

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 703**

21 Número de solicitud: 201630908

51 Int. Cl.:

B01D 53/00 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

A23B 7/14 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

04.07.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.02.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070480

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino;
CISNEROS REYES, Larisha Yanira y
GAO, Fei**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **ELIMINACIÓN DE CONCENTRACIONES ULTRA-BAJAS DE ETILENO EN CORRIENTES DE AIRE A BAJA TEMPERATURA**

57 Resumen:

Eliminación de concentraciones ultra-bajas de etileno en corrientes de aire a baja temperatura.

La presente invención describe un procedimiento para la eliminación de trazas de etileno en corrientes de aire a baja temperatura que comprende:

- un primer paso donde la corriente de aire se introduce en un primer reactor;
- un segundo paso en el que el efluente del primer paso se alimenta en otro reactor donde hay un óxido metálico;
- Recuperación de la corriente de gas de salida; con aplicaciones en preservación de frutas, vegetales o combinaciones de las mismas durante su almacenaje o transporte.

ES 2 653 703 A1

**ELIMINACIÓN DE CONCENTRACIONES ULTRA-BAJAS DE ETILENO EN
CORRIENTES DE AIRE A BAJA TEMPERATURA**

DESCRIPCION

Campo de la invención

5

Esta invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de trazas de etileno, así como de otros compuestos como dióxido de carbono y mezclas en corrientes de aire a baja temperaturas, utilizando, entre otros, materiales basados en óxidos de cobalto, con aplicación en preservación de frutas, vegetales y/ o ornamentales durante su almacenaje o transporte.

10

Antecedentes

La maduración es un proceso metabólico de las frutas, verduras y flores cortadas que ocasiona que la mayoría de las frutas se vuelvan más dulces, menos verdes y más suaves y comestibles. Es bien conocido que este proceso metabólico puede minimizarse mediante la reducción del oxígeno y disminución de la temperatura. En las frutas y verduras climatéricas, el metabolismo se acelera por la presencia de bajas concentraciones de etileno. Este etileno puede ser emitido directamente por los productos frescos almacenados. La actividad continua e incontrolada de dicho proceso bioquímico, causada por la producción de etileno con posterioridad a la maduración, conduce a la descomposición de frutas y verduras, y los hace no aptos para el consumo. Por ejemplo, concentraciones de 1 ppm pueden destruir todo un contenedor de productos en un día. Debido a ello, la prevención del deterioro o daño de las frutas y verduras mediante el aumento de su vida útil es de suma importancia para su consumo en tiempos más largos o para transportarlos a lugares lejanos en los que no están normalmente disponibles. Por lo tanto, la eliminación de trazas de etileno (preferiblemente por debajo de 1 ppm) de las corrientes de aire a baja temperatura (aproximadamente 0 ~ 4°C) se hace imprescindible. Teniendo en cuenta lo anterior, existen una serie de métodos tecnológicos enfocados a la eliminación de etileno que están disponibles comercialmente, los cuales se basan en la adsorción/oxidación/bloqueo del etileno. En el método de bloqueo, se requiere de agentes aglutinantes, lo que implica un coste de empaquetado adicional así como la necesidad de procesamiento posterior de dichos compuestos. Por otro lado, los procesos de adsorción son siempre una manera eficiente para eliminar el etileno. Sin embargo, los adsorbentes

30

se regeneran por calentamiento en una atmósfera inerte, mientras el etileno adsorbido es liberado durante el proceso de regeneración. La oxidación de etileno es un proceso termodinámicamente favorecido, ya que es térmicamente estable y por lo general la oxidación se lleva a cabo en presencia de catalizadores. Por ejemplo, Hao et al. en "J. A.m. Chem. Soc., 132, pag 2608-2613 de 2010, Enivriion. Sci. Technol., 42, p8947-8951, y Catal. Commun., 12, 2011, p1265-1268 " describe el desarrollo de catalizadores de oro soportado sobre Co_3O_4 para la eliminación de etileno a baja temperatura. Por otro lado, Jiang et al. en "Angew. Chem. Int. Ed., 52, 2013, p6265-6268 " utiliza un catalizador de Pt soportado sobre sílice mesoporosa que da conversiones completas de etileno a baja temperatura. Sin embargo, para estos procesos de oxidación a baja temperatura se requiere del empleo de metales preciosos (Au, Pd) y el tiempo de duración de estos materiales así como su elevado coste sigue siendo un problema importante.

