

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 82 01844

⑤④ Compositions à base de superoxyde de potassium et leurs applications.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 20/04; A 62 B 7/08; B 01 D 53/14; C 01 D 1/00;
C 01 F 11/02.

②② Date de dépôt..... 5 février 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 32 du 12-8-1983.

⑦① Déposant : Société dite : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOI-
TATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE. — FR.

⑦② Invention de : Jean Malafosse, Gérard Varlot et Michel Pierre.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Société l'Air Liquide, service brevets,
75, quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07.

La présente invention concerne des compositions à base de superoxyde de potassium et leurs applications à la régénération des atmosphères respirables.

Le superoxyde de potassium est un produit particulièrement bien adapté à la génération d'atmosphère respirable puisqu'il a la propriété de fixer le gaz carbonique et la vapeur d'eau et de dégager de l'oxygène selon les réactions :

$$2\text{KO}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \quad (1)$$

$$2\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{KOH} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \quad (2)$$

Cette propriété est utilisée pour réaliser des régénérateurs d'atmosphères d'enceintes closes et des appareils respiratoires fonctionnant en circuit fermé.

Les appareils respiratoires sont constitués essentiellement d'une cartouche (boîte métallique) dans laquelle est placé le superoxyde et d'un sac poumon, ces deux éléments étant reliés entre eux et à l'utilisateur de l'appareil de telle façon que le gaz expiré traverse le réactif en y abandonnant la plus grande partie du gaz carbonique qu'il contient ainsi qu'une grande partie de la vapeur d'eau et s'y enrichit en oxygène ; ce gaz est stocké dans le sac poumon dans lequel l'utilisateur aspire un air régénéré.

Cet appareil devant être porté par l'utilisateur, il convient d'obtenir le meilleur compromis entre poids total de l'appareil et autonomie. Pour un niveau respiratoire donné, ce compromis est d'autant plus difficile à réaliser que l'autonomie de l'appareil est courte et par conséquent, que la charge de superoxyde de potassium est faible. En effet, lorsque le porteur de l'appareil fait un effort soutenu, correspondant à un travail de 100 à 120 watts par exemple, la consommation biologique d'oxygène se situe entre 1,2 à 1,5 l/mn et le CO_2 rejeté est compris entre 1 et 1,35 l/mn pour un quotient respiratoire de 0,90. Le débit respiratoire se situe entre 30 et 35 l/mn.

Lorsque la charge de superoxyde diminue, le niveau réactionnel imposé à la charge augmente et le taux d'utilisation du superoxyde tend alors à diminuer, à moins que l'on augmente sa réactivité ; mais la réactivité est limitée d'une part par le comportement du superoxyde à la température et d'autre part par les échanges chimiques entre le gaz et le superoxyde.

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

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 corrélér au mieux les paramètres suivants: réactivité du superoxyde, son comportement à la température, grosseur et forme des pastilles de superoxyde et structure de la charge de
5 superoxyde.

Si l'on veut maintenir le poids et les dimensions de l'appareil dans des limites tolérables, il faut en effet que la charge de superoxyde soit utilisée aussi complètement que possible sans pour autant que la teneur en CO_2 du gaz respiré dépasse 1,5 % ni que la
10 pression à exercer à l'expiration devienne supérieure à 6,5 millibars.

Plusieurs solutions partielles ont été suggérées et même utilisées dans les appareils existants. Afin d'obtenir le meilleur rendement de génération d'oxygène, on ajoute un catalyseur, comme par exemple un cation dérivant des métaux de transition, en général
15 le cation Cu^{++} .

Quelque soit le mode de fabrication du superoxyde de potassium, il est élaboré d'abord sous forme pulvérulente et très divisée. Selon un procédé on brûle du potassium métallique dans une enceinte contenant de l'air suroxygéné; on obtient alors KO_2 sous forme de
20 flocons très légers qui sont ensuite agglomérés, après addition du catalyseur, en fragments de formes, de dimensions et de compositions assez hétérogènes.

Dans le procédé décrit dans le brevet français 2.175.652, on fait réagir le peroxyde d'hydrogène et la potasse, puis on réalise
25 la dismutation du peroxyde en solution ainsi préparé, sur la surface externe chaude d'un cylindre horizontal, tournant autour de son axe, puis le superoxyde de potassium est recueilli sous forme de paillettes par raclage de la surface du cylindre. Le produit ainsi fabriqué contient environ 80 à 85 % de KO_2 , 12 à 15 % de KOH , 2 à 5 % de H_2O .
30 Après addition d'oxychlorure de cuivre, il est très facilement mis sous forme de pastilles par traitement dans une machine à comprimer rotative, permettant un conditionnement des particules de forme, composition et porosité homogènes et rigoureusement contrôlées.

