



(51) МПК

B01J 20/18 (2006.01)*B01J 20/32* (2006.01)*B01J 20/34* (2006.01)*A23B 7/148* (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012103475/05, 02.07.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.07.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
02.07.2009 GB 0911478.6

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2013 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2007052074 A2 10.05.2007; . RAMA MVET AL "Controlled-Atmosphere Storage Effects and Vegetables" 01.01.2003. ENCYCLOPEDIA OF FOOD SCIENCES AND NUTRITION 2ND EDITION, AMSTERDAM [U.A.]: ACADEMIC . PRESS, NL, p.1607-1615; . RU 2007140558 A 10.05.2009; . ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ 6 т.1, Москва, Сов.энциклопед., 1988бс.52-63; . ХИМИЧЕСКИЙ ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ, Москва, Сов.Энциклопед., 1983, с.7,8,12

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 02.02.2012

(86) Заявка РСТ:
GB 2010/051095 (02.07.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/001186 (06.01.2011)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

РОУСЕЛ Элизабет (GB),
СМИТ Эндрю Уильям Джон (GB),
ПАУЛСТОН Стефен (GB)

(73) Патентообладатель(и):

ДЖОНСОН МЭТТИ ПЛС (GB)

(54) ПОГЛОЩЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к применению водородной формы легированного палладием цеолита ZSM-5 для поглощения летучих органических соединений (VOC),

образующихся из органического вещества. Соотношение Si:Al в цеолите ZSM-5 является меньшим или равным 100:1. При этом легированный палладием ZSM-5 используют в

окружающей среде, включающей менее 10% по объему кислорода. 24 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.

R U 2 5 1 6 1 6 3 C 2

R U 2 5 1 6 1 6 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 516 163** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

A23B 7/148 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012103475/05, 02.07.2010**

(24) Effective date for property rights:
02.07.2010

Priority:

(30) Convention priority:
02.07.2009 GB 0911478.6

(43) Application published: **10.08.2013** Bull. № 22

(45) Date of publication: **20.05.2014** Bull. № 14

(85) Commencement of national phase: **02.02.2012**

(86) PCT application:
GB 2010/051095 (02.07.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/001186 (06.01.2011)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**ROUSEL Ehlizabet (GB),
SMIT Ehndrju Uill'jam Dzhon (GB),
PAULSTON Stefen (GB)**

(73) Proprietor(s):

DZhONSON MEhTTI PLS (GB)

(54) **ABSORPTION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS, FORMED FROM ORGANIC MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to application of hydrogen form of palladium-doped zeolite ZSM-5 for absorption of volatile organic compounds (VOC), formed from organic substance. Ratio Si:Al in zeolite

ZSM-5 is lower or equals 100:1. Palladium-doped zeolite ZSM-5 is applied in the environment, including less than 10 volume % of oxygen.

EFFECT: improvement of absorption.

25 cl, 1 dwg, 1 tbl

Настоящее изобретение относится к поглощению летучих органических соединений (VOC), образованных из органического материала, в окружающей среде, которая содержит мало кислорода или не содержит его. Более конкретно, органическое вещество может представлять собой скоропортящиеся органические товары, такие как пищевые продукты.

При хранении свежей продукции в регулируемой атмосфере используют высокие уровни содержания CO_2 и сниженные концентрации кислорода для увеличения срока хранения продукта. Упаковывание в модифицированной атмосфере применяют для повышения срока годности и/или качества пищевых продуктов путем снижения количества кислорода (вплоть до нуля) в атмосфере по сравнению с воздухом. Имеется тенденция упаковывать свежую продукцию в равновесной модифицированной атмосфере, в которой используют высокие уровни содержания CO_2 и сниженные уровни содержания кислорода, и которая позволяет сократить интенсивность дыхания.

Летучие органические соединения (VOC) включают ряд соединений, которые являются производными органического материала. Одним из примеров VOC как производного органического материала является этилен, растительный гормон, который вызывает созревание, тогда как еще одним примером является триметиламин, газ, который обычно выделяется протухающей рыбой.

