

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 501**

51 Int. Cl.:

A01M 13/00 (2006.01)

A23B 9/18 (2006.01)

A23L 3/3409 (2006.01)

A61L 2/20 (2006.01)

C01B 25/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2003 E 03816866 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 1628690**

54 Título: **Aparato y método para la generación rápida y continua de gas de fosfina**

30 Prioridad:

12.05.2003 US 435680

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.10.2013

73 Titular/es:

**UNITED PHOSPHORUS, LTD. (100.0%)
Uniphos House, Madhu Park, 11th Road Khar (W)
Mumbai 400 052, IN**

72 Inventor/es:

**DEVIDAS, SHROFF RAJNIKANT y
ASHER, PUSHPAKSEN P.**

74 Agente/Representante:

RUO, Alessandro

ES 2 424 501 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aparato y método para la generación rápida y continua de gas de fosfina

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 [0001] La presente invención se refiere, en líneas generales, a un generador y a un método correspondiente para fumigar un producto con un gas de fosfina. El gas de fosfina se genera mezclando un fosfuro de metal y agua después de agitación y dilución con aire.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 [0002] El documento WO 93/25075 desvela un aparato para la fumigación mediante fosfina de grano almacenado en el silo.

20 [0003] La fumigación de productos agrícolas almacenados, tales como granos, con gas de fosfina es el principal método de prevención de daño por insectos. Típicamente, la fumigación se consigue introduciendo pellas o comprimidos que contienen fosfuro de metal directamente en el grano a fumigar. El fosfuro de metal reacciona con la humedad ambiental en el aire y el grano, dando como resultado la generación de un gas de fosfina y otros gases inertes. Con frecuencia se usan dispositivos de circulación forzada del aire para ayudar a la distribución del gas de fosfina por la totalidad de una estructura de almacenamiento, tal como un silo para granos.

25 [0004] Un problema común de la fumigación con el que se tropieza en las prácticas anteriores es la incapacidad de conseguir rápidamente una concentración uniforme de gas de fosfina en la estructura de almacenamiento. Se sabe que para el control de insectos más eficaz posible es necesario mantener las concentraciones deseadas de fosfina durante periodos conocidos. Sin embargo, con los métodos anteriores la liberación de gas de fosfina es lenta y requiere de tres a siete días o más dependiendo de las condiciones ambientales.

30 [0005] En el pasado se han propuesto procesos discontinuos para la generación de gas de fosfina. Tales procesos discontinuos incluyen un reactor discontinuo para la hidrólisis de fosfuros de metal para obtener gas de fosfina, estando almacenado el último en cilindros cerrados. Tales depósitos se pueden usar entonces en el sitio para suministrar gas de fosfina a una concentración específica durante un periodo seleccionado de fumigación. Un inconveniente significativo de esta técnica es que se tiene que almacenar el gas de fosfina en recipientes a presión con suministro posterior de los recipientes a la estructura de almacenamiento. Esto da como resultado una necesidad de cilindros caros y encierra peligros de manipulación. Además, el gas de fosfina se tiene que transportar al sitio de fumigación.

40 [0006] Un problema muy común de la fumigación con el que se tropieza en las prácticas anteriores es el uso de CO₂, N₂, argón y otros gases similares que tienen por objeto diluir la concentración de gas de fosfina y mantener niveles bajos de gas de fosfina hasta que el gas de fosfina alcance la estructura de almacenamiento para la fumigación. Al mismo tiempo, las prácticas anteriores requieren existencias aumentadas y manipulación y riesgos adicionales de los cilindros cerrados a presión.

45 [0007] Los métodos y dispositivos anteriores para generar gas de fosfina usando fosfuro de metal tienen varios problemas adicionales. En primer lugar, cualquier fosfuro de metal sin reaccionar en la mezcla de reacción permanecería en el producto después de la fumigación. Por lo tanto, el fosfuro de metal tiene que retirarse en forma de un polvo fino o recogerse en una bolsa. Esta manipulación del metal de fosfuro sin reaccionar encierra preocupaciones sanitarias aumentadas para el operario. En segundo lugar, la temperatura del vaso de reacción aumentaría durante la reacción, ya que la reacción es exotérmica. Por tanto, se necesitarían camisas de refrigeración alrededor del vaso de reacción, lo que aumenta el coste de generación del gas de fosfina.

