essentiellement des cations Na et/ou K résiduels).

- à l'étape b), on met en œuvre au moins un lit d'un adsorbant de type zéolite de type X ou LSX échangée à au moins 80% par des cations lithium (Li), de préférence à au moins
30 88% par des cations lithium (le reste étant essentiellement des cations Na et/ou K résiduels), de préférence encore entre 90 et 98% par des cations Li.

- avantageusement, en amont de chaque lit d'adsorbant de type zéolite, on met en œuvre d'un lit de garde contenant au moins un autre adsorbant de type alumine activée ou gel de silice ou charbon actif, de préférence de type alumine activée ou gel de silice, de manière à éliminer toute ou partie des impuretés susceptibles de se trouver dans l'air ambiant, en particulier tout ou partie de la vapeur d'eau et/ou du CO₂ et/ou des NO_x et/ou des SO_x.

- à l'étape b), on met en œuvre plusieurs adsorbeurs, typiquement deux adsorbeurs fonctionnant en parallèle l'un de l'autre et de manière alternée, l'un étant en phase de régénération pendant que l'autre est en phase de production, et vice versa.

- à l'étape c), le système refroidissement et liquéfaction de type thermoélectrique met en œuvre un ou plusieurs matériaux semi-conducteurs.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre par l'appareil selon l'invention.

L'invention va maintenant être mieux comprise grâce à la description détaillée suivante, faite à titre illustratif mais non limitatif, en référence aux figures annexées parmi lesquelles :

- la Figure 1 schématise un premier mode de réalisation d'un appareil selon l'invention,

- la Figure 2 schématise un deuxième mode de réalisation d'un appareil selon l'invention et

- la Figure 3 schématise le principe de fonctionnement d'une cellule thermoélectrique.

La solution proposée couple la technologie de concentrateur d'oxygène classique avec un refroidisseur/liquéfacteur utilisant l'effet thermoélectrique.

Plus précisément, la Figure 1 schématise un mode de réalisation d'un appareil de production de LOX à partir d'air ambiant comprenant une unité de concentration d'oxygène 1, aussi appelée « concentrateur d'oxygène », servant à produire par adsorption un gaz riche en oxygène à partir d'air ambiant, et une unité de refroidissement/liquéfaction de gaz 2 servant à liquéfier le gaz riche en oxygène produit par l'unité de concentration d'oxygène 1 et obtenir ainsi de l'oxygène liquide ou LOX.

L'unité de concentration d'oxygène 1 est typiquement un concentrateur d'oxygène qui utilise un cycle d'adsorption par alternance de pression, ou cycle PSA ou VSA, pour

produire de l'oxygène à une pureté comprise entre 80 et 95 % (% en volume), typiquement d'environ 93%. De tels cycles d'adsorption sont bien connus de l'homme du métier.

Le concentrateur d'oxygène 1 est alimenté en air par de l'air sous pression émanant d'un compresseur d'air 10 en amont duquel est positionné un filtre 11.

5 Le filtre 11 permet de débarrasser l'air ambiant de divers polluants solides, tel que poussières, pollens etc... Le compresseur 10 permet de comprimer l'air à une pression supérieure à 1 bar, typiquement entre 1 et 10 bar absolus (bara).

10 L'air sous pression délivré par le compresseur 10 alimente les deux adsorbants 3 du concentrateur d'oxygène 1, qui sont chacun remplis de particules, telles des billes, d'adsorbant, de préférence des billes de zéolite, et d'un réservoir tampon d'équilibrage de pression situé en aval des deux adsorbants et servant à récupérer le gaz riche en oxygène qui y est produit.

15 Afin d'obtenir une adsorption efficace de l'azote contenu dans le flux d'air d'alimentation et la production d'un flux de gaz riche en l'oxygène contenant plus de 90% d'oxygène, on préfère utiliser un adsorbant formé de billes de zéolite X ou LSX (Low Silica X ou X pauvre en silice) échangée à au moins 90% par des cations lithium, les cations résiduels étant essentiellement des cations K et/ou Na, par exemple échangée entre 93 et 99% par du Li. Ces zéolites sont couramment appelées zéolites LiX ou LiLSX. De telles zéolites sont notamment décrites par EP-A-297542.

