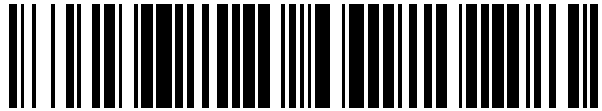


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 356 928**

51 Int. Cl.:

A23B 7/14 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 29/068 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA LIMITADA

T7

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2006 E 06795011 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras limitación: **30.04.2014 EP 1942744**

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 limitada:

16.06.2014

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)
5th Floor 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 356 928 T7

DESCRIPCIÓN

Adsorción de compuestos orgánicos volátiles derivados de materia orgánica

La presente invención se refiere a la adsorción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) derivados de materia orgánica. Más particularmente, la materia orgánica puede ser productos orgánicos perecederos, tales como alimentos. Los VOC son una clase de compuestos de amplia utilidad que incluyen contaminantes ambientales tales como ciertos componentes de gases de escape de vehículos, disolventes y gases de aerosoles, pero también incluyen una variedad de compuestos que se derivan de materia orgánica. Un ejemplo de un VOC derivado de materia orgánica es etileno, una hormona vegetal que produce la maduración, aunque otro ejemplo es trimetilamina, un gas que comúnmente emite el pescado cuando se descompone.

La eliminación de VOC derivados de materia orgánica es de interés para una diversidad de aplicaciones. La adsorción de etileno puede prevenir la maduración y reblandecimiento, pérdida de color, pérdida de hojas y germinación indeseados que tienen lugar en frutas y verduras, también se sabe que previene el deterioro prematuro de productos hortícolas y otros alimentos, y puede ayudar a eliminar olores desagradables.

Se han usado diversos procedimientos para oxidar o quemar VOC usando Pt en Al_2O_3 o $KMnO_4$. Sin embargo, aunque estos sistemas son eficaces para la eliminación de VOC, tienen desventajas relacionadas con su uso. Pt en Al_2O_3 funciona por medio de la combustión catalítica de etileno a temperaturas elevadas, por lo tanto, Pt en Al_2O_3 se tiene que usar en una unidad calentada separada de la fuente de los VOC (véase, por ejemplo el documento GB 2 163 637 A y el documento US 4.331.693). $KMnO_4$ no puede eliminar los VOC de forma eficaz de ambientes húmedos (véase el Ejemplo 4). Como la materia orgánica, tal como alimentos, no se puede calendar si ser alterada y de forma inherente rezuma humedad, tales sistemas no son adecuados para usar en la eliminación de VOC derivados de material orgánica.

Otros procedimientos usados para eliminar VOC son adecuados para usar a temperaturas más bajas; éstos incluyen el uso de soportes de área de superficie elevada, normalmente junto con un promotor, para la adsorción de VOC. Por ejemplo, el documento JP 2-261341 desvela la adsorción de etileno de compartimentos de almacenamiento refrigerados, el documento JP 2-233381 desvela una película de adsorción de etileno y el documento JP 2000-004783 desvela un producto combinado absorbedor de etileno, desodorizador y anti-bacteriano para usar en un refrigerador. Los materiales de soporte específicos no se desvelan en ninguna de estas publicaciones, en su lugar, se indican óxidos de metal y carbono como generalmente adecuados para usar en forma de 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 metales del grupo del platino, metales del grupo del hierro, metales del grupo I, metales del grupo VII y tierras raras. Las zeolitas más preferidas para usar en la invención descrita en el documento GB 2 252 968, son silicalitas ya que su contenido en alúmina es casi cero.

El documento EP947236A1 (Engelhard Corporation) se refiere a un material trampa de hidrocarburo catalizado y un procedimiento para realizarlo. El material comprende un componente de paladio dispersado en un soporte de óxido inorgánico refractario tal como alúmina, y una zeolita que tiene propiedades desorbentes y adsorbentes de hidrocarburos que responden a la temperatura y que tiene un componente de plata dispersado en éste para potenciar las propiedades de adsorción de hidrocarburos.

El documento EP755714A2 (General Motor Corporation) se refiere a un adsorbedor y catalizador de encendido rápido combinados que comprende zeolitas y óxidos en combinación con metales nobles o preciosos con intercambio de iones.

El documento EP1525802A (Perlan Converting AG) se refiere a la adsorción de etileno para el control de la maduración de fruta y verduras. El adsorbedor puede ser una zeolita.

En la actualidad, los inventores han desarrollado un sistema de catalizador capaz de eliminar VOC derivados de materia orgánica a temperatura ambiente, o temperaturas a las que los productos orgánicos, tales como alimentos, se enfrían o se refrigeran para prolongar su vida útil, por medio de la adsorción de dichos gases de forma más eficaz que por medio de los sistemas desvelados en la técnica anterior.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de hidrógeno-ZSM-5 dopado con paladio para adsorber VOC derivados de materia orgánica, en el que la relación Si:Al del hidrógeno-ZSM-5 es menos o igual a 100:1 y en el que los VOC se adsorben a una temperatura de $-10^{\circ}C$ a $30^{\circ}C$. De manera opcional, la relación Si:Al del ZSM-5 es de 22:1 a 28:1.

Al menos una proporción de los VOC adsorbidos se puede convertir en compuestos secundarios después de la adsorción en el ZSM-5 dopado.

En una realización, la materia orgánica está constituida por productos orgánicos perecederos, tales como artículos alimentarios y productos hortícolas. Los artículos alimentarios pueden comprender fruta y/o verdura. Los productos hortícolas pueden comprender plantas y/o flores cortadas.

5 En otra realización, la materia orgánica comprende residuos. Tales residuos pueden incluir residuos de cocina tales como desperdicios de la comida, que producen olores desagradables a su descomposición.