50 [0008] Por consiguiente, en la técnica existe una necesidad de un aparato y un método mejorados que permitan la producción segura y rápida de gas de fosfina para la generación en el sitio. El aparato y el método deseados producirían la concentración deseada de gas de fosfina para la fumigación mientras que evitarían la necesidad de producir gas de fosfina en un lugar remoto usando depósitos intermedios de gas de fosfina. Además, sería ventajoso un aparato que generase gas de fosfina con una base continua sin adición de partes rotatorias, tales como agitadores, mezcladores y rotores. Adicionalmente, cualquier aparato o método mejorado reduciría o eliminaría cualquier riesgo asociado con los métodos anteriores, incluyendo eliminar el uso de gases inertes.

Breve resumen de la invención

65 [0009] La presente invención se refiere a un generador y un método correspondiente para fumigar un producto, tal como grano, con un gas de fosfina de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 10. El generador y el método correspondiente se usan para generar gas de fosfina a partir de un fosfuro de metal, preferentemente fosfuro de

aluminio, fosforo de magnesio y otros fosfuros similares. El generador y el método correspondiente producen gas de fosfina de un modo rápido para conseguir una concentración máxima uniforme de gas de fosfina en un periodo de tiempo muy corto. El generador permite la generación en el sitio de gas de fosfina directamente a una estructura de almacenamiento o un producto adyacente, de tal manera que el gas de fosfina se suministra directamente al producto o al interior de la estructura de almacenamiento sin almacenamiento intermedio en depósitos. Preferentemente, el generador se usa para fumigar silos, grano almacenado, contenedores de transporte y barcos. El presente método está dirigido a la generación rápida de gas de fosfina, lo que garantiza que se libere la cantidad requerida de gas de fosfina en un intervalo corto de tiempo de menos de dos horas. Por tanto, no surgen en el presente generador los problemas asociados con generadores previos, en los que la concentración inicial de gas de fosfina es baja y posteriormente aumenta y después disminuye.

[0010] La presente invención supera los problemas que se han indicado anteriormente proporcionando un generador para la generación en el sitio de gas de fosfina suministrando directamente el gas de fosfina a un producto o una estructura de almacenamiento adyacente al generarse de un modo uniforme. El generador incluye preferentemente un bastidor móvil que soporta un vaso de reacción. El vaso de reacción no tiene ninguna parte rotatoria, tal como agitadores, mezcladores y rotores y, por tanto, no existe fricción de metal con metal, lo que conduce a desgaste y rotura. En el vaso de reacción se añaden un fosforo de metal y agua para preparar una mezcla de reacción que se agita con aire para producir un gas de fosfina. La agitación de la mezcla de reacción se consigue haciendo pasar aire a presión a través del vaso de reacción. El aire produce turbulencia que agita o mezcla la mezcla de reacción. No se necesitan gases inertes adicionales para llevar el gas de fosfina para la fumigación. Se usa aire adicional, preferentemente de una estructura de almacenamiento, para diluir el gas de fosfina en el intervalo preferido de 100 a 5000 ppm y este gas de fosfina fumigante se suministra directamente al producto a fumigar. Ya que preferentemente se hace circular aire ambiental en el interior del vaso de reacción para la agitación y dilución, la temperatura dentro del vaso de reacción puede mantenerse de forma sencilla a una temperatura cercana a 55 °C.

[0011] El generador contiene también un sistema de desactivación para eliminar cualquier mezcla de reacción y/o gas de fosfina sin usar. El sistema de desactivación incluye principalmente un reactor secundario que está conectado a diversos compresores y sopladores de aire que garantizan que la mezcla de reacción sin usar esté exenta de cualquier fosforo de metal activo. Cualquier gas de fosfina del vaso de reacción o gas de fosfina fumigante sin reaccionar también se limpia preferentemente usando un tanque de absorción. Esto elimina cualquier riesgo de manipulación para las personas implicadas en el procesamiento del producto, ya que el operario no está expuesto al fosforo de metal sin reaccionar.

[0012] Adicionalmente se usan dispositivos de circulación forzada del aire para distribuir uniformemente el gas de fosfina fumigante por todo el producto a fumigar. Esto reduce en gran medida la posibilidad de cualquier aumento localizado en la concentración de gas de fosfina que puede conducir a ignición o llama.