20 Si l'on souhaite débarrasser l'air filtré de certains de ses impuretés de type vapeur d'eau, NO_x, SO_x, CO, CO₂..., on peut agencer en amont du lit de zéolites X, un lit de garde formé de particules d'un (ou plusieurs) autre(s) adsorbant(s), par exemple de type alumine activée, charbon actif ou gel de silice. Ainsi, pour éliminer la vapeur d'eau, on utilise préférentiellement de l'alumine activée.

25 Tout ou partie du flux d'oxygène gazeux produit par le concentrateur d'oxygène 1, c'est-à-dire par l'unité de concentration d'oxygène, est envoyé vers une capacité tampon 4 située en aval des adsorbants 3. La capacité tampon 4 permet de stocker le flux de gaz riche en oxygène produit par le concentrateur d'oxygène 1 et d'y homogénéiser la concentration d'oxygène.

30 Ensuite, en aval de la capacité tampon 4, le flux d'oxygène peut être délivré directement au patient via une ligne d'alimentation 12, tel qu'un ou des tuyaux ou conduite de

gaz, et une interface patient, tel un masque respiratoire ou des lunettes à canules respiratoires. Par exemple, si le patient ne déambule pas et se repose.

Toutefois, selon l'invention, on prévoit aussi, en aval de l'unité de concentration d'oxygène 1 et de la capacité tampon 4, une unité de refroidissement/liquéfaction de gaz 2
5 mettant en œuvre un système de refroidissement et de liquéfaction de type thermoélectrique, plus simplement appelé « refroidisseur thermoélectrique ».

Le refroidisseur thermoélectrique 2 extrait des calories du flux d'oxygène gazeux issu de l'unité de concentration d'oxygène 1 et de la capacité tampon 4, par l'application d'un courant électrique selon l'effet Peltier, de manière à produire de l'oxygène liquide ou LOX.

10 L'énergie calorifique ou chaleur retirée du flux d'oxygène peut être évacuée (en 19) vers l'atmosphère.

Le LOX produit contient essentiellement de l'oxygène sous forme liquide (> 90%) mais contient aussi généralement d'autres composés inévitables comme de l'azote et/ou de l'argon. Ceci s'explique aisément puisque le flux d'alimentation du refroidisseur
15 thermoélectrique, qui provient de l'unité de concentration d'oxygène 1 est formé d'un flux d'oxygène impur, c'est-à-dire ayant une pureté typiquement comprise entre 90 et 95% (en vol), généralement de l'ordre de 93%.

L'oxygène ainsi liquéfié au sein du refroidisseur thermoélectrique 2 est stocké dans un réservoir de stockage principal 6 de LOX en vue de son utilisation ultérieure.

20 Avantageusement, on peut prévoir un système de remplissage permettant de connecter et remplir un ou plusieurs petits réservoirs d'oxygène liquide portatifs 7, tels des petites bouteilles de gaz, qui sont alimentés par le réservoir de stockage principal 6.

Le refroidisseur 2 peut fonctionner en parallèle du concentrateur d'oxygène 1, ou à marche réduite ou bien être coupé pendant que ce dernier fonctionne.

25 En cas de panne du concentrateur d'oxygène 1, le stockage liquide principal 6 peut être utilisé pour fournir de l'oxygène directement au patient, via une ligne de secours 12' dédiée.

30 Le refroidisseur thermoélectrique 2 a l'avantage d'être fiable, silencieux et ne nécessite pas de maintenance du fait de l'absence de pièce mobile contrairement au groupe frigorifique à réfrigérants mixtes. Il a également une compacité élevée.

Le refroidisseur thermoélectrique 2 et le compresseur 10 sont commandés, c'est-à-dire pilotés, via des liaisons électriques 5', tel un ou des fils ou câbles électriques, par un dispositif de pilotage 5, tel un contrôleur, comprenant une carte électronique.

5 La circulation des fluides, en particulier de l'air et des flux riches en oxygène produits, qu'ils soient sous forme liquide ou gazeuse, se fait classiquement au moyen de canalisations 13 de fluide équipées de vannes 14, de préférence des vannes pilotées par le dispositif de pilotage 5.