10 La materia orgánica de la que se derivan los VOC puede estar contenida dentro de un recipiente o envase de almacenamiento, de tal forma que el ZSM-5 dopado tiene un entorno cerrado o semi-cerrado dentro del cual adsorbe los VOC. En el caso de productos orgánicos perecederos, el recipiente o envase de almacenamiento probablemente sea el recipiente o envase en el que están contenidos los productos, por ejemplo cajas usadas para almacenar los productos durante el transporte o el envase en el que se mantienen los productos en exposición antes de su compra. En otra realización, el ZSM-5 dopado se incorpora en, o en parte de, el propio recipiente o envase de almacenamiento. En una realización adicional, el el ZSM-5 dopado se incorpora en una etiqueta que comprende un sustrato para la inserción y retención dentro de un recipiente o envase de almacenamiento.

15 Si los productos orgánicos perecederos comprenden artículos alimentarios, el ZSM-5 dopado puede estar envasado de forma que prevenga el contacto directo con el alimento, por ejemplo, detrás de una capa barrera permeable al gas. La capa barrera permeable al gas puede formar parte de un sobre o etiqueta que encierra el ZSM-5 dopado en polvo o la capa permeable al gas se podría fijar en la parte superior de una capa de tinta que comprende el ZSM-5 dopado. La tinta se podría fijar en una superficie interna del recipiente o envase de almacenamiento por medio de la impresión, colado, aplicación de rodillo, cepillado, pulverización o técnicas similares. De forma adicional, como la capacidad de adsorción del ZSM-5 dopado es moderadamente sensible a la presencia de agua (véase ejemplo 4), el ZSM-5 dopado se puede envasar con un material adsorbente de agua, tal como gel de sílice.

20

Sin embargo, si la fuente de VOC es residuos, el recipiente o envase de almacenamiento puede ser un receptáculo de residuos.

25 En general, el ZSM-5 dopado estará en partículas y se envasará sin apretar, tal como dentro de un sobre (véase arriba). De forma alternativa, las partículas se pueden asociar con otro objeto, tal como estando incorporado en un recipiente de almacenamiento, incorporado en una tinta (véase arriba) o simplemente revestido en otro objeto, por ejemplo un monolito de metal o de cerámica, tal como los usados en forma de vehículos catalizadores. También se pueden usar otras formas de sustratos con caída de presión baja, tales como los usados en forma de vehículos catalizadores. En otra realización, el ZSM-5 dopado está en forma de extruidos, pastillas, comprimidos, granos o gránulos. El ZSM-5 se puede dopar antes o después de formarse en tales extruidos, pastillas, comprimidos, granos o gránulos.

30

Otros procedimientos para usar la presente invención se pueden usar en circunstancias apropiadas.

35 Una ventaja relacionada con esta invención es que los VOC se pueden adsorber a temperaturas relativamente bajas, tales como en el intervalo entre -10°C y 50°C, de forma más común entre 0°C y 30°C. Esto permite que el ZSM-5 dopado se use en del entorno en el que se encuentra comúnmente la materia orgánica, por ejemplo, refrigeradores o a temperatura ambiente, sin que se requiera el uso de un equipamiento complejo de calentamiento y recirculación de aire. No obstante, cuando una aplicación particular permite el uso de un equipamiento de calentamiento y recirculación de aire (por ejemplo, un sistema de aire acondicionado) el ZSM-5 dopado también se puede operar a una temperatura elevada, por ejemplo, por encima de 60°C.

40

45 En una realización, los VOC comprenden etileno. El etileno es una hormona gaseosa liberada por las plantas que puede hacer que las plantas se marchiten y que la fruta madure. La eliminación de los VOC producida por plantas puede retrasar estos procesos permitiendo que los productos alimentarios y hortícolas se mantengan durante más tiempo en transporte y/o almacenamiento sin acelerar su marchitamiento. Por lo tanto, una aplicación particular de esta invención es para los sectores que producen, embarcan, exportan y compran productos alimentarios y hortícolas. Las pruebas iniciales han sugerido que a diferencia de procedimientos de la técnica anterior, el uso de un absorbedor de acuerdo con esta invención podría permitir ampliar la vida útil de fruta post-climatérica. (Terry L, Ilkenhans T, Poulston S, Rowsell E y Smith A W J, *Postharvest Biol. and Tech.* —presentado). Esto es, aun después de que se inicie el incremento en la respiración climatérica, se puede prevenir la maduración adicional de la fruta (o al menos ralentizar la velocidad de maduración) usando ZSM-5 dopado con paladio para adsorber etileno.

50

En otra realización los VOC comprenden formaldehído y/o ácido acético. El formaldehído y ácido acético son agentes químicos con mal olor que se encuentran con frecuencia en el hogar. El formaldehído se puede liberar a partir de productos de madera aglomerada prensada, tales como contrachapado, pero también se encuentra en

tintes, textiles, plásticos, productos de papel, fertilizantes y cosméticos. El ácido acético se puede liberar a partir de residuos de cocina y residuos de animales. Por lo tanto, una aplicación potencial de esta invención es eliminar el mal olor del entorno doméstico.

5 Otro punto de interés es que, aunque existe algo de pérdida de actividad en el ZSM-5 dopado con paladio una vez que se ha expuesto al agua, todavía es capaz de funcionar de forma eficaz en "mojado". Como los productos alimentarios y hortícolas normalmente se almacenan en entornos húmedos, esta característica es también ventajosa para los sectores relevantes.

10 Los procedimientos para fabricar ZSM-5 dopado con paladio son conocidos para el químico experto, e incluyen el uso de una diversidad de sales de paladio tales como $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OCH}_3\text{CO}_2)_2$ y PdCl_2 . De forma común, el ZSM-5 se calcinará después de la impregnación con al menos una sal de paladio, sin embargo, esto no será necesario para algunas aplicaciones. Las muestras de ZSM-5 dopado con paladio que se calcinan comprenderán al menos paladio parcialmente oxidado.