Adicionalmente la eliminación efectiva de CO_2 y vapor de agua en las corrientes de etileno en el mismo lecho de adsorbente / catalizador no es fácil de conseguir, ya que el agua tiene una mayor afinidad por los adsorbentes que por el CO_2 . Para lograr dicho objetivo, una práctica común es emplear una zeolita de tipo 13X para eliminar el CO_2 ya que la zeolita 13X es conocida particularmente por su eficacia para detener pequeñas cantidades de etileno, CO_2 y, posiblemente, de agua como se menciona en Breck "Zeolite molecular sieves", Krieger Publishing Company, 1984, p.612. Sin embargo, como se indica en Dr. J. Reyhing "Removal hydrocarbons from the process air of air separation plants using molecular sieve adsorbers", Linde Reports on Science and Technology, 36/1983, el empleo de una unidad de pre-purificación de aire para eliminar dióxido de carbono con una zeolita, típicamente 13X o zeolita 5A, sólo elimina parcialmente etileno, propano y protóxido de nitrógeno, lo cual es insuficiente cuando se requiere la eliminación de trazas de etileno en corrientes ricas en dióxido de carbono .

Por otro lado, existen documentos que describen el empleo de adsorbentes de carácter zeolítico para eliminar etileno o protóxido de nitrógeno por ejemplo, el uso de carbón activado y de una zeolita CaA para la purificación de la atmósfera en cámaras de conservación de frutas y verduras; sin embargo, esto no resuelve completamente el problema de la eliminación de etileno de las corrientes de aire.

Así pues, aunque ciertos documentos proporcionan soluciones más o menos eficaces que permiten eliminar algunas de las impurezas que se pueden encontrar en el aire atmosférico, parece que el problema de la eliminación de etileno en corrientes de aire que

además contienen CO₂ y sus mezclas con agua, no se ha resuelto satisfactoriamente hasta ahora. En la presente invención, se describe una manera menos costosa y de menor consumo energético para la eliminación de etileno, CO₂ y sus mezclas en aire.

5 Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento para la eliminación de trazas de etileno en corrientes de aire que puede comprender, al menos:

10 - un primer paso donde la corriente de aire se introduce en un reactor que comprende, al menos, un lecho que contiene un material seleccionado preferentemente entre una zeolita preferentemente seleccionada entre zeolita A, X, Y, clinoptilolita y combinaciones de las mismas; sílice amorfa, sulfato de magnesio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, sulfato de potasio, sulfato de calcio, carbonato de potasio y
15 combinaciones de los mismos;

- un segundo paso en el que el efluente del primer paso se alimenta en otro reactor que comprende, al menos, un catalizador que comprende, al menos, un óxido metálico puro, un óxido metálico dopado con metales de transición o combinaciones de los mismos;

- Recuperación de la corriente de gas de salida;

20 con aplicaciones en preservación de frutas, vegetales o combinaciones de las mismas durante su almacenaje o transporte

Según una realización particular, el óxido metálico del segundo paso puede estar dopado con al menos, un metal de transición seleccionado entre Ni, Co, Mo, Cu, Mn y
25 combinaciones de los mismos, siendo preferentemente óxido de cobalto que puede estar presente en un porcentaje entre 0,01 a 100% en peso.

Los óxidos metálicos son regenerados fácilmente con una corriente de nitrógeno o aire fresco a una temperatura más alta.