Удаление VOC, образующихся из органического материала, представляет интерес для многочисленных вариантов применения. Поглощение этилена может предотвращать нежелательное созревание и размягчение, потерю цвета, потерю листьев и прорастание, происходящие в фруктах и овощах, также известно предохранение других пищевых продуктов и продукции садоводства от преждевременной порчи, и может способствовать устранению неприятных запахов.

Для окисления VOC применяли разнообразные способы с использованием Pt на Al_2O_3 или KMnO_4 . Однако, хотя эти системы являются эффективными для удаления VOC, они имеют недостатки, связанные с их применением. Pt на Al_2O_3 действует, каталитически сжигая этилен при повышенных температурах, поэтому Pt на Al_2O_3 необходимо применять в нагретой установке, отделенной от источника VOC (например, смотри патентные документы GB 2163637 A и US 4331693). KMnO_4 не проявляет активности в удалении VOC из влажных окружающих сред. Поскольку органический материал, такой как пищевые продукты, невозможно нагреть без изменения и выделения изначально содержащейся влаги, такие системы непригодны для применения в удалении VOC, образующихся из органического материала.

Другие способы, применяемые для удаления VOC, пригодны для использования при более низких температурах; они включают применение носителей с большой площадью поверхности, обычно в сочетании с активатором, для поглощения VOC. Например, патентный документ JP 2-261341 относится к поглощению этилена из охлаждаемых камер хранения, патентный документ JP 2-233381 относится к адсорбирующей этилен пленке, и патентный документ JP 2000-004783 относится к комбинации поглотителя этилена, дезодоратора и антибактериального продукта для применения в холодильнике. Ни в одной из этих публикаций не раскрыты конкретные материалы носителей, а вместо этого указаны активированный уголь и оксиды металлов как в общем пригодные для применения в качестве носителей. Патентный документ GB 2252968 A относится к адсорбенту, включающему сепиолит в сочетании с цеолитом, и необязательно металл, выбранный из металлов платиновой группы, металлов группы железа, металлов I группы, металлов VII группы и редкоземельных металлов. Наиболее предпочтительные

цеолиты для применения в изобретении, описанном в патентном документе GB '968, представляют собой силикаты, поскольку содержание оксида алюминия в них близко к нулю.

Патентный документ WO 2007/052074 относится к применению легированного палладием цеолита ZSM-5 для поглощения VOC, образующихся из органического вещества. Однако патентный документ WO 2007/052074 не описывает применение легированного палладием ZSM-5 в окружающей среде, содержащей мало газообразного кислорода или не содержащей его.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения, предлагается применение легированного палладием цеолита ZSM-5 для поглощения VOC, образованных из органического материала, в котором соотношение Si:Al в ZSM-5 является меньшим или равным 100:1, и в котором легированный палладием ZSM-5 используют в окружающей среде, включающей менее 10% по объему кислорода. Необязательно соотношение Si:Al в ZSM-5 составляет от 22:1 до 28:1.

По меньшей мере часть адсорбированных VOC после поглощения на легированном ZSM-5 может преобразоваться во вторичные соединения.

В одном варианте исполнения органический материал состоит из скоропортящихся органических товаров, таких как продукты питания и продукция садоводства. Продукты питания могут включать фрукты и/или овощи. Продукция садоводства может включать растения и/или срезанные цветы.

В еще одном варианте исполнения органический материал включает отходы. Такие отходы могут включать кухонные отходы, такие как пищевые отходы, которые создают неприятные запахи в процессе разложения.

Органический материал, из которого образуются VOC, может содержаться внутри контейнера для хранения или в упаковке, так что легированный ZSM-5 находится в замкнутой или полужамкнутой окружающей среде, внутри которой поглощает VOC. В случае скоропортящихся органических товаров контейнер для хранения или упаковка скорее всего представляет собой контейнер или упаковку, внутри которых содержатся изделия, например, упаковочную тару, используемую для хранения изделий при перевозке или расфасовке, внутри которой изделия сохраняют размещенными на витрине перед приобретением. В еще одном варианте исполнения легированный ZSM-5 вводят в контейнер для хранения или в его часть либо в саму упаковку. В дополнительном варианте исполнения легированный ZSM-5 вводят в этикетку, включающую подложку для вложения и сохранения внутри контейнера для хранения или упаковки.

