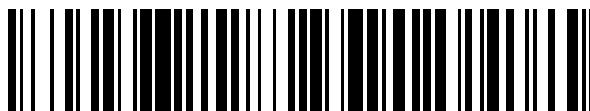


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 511**

51 Int. Cl.:

A23B 7/14 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 29/068 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2006** **E 10003439 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019** **EP 2210498**

54 Título: **Adsorción de compuestos orgánicos volátiles derivados de materia orgánica**

30 Prioridad:

01.11.2005 GB 0522229

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:

19.12.2019

73 Titular/es:

**ANGLO PLATINUM MARKETING LIMITED
(100.0%)
20 Carlton House Terrace
London SW1Y 5AN, GB**

72 Inventor/es:

**ILKENHANS, THOMAS;
POULSTON, STEPHEN y
SMITH, ANDREW WILLIAM**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 735 511 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adsorción de compuestos orgánicos volátiles derivados de materia orgánica

Esta invención se refiere a la adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COV) derivados de materia orgánica. Más particularmente, la materia orgánica puede ser mercancías orgánicas perecederas, tales como alimentos.

5 Los COV son una amplia clase de compuestos que incluyen contaminantes ambientales tales como determinados componentes de gases de escape de vehículos, disolventes y gases de aerosoles, pero incluyen también una gama: de compuestos que se derivan de materia orgánica. Un ejemplo de un COV derivado de materia orgánica es etileno, una hormona vegetal que produce maduración, mientras que otro ejemplo es trimetilamina, un gas normalmente emitido por el pescado a medida que se descompone.

10 La eliminación de COV derivados de materia orgánica es de interés para una variedad de aplicaciones. La adsorción de etileno puede impedir la maduración y ablandamiento, pérdida de color, pérdida de hojas y germinación no deseadas que se producen en fruta y hortalizas, también se sabe que impide que otros alimentos y productos hortícolas se estropeen de manera prematura, y puede ayudar a eliminar olores desagradables.

Se han usado diversos métodos para oxidar o realizar la combustión de los COV usando Pt sobre Al_2O_3 o KMnO_4 . Sin embargo, aunque estos sistemas son eficaces para la eliminación de los COV, tienen desventajas asociadas con su uso. El Pt sobre Al_2O_3 funciona realizando la combustión catalíticamente del etileno a elevadas temperaturas, por tanto, Pt sobre Al_2O_3 necesita usarse en una unidad calentada separada de la fuente de los COV (véanse por ejemplo los documentos GB 2 163 637 A y US 4.331.693). El KMnO_4 no puede eliminar los COV de manera eficaz de ambientes húmedos (véase el ejemplo 4). Dado que la materia orgánica, tal como alimentos, no puede calentarse sin alterarse y de manera inherente exuda humedad, tales sistemas no son adecuados para su uso en la eliminación de los COV derivados de materia orgánica.

Otros métodos usados para eliminar los COV son adecuados para su uso a temperaturas inferiores; estos incluyen el uso de soportes de alta área de superficie, habitualmente junto con un promotor, para la adsorción de los COV. Por ejemplo, el documento JP 2-261341 da a conocer la adsorción de etileno de compartimentos de almacenamiento refrigerados, el documento JP 2-233381 da a conocer una película de adsorción de etileno y el documento JP 2000-004783 da a conocer un producto antibacteriano, desodorizador y adsorbedor de etileno combinado para su uso en un refrigerador. Los materiales de soporte específicos no se dan a conocer en ninguna de estas publicaciones, en su lugar, se mencionan carbón activado y óxidos de metal como que son generalmente adecuados para su uso como soportes. El documento GB 2 252 968 A se refiere a un adsorbedor que comprende una sepiolita en combinación con una zeolita, y opcionalmente un metal seleccionado de los metales del grupo del platino, los metales del grupo del hierro, metales del grupo I, metales del grupo VII y los metales de tierras raras. Las zeolitas más preferidas para su uso en la invención descrita en el documento GB '968, son los silicatos porque su contenido en alúmina es casi cero. El documento EP 1525802 da a conocer el uso de ZSM-5 para la adsorción de etileno derivado de frutas. El documento GB2252986 da a conocer el uso de zeolitas para adsorber olores desagradables tales como formaldehído.

Se ha desarrollado ahora un sistema de catalizador capaz de eliminar los COV derivados de materia orgánica a temperaturas ambientales, o temperaturas a las que las mercancías orgánicas tales como alimentos se enfrían o refrigeran para prolongar su vida útil de almacenamiento, adsorbiendo dichos gases de manera más eficaz que por aquellos sistemas dados a conocer en la técnica anterior.

40 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para prolongar la vida útil de almacenamiento de materia orgánica que comprende el uso de hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio para adsorber los COV derivados de materia orgánica, en el que la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es menor que o igual a 100:1. Opcionalmente la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es de desde 22:1 hasta 28:1.

Al menos una proporción de los COV adsorbidos puede convertirse en compuestos secundarios tras la adsorción sobre la hidrógeno-ZSM-5 dopada.

En una realización, la materia orgánica consiste en mercancías orgánicas perecederas, tales como productos de alimentación y productos hortícolas. Los productos de alimentación pueden comprender fruta y/o hortalizas. Los productos hortícolas pueden comprender plantas y/o flores cortadas.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para reducir un olor que comprende el uso de hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio para adsorber compuestos orgánicos volátiles (COV) que comprende formaldehído y/o ácido acético, en el que la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es menor que o igual a 100:1. Opcionalmente la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es de desde 22:1 hasta 28:1.

La materia orgánica de la cual se derivan los COV puede estar contenida dentro de un recipiente o envase de almacenamiento, de modo que la hidrógeno-ZSM-5 dopada tiene un ambiente cerrado o semicerrado dentro del cual adsorber los COV. En el caso de mercancías orgánicas perecederas, el recipiente o envase de almacenamiento es idóneo para ser el recipiente o envase dentro del cual las mercancías están contenidas, por ejemplo jaulas usadas

para almacenar las mercancías cuando están en tránsito o el embalaje dentro del cual se mantienen las mercancías cuando se exponen antes de la venta. En otra realización, la hidrógeno-ZSM-5 dopada se incorpora en, o en parte del, propio recipiente o envase de almacenamiento. En una realización adicional, la hidrógeno-ZSM-5 dopada se incorpora en una etiqueta que comprende un sustrato para inserción y retención dentro de un recipiente o envase de almacenamiento.