El propio paladio puede comprender desde el 0,1% en peso hasta el 10,0% en peso en base al peso total del ZSM-5, opcionalmente del 0,5% en peso al 5,0% en peso en base al peso total del ZSM-5.

15 En una realización, el ZSM-5 dopado es eficaz para adsorber los VOC 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.

20 Otra ventaja de esta invención es que el ZSM-5 dopado se puede usar de forma continua para la eliminación de VOC durante un periodo de tiempo ampliado, por ejemplo varios días, (dependiendo el tiempo real del entorno en el que se usa). Además, después de usar el ZSM-5 se puede calentar a 250°C durante 30 minutos en aire para liberar los VOC adsorbidos en el ZSM-5 y cualquier compuesto secundario presente, regenerando de ese modo el ZSM-5 dopado con paladio para su uso posterior. Esto permite que el ZSM-5 dopado con paladio se use durante periodos de tiempo ampliados, después se elimine de la fuente de VOC, se regenere y se vuelva a usar. Como el proceso de regeneración no es ni largo ni costoso, esto significa que el ZSM-5 dopado es un producto rentable para la eliminación de VOC. Cabe destacar que, por el contrario, la regeneración de KMnO_4 no es posible, ya que el material se descompone con el calentamiento en K_2O y óxido(s) de manganeso.

Con el fin de identificar el tiempo en el que el ZSM-5 dopado alcanza su capacidad de adsorción de VOC y por lo tanto necesita regenerarse, se puede incluir un indicador de VOC para usar con el ZSM-5 dopado. Los indicadores adecuados incluyen el indicador de etileno basado en paladio desvelado en la solicitud de patente JP 60-202252.

30 Con el fin de que la invención se pueda entender de forma más completa, se proporcionan los siguientes Ejemplos no limitantes solamente a modo de ilustración y con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La FIG. 1 es un gráfico que muestra la adsorción de etileno sobre el tiempo por medio de ZSM-5 dopado con paladio (con o sin agua presente en la alimentación de gas, húmedo o seco) y ZSM-5 no dopado, demostrando dicho gráfico que la presencia de dopaje con paladio permite la adsorción de etileno;

35 La FIG. 2 es un gráfico que muestra la adsorción de etileno por medio de ZSM-5 con una relación $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23 con niveles diferentes de dopaje con paladio, que varía entre el 0,5% en peso y el 5% en peso, y para comparación dopaje con plata al 2,5% en peso, dicho gráfico la eficacia del dopaje con paladio sobre la de otro metal y la variación en la capacidad de absorción de etileno con un cambio en el nivel de dopaje;

40 La FIG. 3 es un gráfico que muestra la adsorción de etileno por medio de diferentes zeolitas dopadas con paladio (relaciones $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ proporcionadas entre corchetes) cargando Pd en todos los casos si el 2,5% en peso, mostrando dicho tráfico que la adsorción de etileno por medio de zeolitas dopadas con paladio es la mejor para las muestras de ZSM-5 con una relación relativamente baja de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$;

La FIG. 4 es un gráfico que muestra las concentraciones de CO_2 y etileno medidas en un ejemplo usando un plátano como materia orgánica a partir de la que se deriva el etileno (véase el Ejemplo 5 para estudio adicional); y

45 La FIG. 5 es un gráfico que muestra la adsorción de etileno por medio de un monolito revestido con Pd/ZSM-5 al 2,5% en peso; y

La FIG. 6 es un gráfico que muestra la luminosidad de un indicador de etileno después de la exposición a una manzana, una manzana y adsorbedor, y el adsorbedor por sí mismo (con una medida de referencia del indicador por sí mismo después de la exposición a etileno).

50 **Ejemplo 1**

Preparación de los soportes dopados

Los soportes dopados, también conocidos como adsorbedores, se prepararon usando el procedimiento de impregnación por humedad incipiente. De forma típica, 20 g del soporte (por ejemplo, la forma hidrogenada de la zeolita) se impregnó con la sal de nitrato o sal de cloruro del metal apropiado (por ejemplo paladio), y se secó a 110°C antes de calcinarse en aire a 500°C durante 2 horas.

Ejemplo 2**Medidas para la adsorción de etileno**

Se llevaron a cabo las medidas en un reactor de flujo de pistón a 21°C con 0,1 g de soporte dopado de tamaño de partículas 250 µm – 355 µm con una velocidad de flujo de 50 ml/min de gas que comprende O₂ al 100%, C₂H₄ a 200 ppm, agua al ~1% (cuando está presente) y He/Ar en equilibrio.

Ejemplo 3**Adsorción de etileno por medio de dopaje con paladio sobre una diversidad de soportes**

Las muestras de carbono activado dopado con Pd al 4,0% en peso y Pd Pd/ZSM–5(23) al 2,5% en peso se realizaron de acuerdo con el Ejemplo 1 (usando sal de cloruro de paladio y nitrato de paladio respectivamente) y diversos carbonos activados. Las muestras se analizaron para detectar su capacidad de adsorción de etileno, de acuerdo con el Ejemplo 2. Los resultados se indican a continuación:

Adsorbedor	Adsorción de etileno n/µl g ⁻¹
Pd/ZSM-5	32228
PdCl/C (perla negra)	372
PdCl/C (denka)	80
PdCl/C (vulcita)	132
PdCl/C (ketjen)	292
PdCl/C (xc-72R)	205

Este experimento muestra que Pd/ZSM–5 tiene una capacidad de adsorción mucho más elevada que carbono activado dopado con paladio.