30

Según otra realización particular, el óxido de cobalto puede comprender, además, un metal de transición seleccionado entre Ni, Mo, Cu, Mn y combinaciones de los mismos donde el cobalto se encuentra preferentemente en un porcentaje en peso con respecto al metal igual o superior al 60%.

35

Según una realización preferida, dicho metal de transición es Ni.

Según otra realización preferida, dicho metal de transición es Mo.

Según otra realización preferida, dicho metal de transición es Cu.

5 Según otra realización preferida, dicho metal de transición es Mn.

En el procedimiento descrito en la presente invención, la corriente de aire puede estar formada por, al menos, etileno, nitrógeno, oxígeno y combinaciones de los mismos pudiendo estar presente de manera preferente el etileno en cantidades entre 0.01-100
10 ppm. Además, dicha corriente puede también comprender otro compuesto seleccionado entre agua, dióxido de carbono y combinaciones de los mismos, pudiendo estar el agua presente en un porcentaje en volumen preferentemente entre 0,3 a 3% y el dióxido de carbono en un porcentaje en volumen preferentemente entre 0,01-3 %.

15 El procedimiento de la presente invención también se caracteriza por que se lleva a cabo a temperaturas bajas, preferentemente entre -5° y 25°C y más preferentemente entre 0 y 4°C , así como a una presión preferente entre 0,5 a 5 bar y más preferentemente se lleva a cabo a una presión atmosférica.

20 Los óxidos metálicos utilizados en el segundo paso de la presente invención pueden ser preparados a través de diferentes medios conocidos en el estado de la técnica, y de manera preferente por un método de precipitación, preferentemente por el método de precipitación con etilenglicol.

25 Así, según una realización preferida, el óxido metálico del segundo paso se puede preparar mediante un proceso que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- mezcla de al menos una sal metálica inorgánica de carbonato de sodio seleccionada preferentemente entre acetato, nitrato, carboxilato y combinaciones de las mismas y etilenglicol, hasta que se obtienen un precipitado;
- 30 - posteriormente el precipitado del paso anterior es calcinado en flujo de aire.

Según una realización particular la sal metálica inorgánica es acetato de cobalto tetrahidratado y se mezcla con etilenglicol con solución de carbonato de sodio. El sólido obtenido se filtró, se lavó, se secó y luego se calcinó en aire. El óxido de cobalto resultante
35 denominado "CoOx" se puede utilizar para la eliminación de etileno a partir de mezclas gaseosas.

Cuando tenemos la presencia de más de un tipo de óxido metálico, el método de obtención es el mismo empleando las proporciones adecuadas de las sales metálicas correspondientes en el proceso de precipitación. En este caso, los materiales obtenidos comprenden óxido de cobalto co-precipitado junto con metales como por ejemplo, Ni, Mo, Cu, Mn y combinaciones de los mismos, donde el metal o los metales diferentes de Co están presentes en una cantidad preferentemente igual o inferior al 40% en peso del metal. La eliminación de etileno se lleva a cabo adecuadamente haciendo pasar la mezcla gaseosa que contiene 0,01 a 100 ppm de C_2H_4 / 5-30% O_2 con N_2 balanceado (el porcentaje corresponde a volumen) a través de los óxidos de metal a temperaturas de entre $-5^\circ C$ a $25^\circ C$ y las presiones de entre 0,5-5 bar. El flujo de corriente de gas con respecto a la cantidad de óxido metálico está comprendido entre 200l/minuto y 2000l/minuto por kilogramo de sólido.

Según el procedimiento de la presente invención, el ciclo de regeneración del material se puede llevar a cabo mediante el tratamiento de los óxidos metálicos con aire fresco a una temperatura entre 20 y 300 °C.

