

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 696 426**

21 Número de solicitud: 201730937

51 Int. Cl.:

B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

A23B 7/152 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

14.07.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.01.2019

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (40.0%)**

C/ Serrano, 117

28006 Madrid ES;

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(40.0%) y**

NANJING UNIVERSITY (20.0%)

72 Inventor/es:

CORMA CANÓS, Avelino;

CISNEROS REYES, Larisha Yanira y

GAO, Fei

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **ADSORCIÓN DE CONCENTRACIONES ULTRA-BAJAS DE ETILENO A BAJA TEMPERATURA**

57 Resumen:

Adsorción de concentraciones ultra-bajas de etileno a baja temperatura.

Procedimiento de eliminación de trazas de etileno en corrientes de aire que puede comprender los pasos:

- Un primer paso donde la mezcla gaseosa se introduce en un reactor que comprende, al menos, un lecho que contiene un material que puede estar 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;
- 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, una zeolita intercambiada con al menos, un ión metálico que puede estar seleccionado de manera preferente entre Ag, Pd, Cu, Pt, Au, Ru, Sn, Ce, Cu, Ni, Mn, Mo y combinaciones de los mismos; y
- Recuperación de la corriente de gas de salida.

ES 2 696 426 A1

DESCRIPCIÓN

ADSORCIÓN DE CONCENTRACIONES ULTRA-BAJAS DE ETILENO A BAJA TEMPERATURA

Campo de la invención

5

Esta invención se refiere a materiales basados en zeolitas microporosas intercambiadas con iones metálicos, preferentemente con Ag, para la eliminación de trazas de etileno, dióxido de carbono y sus mezclas en aire a baja temperaturas con aplicación en preservación de frutas, vegetales y/ o ornamentales durante su almacenaje o transporte.

10

Antecedentes

15

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.

20

25

30

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. Estos métodos comúnmente son empleados para eliminar trazas de etileno en ambientes cerrados o en transporte y empaquetado de productos frescos. Sin embargo, no son adecuados para la eliminación de trazas de etileno a baja temperatura en almacenes de refrigeración a gran escala.

Adicionalmente la eliminación efectiva de CO₂ 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 CO₂. Para lograr dicho objetivo, una práctica común es emplear una zeolita de tipo 13X para eliminar el CO₂ ya que la zeolita 13X es conocida particularmente por su eficacia para detener pequeñas cantidades de etileno, CO₂ 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, varios documentos describen el empleo de adsorbentes de carácter zeolítico para eliminar etileno o protóxido de nitrógeno. Se ha descrito que 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 esta patente se describe un método menos costoso y con menor requerimiento energético para eliminación de trazas de etileno, CO₂ y sus mezclas en corrientes de aire a baja temperatura.

35

Descripción de la invención

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

- 5 - Un primer paso donde la mezcla gaseosa se introduce en un reactor que comprende, al menos, un lecho que contiene un material que puede estar 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, una zeolita intercambiada con al menos, un ión metálico que puede estar seleccionado de manera preferente entre Ag, Pd, Cu, Pt, Au, Ru, Sn, Ce, Cu, Ni, Mn, Mo y combinaciones de los mismos, y más preferentemente ese ión es metálico Ag.
- 15 - Recuperación de la corriente de gas de salida.

El proceso descrito en la presente invención es útil para la adsorción de trazas de etileno (a nivel de ppm) en las corrientes de aire de un espacio cerrado a baja temperatura (≤ 4 °C) mediante el uso de la mezcla gaseosa sobre zeolita intercambiada con iones metálicos. Dichas zeolitas utilizadas en el segundo paso del

20 procedimiento descrito pueden ser, de manera preferente, zeolitas con volumen de microporo ≥ 0.012 cm³/g. Estas zeolitas pueden estar seleccionadas entre zeolitas de poro pequeño hasta un máximo de 8 anillos, como por ejemplo AEI, AFX, ANA, AFN, AFV, AEN, AFT, BIK, BRE, BLT, AWW, APC, APD, ATN, ATT, ATV, AVL, AWO CAS, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EEI, EPI, ERI, EXV, ELT, GIS, GOO, HEU, IFY,