Breve descripción del dibujo

[0013] Las características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de una realización preferida de la misma, tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

[0014] La FIGURA 1 es un diagrama de flujo que muestra un generador y un método preferidos para preparar gas de fosfina que incluye un sistema de desactivación que contiene un reactor secundario preferido y un tanque de absorción preferido;

[0015] La FIGURA 2 es una vista lateral de un vaso de reacción preferido;

[0016] La FIGURA 3 es una vista superior de un vaso de reacción preferido;

[0017] La FIGURA 4 es una vista lateral de un reactor secundario preferido; y

[0018] La FIGURA 5 es una vista superior de un reactor secundario preferido.

Descripción detallada de la invención

[0019] La FIGURA 1 muestra el generador 10 preferido para generar un gas de fosfina. El generador 10 contiene un vaso de reacción 12 para generar el gas de fosfina. El vaso de reacción 12 no contiene ninguna parte rotatoria, tal como agitadores, mezcladores y rotores. Por tanto, no existe fricción de metal con metal que podría conducir a desgaste y rotura del vaso de reacción 12. Un suministro de un fosforo de metal se alimenta al vaso de reacción 12 a través de una entrada para fosforo de metal 14. El fosforo de metal preferido es fosforo de aluminio, fosforo de magnesio y otros fosfuros similares. Se alimenta un suministro de agua al vaso de reacción a través de una entrada para agua de reacción 16. El agua y el fosforo de metal se mezclan en el vaso de reacción 12 para formar una mezcla de reacción. En una realización preferida se genera 1 kg de gas de fosfina usando 2,2 kg de fosforo de aluminio al 77,5% mezclado con 10 litros de agua. Se alimenta un suministro de aire de agitación de un compresor de aire de agitación 18 al vaso de reacción 12 a través de una entrada para aire de agitación 20. La mezcla de

reacción que contiene el fosforo de metal y agua reacciona para generar un gas de fosfina después de la agitación con el aire de agitación. Preferentemente, el aire de agitación alimentado al vaso de reacción 12 es aire ambiental, de tal manera que el gas de fosfina generado no aumenta más allá de 55 °C. El aire de agitación del compresor de aire de agitación 18 se suministra preferentemente a una presión generadora de turbulencia de 0,5 a 2 kg/cm².

5 Después, el gas de fosfina se diluye mediante un suministro de aire de dilución de un soplador de dilución 22 que produce un gas de fosfina fumigante. El soplador de dilución 22 está conectado al vaso de reacción 12 a través de la entrada para aire de dilución 23. Preferentemente, el aire de dilución es aire ambiental, de tal manera que el gas de fosfina fumigante no supera una temperatura de 55 °C. El gas de fosfina fumigante está preferentemente diluido, de tal manera que la cantidad de gas de fosfina en el gas de fosfina fumigante varía de 100 a 5000 ppm.

10 Preferentemente, la cantidad de aire de dilución añadido al gas de fosfina es tal que la concentración de gas de fosfina no debe aumentar el límite de auto-ignición (1,8%) en STP. Después, el gas de fosfina fumigante se suministra directamente a un producto 24 a fumigar a través del conducto de fumigante 26. Se debe entender que la expresión "se suministra directamente" se refiere a que el gas de fosfina fumigante se alimenta directamente al producto sin la necesidad de depósitos intermedios de almacenamiento o medios de dilución adicionales, tales como gases inertes. El producto 24 está preferentemente dispuesto dentro de una estructura de almacenamiento, tal como un silo, contenedor de transporte o barco. En una realización preferida, cualquier gas de fosfina fumigante que no reaccione con el producto sale del producto como gas de fosfina fumigante sin reaccionar. El gas de fosfina fumigante sin reaccionar se puede reciclar al producto 24 dirigiendo una parte del gas de fosfina fumigante sin reaccionar al soplador de dilución 22. Como alternativa se puede limpiar, como se analiza más adelante, cualquier

20 gas de fosfina fumigante sin reaccionar.