Según se describe en una realización particular de la presente invención, el primer paso se lleva a cabo en un reactor que comprende, al menos, un lecho que puede contener sílice amorfa, sulfato de magnesio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, sulfato de potasio, sulfato de calcio, carbonato de potasio, o zeolita, como por ejemplo: zeolita A, X, Y, clinoptilolita, y que se puede situar antes del sistema del segundo paso, que contiene, al menos un óxido metálico. En otras palabras, el flujo de gas pasará primero a través del material del primer reactor y su efluente se alimentará al sistema que contiene él o los metales de transición.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Eliminación de Etileno a 0°C con CoOx

Figura 2: Eliminación de Etileno con CoNiOx a 0°C

Figura 3: Eliminación de Etileno con CoMoOx a 0°C

5 **Figura 4:** Eliminación de Etileno y CO₂ a 0°C con CoMoOx

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden ser limitantes de la misma.

10 EJEMPLOS

Ejemplo 1. Preparación de CoOx

5,0 g de acetato de cobalto tetra hidratado se disolvieron en 60 ml de etilenglicol y la mezcla se calentó gradualmente hasta 160 °C. A continuación se añadieron 200 ml de solución acuosa de carbonato de sodio 0,2 M y la suspensión se envejeció durante 1 h con agitación vigorosa y en flujo continuo de nitrógeno. Después de la filtración, se lavó con agua y el sólido obtenido se secó a vacío y 50 °C durante la noche; posteriormente se calcinó a 450 °C durante 4 h en aire.

20 **Ejemplo 2. Preparación de NiCoOx**

5.0 g de acetato de cobalto tetra hidratado junto con la cantidad requerida de acetato de níquel se disolvieron en 60 ml de etilenglicol y la mezcla se calentó gradualmente hasta 160 °C. A continuación se añadieron 160 ml de solución acuosa de carbonato de sodio 0,2 M y la suspensión se envejeció durante 1 h con agitación vigorosa y en flujo continuo de nitrógeno. Después de la filtración se lavó con agua y el sólido obtenido se secó a vacío y 50 °C durante la noche; posteriormente se calcinó a 450 °C durante 4 h en aire. El óxido de metal contenía 20% en peso de óxido de níquel.

Ejemplo 3. Preparación de MoCoOx

30 5.0 g de acetato de cobalto tetra hidratado junto a la cantidad requerida de molibdato de amonio se disolvieron en 100 ml de etilenglicol y la mezcla se calentó gradualmente a 160 °C. A continuación se añadieron 160 ml de solución acuosa de carbonato de sodio 0,2 M y la suspensión se envejeció adicionalmente por 1 h con agitación vigorosa y en flujo continuo de nitrógeno. Después de la filtración se lavó con agua, y el sólido obtenido se secó a vacío y 50 °C durante la noche y posteriormente se calcinó a 450 °C durante 4 h en aire. El óxido de metal contenía 20% en peso de óxido de molibdeno.

Ejemplo 4. Eliminación de etileno a baja temperatura con CoOx

La eliminación de etileno se midió a 0 ° C y 1 atmósfera a través de una mezcla de gases que contiene 10 ppm C₂H₄ / 10% O₂ con equilibrio N₂ (porcentaje en volumen) con un flujo de 20 ml / min que se hizo pasar sobre un reactor continuo de lecho fijo que contiene 150 mg CoOx en forma de pellets, se midió la composición de la corriente de gas a la salida y los resultados que se muestran en la Figura 1 indican más de un 96% de eliminación de etileno durante 10 horas continuas sin pérdida de la actividad catalítica.

Ejemplo 5. Eliminación de etileno a baja temperatura con CoNiOx

La eliminación de etileno se midió a 0 ° C, y 1 atm. absoluta haciendo pasar la mezcla gaseosa que contiene 10 ppm C₂H₄ / 10% O₂ con equilibrio N₂ (porcentaje en volumen) con una velocidad de flujo de 20 ml / min la cual se hizo pasar sobre un reactor continuo de lecho fijo que contiene 150 mg CoNiOx en forma de pellets, se midió la composición de la corriente de gas a la salida y los resultados indicados en la Figura 2 indican la eliminación de etileno en más de un 95% durante 13 horas sin perder la actividad catalítica.

