



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 258 357 A1

4(51) A 01 F 25/00
A 23 B 7/144

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 01 F / 300 826 7	(22)	16.03.87	(44)	20.07.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	ZBE Obstbau und Grünanlagenbau, Wilhelm-Pieck-Straße 50, Güstrow, 2600, DD
(72)	Fetkenheuer, Willi, Dr. agr. Dipl.-Gärtner; Baars, Hermann; Prüß, Reinhard; Venz, Udo; Samp, Jürgen; Meyer, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Lemke, Klaus-Dieter, Dipl.-Chem.; Mey, Frank, Dr. Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren mit Gaskreislauf zur Erzeugung und Aufrechterhaltung von Schutzatmosphären für die Lagerung von Obst und Gemüse
------	---

(55) Sauerstoffgehalt, Ethengehalt, Gaskreislauf, Rezirkulationsverfahren, Obstlagerung, Gemüselagerung, Sauerstoffpartialdruck, Katalyse, Schutzgasatmosphäre, CA-Lagerung, Inertgas

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren mit Gaskreislauf zur Erzeugung und Aufrechterhaltung definierter Sauerstoff- und Ethengehalte in Schutzgasatmosphären für die Lagerung von Obst und Gemüse. Das Verfahren ermöglicht die Einstellung jedes beliebigen Sauerstoffpartialdruckes und die simultane Entfernung von Sauerstoff und Ethen. Durch die katalytische Bindung des Sauerstoffs an Wasserstoff im Rezirkulationsverfahren ist das Verfahren sehr effektiv und ökonomisch.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren mit Gaskreislauf zur Erzeugung und Aufrechterhaltung von Schutzatmosphären für die Lagerung von Obst und Gemüse, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem Luftstrom Wasserstoff zudosiert wird, das Gasgemisch auf 373 K bis 423 K erwärmt, mit einer Volumenbelastung von 500 bis 5000 h⁻¹ über einen gleichzeitig als Oxydations- und Reduktionskatalysator wirkenden Palladiumkatalysator geleitet wird und bei Temperaturen zwischen 373 und 558 K Sauerstoff und Ethen entfernt werden.
2. Verfahren zur Erzeugung von Schutzatmosphären nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Wasserstoff im Gemisch 0,1 bis 2,0 Vol.-% beträgt.
3. Verfahren zur Erzeugung von Schutzatmosphären nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion an einem Palladiumkatalysator vorzugsweise bei Temperaturen von 373 bis 423 K beginnt und die Reaktionstemperatur kleiner 558 K ist.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Volumenbelastung 500 bis 5000 h⁻¹, vorzugsweise 1000 bis 3000 h⁻¹, beträgt.
5. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Palladiumkatalysator 0,05 bis 0,5 Ma.-% Palladium auf einem gamma-Tonerdeträger enthält.
6. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator in zwei hintereinander geschalteten Reaktoren enthalten ist und das Verhältnis der Katalysatormengen im Bereich von 1:1 bis 0,5:2 liegt.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren mit Gaskreislauf zur Erzeugung und Aufrechterhaltung definierter Sauerstoff- und Ethengehalte in Schutzgasatmosphären für die Lagerung von Obst und Gemüse.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

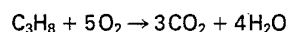
Im Weltmaßstab hat sich die Lagerung von Obst und Gemüse über einen längeren Zeitraum von der einfachen Kühllagerung zur Lagerung in Atmosphären definierter Zusammensetzung entwickelt. Dabei ging die Entwicklung von der Einstellung eines Kohlendioxidgehaltes von 4 bis 8 Vol.-% in Luft über die Schaffung von Atmosphären mit einer Sauerstoffkonzentration von 3 bis 5 Vol.-% und einer Kohlendioxidkonzentration von 2 bis 5 Vol.-% bis zum Einsatz von Schutzmedien mit einem Sauerstoffgehalt von 0,5 bis 2 Vol.-% und einem Kohlendioxidgehalt von 0 bis 2 Vol.-% sowie einem Ethengehalt von ≤ 1 ppm (Vol.).

In allen diesen Fällen enthält die Schutzatmosphäre als Hauptkomponente ein Inertgas, vorzugsweise Stickstoff.