[0020] Una vez que se ha fumigado el producto 24, se puede dirigir cualquier mezcla de reacción y gas de fosfina sin usar a un reactor secundario 30 para la desactivación. Cualquier mezcla de reacción y gas de fosfina sin usar que han permanecido en el vaso de reacción 12 preferentemente se descargan del vaso de reacción 12 a través de un conducto de mezcla de reacción sin usar 28 al reactor secundario 30 en una entrada para mezcla de reacción sin usar 29. El reactor secundario 30 contiene un nebulizador de aire 31 que está conectado a un compresor de residuo 32 a través de una entrada de nebulizador 33. El reactor secundario 30 está también conectado a un soplador de gas sin reaccionar 34 que proporciona aire y gas de fosfina fumigante sin reaccionar al reactor secundario 30 a través de una entrada para gas sin reaccionar 35. Adicionalmente se suministra un suministro de agua de limpieza al reactor secundario 30 a través de al menos una entrada para agua de limpieza 37. El agua de limpieza se puede usar para lavar la mezcla de reacción sin usar y el gas de fosfina fumigante sin reaccionar. El reactor secundario 30 produce un residuo drenable que está exento de cualquier fosforo de metal activo. El residuo drenable del reactor secundario 30 se elimina a través de la salida para residuo 36. El gas de fosfina que permanece en el reactor secundario 30 se alimenta a un tanque de absorción 38 a través del conducto de absorción de gas de fosfina 40.

25 Asimismo, cualquier gas de fosfina fumigante sin reaccionar se puede limpiar dirigiendo el gas de fosfina fumigante sin reaccionar desde el producto 24 al tanque de recogida residual 30 a través del soplador de gas sin reaccionar 34 y la entrada para gas sin reaccionar 35. El reactor secundario 30 y el tanque de absorción 38 proporcionan cualquier medio respetuoso con el entorno mediante el cual se puede limpiar la mezcla de reacción y el gas de fosfina sin usar después de que se haya fumigado el producto. En una realización preferida, el proceso de desactivación requiere aproximadamente 180 minutos. Se debe entender que un experto en la materia puede utilizar otros medios similares para eliminar y/o limpiar la mezcla de reacción y el gas de fosfina sin usar del generador 10.

30

35

40

[0021] Adicionalmente se usan preferentemente dispositivos de circulación forzada del aire para distribuir uniformemente el gas de fosfina fumigante por todo el producto 24. Esto reduce en gran medida la posibilidad de cualquier aumento localizado en el concentrado de gas de fosfina que puede conducir a ignición o llama.

45

[0022] El generador 10 produce gas de fosfina que tiene una concentración máxima uniforme en un intervalo de tiempo corto, preferentemente inferior a dos horas. Esta generación produce una cantidad máxima de gas de fosfina y el tiempo de reacción del gas de fosfina con el producto es muy lento. La cantidad de gas de fosfina liberado al entorno es despreciable, preferentemente entre 5-10 ppm. Se puede generar gas de fosfina en una cantidad de 0,56 g a 10.000 kg o más. Se pueden usar múltiples vasos de reacción 12 para generar mayores cantidades de gas de fosfina. Ya que existe un paso de gas de fosfina y el generador está completamente cerrado no hay fuga del gas fumigante. No hay uso de gases inertes para llevar el gas de fosfina al producto o a la estructura de almacenamiento a fumigar. Un tratamiento de un silo de granos es suficiente para destruir por completo los insectos en el producto.

50

55 Además, el generador preferido tiene una batería de reserva y, por tanto, continua el funcionamiento seguro en el caso de un fallo de alimentación. Preferentemente, el generador es una unidad móvil.

Ejemplo

[0023] Se usa una formulación de fosforo de aluminio, que contiene preferentemente el 77,5% del ingrediente activo, para la generación de gas de fosfina para la fumigación. La formulación de fosforo de aluminio contiene un 90% de material técnico de fosforo de aluminio, que contiene un total de 86,2% de fosforo de aluminio activo. El fosforo de aluminio contiene un 10% de cera de parafina que tiene un punto de fusión de 60-62 °C. También se pueden usar otros productos inertes tales como aceite de parafina, con un punto de fusión diferente, y vaselina para la dilución del material técnico de fosforo de aluminio. La formulación de fosforo de aluminio está en una forma granular, por tanto, segura de manipular. No existe necesidad de añadir diluyentes adicionales y/o amoniaco a la formulación para

60

65

reducir el fosforo de aluminio activo para hacer que sea seguro para su uso como un fumigante.