Если скоропортящиеся органические товары включают продукты питания, то легированный ZSM-5 может быть упакован способом, предотвращающим непосредственный контакт с пищевым продуктом, например, за газопроницаемым барьерным слоем. Газопроницаемый барьерный слой мог бы составлять часть пакета или этикетки, заключающих в себя порошкообразный легированный ZSM-5, или же газопроницаемый слой мог бы быть закреплен поверх слоя краски, включающей легированный ZSM-5. Краска могла бы быть нанесена на внутреннюю поверхность контейнера для хранения или упаковки способом печати, литьевым способом, нанесением с помощью валика, кисти, напылением или подобным способом.

Дополнительно, поскольку адсорбционная емкость легированного ZSM-5 является умеренно чувствительной к присутствию воды, легированный ZSM-5 может быть упакован вместе с водопоглощающим материалом, таким как силикагель.

Однако если источником VOC являются отходы, контейнер для хранения или упаковка

могут представлять собой мусоросборник.

Обычно легированный ZSM-5 будет дисперсным и может быть упакован неплотно, как например, в пакетике (смотри выше). Альтернативно, дисперсный материал может быть связан с еще одним объектом, например посредством введения в контейнер для хранения, введения в упаковочный материал (например, пластик, такой как ПЭТ (полиэтилентерефталат)), введения в краску (смотри выше) или просто нанесения в виде покрытия на еще один объект или в него, например, керамический или металлический монолитный материал, такой, какие используются в качестве носителей для катализаторов. Также могут быть применены другие формы подложек с низким падением давления, такие как обычно используемые в качестве носителей для катализаторов. В еще одном варианте исполнения легированный ZSM-5 находится в форме экструдатов, брикетов, таблеток, зерен или гранул. ZSM-5 может быть легирован до или после формования в такие экструдаты, брикеты, таблетки, зерна или гранулы.

В подходящих обстоятельствах могут быть использованы другие методы применения настоящего изобретения.

Одно из преимуществ, связанных с настоящим изобретением, состоит в том, что VOC могут быть адсорбированы при относительно низких температурах, таких как в диапазоне от -10°C до 50°C , более обычно от 0°C до 40°C . Например, температурный диапазон может варьировать от около 0°C до около 35°C или от около 0°C до около 30°C . Это позволяет использовать легированный ZSM-5 в окружающей среде, внутри которой обычно находится органический материал, например, в холодильнике или при комнатной температуре, без необходимости в применении сложного нагревательного и газорециркуляционного оборудования. Однако там, где конкретный вариант применения позволяет использовать оборудование для нагрева и рециркуляции газа (например, система кондиционирования газа), легированный ZSM-5 также может действовать при повышенной температуре, например, выше 60°C .

В одном из вариантов исполнения VOC включают этилен. Этилен представляет собой газообразный гормон, выделяемый растениями, который может вызывать увядание растений и созревание фруктов. Удаление VOC, выделяемых растениями, может замедлять эти процессы, позволяя сохранять пищевые продукты и продукцию садоводства при перевозке и/или при хранении в течение более длительного времени без ускоренной порчи. Поэтому конкретный вариант применения настоящего изобретения ориентирован на промышленность, которая производит, отгружает, экспортирует и продает пищевые продукты и продукцию садоводства. Первоначальные испытания подтвердили, что, в отличие от прототипных методов, применение адсорбента согласно настоящему изобретению могло бы обеспечить возможность увеличения срока хранения созревших и собранных фруктов (Terry L., Ikenhans T., Poulston S., Rowsell E. и Smith A.W.J., Postharvest Biology and Technology, том 45 (2007), стр.214-220). То есть, даже если после сбора урожая было инициировано интенсивное дыхание, можно предотвратить дальнейшее созревание фруктов (или по меньшей мере скорость проявляемого созревания) с использованием легированного палладием ZSM-5 для поглощения этилена.

В еще одном варианте исполнения VOC включают формальдегид и/или уксусную кислоту. Формальдегид и уксусная кислота представляют собой химические вещества с неприятным запахом, которые часто обнаруживаются в доме. Формальдегид может выделяться из прессованных склеенных древесных изделий, таких как фанера, но также находится в красителях, текстильных материалах, пластиках, бумажных изделиях, удобрениях и косметических товарах. Уксусная кислота может выделяться из кухонных

отходов и отходов жизнедеятельности животных. Поэтому один потенциальный вариант применения настоящего изобретения состоит в удалении неприятных запахов из домашней окружающей среды.