Zur Erzeugung und Aufrechterhaltung definierter Sauerstoff- und Kohlendioxidgehalte und zur Entfernung des beim Reifeprozess von Obst gebildeten Ethens bietet sich als Ausgangsgas vorzugsweise Luft an. In der Literatur werden verschiedene Verfahren zur Einstellung bestimmter Sauerstoffgehalte beschrieben.

So erfolgt die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes der Luft durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen, wobei die Oxydation rein thermisch oder in Anwesenheit eines Katalysators abläuft.

In der DE-AS 1 692 187 und DE-OS 2 406 317 wird die Oxydation an einem Platinkatalysator vorgenommen, an dem die auf 473 bis 573 K vorgewärmte Luft mit Propan umgesetzt wird. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht vor allem darin, daß das bei der Reaktion



gebildete Kohlendioxid zum überwiegenden Teil durch leistungsstarke Adsorber aus dem Schutzgas entfernt werden muß. Bei der Anwendung von thermischen Verfahren, bei denen ebenfalls Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel verwendet werden, sind für die Senkung des Sauerstoffgehaltes einmal hohe Temperaturen (≥ 1073 K) und damit verbunden Kühlaggregate großer Leistung erforderlich, um eine Lagertemperatur von 273 K bis 277 K zu gewährleisten, zum anderen weisen diese Verfahren den zusätzlichen Nachteil auf, daß bereits bei geringer Überdosierung des Kohlenwasserstoffs Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen des Lagergutes nicht auszuschließen sind. Hinzu kommt, wie bei den katalytischen Verfahren zur Kohlenwasserstoffumsetzung, die Notwendigkeit, das entstehende Kohlendioxid zu entfernen.

Die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff bzw. die Entfernung von Sauerstoff aus O₂/N₂-Gemischen kann aber auch durch Adsorption an Molekularsieben auf Aluminosilikat- bzw. Kohlenstoffbasis mittels der Techniken der Druckwechseladsorption (PSA — pressure swing adsorption) oder der Temperaturwechseladsorption (TSA — temperature swing adsorption) durchgeführt werden. Diese Verfahren erfordern für niedrige Sauerstoffgehalte große Adsorbervolumina und den Einsatz einer sehr aufwendigen Meß-, Steuer- und Regeltechnik.

Ein zusätzliches Problem stellt die Entfernung des sich bildenden Ethens dar. Zur Entfernung des Ethens ist die Dosierung von Sauerstoff und seine Umwandlung an einem Katalysator erforderlich.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens mit Gaskreislauf zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Schutzgasatmosphäre mit definiertem Sauerstoff- und Ethengehalt für die Lagerung von Obst und Gemüse. Das Verfahren soll die Einstellung jedes beliebigen Sauerstoffpartialdruckes und die simultane Entfernung von Sauerstoff und Ethen gestatten. Das Verfahren soll eine hohe Effektivität und eine gute Ökonomie aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren mit Gaskreislauf zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Schutzgasatmosphäre mit definiertem Sauerstoff- und Ethengehalt für die Lagerung von Obst und Gemüse zu entwickeln. Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu finden, das es gestattet, ausgehend von Luft, durch gezielte kontinuierliche Reduzierung des Sauerstoffgehaltes eine Schutzgasatmosphäre ohne die unerwünschte Bildung von Kohlendioxid zu schaffen, da dieses anschließend durch eine zusätzliche Verfahrensstufe, die einen erhöhten Aufwand bedingt, beseitigt werden muß.