5 **[0024]** La formulación de fosforo de aluminio se añade a agua o se añade agua a la formulación de fosforo de aluminio para generar gas de fosfina en el vaso de reacción. Se usa una primera fuente de aire a presión para mezclar el agua y fosforo de aluminio. Se usa una segunda fuente de aire para diluir el gas de fosfina generado por el reactor y para llevar el gas de fosfina fumigante resultante al producto para la fumigación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fumigar un producto (24) que comprende:

- 5 a) proporcionar un vaso de reacción (12);
 b) proporcionar un suministro (16) de agua a dicho vaso de reacción;
 c) proporcionar un suministro (14) de fosforo de metal a dicho vaso de reacción;
 d) proporcionar un suministro (20) de aire de agitación a dicho vaso de reacción;
 10 e) formar una mezcla de reacción mezclando dicho suministro de agua y dicho suministro de fosforo de metal;
 f) agitar dicha mezcla de reacción con dicho suministro de aire de agitación para generar un gas de fosfina;
 g) proporcionar un suministro (23) de aire de dilución;
 h) diluir dicho gas de fosfina con dicho suministro de aire de dilución para producir un gas de fosfina fumigante; y
 15 i) suministrar directamente dicho gas de fosfina fumigante a dicho producto,
caracterizado por
 j) la eliminación de cualquier mezcla de reacción sin usar usando un sistema de desactivación, en el que la mezcla de reacción sin usar se limpia de cualquier fosforo de metal activo mediante un reactor secundario (30).

20 **2.** El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de proporcionar un suministro de aire de dilución incluye proporcionar un suministro de aire de dilución a dicho vaso de reacción.

25 **3.** El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de proporcionar aire de agitación a dicho vaso de reacción incluye proporcionar un suministro de aire ambiental.

4. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de proporcionar un suministro de aire de dilución incluye proporcionar un suministro de aire ambiental.

30 **5.** El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de proporcionar un suministro de un fosforo de metal a dicho vaso de reacción incluye proporcionar un suministro de fosforo de aluminio.

35 **6.** El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de agitar dicha mezcla de reacción con dicho suministro de aire de agitación para generar un gas de fosfina dentro de dicho vaso de reacción incluye agitar dicha mezcla de reacción con dicho suministro de aire de agitación a una presión generadora de turbulencia de 0,5 a 2 kg/cm².

7. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de diluir dicho gas de fosfina con dicho suministro de aire de dilución para producir un gas de fosfina fumigante incluye producir un gas de fosfina fumigante que contiene de 100 a 5000 ppm de gas de fosfina.

40 **8.** El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de suministrar directamente dicho gas fumigante a dicho producto incluye suministrar directamente dicho gas fumigante a un silo, un contenedor de transporte o un barco que contiene dicho producto.

45 **9.** El método de la reivindicación 1, que comprende además:
 k) reciclar un suministro de gas de fosfina fumigante sin reaccionar de dicho producto a dicho vaso de reacción.

50 **10.** El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de suministrar directamente dicho gas fumigante a dicho producto incluye suministrar directamente dicho gas fumigante a un suministro de grano.

11. Un generador (10) para fumigar un producto (24) que comprende:

- 55 a) un vaso de reacción (12);
 b) una entrada para aire de reacción (16) conectada a dicho vaso de reacción;
 c) una entrada para fosforo de metal (14) conectada a dicho vaso de reacción;
 d) una entrada para aire de agitación (20) conectada a dicho vaso de reacción;
 e) una entrada para aire de dilución (23); y
 f) un conducto de fumigante (26) que conecta directamente dicho vaso de reacción y dicho producto;
 60 **caracterizado por**
 g) un sistema de desactivación conectado a dicho vaso de reacción, en el que
 h) dicho sistema de desactivación comprende un reactor secundario (30).

65 **12.** El generador de la reivindicación 11, en el que dicha entrada para aire de dilución está conectada a dicho vaso de reacción.

13. El generador de la reivindicación 12, en el que dicho reactor secundario incluye un nebulizador (31).

5 14. El generador de la reivindicación 13, en el que dicho reactor secundario incluye además una entrada para gas sin reaccionar (35), una entrada para mezcla de reacción sin usar (29), una entrada de nebulizador (33), una salida para gas de fosfina (36) y una entrada para agua de limpieza (37).