25 IHW, IRN, ITW, JBW, JNT, JOZ, JSW, KFI, LEV, LTA, LTJ, MER, MON, MTF, MWF, NPT, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTE, RTH, RWR, SAS, SAT, SAV, SBN, SFW, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG, ZON y combinaciones de las mismas, zeolitas de poro medio hasta 10 anillos, como por ejemplo AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF, CGS, CSV, DAC, EVO, FER, IMF, IFW, ITR, JRY, JST, LAU, MEL, MFI, MFS, MRE, MTT,

30 MYI, MWW, NES, OBV, PAR, PON, PSI, SFF, STF, STI, STW, EVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, PSI, WEI, WEN y combinaciones de las mismas y zeolitas de poro grande hasta 12 anillos, como por ejemplo AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, IRW, IWS, IWV, IWW, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF,

35 OKO, OSI, POS, PUN, RON, RRO, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE,

SFO, SFS, SFV, SOF, SOS, SSF, SSY, STO, UOV, USI, UWY, VET y combinaciones de las mismas, así como combinaciones de las mismas.

5 Según una realización particular del procedimiento de la presente invención, la zeolita del segundo paso tiene preferentemente una estructura tipo –CHA.

Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, la zeolita del segundo paso tiene preferentemente una estructura tipo –LTA.

10 Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, la zeolita del segundo paso tiene preferentemente una estructura tipo –AEI.

Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, la zeolita del segundo paso tiene preferentemente una estructura tipo –FAU.

15 Según otra realización particular del procedimiento de la presente invención, la zeolita del segundo paso tiene preferentemente una estructura tipo –MOR.

20 Según el procedimiento de la presente invención, el adsorbedor del segundo paso, se regenera mediante flujo de una corriente caliente de nitrógeno. Las zeolitas microporosas empleadas se intercambian con iones metálicos por técnicas convencionales; por ejemplo, según una realización particular, el intercambio puede efectuarse con una solución de sal inorgánica de Ag, posteriormente lavarse y secarse. La zeolita seca intercambiada con iones Ag se puede calcinar en flujo de
25 entre 20-200 ml/min de nitrógeno y a una temperatura entre 150-400°C antes de ser empleada en los siguientes ejemplos. La muestra resultante recibe el nombre de “AgSSZ-13”, “Ag5A”, “AgMOR”, “AgITQ29” y “AgSSZ-39” haciendo alusión a la zeolita empleada en el intercambio de Ag para la adsorción de etileno de mezclas gaseosas. El análisis de las zeolitas presentadas en los ejemplos indicó que la carga de los iones
30 metálicos estaba entre 0,01 y un 30%, preferentemente entre 0,1 y 20%, y más preferentemente es 9%.

Es importante resaltar que las muestras descritas en el segundo paso de la presente invención son capaces de adsorber gases mediante fisorción y quimisorción.

35

Según una realización particular del procedimiento descrito en la presente invención, en caso de emplearse una zeolita en el primer paso, ésta puede estar seleccionada entre 13X, zeolitas de tamaño de poro de 4A, zeolitas de tamaño de poro de 5A y combinaciones de las mismas.

5

Según el procedimiento de eliminación de trazas de etileno descrito en la presente invención, la mezcla gaseosa puede estar formada por, al menos, etileno, nitrógeno, oxígeno y combinaciones de los mismos, que pueden estar presentes de manera preferente en cantidades entre 0,01-100ppm, y de manera preferente puede comprender, además, otro compuesto seleccionado entre agua, dióxido de carbono y combinaciones de los mismos donde el agua puede estar presente de manera preferente 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 El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo a una temperatura entre -5 ° y 25 °C, y más preferentemente entre 0 y 4 °C y a una presión que puede estar entre 0,5 a 5 bar y más preferentemente se puede llevar a cabo a presión atmosférica.

20 Según una realización particular, la corriente de aire contiene entre 0,01 a 100 ppm de C_2H_4 / 5-30% O_2 con N_2 balanceado (el porcentaje corresponde a volumen) sobre la zeolita intercambiada con Ag a baja temperatura; por ejemplo, entre 0-20 °C y las presiones de entre 0,5-5 bar. El flujo de corriente de gas con respecto a la cantidad de muestra empleada está comprendido entre 200l/minuto y 2000l/minuto por kilogramo
25 de sólido total.