Si las mercancías orgánicas perecederas comprenden productos de alimentación, la hidrógeno-ZSM-5 dopada puede envasarse de manera que impide el contacto directo del alimento, por ejemplo detrás de una capa de barrera permeable a gases. La capa de barrera permeable a gases puede formar parte de un sobre o etiqueta que encierra hidrógeno-ZSM-5 dopada en polvo o puede fijarse la capa permeable a gases encima de una capa de tinta que comprende hidrógeno-ZSM-5 dopada. La tinta puede fijarse a una superficie interna del recipiente o envase de almacenamiento imprimiendo, fundiendo, mediante aplicación con rodillo, cepillando, pulverizando o técnicas similares. De manera adicional, como la capacidad de adsorción de hidrógeno-ZSM-5 dopada es moderadamente sensible a la presencia de agua (véase el ejemplo 4), la hidrógeno-ZSM-5 dopada puede envasarse con un material adsorbente de agua, tal como gel de sílice.

Sin embargo, si la fuente de los COV es un producto residual, el recipiente o envase de almacenamiento puede ser un contenedor de productos residuales.

Normalmente la hidrógeno-ZSM-5 dopada será material particulado y puede envasarse suelto, tal como dentro de un sobre (véase a continuación). Alternativamente, el material particulado puede asociarse con otro objeto, tal como incorporándose en un recipiente de almacenamiento, incorporándose en una tinta (véase a continuación) o simplemente recubriéndose sobre otro objeto, por ejemplo un monolito de metal o cerámico, tal como los usados como portadores de catalizador. También pueden usarse otras formas de sustratos de baja caída de presión, tales como los usados normalmente como portadores de catalizador. En otra realización la hidrógeno-ZSM-5 dopada está en forma de productos extruidos, aglomerados, comprimidos, granos o gránulos. La hidrógeno-ZSM-5 puede doparse antes o después de conformarse en tales productos extruidos, comprimidos aglomerados, granos o gránulos.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una etiqueta, sobre o tinta que incorpora hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio, en el que la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es menor que o igual a 100:1 y el paladio está comprendido entre el 0,1% en peso y el 10,0% en peso basándose en el peso total de la hidrógeno-ZSM-5 dopada.

Una ventaja asociada con esta invención es que los COV pueden adsorberse a temperaturas relativamente bajas, tales como en el intervalo de desde -10°C hasta 50°C, más normalmente desde 0°C hasta 30°C. Esto permite que se use la hidrógeno-ZSM-5 dopada en el ambiente dentro del cual la materia orgánica se encuentra normalmente, por ejemplo refrigeradores o a temperatura ambiental, sin requerir que se usen equipos de recirculación de aire y calentamiento complejos.

En una realización del primer aspecto, los COV comprenden etileno. El etileno es una hormona gaseosa liberada por plantas que puede producir que las plantas se marchiten y las frutas se maduren. La eliminación de los COV producidos por las plantas puede retrasar estos procesos permitiendo que los productos hortícolas y alimenticios se mantengan durante más tiempo sin acelerar el deterioro. Las pruebas iniciales han sugerido que, a diferencia de los métodos de la técnica anterior, el uso de un adsorbente según esta invención puede permitir extender la vida útil de almacenamiento de fruta posclimática (Terry L, Ilkenhans T, Poulston S, Rowsell E y Smith AWJ, Postharvest Biol. and Tech. - presentado). Es decir, incluso después de haberse iniciado el aumento respiratorio climático, puede impedirse que la fruta madure adicionalmente (o al menos ralentizar la velocidad de maduración) usando hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio para adsorber etileno.

En otra realización de la invención, los COV comprenden formaldehído y/o ácido acético. Formaldehído y ácido acético son compuestos químicos malolientes que se encuentran a menudo en el hogar. Puede liberarse formaldehído de productos de madera aglomerada prensada, tales como madera contrachapada, pero también se encuentra en colorantes, materiales textiles, plásticos, productos de papel, fertilizante y cosméticos. Puede liberarse ácido acético de desechos de cocina y desechos animales.

Otro punto de interés es que, aunque existe alguna pérdida de actividad en la hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio una vez se han expuesto al agua, aún son capaces de funcionar de manera eficaz cuando están "húmedos". Como los productos hortícolas y alimenticios se almacenan habitualmente en ambientes húmedos, esta característica también es ventajosa para las industrias relevantes.

Los métodos de fabricación de hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio son conocidos por el químico experto, e incluyen el uso de una variedad de sales de paladio, tales como $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OCH}_3\text{CO}_2)_2$ y PdCl_2 . Normalmente la hidrógeno-ZSM-5 se calcinará tras la impregnación con al menos una sal de paladio, sin embargo, para algunas aplicaciones esto puede no ser necesario. Las muestras de hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio que se calcinan comprenderán paladio al menos parcialmente oxidado.

El propio paladio en sí está comprendido entre el 0,1% en peso y el 10,0% en peso basándose en el peso total de la

hidrógeno-ZSM-5, opcionalmente entre el 0,5% en peso y el 5,0% en peso basándose en el peso total de la hidrógeno-ZSM-5.

En una realización, la hidrógeno-ZSM-5 dopada es eficaz para adsorber los COV hasta un nivel de menos de o igual a 0,10 ppm, opcionalmente hasta un nivel de menos de o igual a 0,05 ppm.

5 Otra ventaja de esta invención es que la hidrógeno-ZSM-5 dopada puede usarse de manera continua para la eliminación de los COV durante un periodo de tiempo extendido, por ejemplo varios días, (dependiendo del tiempo real del ambiente en el que se use). Además, tras su uso la ZSM-5 puede calentarse hasta 250°C durante 30 minutos en aire para liberar los COV adsorbidos sobre la ZSM-5 y cualquier compuesto secundario presente, regenerando por tanto la ZSM-5 dopada con paladio para un uso adicional. Este permite que la ZSM-5 dopada con
10 paladio se use durante periodos de tiempo extendidos, luego se retira de la fuente de los COV, se regenera y se reutiliza. Como el procedimiento de regeneración no es largo ni costoso, esto significa que la ZSM-5 dopada es un producto rentable para la eliminación de los COV. Cabe señalar, por el contrario, que la regeneración de KMnO_4 no es posible ya que el material se descompone al calentar en K_2O y óxido(s) de manganeso.