15. El generador de la reivindicación 11, en el que dicho sistema de desactivación incluye un tanque de absorción (38).

10

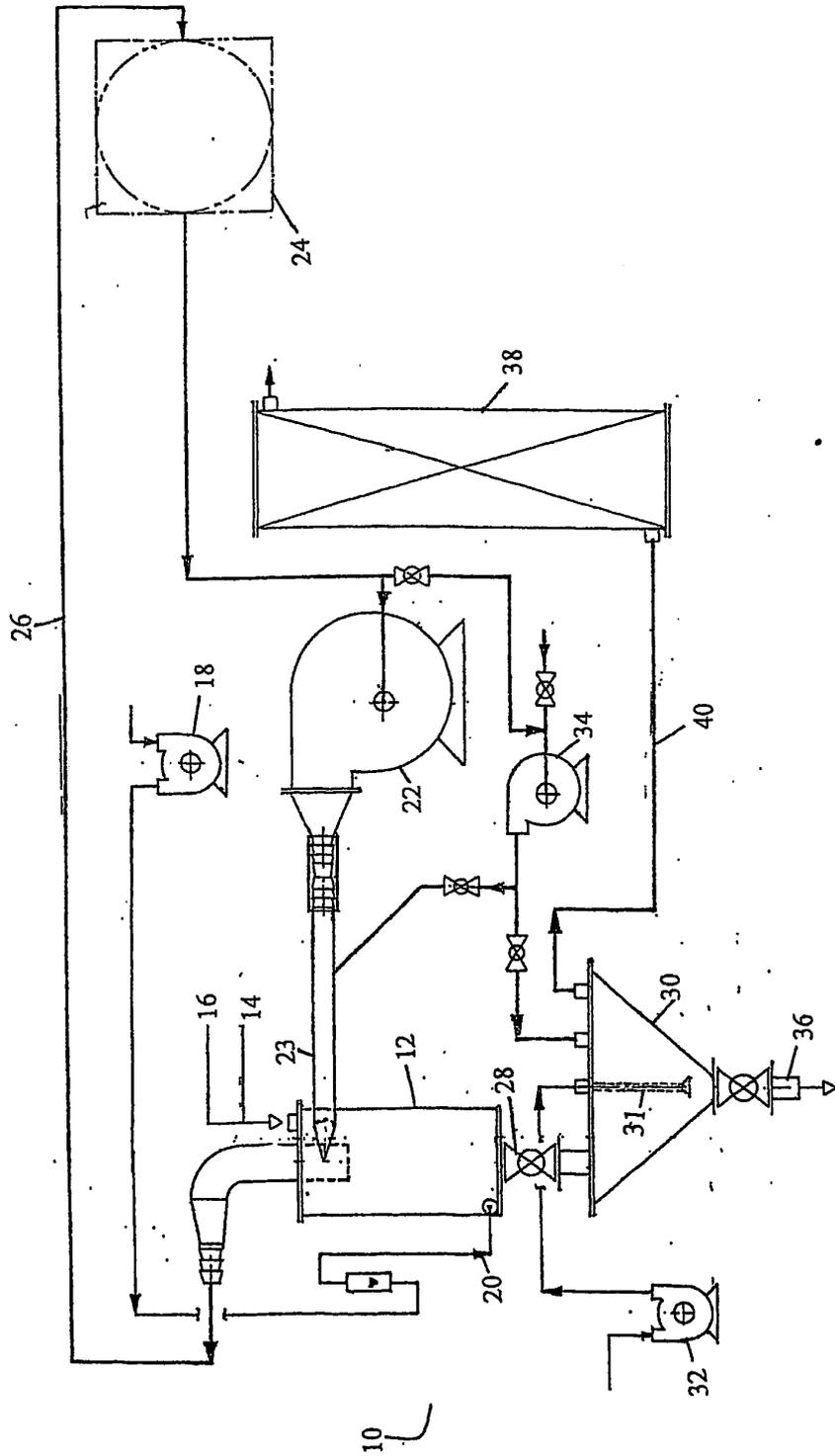


FIG. 1