En el procedimiento descrito, la zeolita intercambiada se puede preparar mediante un proceso que comprende, al menos, los siguientes pasos:

30 - un primer paso de intercambio iónico obtenido por mezcla de al menos una sal metálica inorgánica preferentemente seleccionada entre acetato, nitrato, carboxilato y combinaciones de las mismas.

- un segundo paso de calcinamiento en flujo de nitrógeno del producto obtenido en el primer paso antes de entrar en contacto con la mezcla gaseosa.

El procedimiento de eliminación de trazas de etileno descrito en la presente invención
35 tiene diferentes aplicaciones. De manera preferente puede utilizarse en preservación

de frutas, vegetales o combinaciones de las mismas durante su almacenaje o transporte.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus
5 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.

10 **Breve descripción de las figuras**

Figura 1. Curvas de ruptura de SSZ-13 y AgSSZ13 en la adsorción de trazas de C_2H_4
de una corriente gaseosa con 10ppm $C_2H_4/10\%O_2/N_2$ a $0^\circ C$, $WHSV=12 L\cdot Kg$
adsorbente $^{-1}\cdot h^{-1}$.

15

Figura 2. Curvas de ruptura de las muestras 5A y Ag5A en la adsorción de trazas de
 C_2H_4 de una corriente gaseosa con 10ppm $C_2H_4/10\%O_2/N_2$ a $0^\circ C$, $WHSV=12 L\cdot Kg$
adsorbente $^{-1}\cdot h^{-1}$.

20 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden
ser limitantes:

EJEMPLO 1

25 Las capacidades de adsorción se midieron a $0^\circ C$ y 1 atm absoluta pasando la mezcla
de gases con flujo de 40 ml/min que contiene 10 ppm $C_2H_4/10\% O_2$ con N_2 balanceado
(porcentajes en volumen) sobre el lecho que contiene la zeolita, el cual fue hecho
mecánicamente con una mezcla de 5 mg de zeolita SSZ-13, antes y después de ser
intercambiada con 4,81% Ag, y 200 mg carburo de silicio. Las curvas de ruptura se
30 muestran en la Figura 1 y las capacidades de adsorción calculadas mediante el
método de integración se presentan en la Tabla 1 al final del apartado y las curvas de
ruptura en la Figura 1.

EJEMPLO 2

35

Las capacidades de adsorción se midieron a 0 °C y 1 atm absoluta pasando la mezcla de gases con flujo de 40 ml/min que contiene 10 ppm C₂H₄/10% O con N₂ balanceado (porcentajes en volumen) sobre el lecho que contiene la zeolita, el cual fue hecho mecánicamente con una mezcla de 5 mg de zeolita 5A, antes y después de ser intercambiada con 5,16% Ag, y 200 mg carburo de silicio. Las curvas de ruptura se muestran en la Figura 2 y las capacidades de adsorción calculadas mediante el método de integración se presentan en la Tabla 1 al final del apartado y las curvas de ruptura en la Figura 2.

10 EJEMPLO 3

Las capacidades de adsorción se midieron a 0 °C y 1 atm absoluta pasando la mezcla de gases con flujo de 40 ml/min que contiene 10 ppm C₂H₄/10% O con N₂ balanceado (porcentajes en volumen) sobre el lecho que contiene la zeolita, el cual fue hecho mecánicamente con una mezcla de 5 mg de zeolita 4,32% AgMOR y 200 mg carburo de silicio. Las curvas de ruptura se muestran en la Figura 1 y las capacidades de adsorción mediante el método de integración en la Tabla 1 al final del apartado.

EJEMPLO 4

20

Las capacidades de adsorción se midieron a 0 °C y 1 atm absoluta pasando la mezcla de gases con flujo de 40 ml/min que contiene 10 ppm C₂H₄/10% O con N₂ balanceado (porcentajes en volumen) sobre el lecho que contiene la zeolita, el cual fue hecho mecánicamente con una mezcla de 5 mg de zeolita 4,36% AgITQ-29 y 200 mg carburo de silicio. Las capacidades de adsorción calculadas mediante el método de integración se presentan en la Tabla 1 al final del apartado.