Ejemplo 4**Adsorción de etileno “mojado” por medio de ZSM–5 dopado metálico y KMnO₄ en Al₂O₃**

Las muestras de Pd/ZSM–5(23) al 2,5% en peso, realizadas de acuerdo con el Ejemplo 1, y las muestras de KMnO₄ sobre Al₂O₃ al 5% en peso (Condea, 140 m²/g) se analizaron para detectar su capacidad de adsorción de etileno, de acuerdo con el Ejemplo 2. Los materiales se analizaron en seco y después de exposición a agua por medio de la colocación en un desecante que contiene agua a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo establecido. Los resultados de este experimento se indican en la tabla dada a continuación:

Adsorbedor	Pre-tratamiento	Adsorción de etileno n/µl g ⁻¹
Pd/ZSM-5	Calcinado en aire a 500°C	4162
Pd/ZSM-5	Calcinado en aire a 500°C, expuesto a vapor de agua durante 100 horas a 21°C	3753
KMnO ₄ /Al ₂ O ₃	Secado 110°C	750
KMnO ₄ /Al ₂ O ₃	Secado 110°C, expuesto a vapor de agua durante 72 horas a 21°C	0

De forma adicional, las muestras de M/ZSM–5 al 2,5% en peso, M=Pt, Co, Ni, Rh, Ru, Ir, Mo, Cu, W, V, y Au, (todos con una relación SiO₂:Al₂O₃ de 23) se realizaron de acuerdo con el Ejemplo 1 y se analizaron para detectar

su capacidad de adsorción de etileno después de haberse expuesto a agua como se indica anteriormente. Las capacidades de adsorción de etileno medidas eran menores que $60 \mu\text{l g}^{-1}$ de catalizador para todas las muestras.

Este experimento muestra que la zeolita dopada con paladio solamente pierde aproximadamente el 10% de su capacidad de adsorción de etileno seco cuando en mojado. Todos los otros materiales analizados muestran adsorción de etileno insignificante en mojado, mientras que KMnO_4 sobre Al_2O_3 pierde toda su función de adsorción de etileno en mojado.

Ejemplo 5

Adsorción de etileno de la fruta

Se colocó un plátano (que pesaba aproximadamente 150 g) en un recipiente hermético de 1,15 litros de volumen y se dejó durante aproximadamente 1 día. El aumento de la concentración en CO_2 y etileno se midió como una función de tiempo usando Cromatografía de Gas. El experimento se repitió después con 0,2 g de adsorbedor (Pd/ZSM-5 al 2,5% en peso) presente en el recipiente.

Como se puede observar con referencia a la FIG. 4, el plátano solo llevó a un aumento aproximadamente lineal en ambas concentraciones de CO_2 y etileno, mientras que cuando el adsorbedor estaba presente no había aumento detectable en la concentración de etileno, mientras que la concentración de CO_2 aumentó aproximadamente a la misma velocidad que la anterior, indicando una velocidad de respiración similar.

Se llevaron a cabo experimentos adicionales con una diversidad de fruta colocándose en el mismo recipiente hermético y se dejó durante aproximadamente 20 horas para proporcionar los siguientes resultados:

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

Ejemplo 6

Adsorción de etileno usando un monolito

- 5 Un monolito catalizador de cordierita de 900 cpsi (celdas por cada $6,45\text{cm}^2$) del tipo comúnmente usado en catalizadores exhaustos de vehículos, que pesaba 3 g con dimensiones de 2,2 cm de diámetro y 2,5 cm de longitud, se revistió con una suspensión de Pd/ZSM-5 al 2,5% en peso. La suspensión se preparó usando ZSM-5 dopado finamente triturado suspendido en agua (el ZSM-5 dopado se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1). La carga del recubrimiento sellador era $0,28\text{ g/cm}^2$. Se analizó el monolito para detectar su capacidad de adsorción de etileno en un banco de pruebas ITK a una velocidad de flujo de 10 ml/min usando gas que comprende O_2 al 10%, C_2H_4 a 20 ppm y Ar en equilibrio. Los resultados del análisis se pueden ver en la FIG. 5.
- 10 Este experimento muestra que el monolito revestido con el adsorbedor es capaz de eliminar casi todo el etileno presente a lo largo de varios días. (Experimentos adicionales mostraron que la velocidad de adsorción de etileno aceleraba cuando se incrementaba la temperatura a la que se llevaba a cabo el experimento).

Ejemplo 7**Absorción de etileno en presencia de un indicador**

- 15 Se preparó un indicador de etileno de acuerdo con la solicitud de patente JP 60-202252 (esencialmente una solución ácida de molibdato de amonio y sulfato de paladio impregnada sobre un soporte poroso). Cuando se expuso a etileno, este material cambió de color de amarillo claro a azul/negro oscuro.
- 20 Se colocó un indicador de 0,5 g en un vaso de laboratorio de vidrio de 1 litro en sí mismo, con solamente una manzana y estando presente una manzana y 0,2 g de adsorbedor de etileno (es decir, vaso de laboratorio 1 = sensor solamente, vaso de laboratorio 2 = fruta + indicador y vaso de laboratorio 3 = fruta + adsorbedor + indicador). Cada vaso de laboratorio se selló con película adherente y se dejó durante 72 horas. En intervalos de 24 horas, se eliminó cada polvo del sensor de etileno y se midió el color en un calorímetro Spectroflash de 500 series. La escala de luminosidad CIELAB (L) se usó para controlar el cambio en la luminosidad del polvo del sensor, en la que un valor de 100 es blanco y un valor de 0 es negro.
- 25 También se expuso una muestra del indicador de etileno a 1000 ppm de etileno durante 24 horas. Las mediciones de color de esta muestra y una muestra recién preparada también se registraron para referencia.
- 30 Como se puede observar con referencia a la FIG. 6, el etileno de la manzana sin secuestrador ha oscurecido el indicador después de 72 horas hasta casi la misma medida que la muestra del indicador de etileno expuesta a 1000 ppm de etileno durante 24 horas. El color de los polvos del sensor en los vasos de laboratorio que contenían la fruta con el adsorbedor no se han oscurecido tanto, mostrando que el adsorbedor de etileno elimina el etileno. Las muestras del sensor de etileno selladas en vasos de laboratorio vacíos no cambiaron de color de forma significativa durante las 72 horas.