Еще один интересный момент состоит в том, что, хотя имеет место некоторое снижение активности легированного палладием цеолита ZSM-5, когда он был подвергнут воздействию воды, он по-прежнему способен действовать эффективно, когда является «влажным». Так как пищевые продукты и продукцию садоводства обычно хранят во влажной окружающей среде, этот признак также является преимущественным для имеющих к этому отношение отраслей промышленности.

Способы получения легированного палладием ZSM-5 известны квалифицированному химику, и включают применение многообразных солей палладия, таких как $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , оксалат палладия, гидрокарбонат тетраамминопалладия, гидроксид тетраамминопалладия и ацетат тетраамминопалладия. Обычно проводят прокаливание ZSM-5 после пропитки по меньшей мере одной солью палладия, однако для некоторых вариантов применения это может быть ненужным. Примеры легированного палладием ZSM-5, которые подвергают прокаливанию, будут включать по меньшей мере частично окисленный палладий.

Сам палладий может составлять от 0,1% по весу до 10,0% по весу, в расчете на общий вес ZSM-5, необязательно от 0,5% по весу до 5,0% по весу, в расчете на общий вес ZSM-5.

Легированный ZSM-5 преимущественно может быть использован в окружающей среде с регулируемой атмосферой или модифицированной атмосферой. В одном варианте исполнения кислород присутствует в этих окружающих средах на уровне содержания в диапазоне между $\geq 0,5\%$ по объему и $< 10\%$ по объему. Например, уровень содержания кислорода может составлять около 1% по объему, около 2% по объему, около 3% по объему, около 4% по объему, около 5% по объему, около 6% по объему, около 7% по объему, около 8% по объему или около 9% по объему. В еще одном варианте исполнения уровень содержания кислорода по существу составляет 0% по объему. Остальное количество в составе газа может включать инертный газ (такой как азот), необязательно диоксид углерода и/или необязательно монооксид углерода.

В одном варианте исполнения легированный ZSM-5 проявляет эффективность поглощения VOC до уровня, меньшего или равного 0,10 части на миллион (ppm), необязательно до уровня, меньшего или равного 0,05 ч/млн. В еще одном варианте исполнения легированный ZSM-5 проявляет эффективность поглощения всего количества VOC, то есть до состояния, когда остаточное количество VOC не детектируется.

Еще одно преимущество настоящего изобретения заключается в том, что легированный ZSM-5 может быть использован для непрерывного удаления VOC в течение продолжительного периода времени, например, нескольких дней, (реальная продолжительность зависит от условий окружающей среды, внутри которой его используют). Кроме того, после применения ZSM-5 можно нагреть до температуры 250°C в течение 30 минут на воздухе для высвобождения VOC, адсорбированных на ZSM-5, и любых присутствующих вторичных соединений, тем самым регенерируя легированный палладием ZSM-5 для дальнейшего применения. Это позволяет использовать легированный палладием ZSM-5 в течение продолжительного периода времени, затем извлекать его из источника VOC, регенерировать и использовать повторно. Поскольку процесс регенерации не является ни длительным, ни дорогостоящим, это значит, что легированный ZSM-5 представляет собой экономичный

продукт для удаления VOC. Достойно упоминания то, что, напротив, регенерация KMnO_4 невозможна, так как материал разлагается при нагревании на K_2O и оксид(-ды) марганца.

Чтобы определить время, когда легированный ZSM-5 достиг предела адсорбционной емкости в отношении VOC и поэтому нуждается в регенерации, может быть включен индикатор VOC для использования вместе с легированным ZSM-5. Пригодные индикаторы включают индикатор этилена на основе палладия, раскрытый в патентной заявке JP 60-202252.

Для того, чтобы изобретение можно было понять более полно, приведены нижеследующие неограничивающие Примеры только в порядке иллюстрации, и с привлечением сопроводительных чертежей, в которых:

Фигура 1 представляет график, показывающий адсорбцию этилена со временем на ZSM-5, легированном палладием, в окружающей среде, включающей около 8,4% по объему кислорода.