15 Para identificar el tiempo en el que la hidrógeno-ZSM-5 dopada ha alcanzado su capacidad de adsorción de COV y por tanto necesita regenerarse, puede incluirse un indicador de COV para su uso con la hidrógeno-ZSM-5 dopada. Los indicadores adecuados incluyen el indicador de etileno basado en paladio dado a conocer en la solicitud de patente JP 60-202252.

20 En otra realización del primer, segundo o tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un sobre, etiqueta o tinta que incorpora hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio, en el que la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es menor que o igual a 100:1 y el paladio comprende desde el 0,1% en peso hasta el 10,0% en peso basándose en el peso total de la hidrógeno-ZSM-5 dopada. Opcionalmente la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es de desde 22:1 hasta 28:1 y/o el paladio está comprendido desde el 0,5% en peso hasta el 5,0% en peso basándose en el peso total de la hidrógeno-ZSM-5 dopada.

25 Para que la invención pueda comprenderse más completamente se proporcionan los siguientes ejemplos no limitativos a modo de ilustración solamente y con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 es un gráfico que muestra la adsorción de etileno a lo largo del tiempo por hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio (con y sin agua presente en la alimentación de gas, húmeda o seca) e hidrógeno-ZSM-5 no dopada, demostrando dicho gráfico que es la presencia de dopaje de paladio lo que permite la adsorción de etileno;

30 la figura 2 es un gráfico que muestra la adsorción de etileno por hidrógeno-ZSM-5 con una razón $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23 con diferentes niveles de dopaje de paladio, que varía entre el 0,5% en peso y 5% en peso, y por comparación con dopaje de plata al 2,5% en peso, demostrando dicho gráfico que la eficacia de dopaje de paladio sobre la de otro metal y la variación en capacidad de adsorción de etileno con un cambio en el nivel de dopaje;

35 la figura 3 es un gráfico que muestra la adsorción de etileno por diferentes zeolitas dopadas con paladio (razones $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ dadas entre paréntesis), la carga de Pd en todos los casos es del 2,5% en peso, mostrando dicho gráfico que la adsorción de etileno por zeolitas dopadas con paladio es mayor para muestras de hidrógeno-ZSM-5 con razón $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ relativamente baja;

la figura 4 es un gráfico que muestra las concentraciones de CO_2 y etileno medidas en un ejemplo usando un plátano como materia orgánica de la cual se deriva el etileno (véase el ejemplo 5 para una discusión adicional); y

40 la figura 5 es un gráfico que muestra la adsorción de etileno por un monolito recubierto con el 2,5% en peso Pd/hidrógeno-ZSM-5; y

la figura 6 es un gráfico que muestra la luminosidad de un indicador de etileno tras la exposición a una manzana, una manzana y un adsorbedor, y el indicador en sí mismo (con una medición de referencia del indicador en sí mismo tras la exposición a etileno).

Ejemplo 1

45 Preparación de soportes dopados

Los soportes dopados, también conocidos como adsorbedores, se prepararon usando el método de impregnación de humedad incipiente. Normalmente se impregnaron 20 g del soporte (por ejemplo la forma de hidrógeno de la zeolita) con la sal de nitrato o sal de cloruro del metal apropiado (por ejemplo paladio), y luego se secaron a 110°C antes de calcinarse en aire a 500°C durante 2 h.

50 Ejemplo 2

Mediciones de adsorción de etileno

Se llevaron a cabo las mediciones en un reactor de flujo pistón a 21°C con 0,1 g de soporte dopado de tamaño de

partícula 250-355 μm con una velocidad de flujo de 50 ml/min de gas que comprende el 10% de O_2 , 200 ppm de C_2H_4 , ~1% de agua (si está presente) y el resto He/Ar.

Ejemplo 3

Adsorción de etileno por Pd dopado sobre una variedad de soportes

- 5 Se prepararon muestras del 4,0% en peso de carbón activado dopado con Pd y Pd/hidrógeno-ZSM-5(23) al 2,5% en peso según el ejemplo 1 (usando sal de cloruro de paladio y nitrato de paladio respectivamente) y diversos carbones activados. Se sometieron a prueba las muestras para determinar su capacidad de adsorción de etileno, según el ejemplo 2. Los resultados se exponen a continuación:

Adsorbedor	Adsorción de etileno/ $\mu\text{l g}^{-1}$
Pd/hidrógeno-ZSM-5	32228
PdCl/C (perla negra)	372
PdCl/C (denka)	80
PdCVC (vulcita)	132
PdCl/C (ketjen)	292
PdCl/C(xc-72R)	205

- 10 Este experimento muestra que Pd/hidrógeno-ZSM-5 tiene una capacidad de adsorción muy superior al carbón activado dopado con Pd.

Ejemplo 4

Adsorción de etileno "húmedo" mediante hidrógeno-ZSM-5 dopada con metal y KMnO_4 sobre Al_2O_3

- 15 Se sometieron a prueba muestras de Pd/hidrógeno-ZSM-5(23) al 2,5% en peso, realizadas según el ejemplo 1 y muestras de KMnO_4 al 5% en peso sobre Al_2O_3 (Condea, 140 m^2/g) para determinar su capacidad de adsorción de etileno, según el ejemplo 2. Se sometieron a prueba los materiales cuando estaban secos y después de haberse expuesto a agua colocándolos en un desecador que contenía agua a temperatura ambiental durante un periodo de tiempo fijado. Los resultados de este experimento se exponen en la tabla a continuación:

Adsorbedor	Pretratamiento	Adsorción de etileno/ $\mu\text{l g}^{-1}$
Pd/hidrógeno-ZSM-5	Calcinado en aire a 500°C	4162
Pd/hidrógeno-ZSM-5	Calcinado en aire a 500°C, expuesto a vapor de agua durante 100 h a 21°C	3753
$\text{KMnO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Secado a 110°C	750
$\text{KMnO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Secado a 110°C, expuesto a vapor de agua durante 72 h a 21°C	0

- 20 De manera adicional, se prepararon muestras de M/hidrógeno-ZSM-5 al 2,5% en peso, $\text{M} = \text{Pt}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Mo}, \text{Cu}, \text{W}, \text{V}$ y Au , (todas con una razón $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23) según el ejemplo 1 y se sometieron a prueba para determinar su capacidad de adsorción de etileno tras haberse expuesto a agua como anteriormente. Las capacidades de adsorción de etileno medidas fueron menores de 60 $\mu\text{l g}^{-1}$ de catalizador para todas las muestras.

