



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **254 335 A1**

4(51) **B 01 D 53/04**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 297 212 1

(22) 08.12.86

(44) 24.02.88

(71) ZBE Obstbau und Grünanlagenbau, Wilhelm-Pieck-Straße 50, Güstrow, 2600, DD

(72) Fetkenheuer, Willi, Dr. agr. Dipl.-Gärtner; Harms, Uwe, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Horn, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Baars, Hermann; Prüß, Reinhard; Venz, Udo, DD

(54) **Verfahren zur CO₂-Entfernung bei der Erzeugung kontrollierter Atmosphären**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren der Reinigung der Atmosphäre von Lagern für Obst und Gemüse. Ziel ist bei Sicherung der Adsorption von Ethen und anderen Stoffwechselprodukten und ohne Erhöhung der Gasverluste die vollständige Entfernung von CO₂ aus dem zu reinigenden Gasstrom. Erfindungsgemäß wird dies durch die spezielle Gestaltung der Desorption des Aktivkohle- und Molekularsieb NaCaA enthaltenden Adsorptionsmittelbettes erreicht.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur CO₂-Entfernung bei der Erzeugung kontrollierter Atmosphären, bei dem ein Teil der Raumluft ständig oder zeitweise über ein aus einer Schüttung von Aktivkohle und zeolithischem Molekularsieb bestehendes Adsorptionsmittelbett geleitet und in die Gaszelle zurückgeführt wird und das Adsorptionsmittel periodisch durch Drucklastung regeneriert wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Regenerierung des Adsorptionsmittelbettes durch Kombination einer Phase der Spülung mit Luft und einer Phase ohne Spülung in einem zeitlichen Verhältnis innerhalb des Desorptionsschrittes von 2 — 1:1 vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß während des Desorptionsschrittes ein Druck von $\leq 1,33$ KPa eingehalten wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß während der Phase der Spülung ein Verhältnis Spülgasmenge:Einsatzgasmenge von 0,5 — 1:10 eingehalten wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regulierung der Gehalte an Kohlendioxid, Ethen und Sauerstoff im Rahmen der Lagerung von Obst und Gemüse in kontrollierter Atmosphäre.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Wirksamkeit von Verfahren zur Einstellung kontrollierter Atmosphären ist entscheidend abhängig

1. von der Vollständigkeit der Entfernung des in der Gaszelle entstehenden CO₂,
2. vom Grad der Entfernung von Ethen und anderer Stoffwechselprodukte
und
3. von der Niedrighaltung der Gasverluste.

Gasverluste in der Gaszelle müssen ausgeglichen werden entweder mit N₂, dessen Bereitstellung zur Erzeugung einen zusätzlichen Aufwand bedeutet, oder mit Frischluft, mit der unerwünschter Sauerstoff in die Gaszelle eingebracht wird.

Verfahren zur Erzeugung zweifacher kontrollierter Atmosphären auf der Basis von Aktivkohlen, bei denen zur Regeneration Frischluft angewandt wird, neigen leicht zu einer O₂-Anreicherung in der Gaszelle. So wird, wie in der DE-AS 2129328 beschrieben, bei der zyklischen Umschaltung von Desorption auf Adsorption ständig eine gewisse Menge Luft in die Gaszelle verdrängt. Eine mögliche O₂-Anreicherung auf der Aktivkohle kann darüber hinaus noch zusätzlich zu einer O₂-Desorption in die Gaszelle führen. Eine vollständige CO₂-Entfernung wird nicht erreicht.

In der DE-PS 1800877 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem vor jedem Adsorptionszyklus die im regenerierten Adsorber noch enthaltene Luft über ein Puffergefäß durch eine entsprechende Menge an kontrollierter Atmosphäre verdrängt wird. Dies stellt einen erhöhten Aufwand dar und erfordert einen größeren Teil an Produktgas als ein Adsorbervolumen. Eventuell adsorbierter Sauerstoff wird durch diese Verfahrensweise nicht beseitigt, eine vollständige CO₂-Entfernung nicht erreicht.

In der DD-PS 130306 kann durch die Verwendung eines zeolithischen Calcium-Molekularsiebes auf den Einsatz von Frischluft verzichtet werden. Als Spülgas muß jedoch ein anderes, möglichst trockenes Gas zur Verfügung stehen. Die Verwendung von Stickstoff bedeutet dabei einen zusätzlichen Aufwand, während die Verwendung eines Teils des erzeugten Reingases zu zusätzlichen Gasverlusten führt.

