



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102762117 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201180010139. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 02. 18

A23L 3/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08B 30/00 (2006. 01)

10154095. 3 2010. 02. 19 EP

C08L 3/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 08. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/NL2011/050117 2011. 02. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02011/102723 EN 2011. 08. 25

(71) 申请人 艾维贝无限合伙公司

地址 荷兰芬丹

(72) 发明人 马尔科·路易吉·费代里科·朱塞平

彼得·扬·斯米茨

格拉德·威廉·霍夫兰德

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 王玉桂

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

生物聚合物材料的亚临界气体辅助干燥

(57) 摘要

提供一种用于制造脱水生物聚合物粉末的方法，所述方法包括以下连续步骤：a) 提供包含生物聚合物材料和 30 至 60wt% 水的滤饼；b) 使所述滤饼与加压气体接触以从所述滤饼提取水，所述加压气体的压力和温度低于所述气体的临界点；c) 将含水加压气体与所述脱水的滤饼分离；以及 d) 收集脱水的生物聚合物粉末，其中所述加压气体具有至少 0.6MPa(6 巴) 且可达 6MPa(60 巴) 的压力和 10 至 40℃ 的温度。

1. 一种制造脱水生物聚合物粉末的方法,所述方法包括以下连续步骤 :
 - a) 提供包含生物聚合物材料和 30 至 60wt% 水的滤饼 ;
 - b) 使所述滤饼与加压气体接触以从所述滤饼提取水,所述加压气体的压力和温度低于所述气体的临界点 ;
 - c) 将含水加压气体与所述脱水的滤饼分离 ;以及
 - d) 收集脱水的生物聚合物粉末 ,
其中所述加压气体具有至少 0.6MPa(6 巴) 且可达 6MPa(60 巴) 的压力和 10 至 40°C 的温度。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述接触步骤 b) 在 5 至 25°C 的温度下进行。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述生物聚合物材料选自野生植物淀粉、源自转基因植物的淀粉、物理改性的淀粉、化学改性的淀粉、酶改性的淀粉、以及它们的组合的组。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,所述生物聚合物材料是野生植物淀粉。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述加压气体是液化气体。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述加压气体选自二氧化碳、一氧化二氮、乙烷、亚乙基丙烷、环丙烷、丙烯、丁烷和它们的混合物。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述加压气体是具有小于 4MPa(40 巴) 的压力,以及 15 至 25°C 的温度的二氧化碳。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,通过将包含所述生物聚合物材料的水性浆料压向透水性过滤器来制造滤饼。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中,将压缩气体用于对所述水性浆料施加压力。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,所述压缩气体和所述加压气体相同。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,使所述滤饼与所述加压气体接触至少 5 分钟,优选至少 10 分钟,并且更优选至少 60 分钟。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,在所述含水加压气体分离之后,通过除去其中包含的水来对所述含水加压气体进行干燥,并将由此获得的干燥加压气体再循环至所述滤饼。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,通过使所述气体和与所述加压气体不混溶的水吸附剂和 / 或水吸收剂接触,或者利用对于所述气体和水具有选择性的膜而将水从所述加压气体中除去。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,与所述滤饼接触的所述加压气体的含水量低于 0.1wt%。
15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述脱水的生物聚合物粉末的含水量为 21wt% 以下,优选小于 10wt%。
16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述脱水的生物聚合物粉末通过即时压力释放形成。

生物聚合物材料的亚临界气体辅助干燥

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过使用处于亚临界状态的加压气体(增压气体)来制造脱水的生物聚合物粉末的方法。

背景技术

[0002] 在过去一百年里,全球经济活动增加了至少 50 倍。这种异常的生长产生了严重的对于消费和制造两者的当前模式的担忧。随着社会对其工业实践的环境影响的了解增加,更加关注依赖可再生能源和材料的可持续环境体系的概念。生物衍生的聚合物的使用是这种相对新的经济发展概念的重要成分。

[0003] 通过农业或海生原料的转化,或者自然界中发现的酶的利用,显现了新的一类可再生、生物可降解且生物相容的材料。生物聚合物的应用从包装到工业化学品,到计算机储存介质,并且到医用植入装置。除了制造具有独特物理和化学性质的环境友好材料之外,用于产生生物聚合物的方法作为使能耗和废物最小化的新制造手段的可能来源而受到了关注。

[0004] 通常,生物聚合物分为两个主要类别,即通过生物体系如微生物、植物和动物制造的聚合物;以及化学合成但是衍生自生物原料如糖、氨基酸、天然脂肪或油的聚合物。天然存在的生物聚合物包括例如核酸(DNA 和 RNA),蛋白质,多糖(碳水化合物),聚羟基链烷酸酯,多酚,多磷酸酯和多硫酸酯。存在几种不同类别的化学合成生物聚合物。两种特别的组包括由乳酸制造的聚合物和衍生自氨基酸的聚合物的家族。