Der Erfindung liegt außerdem die Aufgabe zugrunde, das beim Lagern von Obst entstehende Ethen zu entfernen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der im Kreislauf geführten Luft kontinuierlich Wasserstoff und zwar bis zu 2 Vol.-% zudosiert wird und dieses Gasgemisch bei 373 K bis 423 K über einen Palladium-Katalysator, der insbesondere 0,05 bis 0,5 Ma.-% Palladium auf einer gamma-Tonerde enthält, geleitet wird, an dem gleichzeitig die Umsetzung von Ethen erfolgt. Der Palladium-Katalysator wirkt dabei sowohl als Reduktions- als auch als Oxydationskatalysator. Die Reaktionstemperatur kann 373 K bis 558 K betragen. Unter dieser Bedingung erfolgt gleichzeitig die Umwandlung von Ethen in Kohlendioxid und Wasser. Der Vorteil des Verfahrens besteht auch darin, daß bei der Reduzierung des Sauerstoffgehaltes kein Kohlendioxid entsteht; die geringen, aus Ethen gebildeten Mengen sind zu vernachlässigen und werden mit dem Reaktionswasser aus dem Gaskreislauf entfernt. Der Vorteil des Verfahrens besteht auch darin, daß nach Erreichen jedes beliebigen Sauerstoffgehaltes im Kreislaufgas der Abbruch der Reaktion erfolgen kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß ferner dadurch gelöst, daß der Katalysator wahlweise in einem oder mehreren Reaktoren mit einer oder mehreren Schichten angeordnet ist. Bei Verwendung von wenigstens zwei Reaktoren mit Zwischenkühlung ist es möglich, die Größe der Sauerstoffkonzentrationsabnahme pro Durchgang zu erhöhen.

Durch Anwendung dieses erfindungsgemäßen Verfahrens kann man z. B. die Lagerzeit von Äpfeln beträchtlich verlängern, und es können die Lagerverluste unter 4% gehalten werden, ohne daß eine Beeinträchtigung der Qualität hinsichtlich Geruch und Geschmack stattfindet.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht auch darin, daß bei einer im Laufe der Zeit durch Undichtigkeiten stattfindenden Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Gaskreislauf kurzzeitig zur Aufrechterhaltung der gewünschten Zusammensetzung der Schutzgasatmosphäre geringe Mengen Wasserstoff zugegeben werden, die dann am Katalysator mit Sauerstoff reagieren und eine exakte Einhaltung des Sauerstoffpartialdruckes garantieren.

Ausführungsbeispiele

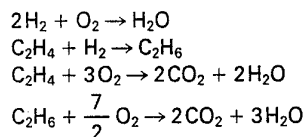
Die Erfindung wird an den nachfolgenden Beispielen und den dazugehörigen Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1: das Verfahrensschema mit einem Reaktor und

Figur 2: das Verfahrensschema mit zwei Reaktoren.

Beispiel 1 (s. Figur 1)

Der aus der Kühlzelle 8 austretenden Luft werden zur Entfernung von 1 Vol.-% Sauerstoff in einem Mischer 1 2 Vol.-% Wasserstoff zudosiert. Dieses Gemisch wird durch den Wärmetauscher 2 und den Vorheizer 3 auf 373 K aufgeheizt. Danach passiert es den Reaktor 4, in dem sich ein Palladium-Tonerde-Katalysator befindet und an dem folgende Umsetzungen stattfinden:

