

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

137 101

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 05 24 (P. 236590)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 12 05

Opis patentowy opublikowano: 1987 10 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Unii Europejskiej

Int. Cl.³ B01D 53/36
A23B 7/14

Twórcy wynalazku: Jerzy Wojciechowski, Jerzy Haber, Zygmunt Goździewicz,
Edward Lange, Józef Buśko, Elżbieta Pietrzyk

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk - Instytut Katalizy i Fizykochemii
Powierzchni, Kraków (Polska)

URZĄDZENIE DO KATALITYCZNEGO OBNIŻANIA STĘŻENIA TLENU W KOMORACH PRZECHOWALNICZYCH PŁODÓW OGRODNICZYCH I ROLNYCH

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie katalityczne do obniżania zawartości tlenu do bardzo niskich stężeń w celu wytworzenia kontrolowanej atmosfery w komorach przechowalniczych produktów ogrodnich i rolnych.

Płody ogrodnicze i rolne zachowują dłużej swoją świeżość, a straty przechowalnicze są znacznie zmniejszone, jeśli atmosfera otaczająca płody podczas przechowywania jest uboga w tlen.

Proces obniżania stężenia tlenu do około 3 - 5% w szczelnej komorze przechowalniczej drogą naturalnej respiracji tlenu trwa od 2 do 3 tygodni. Korzystniej jest jednak skrócić ten czas do kilku dób. Technicznie można to przeprowadzić, między innymi, sposobami katalitycznymi. Sposoby te polegają na wymuszeniu cyrkulacji powietrza pomiędzy komorą przechowalniczą a reaktorem katalitycznym, w którym zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy dozwianym węglowodorem, a tlenem zawartym w cyrkulującym powietrzu, w efekcie czego z tlenu i węglowodoru powstaje dwutlenek węgla i woda.

Przy jednorazowym przejściu mieszaniny gazowej przez reaktor stężenie tlenu obniża się o około 3 - 5%.

Cyrkulując mieszaninę gazową zawartą w komorze przechowalniczej wielokrotnie przez reaktor, można obniżyć stężenie tlenu do wartości około 3 - 5%. Stosując więc metody katalitycznego obniżania stężenia tlenu można uzyskać niski poziom tlenu po 2 - 3 dobach, co stanowi duży postęp w stosunku do czasu obniżenia stężenia tlenu zachodzącego w wyniku samej respiracji owoców, trwającego 2 do 3 tygodni.

Znane procesy katalitycznego obniżania stężenia tlenu w przechowalniach owoców przebiegają najczęściej w ten sposób, że mieszaninę gazową przed wprowadzeniem na złożone katalizatora podgrzewa się do temperatury inicjowania reakcji utleniania węglowodorów i wprowadza razem z węglowodorem na złożone katalizatora. Temperatura ta, w zależności od stosowanego ka-

talizatora, leży w zakresie 200 do 400° C. Taki sposób prowadzenia procesu wymaga względnie dużo energii cieplnej potrzebnej do podgrzania gazów. Dla częściowego oszczędzania energii stosuje się często wymienniki ciepła, w których gorące gazy poreakcyjne podgrzewają zimne gazy. Pomimo to procesy te zużywają od kilku do kilkunastu kilowatów energii elektrycznej. Wymienniki ciepła zwiększają też gabaryty urządzenia oraz zwiększają jego ciężar.

Urządzenie znane z patentu RFN nr 1 692 187 służące do wytwarzania atmosfery kontrolowanej w magazynach owoców i warzyw na drodze usuwania tlenu przez katalityczne spalanie, ma reaktor zbudowany w postaci komory otwartej z jednej strony. W komorze wmontowane są kanały dla przepływu powietrza, działające na zasadzie wymiennika przeciwprądowego, w których dolnej części znajduje się porowaty katalizator przepuszczający powietrze, a na zewnątrz komory znajduje się co najmniej jedno źródło ciepła, połączone z komorą za pomocą zamykanej klapy.

Urządzenie do spalania połączone jest w obiegu zamkniętym z komorą przechowalniczą oraz z urządzeniem adsorpcyjnym poprzez przewody odprowadzające i doprowadzające cyrkulujący strumień powietrza pomiędzy komorą a reaktorem.