Ejemplo 8**Absorción de ácido acético y formaldehído**

- 35 Se llevaron a cabo mediciones usando un saturador a 21°C con 0,1 g de ZSM-5 dopado (23) de tamaño de partículas 250 – 355 μm con una velocidad de flujo de 50 ml/min de gas que comprende O_2 al 10%, 300 ppm de CH_2O ó CH_3COOH y He/Ar en equilibrio.
- 40 La capacidad de adsorción de formaldehído de Pd/ZSM-5(23) al 2,5% en peso resultó ser 9750 $\mu\text{l/g}$ de adsorbedor. La capacidad de adsorción de ácido acético de Pd/ZSM-5(23) al 2,5% en peso resultó ser 29241 $\mu\text{l/g}$ de adsorbedor.

REIVINDICACIONES

1. El uso de hidrógeno-ZSM-5 dopado con paladio para adsorber compuestos orgánicos volátiles (VOC) derivados de materia orgánica en el que la relación Si:Al del hidrógeno-ZSM-5 es menor que o igual a 100:1 y en el que los VOC se adsorben a una temperatura de -10°C a 30°C.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación Si:Al o del hidrógeno-ZSM-5 es de 22:1 a 28:1.
3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la materia orgánica consiste en productos orgánicos perecederos.
4. El uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que los productos orgánicos perecederos comprenden artículos alimentarios.
5. El uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que los artículos alimentarios comprenden fruta y/o verduras.
6. El uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que los productos orgánicos perecederos comprenden productos hortícolas.
7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los productos hortícolas comprenden plantas y/o flores cortadas.
8. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la materia orgánica comprende residuos.
9. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la materia orgánica está contenida en un recipiente o envase de almacenamiento.
10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el hidrógeno-ZSM-5 dopado está incorporado en, o en parte de, el recipiente o envase de almacenamiento.
11. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el hidrógeno-ZSM-5 dopado está incorporado en una etiqueta que comprende un sustrato para la inserción y retención dentro del recipiente o envase de almacenamiento.
12. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, 10 u 11, en el que el recipiente o envase de almacenamiento es un receptáculo de residuos.
13. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que los VOC comprenden etileno.
14. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que los VOC comprenden formaldehído y/o ácido acético.
15. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el paladio comprende del 0,1% en peso al 10,0% en peso, en base al peso total del hidrógeno-ZSM-5 dopado.
16. El uso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el paladio comprende del 0,5% en peso al 5,0% en peso, en base al peso total del hidrógeno-ZSM-5 dopado.
17. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que los VOC se adsorben hasta un nivel menor o igual a 0,10 ppm.
18. El uso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que los VOC se adsorben hasta un nivel menor o igual a 0,05 ppm.
19. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el hidrógeno-ZSM-5 se calienta a 250°C durante 30 minutos en aire para liberar los VOC adsorbidos en el hidrógeno-ZSM-5 y cualquier compuesto secundario presente, regenerando de esa forma el hidrógeno-ZSM-5 dopado para un uso adicional.
20. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el hidrógeno-ZSM-5 dopado se usa con un indicador de VOC.