10 L'ensemble des éléments de l'appareil de l'invention, en particulier le refroidisseur thermoélectrique 2 et le concentrateur d'oxygène 1, ainsi que la capacité tampon 4, le dispositif de pilotage 5 et le réservoir de stockage principal 6 de LOX sont préférentiellement agencés au sein d'une coque rigide, par exemple en polymère, formant un capotage de protection autour de ces éléments.

15 L'appareil de l'invention est alimenté en courant électrique via une connectique adaptée comprenant, par exemple un (ou plusieurs) câble électrique, prise de raccordement au secteur (110 V/230 V)....

20 Le réservoir de stockage principal 6 contient essentiellement de l'oxygène liquide 6a (LOX) qui est surmonté d'un ciel 6b d'oxygène gazeux (GOX). Il peut être prévu une ligne de récupération de GOX 15, équipée d'une vanne dédiée 16, permettant de recycler tout ou partie du ciel 6b de GOX vers l'entrée 2a du refroidisseur thermoélectrique 2 de manière à récupérer une partie de ce GOX et le transformer en LOX.

25 En fait, lorsque la pression augmente dans le réservoir de stockage principal 6 au-delà d'un premier seuil de pression SP donné, une partie du gaz présent dans le réservoir de stockage principal 6 est recyclé vers l'entrée 2a du refroidisseur thermoélectrique 2 pour être re-condensé, ce qui diminue la pression du stockage principal 6.

30 Si la pression dans le réservoir de stockage principal 6 dépasse un second seuil de pression SP2 donné, avec $SP2 > SP1$, il est également prévu une ligne d'échappement 17 avec vanne dédiée 18 permettant d'envoyer le gaz vers l'atmosphère en cas de surpression trop élevée.

Par ailleurs, un vaporiseur 17 sert à vaporiser le LOX en GOX pour maintenir la pression dans le réservoir principal 6, lorsque de l'oxygène liquide (LOX) est soutiré de celui-ci, et/ou pour alimenter le patient en GOX en cas de défaillance du concentrateur 1.

La Figure 2 propose un deuxième mode de réalisation de l'appareil de l'invention, en tout point identique à celui de la Figure 1 mais comprenant en plus un système échangeur de chaleur 20 coopérant avec le refroidisseur thermoélectrique 2 pour améliorer l'extraction des calories du flux d'oxygène gazeux issu de l'unité de concentration d'oxygène 1 et de la capacité tampon 4, de manière à produire de l'oxygène liquide ou LOX.

Dans ce cas, l'énergie calorifique ou chaleur retirée du flux d'oxygène est transmise par le refroidisseur thermoélectrique 2 à un fluide caloporteur intermédiaire. Ce fluide est ensuite refroidi par l'air ambiant via le système échangeur de chaleur 20 qui comprend un ou plusieurs échangeurs thermiques au sein duquel l'échange de calories se fait.

Ce fluide caloporteur intermédiaire peut être par exemple de l'eau ou de l'eau glycolée

La source chaude du refroidisseur thermoélectrique 2 peut être formée soit directement de l'air ambiant, soit d'un fluide caloporteur qui peut être de l'eau ou de l'eau glycolée. Dans ce second cas, le fluide caloporteur rejette les calories à l'air ambiant au moyen de l'échangeur de chaleur 20 séparé.

Par ailleurs, la Figure 3 schématise le principe de fonctionnement du refroidisseur thermoélectrique de l'unité de refroidissement/liquéfaction 2 de gaz, c'est-à-dire d'une cellule thermoélectrique utilisée pour refroidir l'oxygène et le liquéfier.

Plus précisément, ce dispositif de refroidissement thermoélectrique comprend un ensemble de couples P et N de matériaux semi-conducteurs 40, de préférence connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle à un premier élément 44 (e.g. une canalisation) véhiculant un fluide caloporteur, d'une part, et à un second élément 43 (e.g. une canalisation) véhiculant de l'oxygène gazeux, d'autre part.

Le matériau de type N est dopé de manière à avoir des électrons en excès, alors que celui de type P est dopé de manière à être déficient en électrons.

Par exemple, les matériaux P et N peuvent être formés d'alliage de bismuth et d'antimoine pour la branche N et d'un matériau supraconducteur pour la branche P.

Les branches de chaque couple sont donc connectées thermiquement en parallèle à la source chaude, via le premier élément 44, et à la source froide, via le second élément 43, et connectées électriquement en série par un matériau conducteur 41.