- 25 Este experimento muestra que la zeolita dopada con paladio sólo pierde aproximadamente el 10% de su capacidad de adsorción de etileno en seco cuando está húmeda. Todos los otros metales sometidos a prueba mostraron una adsorción de etileno insignificante cuando estaban húmedos, mientras que el KMnO_4 sobre Al_2O_3 perdía su función de adsorción de etileno cuando estaba húmedo.

Ejemplo 5

Adsorción de etileno de fruta

- 30 Se colocó un plátano (que pesaba aproximadamente 150 g) en un vaso hermético de 1,15 litros de volumen y se dejó durante aproximadamente 1 día. Se midió el aumento en la concentración de CO_2 y etileno en función del tiempo usando cromatografía de gases. Luego se repitió el experimento con 0,2 g de adsorbedor (Pd/hidrógeno-ZSM-5 al 2,5% en peso) presente en el vaso.

- 35 Tal como puede verse con referencia a la figura 4, el plátano solo condujo a un aumento aproximadamente lineal en tanto las concentraciones de CO_2 como de etileno, mientras que cuando estaba presente el adsorbedor no hubo un aumento detectable en la concentración de etileno mientras que la concentración de CO_2 aumentó a aproximadamente a la misma velocidad que antes indicando una velocidad de respiración similar.

Se llevaron a cabo experimentos adicionales colocándose una variedad de fruta en el mismo vaso hermético y dejándose aproximadamente 20 horas para producir los siguientes resultados:

Fruta	Peso de fruta/g	Adsorbedor	Concentración de etileno/ppm
Plátano	140	ninguno	5,5
Plátano	140	hidrogeno-ZSM-5 (23) no dopada	3,9
Plátano	156	Pd/hidrógeno-ZSM-5 al 1% en peso (23)	0,0
Plátano	137	Pd/hidrógeno-ZSM-5 al 2,5% en peso (23)	0,0
Melocotón	114	ninguno	35,0
Melocotón	114	Pd/hidrógeno-ZSM-5 al 2,5% en peso (23)	1,5
Manzana	148	ninguno	316,4
Manzana	148	Pd/hidrógeno-ZSM-5 al 1% en peso (23)	17,2
Tomate	208	ninguno	1,4
Tomate	207	Pd/hidrógeno-ZSM-5 al 2,5% en peso (23)	0,0
Pera	156	ninguno	42,9
Pera	156	Pd/hidrógeno-ZSM-5 al 1% en peso (23)	1,7
Granadilla	60,9	ninguno	109,9
Granadilla	60,6	Pd/hidrógeno-ZSM-5 al 2,5% en peso (23)	13,7

Ejemplo 6

Adsorción de etileno usando un monolito

Se recubrió un monolito de catalizador de cordierita de 900 cps (células por pulgada cuadrada), del tipo normalmente usado en catalizadores de gases de escape de vehículos, que pesaba 3 g con dimensiones de 2,2 cm de diámetro y 2,5 cm de longitud con una suspensión de Pd/hidrógeno-ZSM-5 al 2,5% en peso. Se preparó la suspensión usando hidrógeno-ZSM-5 dopada finamente molida suspendida en agua (se preparó la hidrógeno-ZSM-5 dopada según el método descrito en el ejemplo 1). La carga de recubrimiento fue de 0,28 g/cm². Se sometió a prueba el monolito para determinar su capacidad de adsorción de etileno en un dispositivo ITK a una velocidad de flujo de 10 ml/min usando un gas que comprende el 10% de O₂, 20 ppm de C₂H₄ y el resto Ar. Los resultados de la prueba pueden verse en la figura 5.

Este experimento muestra que el monolito recubierto de adsorbedor es capaz de eliminar casi todo el etileno presente a lo largo del transcurso de varios días. (Los experimentos adicionales mostraron que la velocidad de adsorción de etileno se aceleraba cuando la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento se aumentó).

Ejemplo 7

Adsorción de etileno en presencia de un indicador

Se preparó un indicador de etileno siguiendo la solicitud de patente JP 60-202252 (esencialmente se impregnó una disolución acidificada de molibdato de amonio y sulfato de paladio sobre un soporte poroso). Cuando se expuso a etileno, este material cambió de color desde amarillo claro hasta azul oscuro/negro.

Se colocaron 0,5 g de indicador en un vaso de precipitados de vidrio de 1 litro en sí mismo, con sólo una manzana, y con una manzana y estando presentes 0,2 g de adsorbedor de etileno (es decir vaso de precipitados 1 = sensor sólo, vaso de precipitados 2 = fruta + indicador y vaso de precipitados 3 = fruta + adsorbedor + indicador). Se selló cada vaso de precipitados con película de plástico y se dejó durante 72 horas. A intervalos de 24 horas, se retiró polvo de cada sensor de etileno y se midió el color en un colorímetro Spectroflash 500 series. Se usó la escala de luminosidad CIELAB (L) para monitorizar el cambio de luminosidad de polvo del sensor, donde un valor de 100 es blanco y un valor de 0 es negro. También se expuso una muestra del indicador de etileno a 1000 ppm de etileno durante 24 horas. También se registraron para referencia las mediciones de color de esta muestra y una muestra nueva.

5 Tal como puede verse con referencia a la figura 6, el etileno de la manzana sin eliminador ha oscurecido el indicador tras 72 horas hasta casi la misma extensión que la muestra del indicador de etileno expuesto a 1000 ppm de etileno durante 24 horas. El color de los polvos del sensor en vasos de precipitados que contenían la fruta con el adsorbedor no se ha oscurecido lo que demuestra que el adsorbedor de etileno está eliminando etileno. Las muestras del sensor de etileno colocadas en vasos de precipitados vacíos no cambiaron significativamente de color a lo largo de las 72 horas.

Ejemplo 8

Adsorción de formaldehído y ácido acético

10 Se llevaron a cabo las mediciones usando un saturador a 21°C con 0,1 g de hidrógeno-ZSM-5 dopada (23) de tamaño de partícula 250-355 μm , con una velocidad de flujo de 50 ml/min de gas que comprende el 10% de O_2 , 300 ppm de CH_2O o CH_3COOH y el resto He/Ar.