Cependant, ces différents procédés d'agglomération ne sont
35 pas suffisants pour assurer, dans le cas d'une utilisation intensive de la charge régénératrice, une stabilité ou une augmentation suffisamment faible de la perte de charge à l'expiration, qui soit compatible avec une mise en oeuvre prolongée de l'appareil respiratoire et un taux d'utilisation élevé du superoxyde de potassium.

En effet, la forte exothermie des réactions (1) et (2) induit au sein de la charge de KO_2 , un échauffement important. Au coeur de la charge régénératrice les pastilles ou les agglomérats sont détruits et transformés en masse plus ou moins visqueuse qui s'oppose au passage du gaz par colmatage des trous, créant une élévation trop importante de la perte de charge, ou bien entraîne la formation de chemins préférentiels ce qui diminue le taux de fixation de CO_2 dont la teneur dans le gaz inspiré devient trop rapidement supérieur au seuil tolérable.

On a cherché à pallier ces inconvénients en donnant à la cartouche une structure telle que le gaz ne traverse à faible vitesse qu'une petite épaisseur de superoxyde, ou en divisant la charge en petites fractions par des cloisons métalliques qui viennent au contact de la paroi et ont ainsi une fonction d'échange thermique ; on aboutit ainsi à des structures complexes 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.

Or, il a été trouvé un moyen permettant de supprimer l'augmentation excessive des pertes de charge du superoxyde de potassium au cours de conditions intensives de régénération ; et ainsi de maîtriser un problème resté sans solution depuis plus de dix ans. De plus, ce produit s'accommode de structures très simples pour les charges régénératrices de superoxyde de potassium. On a désormais la possibilité de réaliser des cartouches d'appareils de structure simple, sans aménagement intérieur et dans lesquelles tout le volume et le poids sont utilisés pour le mélange réactif.

On a en effet constaté que, l'addition au superoxyde de produits qui ont une fonction chimique utilisable en vue de la fixation de dioxyde de carbone et qui, bien qu'hygroscopiques, ne donnent pas dans les conditions de réaction des dérivés de bas points de fusion, permettent la réalisation de mélanges pour lesquels les inconvénients et les limites d'utilisation décrits sont très sensiblement atténués.

Selon l'invention, parmi les produits réactifs avec le dioxyde de carbone, on a choisi comme additif au superoxyde de potassium un oxyde de métal alcalino-terreux ou de magnésium. Il est avantageux d'incorporer l'additif à une concentration comprise entre 2 et 30 % en poids par rapport au mélange total.

Un produit d'addition particulièrement adapté au moyen selon l'invention est l'oxyde de calcium : CaO , plus communément appelé chaux. La proportion de chaux par rapport au mélange total peut varier entre 2 et 30 %, de préférence entre 5 et 15 % en poids.

5 Ces compositions à base de superoxyde de potassium sont obtenues par mélange à l'état pulvérulent de superoxyde de potassium, éventuellement de catalyseur et de la chaux, dans un mélangeur de poudre de type usuel, tel un mélangeur en V ou un appareil à mouve-
ment hélicoïdal. On sélectionne un lot de chaux de dimension granulo-
10 métrique au plus égale à celle du superoxyde de potassium. On traite ensuite les compositions ainsi préparées sur une machine à comprimer rotative industrielle, en vue de les conditionner sous forme d'agglomérats réguliers et homogènes, tels des pastilles.

Selon le type de cartouche de régénération choisie et les
15 conditions de fonctionnement, on peut utiliser une charge régénératrice homogène de pastilles contenant toutes la même teneur en additif, ou bien un mélange homogène de pastilles de superoxyde de potassium dispersées dans des pastilles de superoxyde de potassium avec additif. Ces mélanges de pastilles de KO_2 peuvent être à teneurs variables en chaux ; la proportion des pastilles de superoxyde de potassium
20 contenant l'additif est de 50 à 95 % en poids, de préférence de 65 à 90 %.

On a observé qu'il y a parfois intérêt à utiliser des mélanges de pastilles de KO_2 dont la plus grande partie sera à teneur relativement élevée en additif et l'autre partie, sera à teneur nulle
25 ou faible en produit d'addition. Ainsi, on peut envisager de réaliser des charges régénératrices, constituées par une succession alternée de couches de nature homogène, chaque couche étant composée soit de pastilles de superoxyde de potassium, soit de pastilles de superoxyde
30 de potassium avec additif selon l'invention. Dans les charges régénératrices les couches peuvent être superposées ou juxtaposées.