W urządzeniu znanym z patentu USA nr 2 772 295 proces usuwania tlenu z komór przechowalniczych przeprowadza się metodą wiązania go na drodze spalania katalitycznego. W procesie tym oczyszczane powietrze wymaga wstępnego ogrzewania. W tym celu miesza się powietrze z gazami spalinyowymi i doprowadza do temperatury zapłonu w urządzeniu do spalania na drodze katalitycznej. Wadą tego urządzenia jest fakt, że różnice w ciężarze właściwym gazu spalinyowego i powietrza nie pozwalają na dokładne wymieszanie gazów, przez co wywołane są miejscowe przegrzania katalizatora, co wiąże się również z wydzielaniem trujących gazów, jak tlenku węgla i tlenków azotu.

Wadą dotychczas znanych urządzeń stosowanych do przeprowadzania metod katalitycznego usuwania tlenu z komór przechowalniczych owoców jest to, że nie pozwalają na uzyskanie w procesach obniżenia stężenia tlenu poniżej 3%. Wynika to z faktu, że optymalny zakres temperatury reakcji całkowitego utleniania węglowodorów leży w granicach 550 - 700°C. W zakresie tym reakcja utleniania węglowodorów przebiega na powierzchni katalizatorów praktycznie całkowicie w kierunku tworzenia CO₂ i H₂O.

W niższych temperaturach mogą się tworzyć w znacznej ilości produkty niepełnego utleniania węglowodorów, jak np. tlenek węgla; w wyższej temperaturze mogą dodatkowo przebiegać inne reakcje, jak np. utlenianie azotu do tlenków azotu.

Aby uzyskać w złożu katalizatora temperaturę powyżej 550°C należy dozować do strumienia powietrza węglowodory w takiej ilości, aby powietrze w wyniku wywiązywania się ciepła reakcji podgrzało się na złożu katalizatora do 300 - 400°C. Wtedy zakładając podgrzanie powietrza wprowadzanego na złożo katalizatora o 200°C do 300°C uzyskuje się optymalny zakres temperatury w złożu katalizatora w zakresie 500 - 700°C. Taki sposób prowadzenia procesu powoduje duże zużycie tlenu potrzebnego do spalania węglowodorów, co powoduje, że stężenie tlenu w mieszaninie powietrza obniża się po przejściu przez złożo katalizatora o 3 do 4%.

Tą metodą nie można w komorze obniżyć stężenia tlenu poniżej 3 - 4%. Trudno jest nawet obniżyć stężenie tlenu poniżej 5%, albowiem przy niskim stężeniu tlenu spada szybkość reakcji utleniania węglowodorów i wtedy obserwuje się niecałkowite utlenianie, a do komory przechowalniczej tłoczy się niepożądane produkty niepełnego utleniania węglowodorów. Można tego uniknąć przez zmniejszenie stosunku ilości dozowanego węglowodoru do objętości przepływającego powietrza.

Spowoduje to jednak natychmiastowy spadek temperatury w złożu katalizatora, a tym samym zmniejszenie szybkości reakcji i pojawienie się w gazie produktów niepełnego utleniania węglowodorów. Dla przeciwstawienia temu niepożądanemu zjawisku należałoby podgrzewać powietrze wlotowe, ale wiąże się to z dużym poborem energii elektrycznej i zwiększeniem gabarytów urządzenia.

Dlatego też, wszystkie znane i stosowane w praktyce katalityczne urządzenia umożliwiają sztuczne obniżenie tlenu w przechowalnicach płodów ogrodnictwa tylko do około 3%. Ostatnio stwierdzono jednak, że przechowując owoce w atmosferze zawierającej tlen o stężeniu 1,3 - 1,8%, a nasiona zbóż poniżej 1,0%, stwarza się korzystniejsze warunki długotrwałego przechowywania.

Celem wynalazku było opracowanie takiej konstrukcji urządzenia, które umożliwiałoby przeprowadzenie procesu usuwania tlenu z komór przechowalniczych płodów ogrodnich i rolnych do ultraniskich stężeń, przy małym poborze energii.