ПРИМЕР 1

Получение легированных носителей

Легированный носитель, также известный как адсорбент, приготовили с использованием импрегнирования по методу первоначального смачивания. Обычно 20 г носителя (например, водородной формы цеолита) пропитывали такими солями, как нитрат или хлорид палладия, и затем высушивали при температуре 110°C перед проведением прокаливании на воздухе при температуре 500°C в течение 2 часов.

ПРИМЕР 2

Измерения адсорбции этилена

Измерения проводили в реакторе с поршневым режимом течения при температуре 21°C, с использованием 0,1 г легированного носителя с размером частиц 250-355 мкм, при величине расхода потока 50 мл/мин газа, включающего переменные концентрации O_2 , 200 ч/млн C_2H_4 , с ~80%-ной относительной влажностью, а остальное количество составлял азот. Результаты этого эксперимента изложены ниже:

Концентрация O_2 , % по объему	Адсорбционная емкость в отношении этилена, мкл.г ⁻¹
10	3500
4	3600
2	3800
1	3700
0	6050

ПРИМЕР 3

Измерения адсорбции этилена

Измерения проводили при температуре 21°C с 0,1 г легированного носителя с размером частиц 250-355 мкм. Из банки емкостью 1 литр частично откачали воздух, и затем наполнили ее 500 ч/млн этилена в азоте, который смешался с оставшимся воздухом так, что начальная концентрация кислорода составляла 8,4% по объему.

Фигура 1 иллюстрирует, что легированный палладием (Pd) носитель поглотил по существу весь этилен в течение периода около 12 часов.

Формула изобретения

1. Применение водородной формы легированного палладием цеолита ZSM-5 для поглощения летучих органических соединений (VOC), образующихся из органического

материала, где соотношение Si:Al в водородной форме ZSM-5 является меньшим или равным 100:1 и где водородную форму легированного палладием цеолита ZSM-5 используют в окружающей среде, содержащей менее 10% по объему кислорода.

2. Применение по п.1, где соотношение Si:Al в водородной форме ZSM-5 варьирует от 22:1 до 28:1.

3. Применение по п.1 или 2, где органический материал состоит из скоропортящихся органических товаров.

4. Применение по п.3, где скоропортящиеся органические товары включают продукты питания.

5. Применение по п.4, где продукты питания включают фрукты и/или овощи.

6. Применение по п.1, где скоропортящиеся органические товары включают продукцию садоводства.

7. Применение по п.6, где продукция садоводства включает растения и/или срезанные цветы.

8. Применение по п.1, где органический материал включает отходы.

9. Применение по п.1, где органический материал содержится в контейнере для хранения или в упаковке.

10. Применение по п.9, где водородную форму легированного палладием цеолита ZSM-5 вводят в контейнер для хранения или упаковку либо в их часть.

11. Применение по п.9, где водородную форму легированного палладием цеолита ZSM-5 вводят в этикетку, включающую подложку для вложения и сохранения внутри контейнера для хранения или упаковки.

12. Применение по п.9, где контейнер для хранения или упаковка представляют собой мусоросборник.

13. Применение по п.1, где VOC адсорбируются при температуре от -10°C до 50°C.

14. Применение по п.13, где VOC адсорбируются при температуре от 0°C до около 40°C, предпочтительно от 0°C до 30°C.

15. Применение по п.1, где VOC включают этилен.

16. Применение по п.1, где VOC включают формальдегид и/или уксусную кислоту.

17. Применение по п.1, где палладий составляет от 0,1% по весу до 10,0% по весу в расчете на общий вес водородной формы легированного палладием цеолита ZSM-5.

18. Применение по п.17, где палладий составляет от 0,5% по весу до 5,0% по весу в расчете на общий вес водородной формы легированного палладием цеолита ZSM-5.

19. Применение по п.1, где окружающая среда представляет собой окружающую среду с регулируемой атмосферой или модифицированной атмосферой.

20. Применение по п.1, где кислород присутствует в количестве, варьирующем между $\geq 0,5\%$ по объему и $< 10\%$ по объему.

21. Применение по п.1, где VOC адсорбируются до уровня, меньшего или равного 0,10 ч/млн.