Ejemplo 6. Eliminación de etileno a baja temperatura con CoMoOx

La eliminación de etileno se midió a 0 ° C, y 1 atm. absoluta haciendo pasar la mezcla gaseosa que contiene 10 ppm C₂H₄ / 10% O₂ con equilibrio N₂ (porcentaje en volumen) con una velocidad de flujo de 20 ml / min la cual se hizo pasar sobre un reactor continuo de lecho fijo que contiene 150 mg CoMoOx en forma de pellets, se midió la composición de la corriente de gas a la salida y los resultados indicados en la Figura 3 indican la eliminación de etileno en más de un 96% durante 13 horas sin pérdida de la actividad catalítica.

Ejemplo 7

La eliminación de etileno se midió a 0 ° C, y 1 atm. absoluta haciendo pasar la mezcla gaseosa que contiene 10 ppm C₂H₄ / 10% O₂ / 0,6% de H₂O con balance N₂ (porcentaje en volumen) con una velocidad de flujo de 20 ml / min sobre el lecho de la muestra, que fue hecho por 150 mg de pellets con una malla de 20-40 de CoOx, CoMoOx y CoNiOx. Los resultados se presentan en la Tabla 1, y muestran como la resistencia de agua se puede mejorar mediante el dopaje de CoOx con iones de níquel o molibdeno.

Table 1. Influencia del agua sobre el CoOx y los óxidos metálicos dopados

Catalizador	Tiempo(h)
CoOx	0.5
CoMoOx	1
CoNiOx	3

Ejemplo 8

La eliminación de etileno se midió a 0 ° C, y 1 atm. absoluta haciendo pasar dos mezclas gaseosas una con velocidad de flujo de 20 ml / min que contiene 10 ppm C₂H₄ / 10% O₂ balance N₂ (porcentaje en volumen) y otra de 5 ml / min que contiene 0,3% de CO₂ con balance N₂ (porcentaje en volumen) sobre el lecho de la muestra, la cual fue realizada por 150 mg en forma de pellets de CoOx. De acuerdo con la figura 4 la actividad catalítica de CoOx no se ve afectada por la presencia de CO₂ durante 9 horas de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno en corrientes de aire caracterizado porque comprende, al menos:

5 - un primer paso donde la corriente de aire se introduce en un reactor que comprende, al menos, un lecho que contiene un material seleccionado entre una zeolita, sílice amorfa, sulfato de magnesio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, sulfato de potasio, sulfato de calcio, carbonato de potasio y combinaciones de los mismos;

10 - un segundo paso en el que el efluente del primer paso se alimenta en otro reactor que comprende, al menos, un catalizador que comprende, al menos, un óxido metálico puro, un óxido metálico dopado con metales de transición o combinaciones de los mismos.

 - Recuperación de la corriente de gas de salida.

2. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita del primer paso está seleccionada entre A, X, Y, clinoptilolita y combinaciones de las mismas.

3.- Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 1, caracterizado porque el óxido metálico del segundo paso está dopado con al menos, un metal de transición seleccionado entre Ni, Co, Mo, Cu, Mn y combinaciones de los mismos.

4.- Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 3, caracterizado porque el óxido metálico del segundo paso es un óxido de cobalto.

25 5.- Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 4, caracterizado porque el óxido de cobalto está presente en un porcentaje entre 0,01 a 100% w / w en peso.

30 6. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque el óxido de cobalto comprende, además, un metal de transición seleccionado entre Ni, Mo, Cu, Mn y combinaciones de los mismos y donde el cobalto se encuentra en un porcentaje en peso con respecto al metal igual o superior al 60%.

35 7. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal de transición es níquel.

8. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal de transición es molibdeno.

5 9. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal de transición es cobre.

10. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal de transición es manganeso.

10 11. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la corriente de aire está formada por, al menos, etileno, nitrógeno, oxígeno y combinaciones de los mismos.

15 12. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 11, caracterizado porque la corriente de aire comprende, además, otro compuesto seleccionado entre agua, dióxido de carbono y combinaciones de los mismos.

20 13. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el etileno está presente en cantidades entre 0.01-100 ppm.

25 14. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 12, caracterizado porque el agua está presente en un porcentaje en volumen entre 0,3 a 3% y el dióxido de carbono en un porcentaje en volumen de entre 0,01-3 %.

15. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre -5 ° y 25 °C.

30 16. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según las reivindicación 15, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 0 y 4 °C.

35 17. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque se lleva a cabo a una presión entre 0,5 a 5 bar.

18. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 17, caracterizado porque se lleva a cabo a una presión atmosférica.

5 19. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el óxido metálico del segundo paso se prepara mediante un proceso que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- mezcla de al menos una sal metálica inorgánica de carbonato de sodio y etilenglicol, hasta que se obtiene un precipitado;

10 - posteriormente el precipitado del paso anterior es calcinado en flujo de aire antes de entrar en contacto con la corriente de aire.

20. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 19, caracterizado porque la sal metálica inorgánica está seleccionada entre acetato, nitrato, carboxilato y combinaciones de las mismas.

15

21. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, con aplicaciones en preservación de frutas, vegetales o combinaciones de las mismas durante su almacenaje o transporte.