Un courant électrique est appliqué (en 42) de manière à mettre en mouvement les porteurs de charge de la source froide 43 (i.e. oxygène) vers la source chaude 44 (i.e. fluide caloporteur, comme par exemple eau ou eau glycolée) dans les deux branches du couple, générant un flux thermique dans la même direction supérieur au flux de conductivité thermique.

La chaleur est ainsi transmise (flèche 45) de la source froide 43 vers la source chaude 44.

L'appareil de production et de fourniture d'oxygène selon l'invention est utilisable au domicile du patient et combine une unité de concentration d'oxygène et une unité de refroidissement et liquéfaction de gaz de type thermoélectrique.

Revendications

- 5 1. Appareil de production d'oxygène liquide comprenant :
- une unité de concentration d'oxygène (1) permettant de produire par adsorption un gaz riche en oxygène à partir d'air, et
 - une unité de refroidissement/liquéfaction (2) de gaz, alimentée en gaz riche en oxygène produit par l'unité de concentration d'oxygène (1), permettant de refroidir ledit gaz
- 10 riche en oxygène et de produire de l'oxygène liquide (LOX) à partir dudit gaz riche en oxygène,
- caractérisé en ce que l'unité de refroidissement/liquéfaction (2) de gaz met en oeuvre un système de refroidissement et liquéfaction de type thermoélectrique.
- 15 2. Appareil selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le système de refroidissement et liquéfaction (2) de type thermoélectrique comprend un ensemble de couples (P, N) de matériaux semi-conducteurs (40).
3. Appareil selon la revendication 2, caractérisé en ce que les couples (P, N) de
- 20 matériaux semi-conducteurs (40) sont connectés électriquement en série.
4. Appareil selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que les couples (P, N) de matériaux semi-conducteurs (40) sont connectés thermiquement en parallèle, de préférence à un premier élément (44) véhiculant un fluide caloporteur et à un second élément
- 25 (43) véhiculant de l'oxygène gazeux.
5. Appareil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité de concentration d'oxygène (1) comprend un ou plusieurs adsorbants (3) contenant chacun un ou plusieurs lits d'un ou plusieurs matériaux adsorbants, de préférence deux
- 30 adsorbants (3) contenant au moins un lit d'un adsorbant de type zéolite X échangée à au moins 80% par des cations lithium.

6. Appareil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité de concentration d'oxygène (1) est alimentée en air par un compresseur de gaz (10).

7. Appareil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité de concentration d'oxygène (1) comprend deux adsorbants (3) alimentant au moins une capacité tampon (4), l'unité de refroidissement/liquéfaction (2) de gaz étant alimentée par ladite capacité tampon (4).

8. Appareil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un réservoir de stockage de LOX (6) alimenté par l'unité de refroidissement/liquéfaction (2) de gaz et permettant de conserver au moins une partie du LOX produit par ladite unité de refroidissement/liquéfaction (2) de gaz, et/ou
- un système de remplissage (8) permettant d'extraire du LOX dudit réservoir de stockage de LOX (6) et de remplir un réservoir mobile (7) de LOX.

9. Appareil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité de concentration d'oxygène (1) et l'unité de refroidissement/liquéfaction de gaz (2) sont agencées au sein d'un capotage faisant office de coque externe de l'appareil, de préférence le compresseur (10) et/ou le réservoir de stockage de LOX (6) sont agencés dans ledit capotage.

10. Appareil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un système de pilotage (5) permettant de commander (5') le fonctionnement de l'unité de concentration d'oxygène (1) et/ou de l'unité de refroidissement/liquéfaction (2) de gaz et/ou du compresseur de gaz (10).

11. Appareil selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un système de recyclage (15, 16) permettant de récupérer tout ou partie de l'oxygène sous forme gazeuse susceptible de s'être vaporisé au sein du réservoir de stockage

de LOX (6) et de le réintroduire dans ou en amont du système de refroidissement et liquéfaction (2).

- 5 12. Procédé de production d'oxygène liquide à partir d'air ambiant comprenant les étapes de :
- a) comprimer de l'air,
 - b) produire par adsorption un gaz riche en oxygène à partir de l'air comprimé, ledit gaz riche en oxygène contenant au moins 70% d'oxygène sous forme gazeuse, et
 - c) refroidir le gaz riche en oxygène issu de l'étape a) et produire de l'oxygène liquide
- 10 (LOX),
- caractérisé en ce qu'à l'étape c), on met en œuvre un système refroidissement et liquéfaction de type thermoélectrique.