22. Применение по п.21, в котором VOC адсорбируются до уровня, меньшего или равного 0,05 ч/млн.

23. Применение по п.1, где водородную форму легированного палладием цеолита ZSM-5 нагревают до температуры 250°C в течение 30 минут на воздухе для высвобождения VOC, адсорбированных на водородной форме легированного палладием цеолита ZSM-5, и любых присутствующих вторичных соединений, тем самым регенерируя водородную форму легированного палладием цеолита ZSM-5 для дальнейшего применения.

24. Применение по п.1, в котором водородная форма легированного палладием

цеолита ZSM-5 используется с индикатором VOC.

25. Применение по п.1, в котором водородная форма легированного палладием цеолита ZSM-5 находится в форме этикетки, пакетика или краски, или нанесена в виде покрытия на носитель для катализатора или в него, или находится в форме экструдатов, брикетов, таблеток, зерен или гранул, или введена в упаковочный материал.

10

15

20

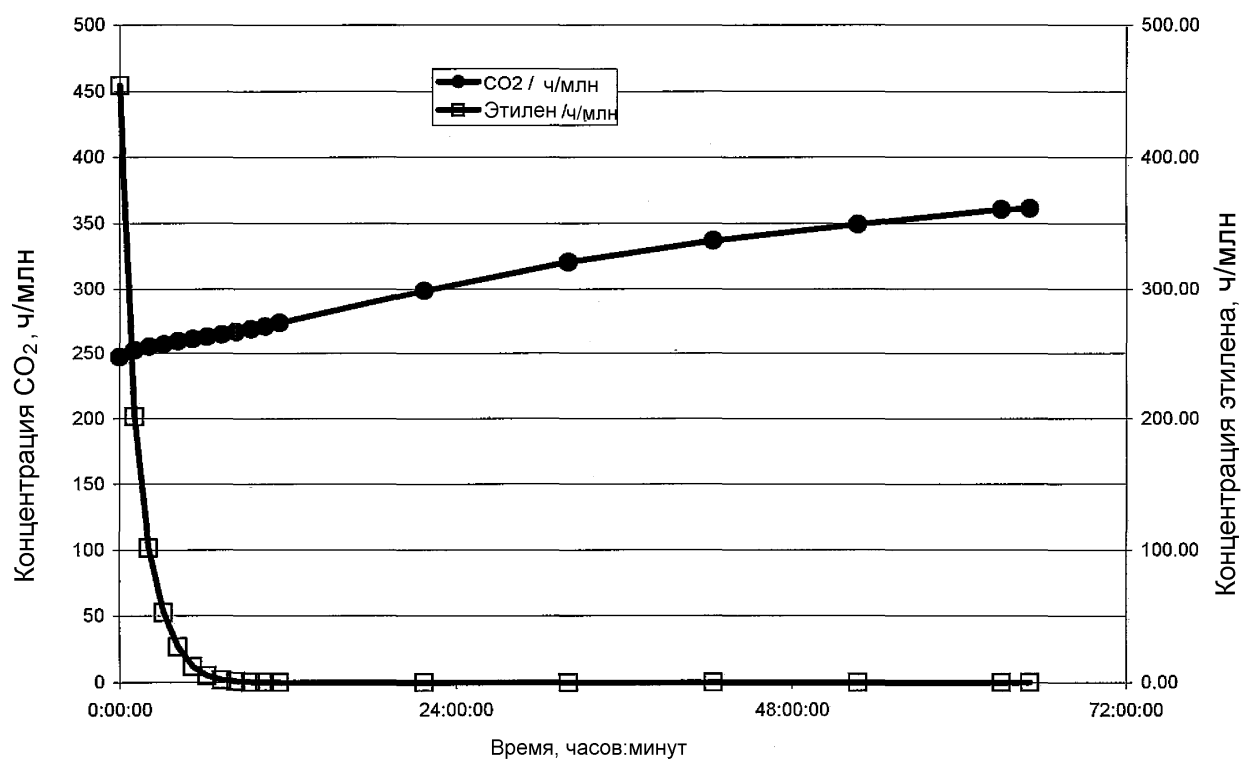
25

30

35

40

45



Фиг.1