Des weiteren ist gemäß WP 26503515 die Verwendung des O₂-Partialdruckes während der Desorption oder in einem Zwischenschritt zwischen Ad- und Desorptionsphase bekannt. Nach WP 26503417 wird eine Aktivkohle Zeolith-Schüttung ohne Spülgas regeneriert. In beiden Verfahren wird nach den Desorptionsphasen praktisch kein O₂ in die Gaszelle überführt. Eine vollständige CO₂-Entfernung wird jedoch nicht erreicht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung der Atmosphäre in Lagern für Obst und Gemüse, bei dem die vollständige Entfernung von CO₂ neben der Adsorption von Ethen und anderer Stoffwechselprodukte des Lagergutes gesichert ist und das Eindringen von O₂ in die Gaszelle nach der Desorptionsphase weitgehend ausgeschlossen wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung der Atmosphäre für die Gaslagerung von Obst und Gemüse zu entwickeln, bei dem ein Teil der Raumluft ständig oder zeitweise über ein aus einer Schüttung von Aktivkohle und zeolithischem Molekularsieb bestehendes Adsorptionsmittelbett geleitet und das Adsorptionsmittelbett periodisch einer Regeneration durch Druckentlastung zugeführt wird und das die vollständige Entfernung ($< 0,05$ Vol.-%) des Kohlendioxids neben der Adsorption des Ethens und anderer Stoffwechselprodukte gewährleistet und das Eindringen von Sauerstoff aus der Spülluft in die Gaszelle weitgehend ausschließt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Regenerierung des Adsorptionsmittelbettes bei einem Druck von $\leq 1,33$ KPa durch Kombination einer Phase der Spülung mit Luft und einer Phase ohne jegliche Spülung in einem zeitlichen Verhältnis von 2-1:1 vorgenommen wird, wobei in der Spülphase ein Verhältnis Spülgasmenge zu Einsatzgasmenge von 0,5-1,0:10 eingehalten wird.

Die verwendete Schüttung besteht aus Aktivkohle und zeolithischem Molekularsieb, die in der genannten Reihenfolge in Strömungsrichtung angeordnet sind. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet dabei nach an sich bekannten verfahrenstechnischen Schaltungen mit einem oder zwei Adsorptionsmittelbetten.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1 (neues Verfahren)

$20 \text{ m}^3/\text{h}$ eines Gasgemisches, bestehend aus 95 Vol.-% N_2 und 5 Vol.-% sowie 100 vpm Ethen und $6,4 \text{ g H}_2\text{O}/\text{m}^3$, wurden bei einem Druck von 0,1 MPa und einer Temperatur von 293,15 K durch einen Versuchsadsorber, enthaltend eine Schüttung von 25 kg Aktivkohle der Sorte R4 und 25 kg zeolithisches Molekularsieb vom Typ NaCaA, geleitet, bis im Ausgangsgas eine CO_2 -Konzentration von 1,0 Vol.-% erreicht wurde. Anschließend wurden 100 PSA-Zyklen von jeweils 10 Minuten Dauer sowohl für die Adsorptions- als auch die Desorptionsphasen durchgeführt, wobei die Desorption bei einem Druck von 1,2 KPa derart gestaltet wurde, daß nur in einer ersten Phase von 6 Minuten 2 m^3 Luft im Gegenstrom durch das Adsorptionsmittelbett geleitet wurden, während in einer zweiten Phase von 4 Minuten ohne Spülung weiter desorbiert wurde. Anschließend erfolgte ein Druckausgleich mit Einsatzgas im Gleichstrom.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

CO_2 -Gehalt im Ausgangsgas:	0,01 Vol.-%
Ethen-Gehalt im Ausgangsgas:	10 vpm
Gasverlust (außer CO_2):	2,1 Vol.-% (durch Bespannung nach der Druckentlastung)

Beispiel 2 (bekanntes Verfahren)

$20 \text{ m}^3/\text{h}$ eines Gasgemisches, bestehend aus 95 Vol.-% N_2 , 5 Vol.-% CO_2 sowie 100 vpm Ethen und $6,4 \text{ g H}_2\text{O}/\text{m}^3$, wurden bei einem Druck von 0,1 MPa und einer Temperatur von 293,15 K durch einen Versuchsadsorber, enthaltend eine Schüttung von 25 kg Aktivkohle der Sorte %4 und 25 kg zeolithisches Molekularsieb vom Typ NaCaA, geleitet, bis im Ausgangsgas eine CO_2 -Konzentration von 1,0 Vol.-% erreicht wurde.

Anschließend wurden 100 Adsorptions-/Desorptionszyklen von jeweils 10 Minuten Dauer durchgeführt, wobei bei der Desorption bei einem Druck von 1,2 KPa nicht gespült wurde. Anschließend erfolgte ein Druckausgleich mit Einsatzgas im Gleichstrom.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

CO_2 -Gehalt im Ausgangsgas:	durchschnittlich 0,16 Vol.-%
Ethen-Gehalt im Ausgangsgas:	10 vpm
Gasverluste (außer CO_2):	2,1 % (durch Bespannung nach der Druckentlastung)

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine völlige Absenkung des CO_2 -Gehaltes im Gegensatz zum bekannten Verfahren bei Sicherung der Adsorption des Ethens und anderer Stoffwechselprodukte ohne Erhöhung der Gasverluste erreicht werden kann.