Se encontró que la capacidad de adsorción de formaldehído de Pd/ hidrógeno-ZSM-5(23) al 2,5% en peso era de 9750 $\mu\text{l/g}$ de adsorbedor. Se encontró que la capacidad de adsorción de ácido acético de Pd/hidrógeno-ZSM-5(23) al 2,5% en peso era de 29241 $\mu\text{l/g}$ de adsorbedor.

15

REIVINDICACIONES

1. Método para prolongar la vida útil de almacenamiento de materia orgánica que comprende el uso de hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio para adsorber compuestos orgánicos volátiles (COV) derivados de la materia orgánica, en el que la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es menor que o igual a 100:1.
- 5 2. Método según la reivindicación 1, en el que la materia orgánica consiste en mercancías orgánicas perecederas.
3. Método según la reivindicación 2, en el que las mercancías orgánicas perecederas comprenden productos de alimentación.
4. Método según la reivindicación 3, en el que los productos de alimentación comprenden fruta y/o hortalizas.
- 10 5. Método según la reivindicación 2, en el que las mercancías orgánicas perecederas comprenden productos hortícolas.
6. Método según la reivindicación 5, en el que los productos hortícolas comprenden plantas y/o flores cortadas.
- 15 7. Método para reducir un olor que comprende el uso de hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio para adsorber compuestos orgánicos volátiles (COV) que comprenden formaldehído y/o ácido acético, en el que la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es menor que o igual a 100:1.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es de desde 22:1 hasta 28:1.
- 20 9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la materia orgánica a partir de la cual se derivan los COV está contenida en un recipiente o envase de almacenamiento.
10. Método según la reivindicación 9, en el que la hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio se incorpora en, o en parte del, recipiente o envase de almacenamiento.
- 25 11. Método según la reivindicación 9, en el que la hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio se incorpora en una etiqueta que comprende un sustrato para inserción y retención dentro de un recipiente o envase de almacenamiento.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 9, 10 u 11, en el que el recipiente o envase de almacenamiento es un contenedor de productos residuales.
13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los COV se adsorben a una temperatura de desde -10°C hasta 50°C.
- 30 14. Método según la reivindicación 13, en el que los COV se adsorben a una temperatura de desde 0°C hasta 30°C.
15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el paladio está comprendido entre el 0,1% en peso y el 10,0% en peso basándose en el peso total de la hidrógeno-ZSM-5 dopada.
- 35 16. Método según la reivindicación 15, en el que el paladio está comprendido entre el 0,5% en peso y el 5,0% en peso basándose en el peso total de la hidrógeno-ZSM-5 dopada.
17. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los COV se adsorben hasta un nivel de menos de o igual a 0,10 ppm.
18. Método según la reivindicación 17, en el que los COV se adsorben hasta un nivel de menos de o igual a 0,05 ppm.
- 40 19. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio se retira de la fuente de COV, se regenera y se reutiliza, en el que la regeneración comprende el calentamiento de la hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio hasta 250°C durante 30 minutos en aire para liberar los COV adsorbidos en la hidrógeno-ZSM-5 y cualquier compuesto secundario presente.
- 45 20. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la hidrógeno-ZSM-5 dopada se usa con un indicador de COV.
21. Etiqueta, sobre o tinta que incorpora hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio, en el que la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es menor que o igual a 100:1 y el paladio está comprendido entre el 0,1% en peso y el 10,0% en peso basándose en el peso total de la hidrógeno-ZSM-5 dopada.

22. Etiqueta, sobre o tinta que incorpora hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio según la reivindicación 21, en el que la razón Si:Al de la hidrógeno-ZSM-5 es desde 22:1 hasta 28:1.
23. Etiqueta, sobre o tinta que incorpora hidrógeno-ZSM-5 dopada con paladio según la reivindicación 21 ó 22, en el que el paladio está comprendido entre el 0,5% en peso y el 5,0% en peso basándose en el peso total de la hidrógeno-ZSM-5 dopada.