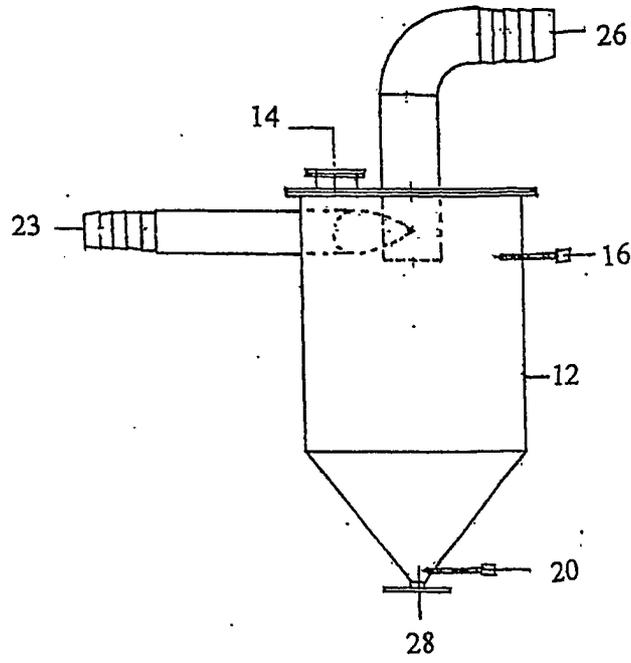


FIG. 2

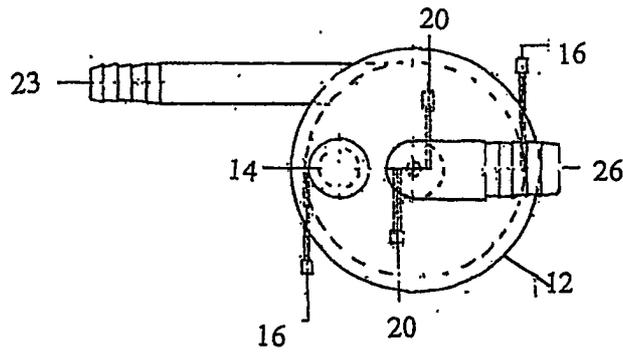


FIG. 3

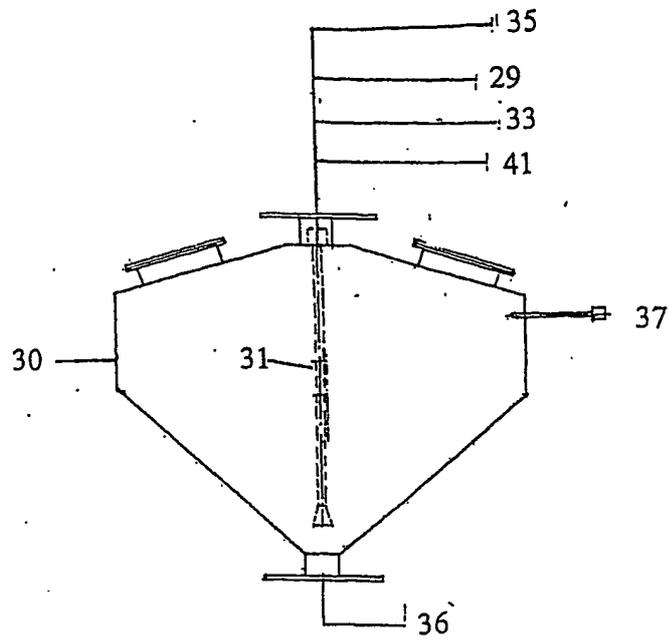


FIG. 4

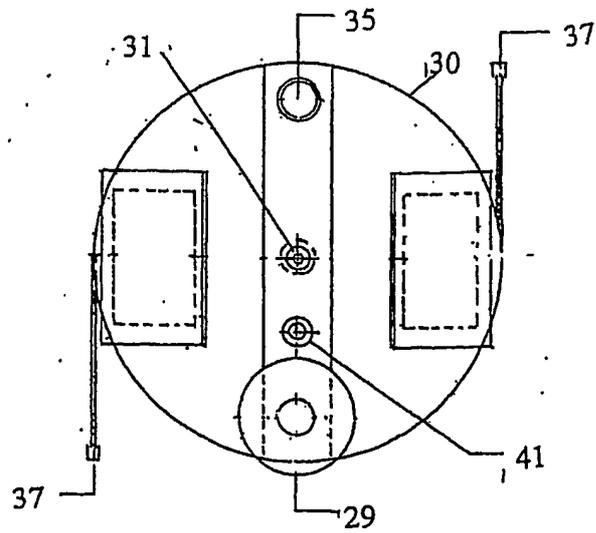


FIG. 5