- 15 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'à l'étape a), l'adsorption se fait selon des cycles de type PSA ou VSA.

- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce qu'à l'étape b), on opère une adsorption préférentielle de l'azote par rapport à l'oxygène au moyen d'un adsorbant comprenant des particules de zéolite X échangée par des cations lithium.

15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'à l'étape c), le système refroidissement et liquéfaction de type thermoélectrique met en œuvre un ou plusieurs matériaux semi-conducteurs (40)

Figure 1

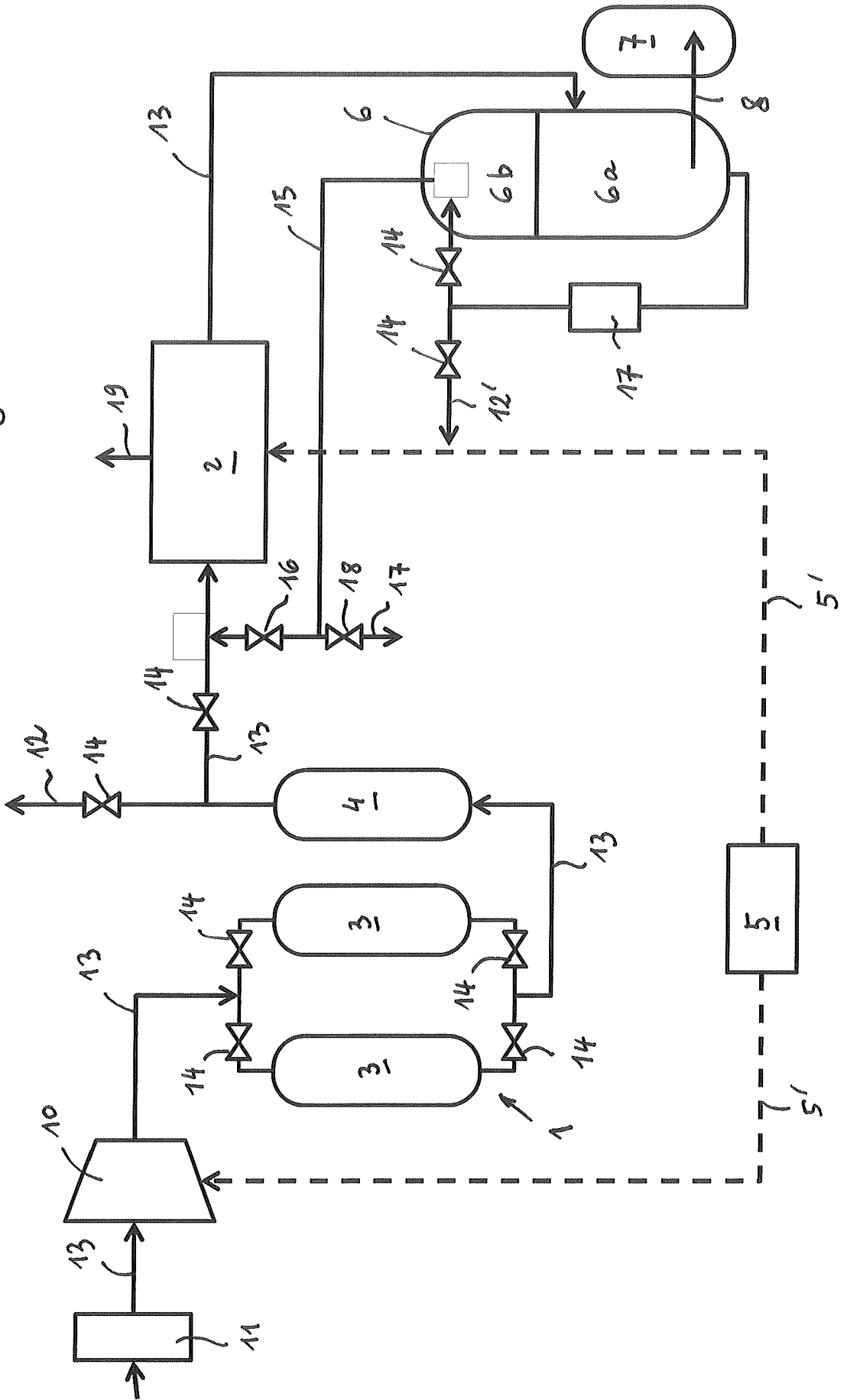
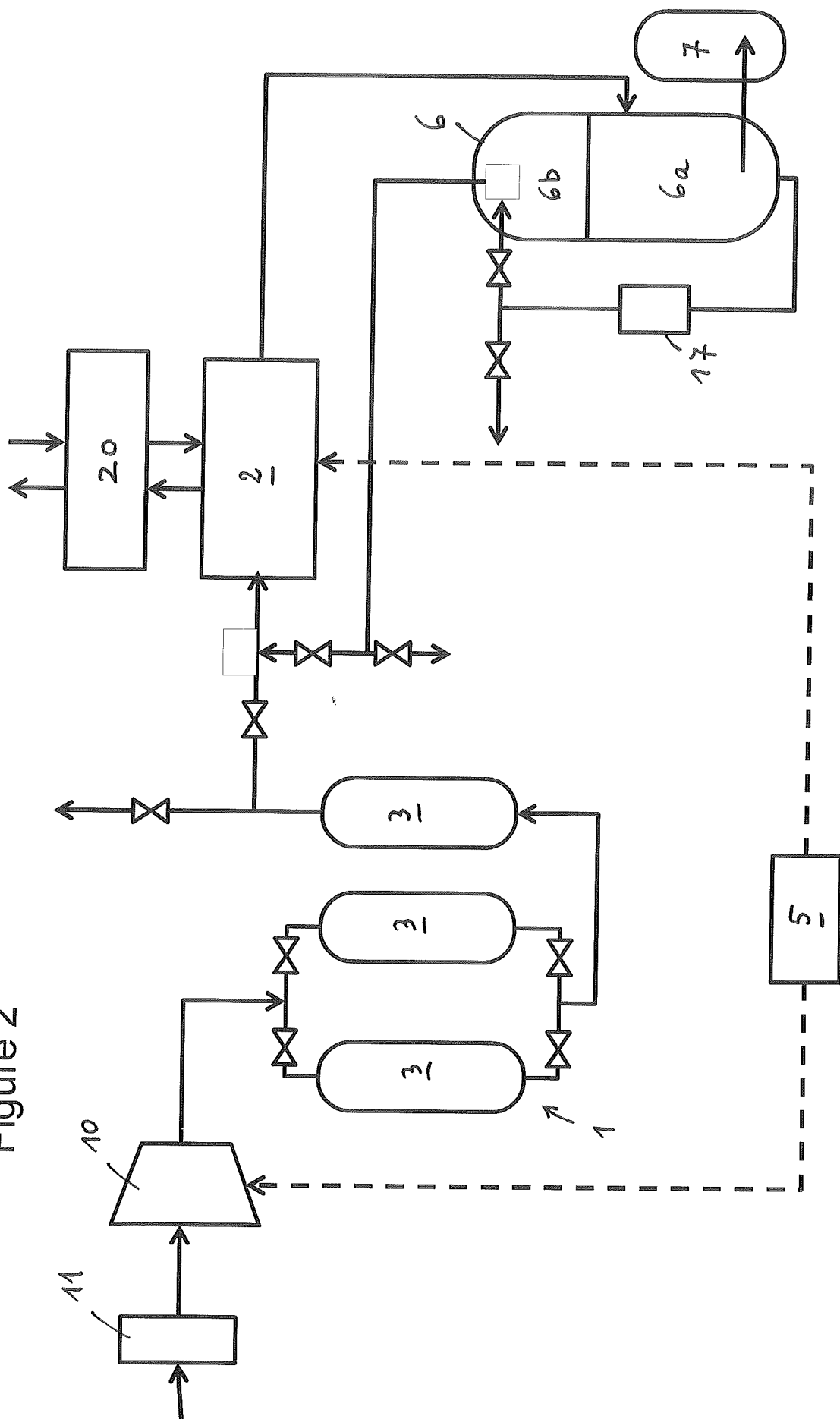