Stwierdzono, że założony cel można osiągnąć, prowadząc proces katalitycznego obniżania stężenia tlenu w komorze przechowalniczej płodów ogrodnich i rolnych w urządzeniu według wynalazku, w którym komora przechowalnicza połączona jest systemem przewodów doprowadzających i odprowadzających powietrze cyrkulujące pomiędzy komorą przechowalniczą, a reaktorem katalitycznym w postaci dwóch cylindrów o jednakowych wymiarach, połączonych w górnej części kolektorem doprowadzającym węglowodór.

Wnętrza cylindrycznych komór reaktora podzielone są poziomymi dennicami perforowanymi, na trzy strefy: katalityczną, grzewczą oraz kumulującą ciepło reakcji.

Aparatura taka jest prosta w wykonaniu i stwarza możliwość łatwej wymiany katalizatora. Rozwiązanie to umożliwia prowadzenie odtleniania w sposób skuteczny, do zawartości poniżej 2%, nieosiągalnej metodami znanymi, prowadzonymi w urządzeniach dotychczas dostępnych.

Urządzenie według wynalazku, służące do katalitycznego obniżania stężenia tlenu w komorach przechowalniczych płodów ogrodnich i rolnych, przedstawione schematycznie na załączonym rysunku, składa się z dwóch identycznych, cylindrycznych reaktorów 1 i 2, połączonych w górnej części kolektorem 3. W obudowie cylindrycznej reaktorów 1 i 2 ustawionej pionowo, wmontowane są poziomo perforowane dennice 4 i 5, na których znajduje się warstwa wypełnienia ceramicznego, poziome dennice 6 i 7, na których umieszczona jest warstwa katalizatora granulowanego oraz perforowane dennice 8 i 9 oddzielające strefę katalityczną od strefy grzewczej reaktora, w której znajdują się grzałki elektryczne 10 i 11.

Reaktory cylindryczne 1 i 2 połączone są ze zbiornikiem 12, zawierającym węglowodór, poprzez pompę dozującą 13. Natomiast od dołu reaktory 1 i 2 zasilane są powietrzem z komory przechowalniczej 14 na przemian, poprzez dmuchawę 15, tłoczącą strumień powietrza cyklicznie poprzez zawory 18 i 19 oraz chłodnicę 16 do reaktora 1, lub poprzez zawory 20 i 21 oraz chłodnicę 17 do reaktora 2, alternatywnie w miejsce układów zaworów stosuje się dwie dmuchawy.

W urządzeniu zastosowano dwa identyczne cylindry 1 i 2 o średnicy 250 mm, połączone w górnej części przewodem 3 o średnicy 50 mm.

W dolnych częściach cylindrów na perforowanych dennicach 4 i 5 wsypało się dwie warstwy wypełnienia ceramicznego. Elementy wypełnienia ceramicznego miały kształt kulisty o średnicy 10 - 20 mm. Wysokość wypełnienia wynosiła 50 cm. Górna część warstwy wypełnienia ceramicznego ograniczona była perforowanymi płytami 6 i 7, na których nasypało się warstwę katalizatora stosowanego w procesach dopalania gazów.

Granulacja katalizatora wynosiła 4 - 6 mm, zaś dennice 8 i 9 oddzielały warstwę katalityczną od strefy grzewczej. W górnej części cylindrów wmontowano grzałki elektryczne 10 i 11 o sumarycznej mocy 900 W. Jako węglowodór stosowano heksan, który dozowano ze zbiornika 12 pompą 13 do przewodu 3. Powietrze z komory przechowalniczej 14 tłoczono dmuchawą 15 i podawano przez chłodnicę wodną 16 i 17 do urządzenia.

Automatyczne zawory 18 i 19 oraz 20 i 21 umożliwiają cykliczne zmiany kierunku powietrza przepływającego przez urządzenie. Gdy zawory 18 i 20 są otwarte, a 19 i 21 zamknięte, wówczas dmuchawa 15 tłoczy powietrze przez chłodnicę 16, cylinder 1, przewód 3, cylinder 2 i chłodnicę 17 do komory 14; gdy zawory 21 i 19 są otwarte, a zawory 18 i 20 zamknięte, powietrze tłoczone jest przez chłodnicę 17, cylinder 2, przewód 3, cylinder 1 i chłodnicę 16 do komory 14.