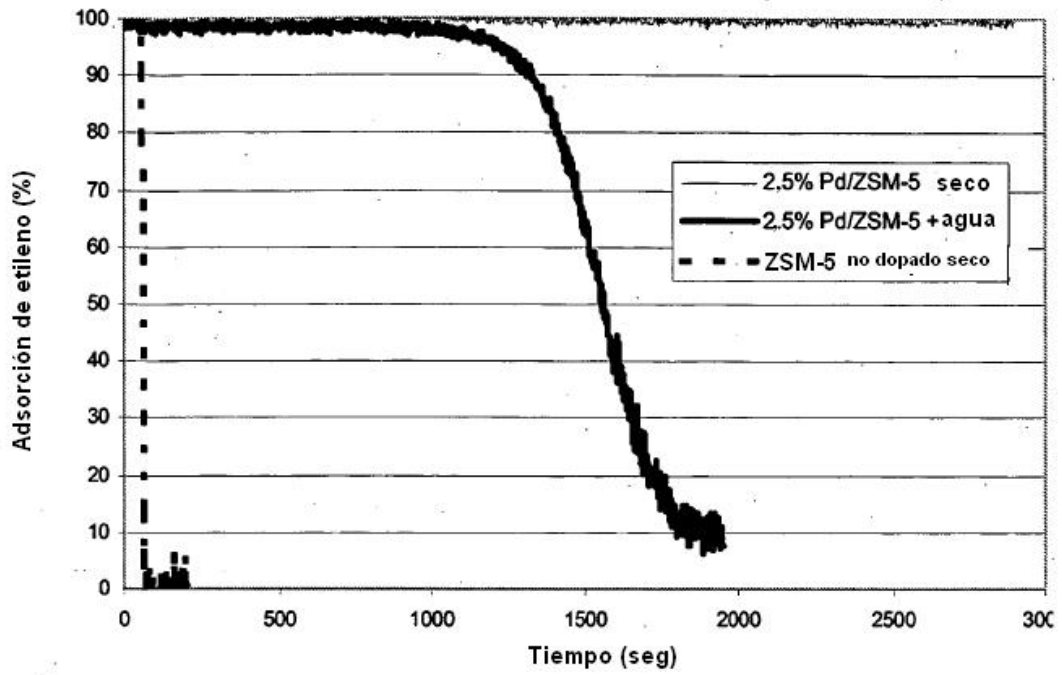


Figura 1

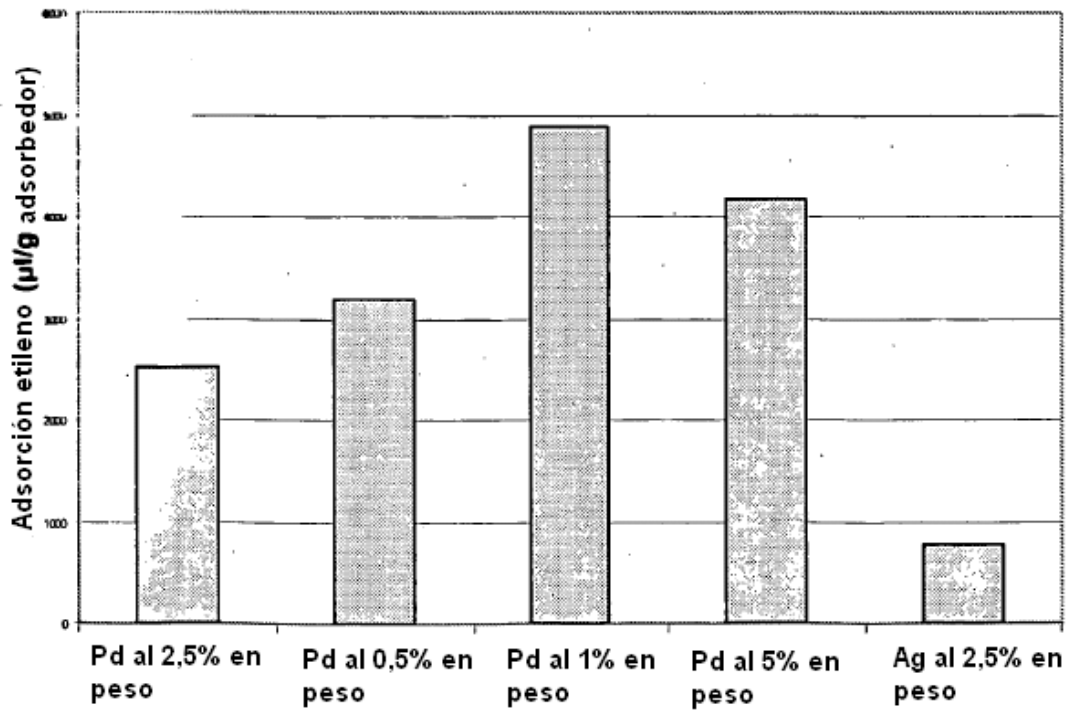


Figura 2