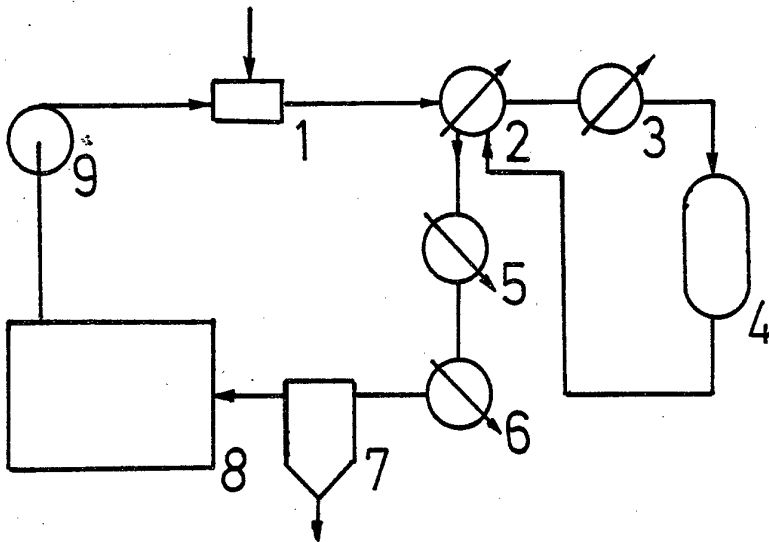


Das Gas verläßt den Reaktor mit einer Temperatur von 558 K und wird im Wärmetauscher 2 auf 308 K abgekühlt. Es gibt dabei einen Teil der Reaktionswärme an das Eintrittsgas ab. In den Kühlern 5 und 6 erfolgt die weitere Abkühlung und im Abscheider 7 die Abtrennung des gebildeten Wassers. Das Schutzgas durchläuft nach Passieren der Kühlzelle 8 erneut den Kreislauf. Die Förderung des Gases bewirkt das Gebläse 9. Nach 20 Std. beträgt der Sauerstoffgehalt nur noch 1 Vol.-%. Nach Erreichen des vorgegebenen Sauerstoffgehaltes wird die Wasserstoffzufuhr unterbrochen. Die Anwesenheit von Sauerstoff im Kreislaufgas sichert, daß das beim Reifeprozess von Obst gebildete Ethen ständig an dem Palladium-Tonerde-Katalysator umgesetzt werden kann. Bei einer im Laufe der Zeit durch Undichtigkeiten möglichen unzulässigen Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Kreislaufgas werden solange geringe Mengen Wasserstoff zugegeben, bis der vorgegebene Sauerstoffgehalt wieder eingestellt ist.

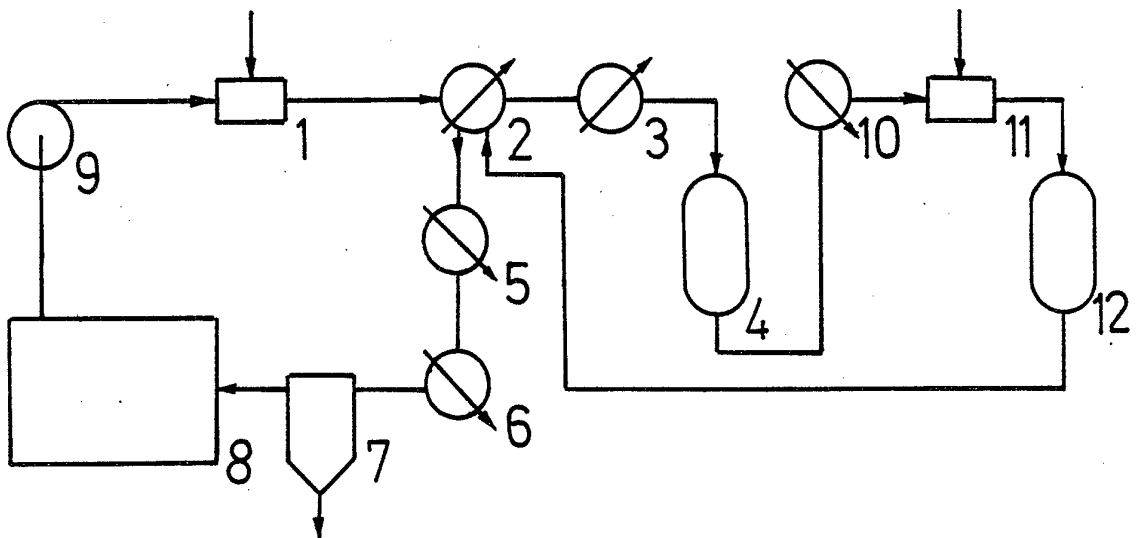
Beispiel 2 (s. Figur 2)

Der aus der Kühlzelle 8 austretenden Luft werden in dem Mischer 1 2 Vol.-% Wasserstoff zudosiert. Nach Aufheizen des Gasgemisches auf 373 K passiert dieses den 1. Reaktor 4 und erwärmt sich dabei auf 558 K. Das heiße Gas wird nun in einem Zwischenkühler 10 auf 373 K abgekühlt und nach erneuter Dosierung von 2 Vol.-% Wasserstoff über den Mischer 11 durch den 2. Reaktor 12 geleitet.

Nach Abgabe der Reaktionswärme im Wärmetauscher 2 und Abkühlen in den Kühlern 5 und 6 hat das Gas eine Temperatur von 283 K bis 293 K. Im Abscheider 7 erfolgt die Abscheidung des Wassers. Dieses Gas tritt dann in die Kühlzelle 8 ein und wird nach Durchströmen derselben im Kreislauf geführt. Nach ca. 10 Std. beträgt der Sauerstoffpartialdruck nur noch 1 Vol.-%.



Figur 1



Figur 2