5

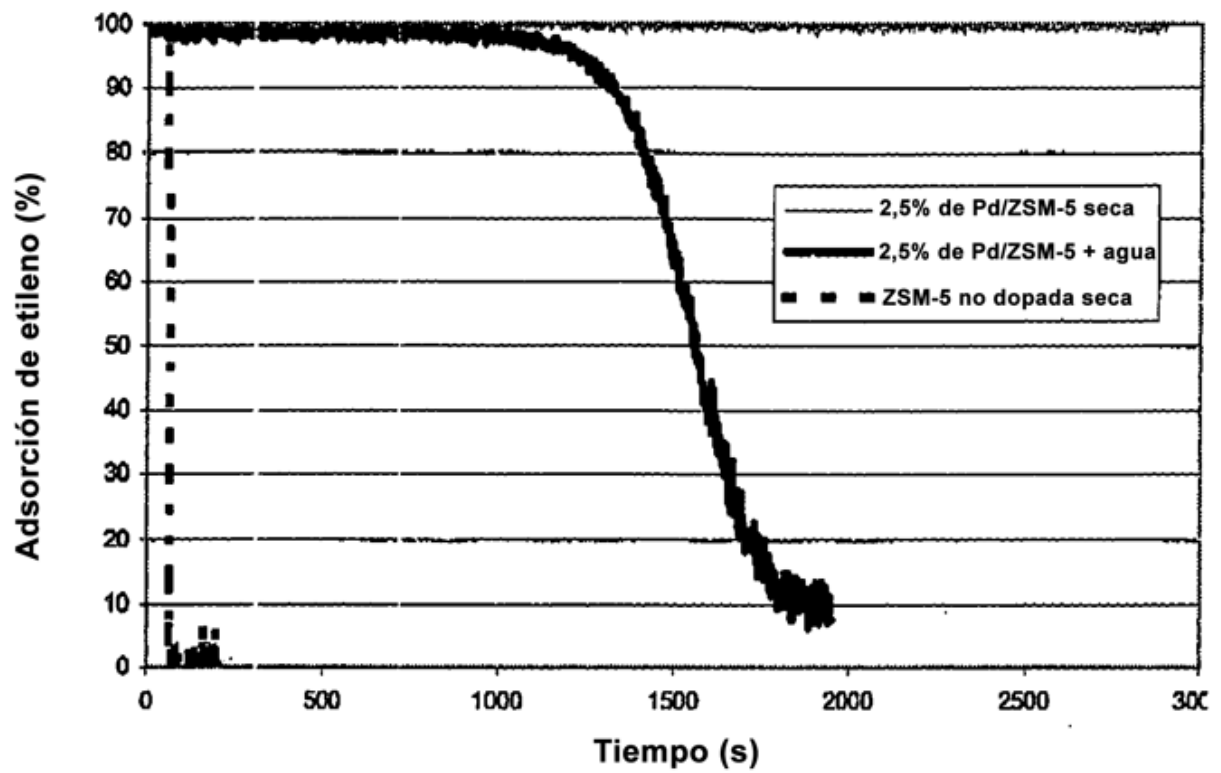


Figura 1

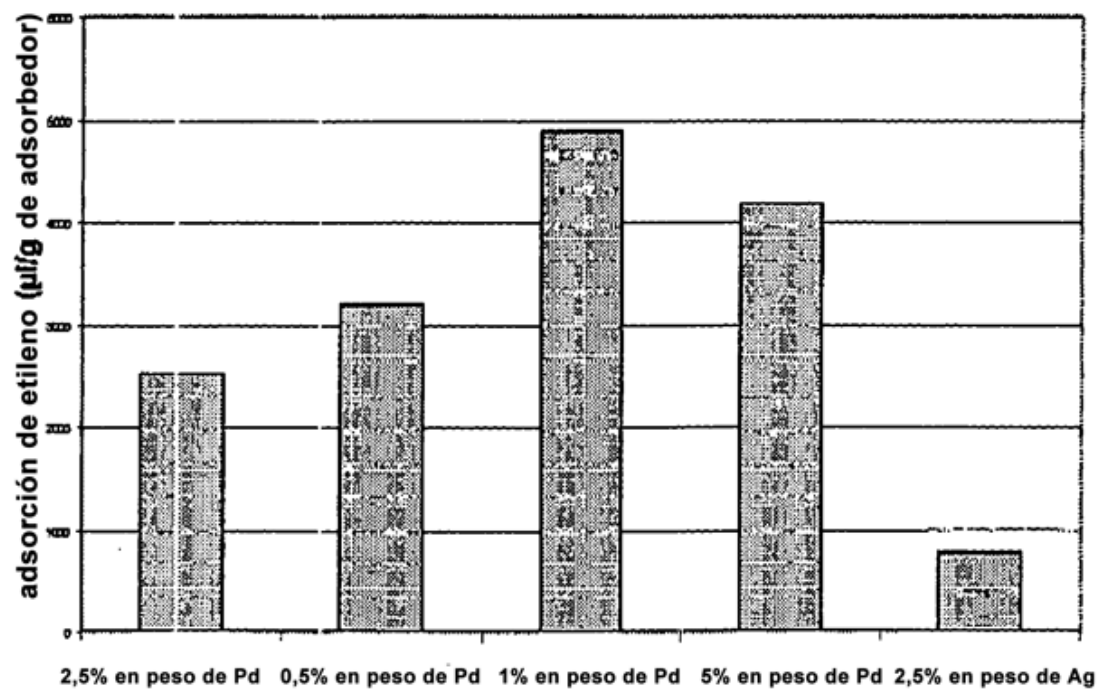


Figura 2