Il est donné ci-après des exemples qui illustrent l'invention à titre non limitatif.

L'appareil d'essai est constitué d'un poumon artificiel
35 commercialisé par la firme AUER ; il est constitué d'un gros cylindre dans lequel travaille une membrane dont le mouvement alternatif et un jeu de clapets adéquats assurent dans le circuit un débit pulsé constant ; lui sont reliés deux autres cylindres plus petits, munis de membranes dont les mouvements sont asservis mécaniquement au

- mouvement de la membrane principale ; l'un de ces cylindres connectés à une bouteille de dioxyde de carbone introduit à chaque pulsation dans le débit principal un volume constant de CO_2 ; l'autre en extrait vers l'extérieur un volume de mélange égal au volume de CO_2 introduit ;
- 5 Le mélange air- CO_2 barbote ensuite dans un récipient d'eau dont la température est réglable puis traverse la cartouche essayée ; le gaz traité est recueilli dans un sac respiratoire relié au gros cylindre du respirateur "AUER" ; une partie aliquote du gaz est prélevée après la cartouche et envoyée après séchage sur un oxymètre (analyse par
- 10 paramagnétisme) et un analyseur de CO_2 (cellule infra-rouge) puis est retournée au circuit principal ; un capteur de pression est placé en parallèle entre l'entrée et la sortie de la cartouche et mesure la variation de perte de charge de celle-ci.

Toutes ces données sont enregistrées en fonction du temps.

- 15 L'autonomie en minutes mesurée dans les exemples ci-dessous est déterminée par l'une et/ou l'autre des deux limites :
- le temps au delà duquel la perte de charge de la cartouche devient supérieure à 5 millibars. La perte de charge est désignée par le symbole " Δp ".
 - 20 - Le temps au delà duquel la teneur en CO_2 dans le gaz effluent dépasse 1,5 %.

- La génération d'oxygène dépasse souvent le volume de CO_2 fixé et on maintient constant le volume du circuit en extrayant l'excès de gaz par une soupape tarée placée sur le sac respiratoire ; dans cer-
- 25 tains cas on a mesuré cet excès par un compteur à gaz placé derrière la soupape.

- Les cartouches expérimentales utilisées sont de deux types .
- Dans la cartouche radiale : le superoxyde est placé dans une couronne cylindrique ; le gaz entre dans le cylindre central en tôle perforé,
- 30 traverse le superoxyde et est recueilli à la périphérie ; dans cette cartouche la vitesse du gaz dans la couche solide - toutes choses étant égales par ailleurs - est constamment décroissante. Dans la
- Cartouche axiale : le superoxyde est placé dans une boîte parallélépipédique ; le gaz arrive au bas de la cartouche par un tube central non
- 35 percé dans une chambre dont le plafond est une tôle perforée supportant le superoxyde ; le gaz est recueilli au sommet, (de l'autre côté) de la couche ; dans ce cas, la vitesse du gaz dans la couche de pastilles est constante (toutes choses restant égales par ailleurs).

Tous les essais décrits dans les exemples ci-dessous sont

- effectués sur des charges composées de pastilles biconvexes de diamètre : 9 mm; épaisseur : 4,5 mm; épaisseur de la partie cylindrique médiane : 2 mm. La porosité déduite du poids et du volume des pastilles et de la densité vraie de la poudre est de 45 %. Toutes les charges sont tassées par vibration.

Exemple 1

On utilise un mélange à 10 % CaO; sa composition chimique est la suivante : KO_2 % : 73,8 KOH % : 13,3

CaO % : 10 H_2O % : 2,4 Cu^{++} : 0,15 %

- 10 On place 1600 g de ce mélange dans une boîte parallélépipédique dont la section utile est de 139 cm² ; la hauteur du lit est de 16 cm. On règle le respirateur "AUER" de telle façon que le débit moyen de ventilation soit de 30 l/mn (mesuré à 22°C) à raison de 20 pulsations par minute ; le gaz contient 4,3 - 4,5 % CO_2 ; il est porté à 34-35°
- 15 avant de pénétrer dans la cartouche et son humidité relative à cette température est supérieure à 94 %. La fin d'autonomie est causée par la perte de charge qui atteint 5 millibars après 104 mn de fonctionnement ; la teneur en CO_2 dans le gaz traité reste nulle jusqu'à la 75ème minute puis s'élève progressivement pour atteindre 1 % à la
- 20 100ème minute ; son accroissement est alors assez rapide : 0,12 % par mn ; la génération d'oxygène est d'environ 1 l par minute en fin d'autonomie et le taux d'utilisation du superoxyde est d'environ 90 %.