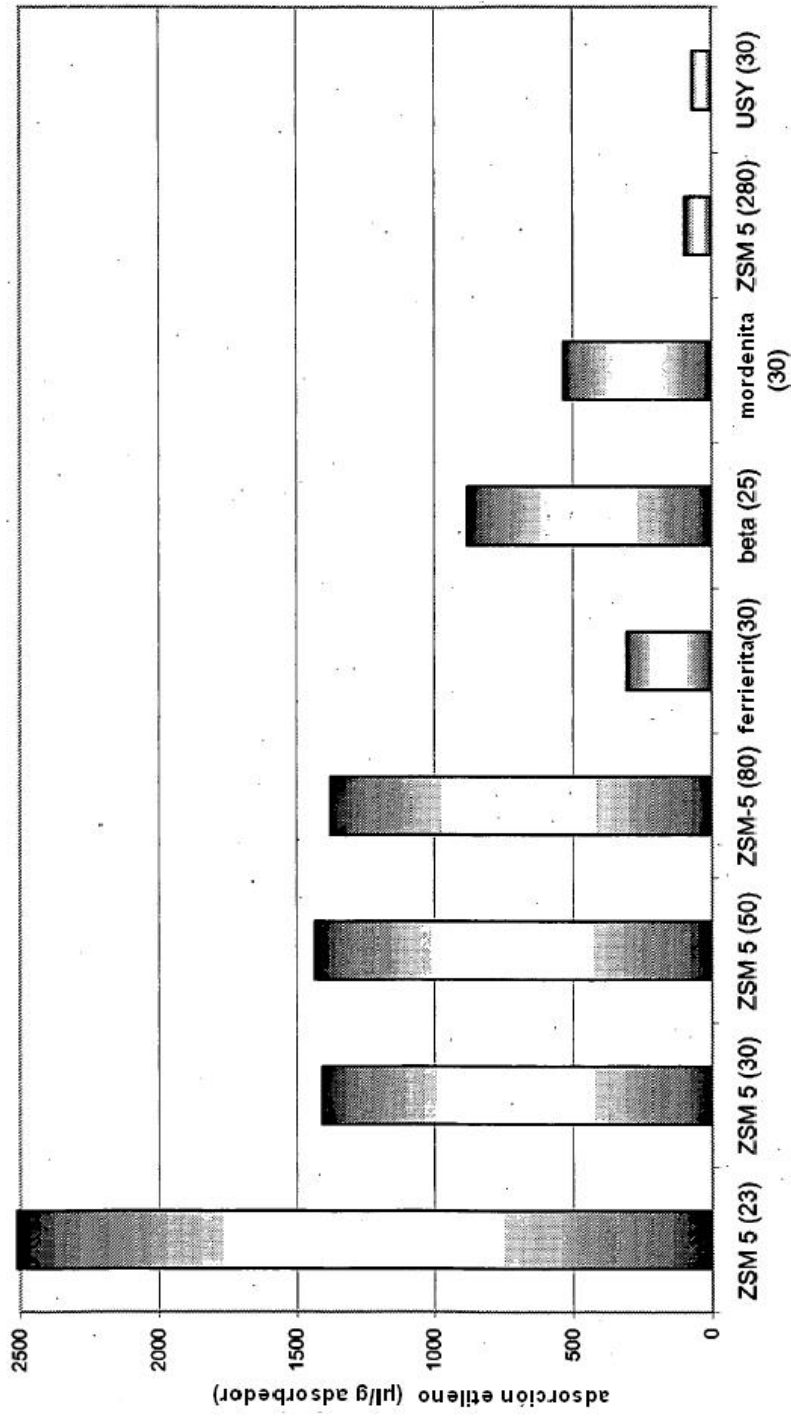


FIGURA 3

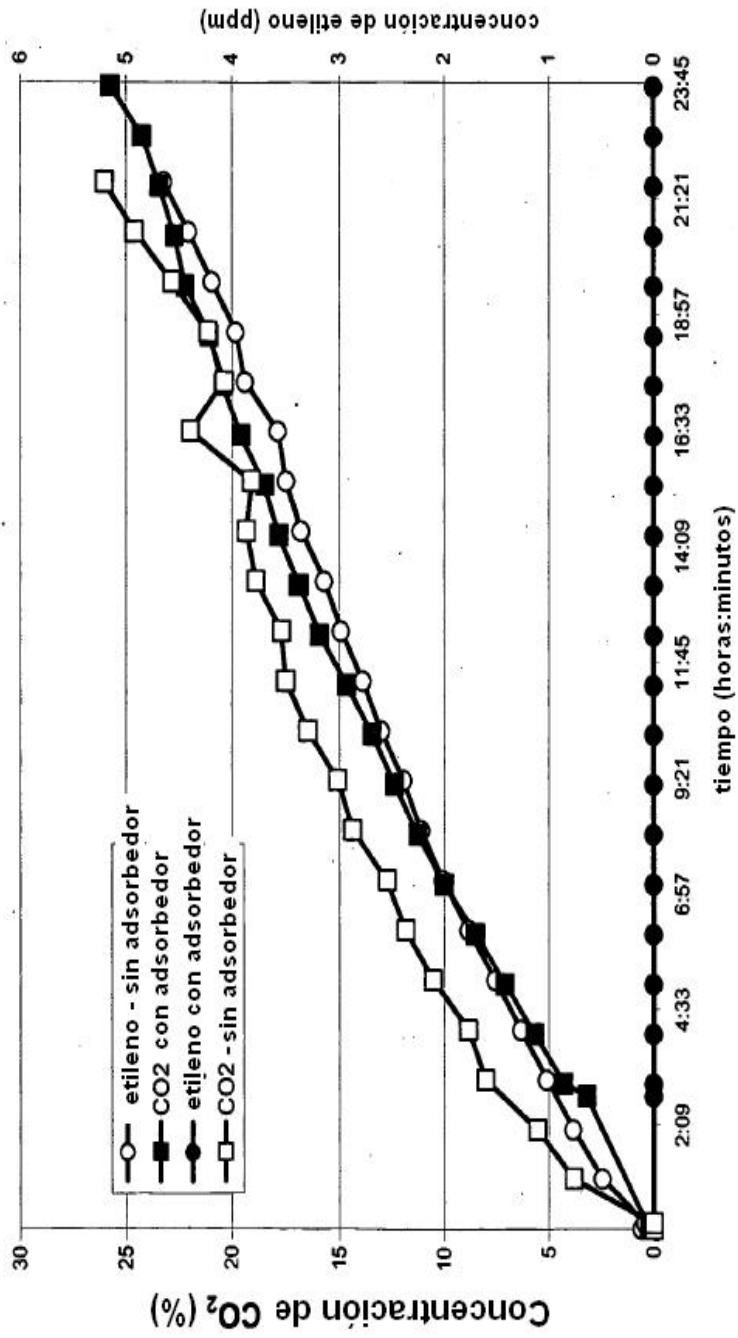


Figura 4