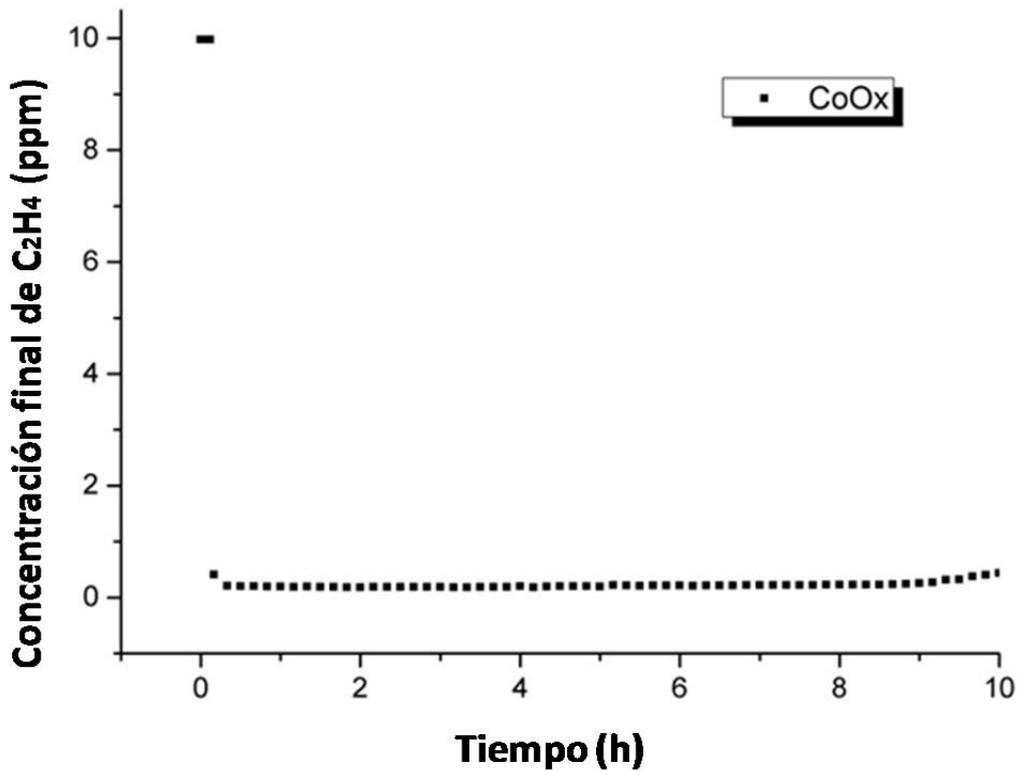


Figura 1

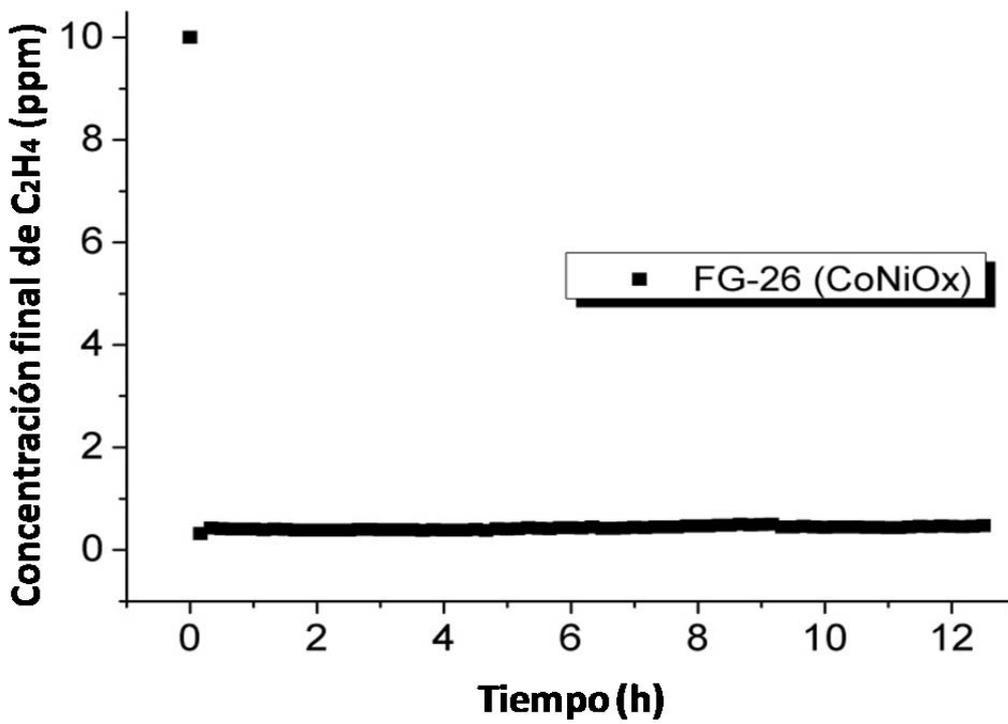


Figura 2