EJEMPLO 5

30 Las capacidades de adsorción se midieron a 0 °C y 1 atm absoluta pasando la mezcla de gases con flujo de 40 ml/min que contiene 10 ppm C₂H₄/10% O con N₂ balanceado (porcentajes en volumen) sobre el lecho que contiene la zeolita, el cual fue hecho mecánicamente con una mezcla de 5 mg de zeolita 5,23% AgSSZ-39 y 200 mg carburo de silicio. Las capacidades de adsorción calculadas mediante el método de integración se presentan en la Tabla 1.

35

Tabla 1 Capacidades de adsorción de las zeolitas antes y después de ser intercambiadas con iones Ag

Muestra	Capacidades de Adsorción (L/kg adsorbente)
SSZ-13	0,89
AgSSZ-13	20,8
5A	1,54
Ag5A	17,3
AgMOR	8,59
AgITQ-29	10,55
AgSSZ-39	10,16

5 EJEMPLO 6

En este ejemplo el lecho adsorbente se regeneró mediante calentamiento a 300°C durante 1h a través del flujo de una corriente de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min y posteriormente enfriado a temperatura ambiente. Las capacidades de adsorción se realizaron a 0°C y 1 atm. mediante el flujo de 40 ml/min de una mezcla gaseosa conteniendo 10 ppm C₂H₄/10% O₂ con N₂ balanceado sobre el lecho adsorbente el cual se efectúa mediante mezcla mecánica de 5 mg de zeolita “Ag5A” o “AgSSZ-13” y 200 mg de carburo de silicio, respectivamente. Las capacidades de adsorción, calculadas por el método de integración, se muestran en la Tabla 2.

15

Tabla 2 Capacidades de Adsorción de Etileno durante tres ciclos de regeneración de AgSSZ13 y Ag5A

Adsorbente	Ciclo de regeneración	Capacidad de Adsorción (L/kg adsorbente)
AgSSZ13	1	20,8
	2	18,2
	3	16,3
	4	14,7
	5	14,7
	6	14,8

Adsorbente	Ciclo de regeneración	Capacidad de Adsorción (L/kg adsorbente)
Ag5A	1	14,67
	2	13,65
	3	14,12

EJEMPLO 7

La eliminación de etileno se midió a 0 ° C, y 1 atm. absoluta haciendo pasar dos
 5 mezclas gaseosas una con velocidad de flujo de 40 ml / min que contiene 10 ppm
 C_2H_4 / 10% O_2 balance N_2 (porcentaje en volumen) y otra de 5 ml / min que contiene
 0,3% de CO_2 con balance N_2 (porcentaje en volumen) ambas corrientes saturadas a
 0°C antes de fluir al lecho que contiene 5mg de muestra "Ag5A" y 200 mg de carburo
 10 adsorbente.

EJEMPLO 8

La eliminación de etileno se midió a 0 ° C, y 1 atm. absoluta haciendo pasar dos
 15 mezclas gaseosas una con velocidad de flujo de 40 ml / min que contiene 10 ppm
 C_2H_4 / 10% O_2 balance N_2 (porcentaje en volumen) y otra de 5 ml / min que contiene
 800 ppm de CO_2 con balance N_2 (porcentaje en volumen) ambas corrientes saturadas
 a 0°C antes de fluir al lecho que contiene 5mg de muestra "AgSSZ-13" y 200 mg de
 20 carburo de silicio. La capacidad de adsorción calculada mediante integración fue de
 17,73 L/Kg adsorbente.

REIVINDICACIONES

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

5 - un primer paso donde la mezcla gaseosa 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, una zeolita intercambiada con al menos, un ión metálico seleccionado entre Ag, Pd, Cu, Pt, Au, Ru, Sn, Ce, Cu, Ni, Mn, Mo y combinaciones de los mismos, y

 - recuperación de la corriente de gas de salida.

15 2. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 1, caracterizado porque el ión metálico es Ag.

20 3. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita está seleccionada entre zeolitas de poro pequeño hasta un máximo de 8 anillos, de poro medio hasta 10 anillos, de poro grande hasta 12 anillos y combinaciones de las mismas.

 4. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 3, donde la zeolita es de poro pequeño.

25 5. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 3, donde la zeolita es de poro medio.