Exemple 2

On répète l'exemple 1 sur le même produit et dans les mêmes conditions.

- 25 On mesure une autonomie de 103 minutes, temps au bout duquel la teneur en CO_2 dans le gaz traité est de 1,5 % ; au même temps la perte de charge est de 3,3 millibars mais son accroissement est rapide : environ 0,3 millibars par minute.

Exemple 3

- 30 On répète l'exemple 1 sur le même produit mais on n'utilise que 1500g de produit ; la hauteur du lit est alors de 15cm. La fin d'autonomie après 87 minutes de fonctionnement est causée par la teneur en CO_2 ; la perte de charge est seulement de 2 millibars et la quantité d'oxygène généré est supérieure à 1 l/mn.

Exemple 4

On répète l'exemple 1 en diminuant le débit de ventilation à 26 l/mn au lieu de 30 l/mn. On mesure une autonomie de 114 mn ; sa fin est causée par la perte de charge; la teneur en CO_2 en fin d'autonomie est de 1 % ; la génération d'oxygène est de l'ordre de 1 l/mn.

Exemple 5

On répète l'exemple 1 en augmentant le débit de ventilation à 35 l/mn; la fin d'autonomie après 84 mn est due à la teneur en CO_2 mais la perte de charge de 3,3 mbars est en rapide augmentation; la génération d'oxygène est de l'ordre de 1,2 l par minute.

Exemple 6

On opère à 26 l/mn sur 1500 g de mélange ayant la composition suivante :

KO_2 : 74,1 %	CaO : 8 %	
KOH : 13,4 %	H_2O : 2,5 %	Cu^{++} : 0,15 %

Les autres conditions d'essai sont celles de l'exemple 1; la fin d'autonomie après 111 mn est causée par la teneur en CO_2 ; à ce moment là la perte de charge est de 2,5 millibars.

Exemple 7

Essai témoin sur un produit ne contenant pas de chaux et ayant la composition suivante :

KO_2 : 81,2 % KOH : 15,8 % H_2O : 3,0 % Cu^{++} : 0,15 %

On opère sur une charge de 1500 g avec un débit de ventilation de 30 l/mn; les autres conditions d'essai sont celles de l'exemple 1; la fin d'autonomie est atteinte en 38 mn à cause de la perte de charge; la teneur en CO_2 du gaz traité est nulle mais le taux d'utilisation du superoxyde déduit de la génération d'oxygène n'est que de 32 %.

Exemple 8

Deuxième essai témoin. On opère sur le même produit et les mêmes conditions que l'exemple 7 mais à 26 l/mn. On mesure une autonomie limitée à 45 mn à cause de l'augmentation de la perte de charge; la teneur en CO_2 du gaz traité est nulle.

Exemple 9

L'examen du contenu des cartouches après les essais 7 et 8, montre que seule a réagi une petite partie de la charge placée au niveau de l'attaque du gaz; elle est devenue noirâtre; la structure en pastilles a disparu pour laisser la place à un mélange homogène et compact offrant une plus forte résistance au passage du gaz; au-dessus de cette croûte représentant moins du quart du contenu de la cartouche, on retrouve le reste de la charge sous forme de pastilles s'écoulant librement et ayant conservé leur couleur jaune initiale. Au contraire, dans les exemples 1 à 6, le contenu de la cartouche après essais a un aspect très différent; il est en majorité constitué d'un agglomérat de pastilles collées entre elles mais ayant conservé leur forme initiale; elles sont noires en surface et blanches

ou grises à l'intérieur et forment un bloc friable et très poreux présentant peu de résistance au passage du gaz ; on ne distingue plus de produit jaune ce qui montre que tout le superoxyde est entré en réaction.

5 Exemple 10 - Cartouche radiale

Elle est constituée de deux cylindres concentriques en tôle perforée (trous de 1 mm) de 165 et 55 mm de diamètre ; la charge de 1500 g de mélange à base de superoxyde est placée dans la couronne cylindrique ménagée par ces deux cylindres et emprisonnée en haut et en bas par deux disques en tôle pleine ; elle est séparé en 5 fractions de 300 g par des disques en tôle perforée. Le gaz entre par le cylindre intérieur, est diffusé dans la charge par les trous de celui-ci et est collecté à la périphérie ; l'épaisseur de superoxyde traversé par le gaz est de 5,5 cm.