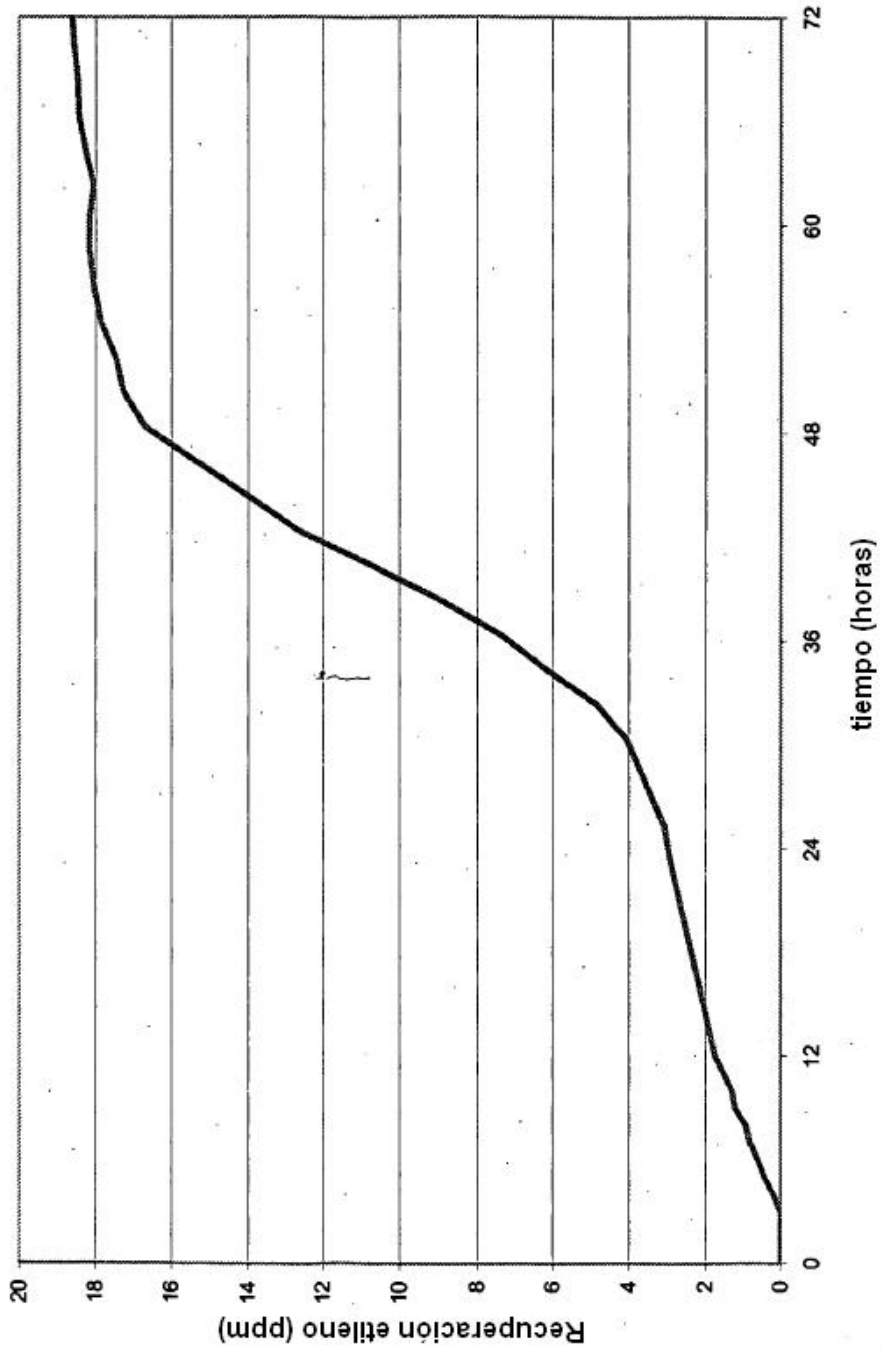


Figura 5

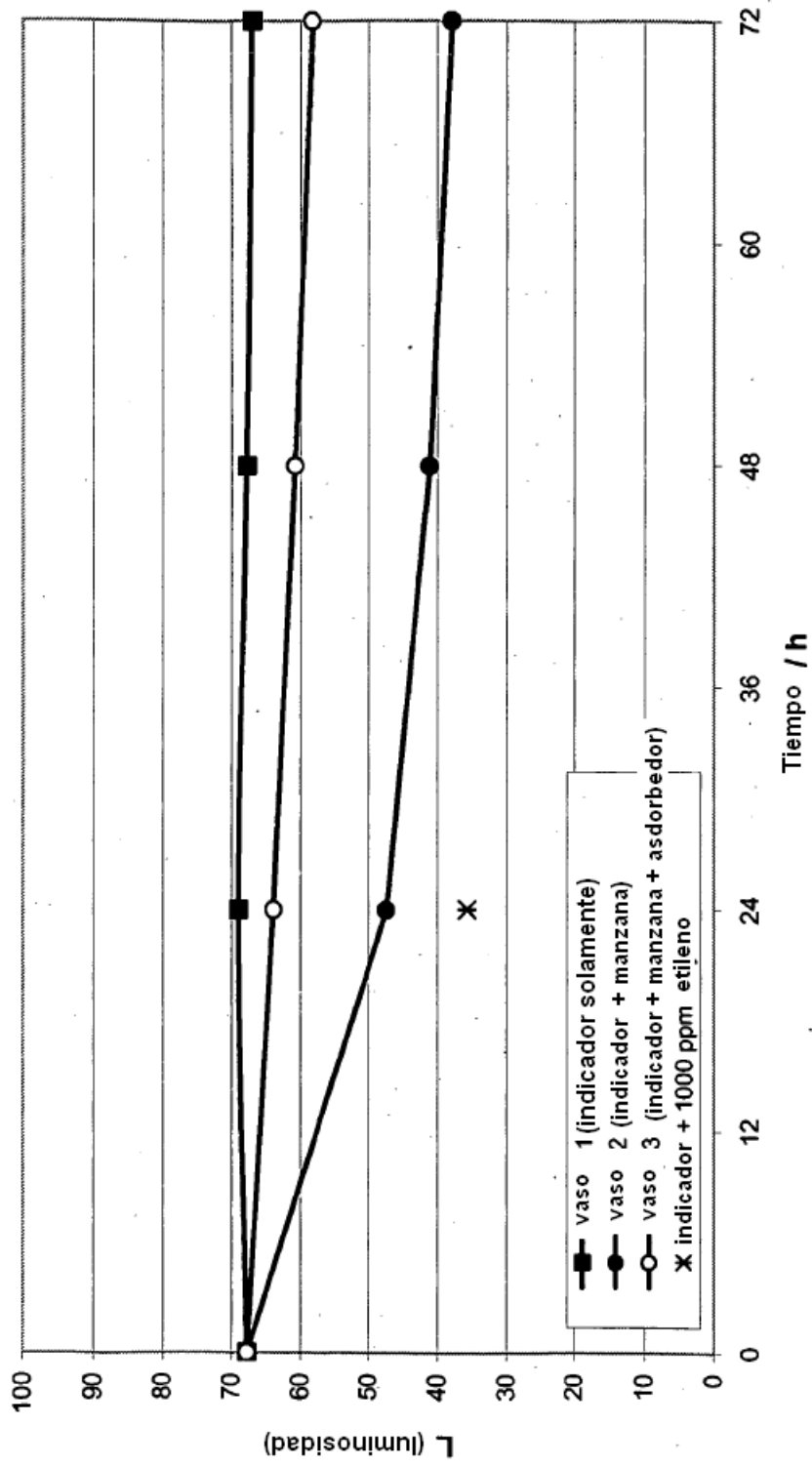


Figura 6