 6. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 3, donde la zeolita es de poro grande.

30

 7. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 4, caracterizado porque preferentemente la zeolita tiene una estructura tipo –CHA.

8. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 4, caracterizado porque la zeolita tiene un estructura tipo –LTA.
- 5 9. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 4, caracterizado porque la zeolita tiene un estructura tipo –AEI.
10. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 6, caracterizado porque la zeolita tiene un estructura tipo –FAU.
- 10 11. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 6, caracterizado porque la zeolita tiene un estructura tipo –MOR.
12. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las
15 reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la zeolita intercambiada con iones metálicos contiene entre un 0,01-30% en peso del metal.
13. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita empleada en el primer paso es 13X.
14. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 1,
20 caracterizado porque la zeolita empleada en el primer paso tiene un tamaño de poro de 4A.
15. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita empleada en el primer paso tiene un tamaño de poro de 5A.
- 25 16. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla gaseosa está formada por, al menos, etileno, nitrógeno, oxígeno y combinaciones de los mismos.
- 30 17. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 16, caracterizado porque la mezcla gaseosa comprende, además, otro compuesto seleccionado entre agua, dióxido de carbono y combinaciones de los mismos.

18. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el etileno, nitrógeno y oxígeno está presente en cantidades entre 0,01-100ppm.
- 5 19. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 18, 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 %.
20. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las
10 reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre -5 ° y 25 °C.
21. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 20, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 0 y 4 °C.
- 15 22. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo a una presión entre 0,5 a 5 bar.
- 20 23. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 22, caracterizado porque se lleva a cabo a presión atmosférica.
24. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la zeolita intercambiada se prepara
25 mediante un proceso que comprende, al menos, los siguientes pasos:
- un primer paso de intercambio iónico obtenido por mezcla de al menos una sal metálica inorgánica
 - un segundo paso de calcinamiento en flujo de nitrógeno del producto obtenido en el primer paso antes de entrar en contacto con la mezcla gaseosa.
- 30 25. Procedimiento de eliminación de trazas de etileno según la reivindicación 24, caracterizado porque la sal metálica inorgánica está seleccionada entre acetato, nitrato, carboxilato y combinaciones de las mismas.