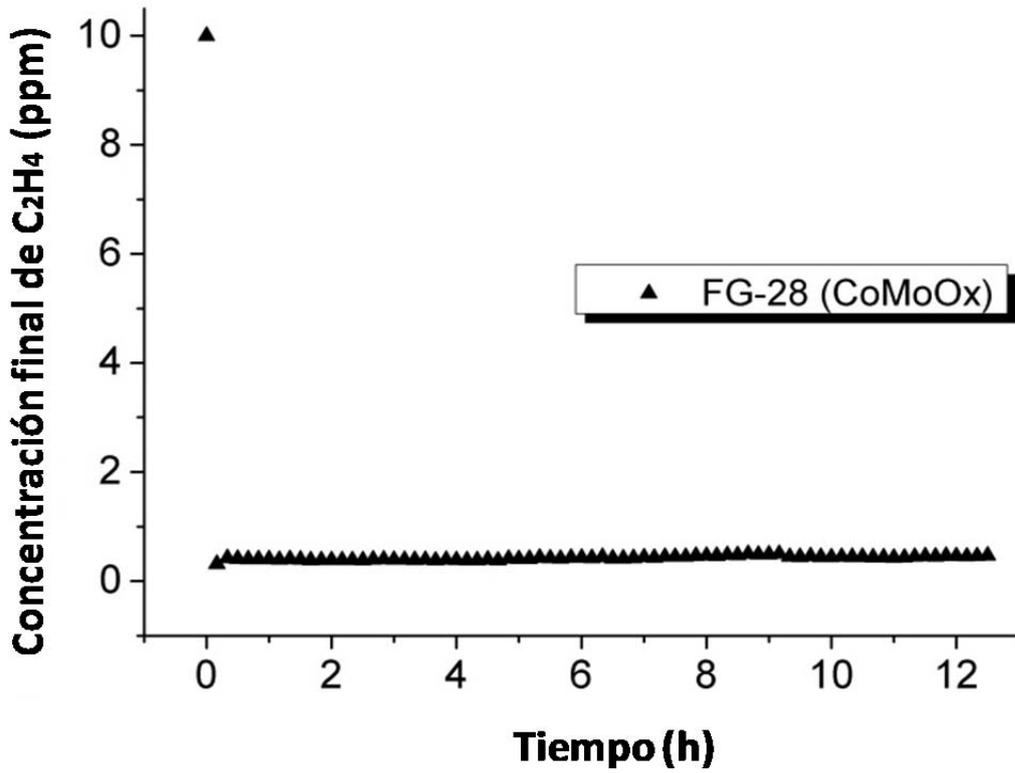


Figura 3

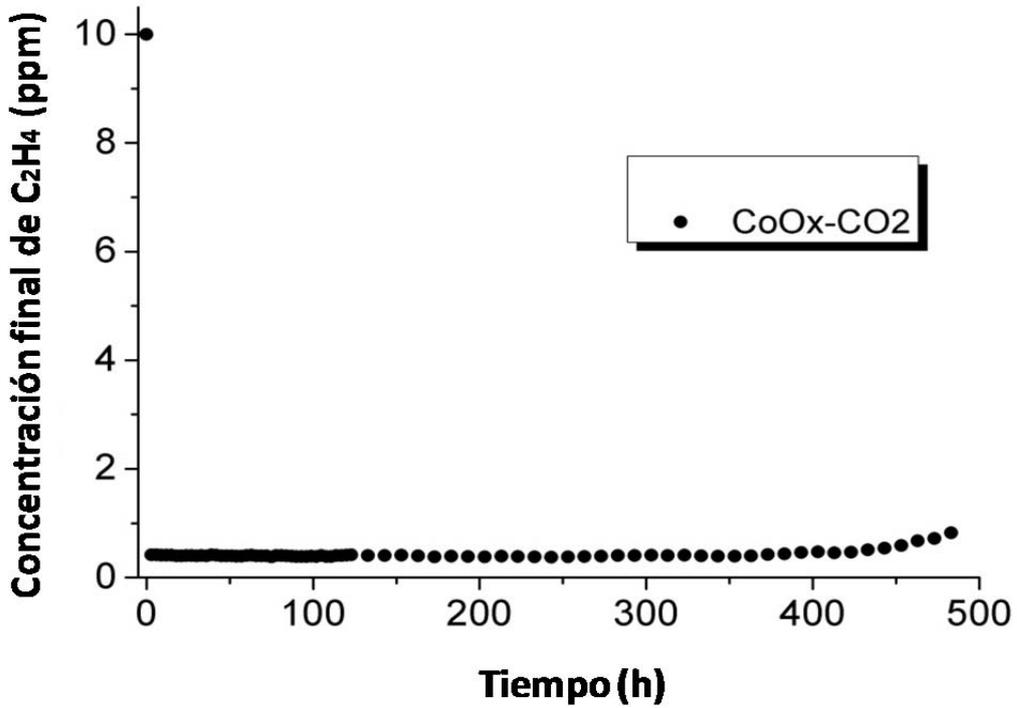


Figura 4