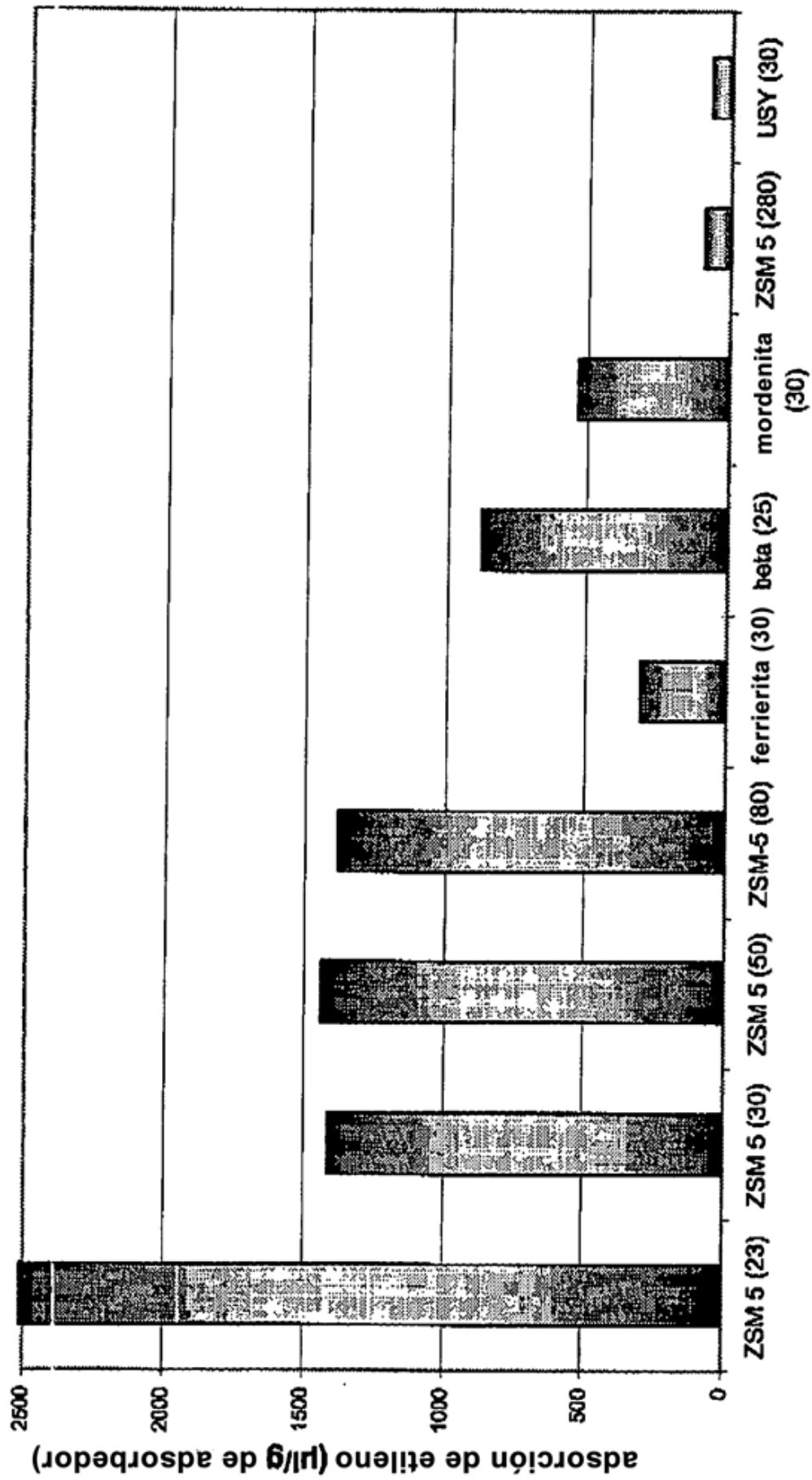


Figura 3

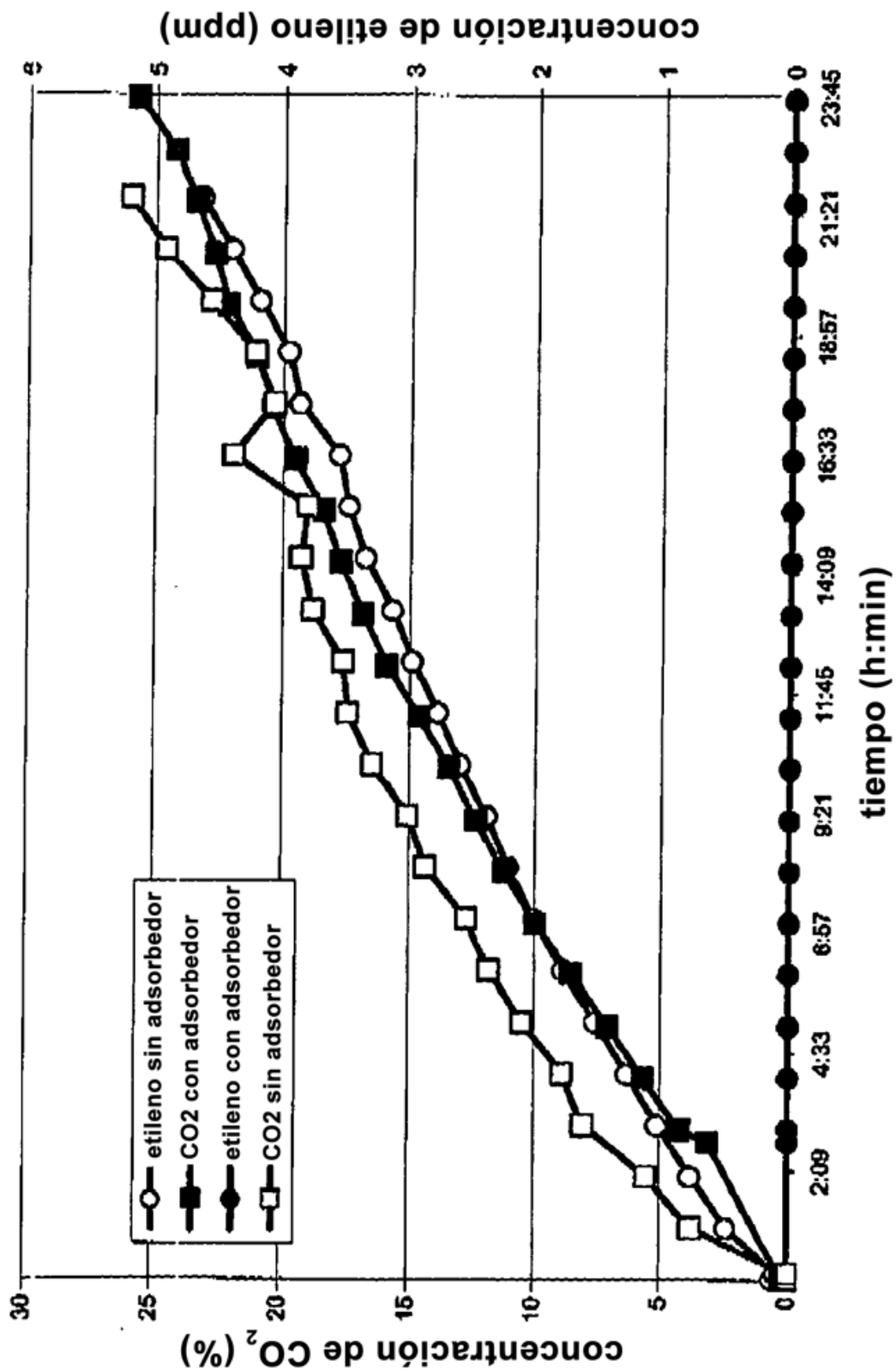


Figura 4