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

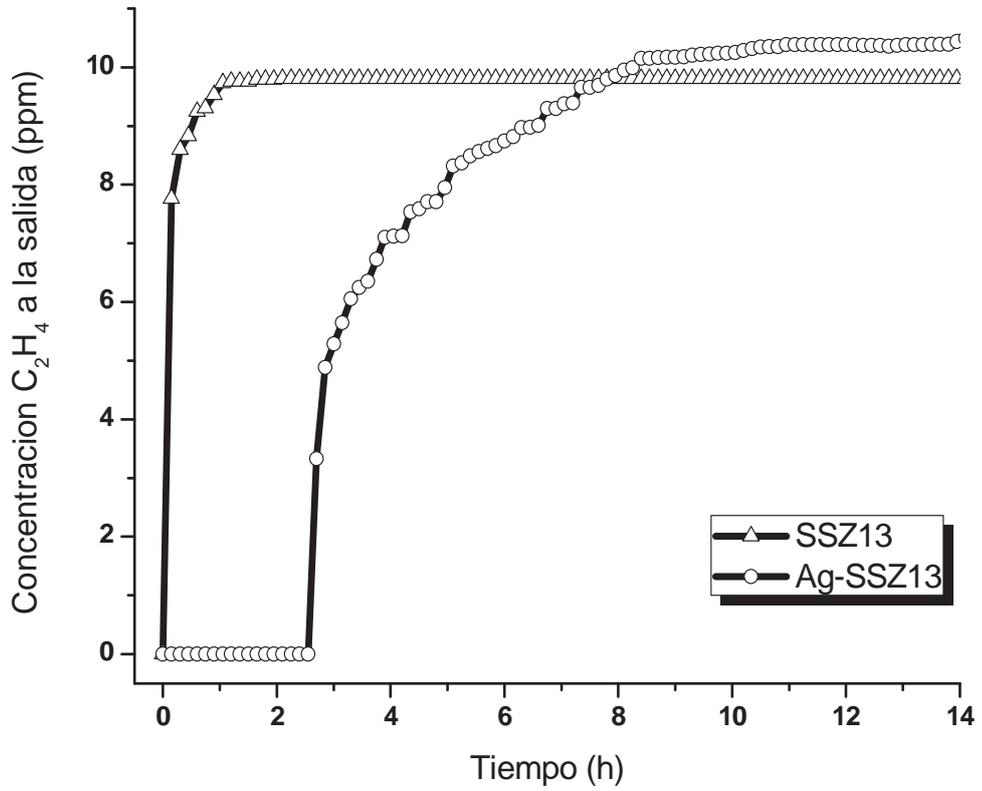


Figura 1

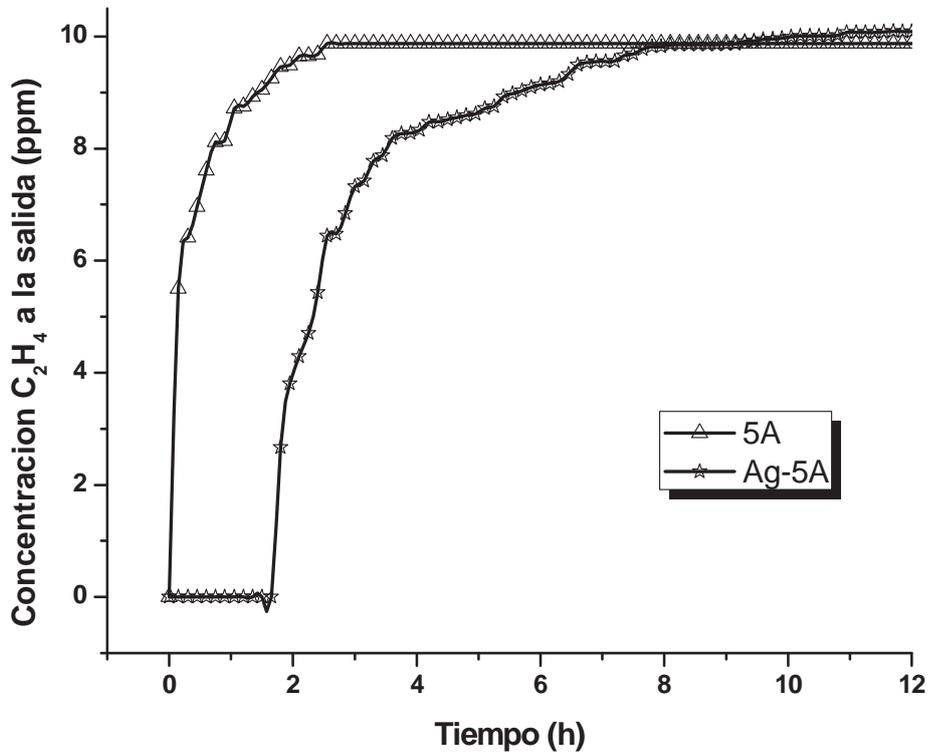


Figura 2



②① N.º solicitud: 201730937

②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.07.2017

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5451248 A (SADKOWSKI PIOTR J et al.) 19/09/1995, Columna 6, líneas 45-51; columna 7, líneas 16-48; columna 15, líneas 9-14; reivindicaciones 1,9.	1-26
X	GB 2302824 A (INST FRANCAIS DU PETROLE) 05/02/1997, página 1, línea 25 – página 3, línea 7; página 3, línea 18 – página 4, línea 2; Reivindicaciones 1, 2, 5, 6, 12, 14.	1-26
A	US 2001031299 A1 (FULL ROLAND et al.) 18/10/2001, párrafos [0017-0019], [0031-0041]	1-26
A	US 2007000382 A1 (ACKLEY MARK W et al.) 04/01/2007, párrafos [0024], [0046],[0104]	1-26
A	US 2014072494 A1 (ZONES STACEY IAN et al.) 13/03/2014, reivindicaciones 1,4,5; ejemplo 3	1-26

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
17.10.2017

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D53/02 (2006.01)

B01J20/18 (2006.01)

A23B7/152 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, B01J, A23B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXPUS, TXPEP, TXPWO, NPL, COMPENDEX, BIOSIS, EMBASE, MEDLINE, INSPEC.