On réalise les essais du tableau ci-dessous avec un débit de ventilation global de 35 l/mn, à 20 pulsations par minute ; le gaz contient 4,5 à 4,8 % CO_2 et est saturé en humidité à 35-37°C. La mesure de l'autonomie est faite selon les mêmes critères que dans les exemples précédents.

20

	Temps d'autonomie	Cause de la fin d'autonomie	valeur de l'autre critère
1	43 - 48 mn	ΔP	CO_2 : 0,8 - 1,4 %
2	33 mn	CO_2	ΔP constante 4 mbars
25 3	23 mn	CO_2	" 3 mbars
4	72 mn	CO_2	" 3 mbars
5	71 mn	CO_2	" 3,7 mbars
6	84 mn	CO_2	" 3 mbars
7	87 mn	CO_2	" 3,4 mbars
30 8	80 mn	CO_2	" 3,5 mbars

Les produits utilisés dans ces essais sont les suivants :

- 1 : produit sans addition de chaux analogue à celui de l'exemple 7
- 2 : mélange à 8 % CaO
- 35 3 : mélange à 10 % CaO
- 4 : mélange de pastilles : 78 % contiennent 8 % CaO
22 % ne contiennent pas de chaux
- 5 : mélange de pastilles : 88 % contiennent 10 % de CaO
17 % n'en contiennent pas

- 6 : mélange de pastilles : 75 % contiennent 12 % CaO
25 % n'en contiennent pas
- 7 : mélange de pastilles : 70 % contiennent 12 % CaO
30 % n'en contiennent pas
- 5 8 : mélange de pastilles : 65 % contiennent 15 % CaO
35 % n'en contiennent pas

Ces essais montrent que dans ces conditions le produit ne contenant pas d'additif autre que le catalyseur ne permet pas d'obtenir un temps d'utilisation supérieur à 45 minutes environ, à cause d'une augmentation trop rapide de la perte de charge du lit réactif. Les mélanges additionnés de chaux, employés seuls, ne sont pas assez réactifs vis à vis du dioxyde de carbone ; l'épaisseur du lit traversée par le gaz n'est pas suffisante. On double pratiquement le temps d'autonomie en dispersant de façon homogène, dans les pastilles à teneur relativement élevée en oxyde de calcium, des pastilles n'en contenant pas.

REVENDEICATIONS

1. Composition à base de superoxyde de potassium caractérisée par l'addition au superoxyde de potassium d'un oxyde de métal alcalino-terreux ou de magnésium, incorporé à une concentration comprise entre 2 et 30 % en poids par rapport au mélange total.

2. Composition à base de superoxyde de potassium selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit d'addition est l'oxyde de calcium CaO.

3. Composition à base de superoxyde de potassium selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le produit d'addition est incorporé à une concentration comprise entre 5 et 15 % en poids par rapport au mélange total.

4. Application des compositions à base de superoxyde de potassium conditionnées par compression sous forme d'agglomérats réguliers et homogènes, tels pastilles, selon une quelconque des revendications 1 à 3, à la constitution de charges régénératrices des atmosphères respirables, en particulier dans les régénérateurs d'atmosphères d'enceintes closes et dans les cartouches d'appareils respiratoires fonctionnant en circuit fermé, à structure axiale ou radiale.

5. Charges régénératrices à base de superoxyde de potassium, caractérisées par un mélange homogène de pastilles de superoxyde de potassium dispersées dans des pastilles avec additif selon une quelconque des revendications 1 à 3.

6. Charges régénératrices selon la revendication 5, caractérisées en ce que la proportion de pastilles avec additif est comprise entre 50 et 95 % en poids.

7. Charges régénératrices selon la revendication 6, caractérisées en ce que la proportion de pastilles avec additif est comprise entre 65 et 90 % en poids.

8. Charge régénératrices à base de superoxyde de potassium, caractérisées par une succession alternée de couches de nature homogène, chaque couche étant composée soit de superoxyde de potassium, soit de superoxyde de potassium avec additif selon une quelconque des revendications 1 à 3.

9. Charges régénératrices à base de superoxyde de potassium selon la revendication 8, caractérisées en ce que les couches sont superposées.

10. Charges régénératrices à base de superoxyde de potassium selon la revendication 8, caractérisées en ce que les couches sont juxtaposées.