Figure 2



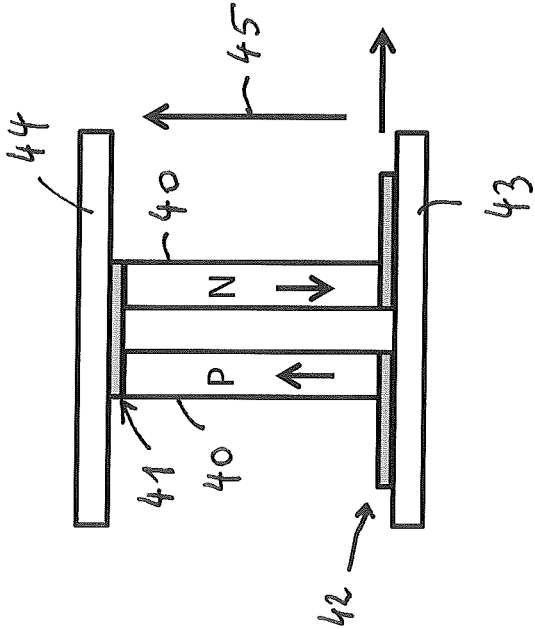


Figure 3



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 796490
FR 1453689

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 0 990 107 A1 (SEQUAL TECHNOLOGIES INC [US]) 5 avril 2000 (2000-04-05) * le document en entier *	1-15	F25J1/02 F25B21/02 A61M16/10
Y	US 6 668 581 B1 (ACHARYA ARUN [US] ET AL) 30 décembre 2003 (2003-12-30) * colonne 2, ligne 60-64; figure 1 * * colonne 3, ligne 24-26 *	1-15	
Y	WO 2004/076947 A1 (RUSSMANN FRANK [DE]) 10 septembre 2004 (2004-09-10) * le document en entier *	1-15	
Y	EP 2 026 023 A1 (LINDE AG [DE]) 18 février 2009 (2009-02-18) * le document en entier *	1-15	
A	DE 37 35 410 A1 (SCHICKEDANZ WILLI [DE]) 3 mai 1989 (1989-05-03) * le document en entier *	2-4,15	
A	WO 2006/122393 A1 (KANAMORI SHOJI [CA]; WYSOKINSKI TOMASZ [CA]) 23 novembre 2006 (2006-11-23) * le document en entier *	9	
A	US 2012/192590 A1 (BURNS RICKEY DEAN [US] ET AL) 2 août 2012 (2012-08-02) * figure 1 *	1,11,12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) F25J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 janvier 2015		Göritz, Dirk	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1453689 FA 796490**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15-01-2015

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0990107	A1	05-04-2000	AT 200349 T	15-04-2001
			CA 2293287 A1	23-12-1998
			DE 69800669 D1	10-05-2001
			DE 69800669 T2	08-11-2001
			EP 0990107 A1	05-04-2000
			JP 4183760 B2	19-11-2008
			JP 4729593 B2	20-07-2011
			JP 2002510226 A	02-04-2002
			JP 2008183422 A	14-08-2008
			US 5979440 A	09-11-1999
			US 6651653 B1	25-11-2003
			US 6681764 B1	27-01-2004
			US 6698423 B1	02-03-2004
			WO 9858219 A1	23-12-1998

US 6668581	B1	30-12-2003	BR 0304589 A	31-08-2004
			CA 2447205 A1	30-04-2004
			EP 1429097 A2	16-06-2004
			US 6668581 B1	30-12-2003

WO 2004076947	A1	10-09-2004	DE 10309134 A1	16-09-2004
			WO 2004076947 A1	10-09-2004

EP 2026023	A1	18-02-2009	DE 102007038709 A1	19-02-2009
			EP 2026023 A1	18-02-2009

DE 3735410	A1	03-05-1989	AUCUN	

WO 2006122393	A1	23-11-2006	CA 2609632 A1	23-11-2006
			US 2006260327 A1	23-11-2006
			US 2009000314 A1	01-01-2009
			WO 2006122393 A1	23-11-2006

US 2012192590	A1	02-08-2012	AU 2010299508 A1	24-05-2012
			CN 103492824 A	01-01-2014
			EP 2483619 A2	08-08-2012
			JP 2013519058 A	23-05-2013
			US 2012192590 A1	02-08-2012
			WO 2011036582 A2	31-03-2011