Zamiast zaworów można zastosować dwie dmuchawy tłoczące powietrze w odwrotnych kierunkach. Przez cykliczne włączanie i wyłączanie dmuchaw można również osiągnąć efekt przepływu gazu przez reaktor w cyklicznie zmiennych kierunkach.

Urządzenie sprawdzono w praktycznym działaniu. W komorze 14 o objętości 500 m³ zmagazynowano 90 ton jabłek odmiany McIntosh. Komora była uszczelniona powłokami gazoszczelnymi. Po zamknięciu komory i uruchomieniu dmuchawy 15 włączono grzałki 10 i 11. Otworzono zawory 18 i 20, a zamknięto 19 i 21. Powietrze płynęło więc cały czas przez urządzenie w jednym kierunku. Po 2 godzinach termopara zamontowana w złożu katalizatora wskazywała temperaturę 35°C. Temperatura ta była za niska do zainicjowania reakcji utleniania heksanu na złożu katalizatora.

Rozpoczęto więc zmieniać cyklicznie co 2 minuty kierunek powietrza płynącego przez urządzenie, włączając lub wyłączając parami zawory 18 i 19 oraz 20 i 21. Po jednej godzinie temperatura złoża katalizatora podniosła się do wartości 250°C . Wtedy rozpoczęto dozować pompką 13 heksan ze zbiornika 12, w ilości 600 ml/h. Temperatura złoża katalizatora zaczęła gwałtownie wzrastać i po godzinie osiągnęła 550°C . Zmieniono wtedy czas cyklu przepływu powietrza z 2 na 7 min. Po dalszych 60 minutach ustalił się stan równowagi termicznej i termopara wskazywała temperaturę pomiędzy 500 a 700°C , w zależności od kierunku powietrza przepływającego przez urządzenie. Stężenie tlenu w komorze zaczęło się szybko obniżać i po 1 dobie wynosiło 14%, po 2 dobach 8%, po 3 dobach 2%. W następnych dniach włączano aparat przez 5 godzin na dobę i utrzymywano stężenie tlenu w zakresie 1,5 do 1,8%. Adsorber węglowy utrzymywał stężenie dwutlenku węgla na poziomie 2,5 - 3,0%. Gdy przez jeden tydzień nie uruchamiano wytwornicy, wówczas stężenie tlenu w komorze podwyższyło się do 4,5 - 5,0%.

Jabłka po 8 miesiącach przechowywania posiadały relatywnie dużo wyższą jakość od przechowywanych w atmosferze o stężeniu 3,5%.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Urządzenie do katalitycznego obniżania stężenia tlenu w komorze przechowalniczej produktów ogrodniczych i rolnych, połączonej systemem przewodów odprowadzających i doprowadzających powietrze cyrkulujące pomiędzy komorą a reaktorem katalitycznym, z n a m i e n n e t y m, że składa się z dwóch jednakowych cylindrycznych reaktorów (1) i (2), połączonych w górnej części kolektorem (3) doprowadzającym węglowodór, wewnątrz których zamontowane są poziomo perforowane dennice (4) i (5), na których znajduje się warstwa wypełnienia ceramicznego oraz poziome dennice perforowane (6) i (7), na których umieszczona jest warstwa granulowanego katalizatora, a także perforowane dennice (8) i (9) oddzielające strefę katalityczną od strefy grzewczej reaktora, w której znajdują się grzałki elektryczne (10) i (11), przy czym reaktory cylindryczne (1) i (2) połączone są ze zbiornikiem (12), zawierającym węglowodór poprzez pompę dozującą węglowodór (13), natomiast od dołu reaktory (1) i (2) połączone są z komorą przechowalniczą (14), z której tłoczy się powietrze, na przemian, poprzez dmuchawę (15) tłoczącą strumień powietrza cyklicznie poprzez zawory (18) i (19) oraz (20) i (21) oraz ohłodnicę (16) do reaktora (1) lub przez zawory (20) i (21) oraz ohłodnicę (17) do reaktora (2), alternatywnie w miejsce układów zaworów znajdują się dwie dmuchawy tłoczące.