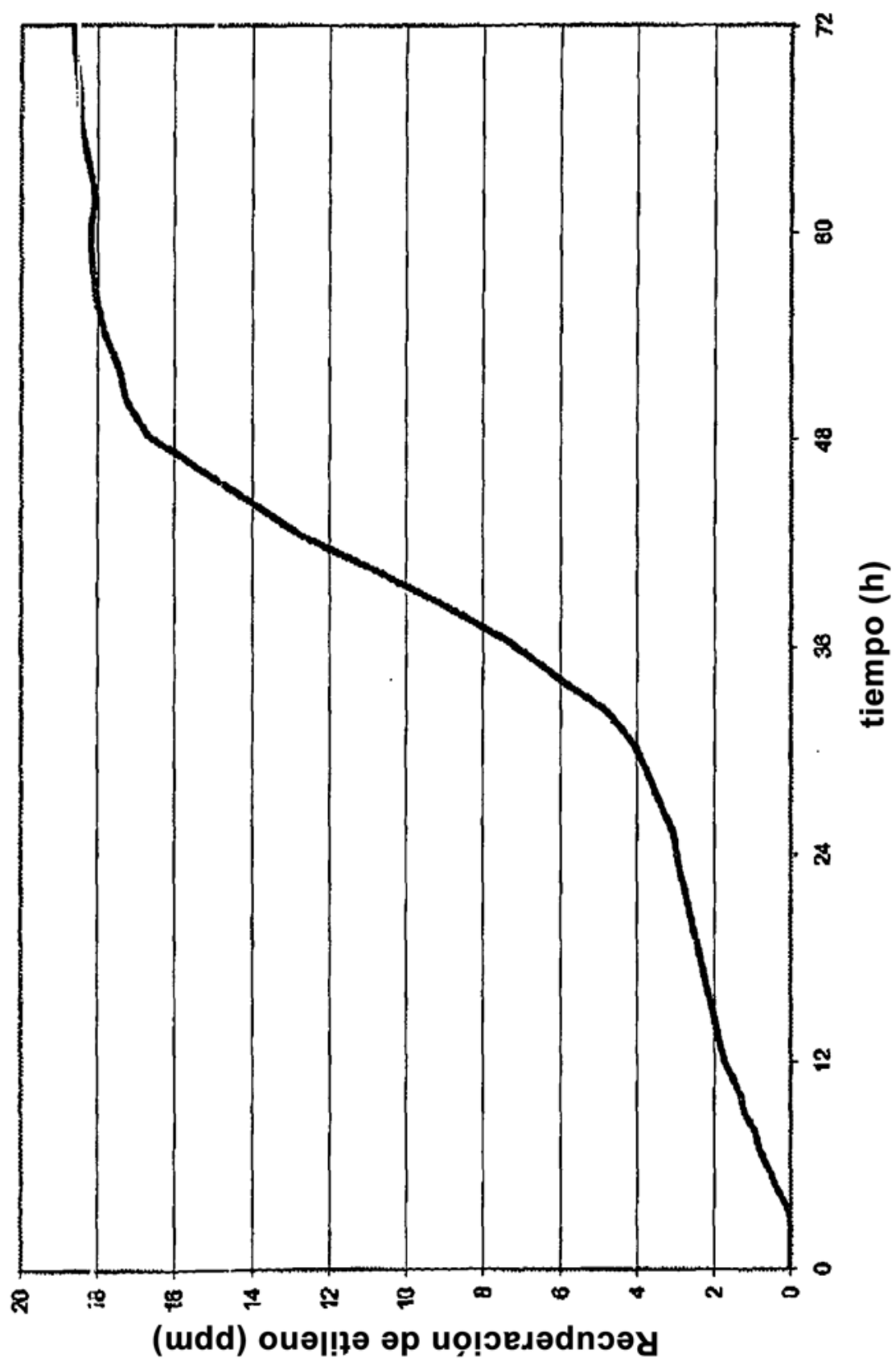


Figura 5

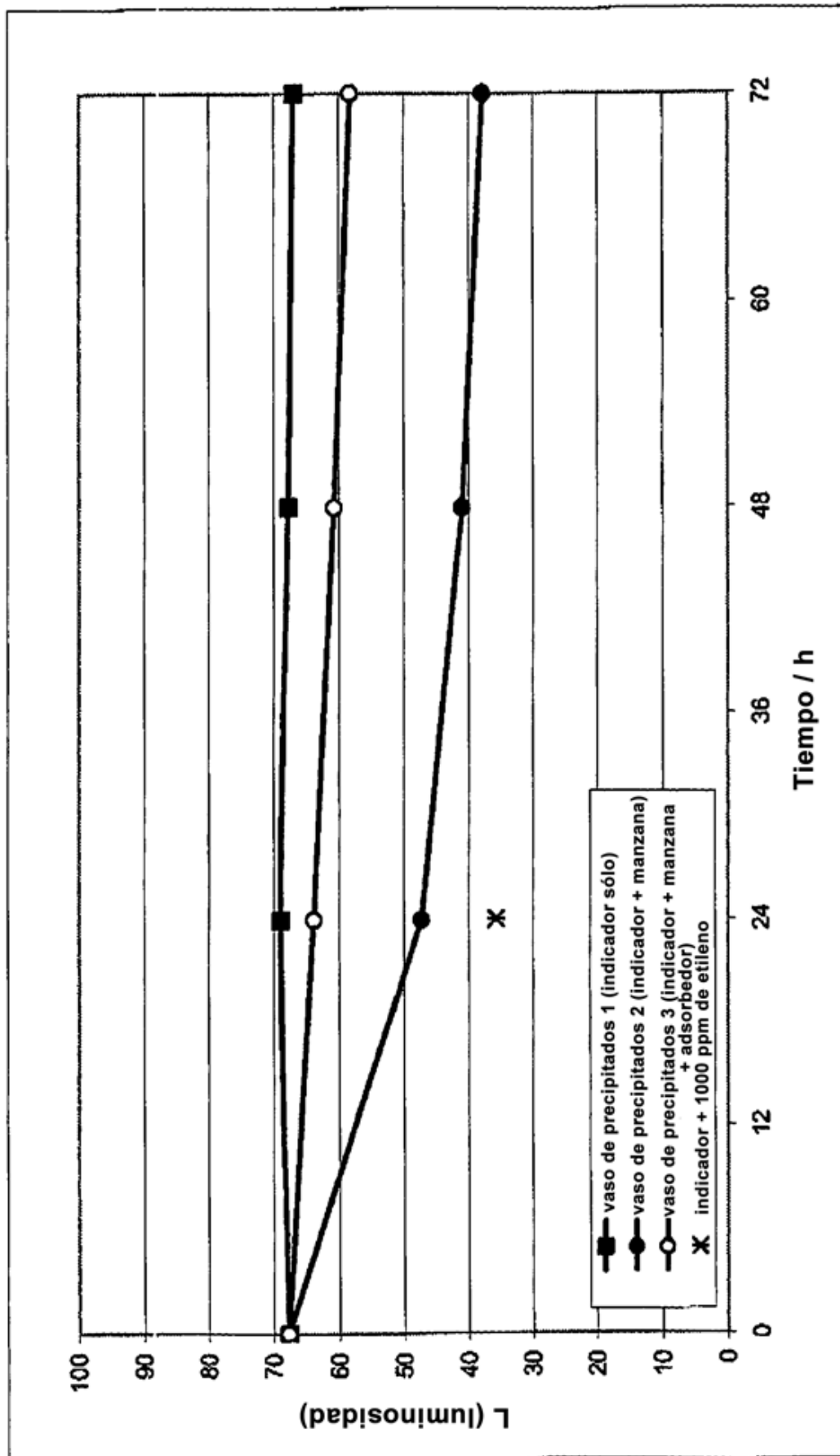


Figura 6