[0005] 无论是涉及生物合成、发酵的方法,重组生物技术的方法,从植物和高级有机体中提取,还是天然存在的单体的化学聚合,用于分离和制造生物聚合物材料的方法都通常包括用于干燥生物聚合物的程序。经常地,所得的生物聚合物材料以粉末形式提供且通过常规塑性成形技术如挤出和注射成型来处理。

[0006] 干燥程序经常涉及剧烈的脱水处理如热空气干燥,使用化学处理和 / 或需要长干燥时间。例如,已知利用热空气干燥淀粉的常规方法导致淀粉微粒的损坏。特别地,如果生物聚合材料的期望特性受热诱导或氧化损伤不利地影响,则对于脱水处理需要使用较低的温度,但是这导致长的干燥时间。有时必须使用多种干燥技术以减少干燥时间和 / 或实现期望的低水分含量,但是这反而因诸如能量的用量的因素而导致显著的成本增加。因此,这种程序的能耗在生物聚合物的总体制造成本中是重要的因素。

[0007] 对于环境友好且在能耗和成本方面经济的简单、有效的用于干燥生物聚合物材料的方法存在公认的需求。脱水的方法也应该是不会不利地影响生物聚合物材料的期望特性的方法。

[0008] US-A-2004/0210046 和 US-A-2008/0230050 两者都描述了使用致密化气体对淀粉(衍生物)进行物理处理的方法,其中在高于所用气体的临界温度的处理温度下,特别是在 31 到 180°C 之间,且在 5 到 80MPa(50 到 800 巴)之间的处理压力下对淀粉进行必要的处理并持续至少一分钟,致密化气体的密度大于 180kg/m³。由此处理的淀粉指示具有降低含量

的水和脂质,且溶胀和凝胶化行为增强。

发明内容

[0009] 本发明人证实了,通过使用处于亚临界状态中的加压气体来对生物聚合物材料进行脱水是简单且有效的。

[0010] 根据本发明,提供一种用于制造脱水生物聚合物粉末的方法,所述方法包括以下连续步骤:

[0011] a) 提供包含生物聚合物材料和 30 至 60wt% 水的滤饼;

[0012] b) 使所述滤饼与加压气体接触以从所述滤饼提取水,所述加压气体的压力和温度低于所述气体的临界点;

[0013] c) 将含水加压气体与所述脱水的滤饼分离;以及

[0014] d) 收集脱水的生物聚合物粉末。

[0015] 其中所述加压气体具有至少 0.6MPa(6 巴)且可达 6MPa(60 巴)的压力和 10 至 40°C 的温度。

[0016] 由于本处理可以在相对低的温度如环境温度下进行,所以可以避免热曝露的任何可能有害效果,从而使得所述处理特别适合用于处理热敏性生物聚合物材料。尽管运行温度相对低,但是本方法在加压气体的短停留时间内有利地提供高收率的脱水生物聚合物粉末。气体的相对低的运行压力还帮助将运行成本保持为低且避免投资昂贵的高压设备的需求。

附图说明

[0017] 图 1 提供了根据本发明实施方式使用液体二氧化碳干燥淀粉的示意图。

[0018] 图 2A 和 2B 示出了利用亚临界二氧化碳干燥的马铃薯淀粉和使用常规隧道加热器干燥器干燥的野生(天然, native) 马铃薯淀粉的比较布拉班德粘度分析的相应结果。

具体实施方式

[0019] 如上述本文中所指示的,不管生物聚合物材料的分离和 / 或制造是涉及生物合成、发酵的方法,重组生物技术的方法,从植物和高级有机体中提取,还是天然存在的单体的化学聚合,分离和 / 或制备的最终阶段都通常包括用于干燥生物聚合物的程序。在干燥生物聚合物材料的步骤之前,分离和 / 或制备的生物聚合物通常作为滤饼获得,由此将生物聚合物的液态如水性浆料压向液体可渗透的过滤器。

[0020] 根据本发明的方法,然后,可以使包含生物聚合物材料的所得滤饼与加压气体接触以从所述滤饼提取水,所述加压气体的温度和压力低于所述气体的临界点。之后,将含水加压气体与所述脱水的滤饼分离,然后使得可收集脱水的生物聚合物粉末。由此,实际上,将加压气体通过包含生物聚合物材料的床,优选通过生物聚合物材料自身的床。

[0021] 可以通过本方法有利地脱水的生物聚合物材料的典型实例包括核酸,蛋白质,多糖,聚羟基链烷酸酯,多酚,多磷酸酯和多硫酸酯,乳酸聚合物和聚氨基酸。在适当时,生物聚合物材料可以通过重组 DNA 技术由微生物衍生和 / 或制造。

[0022] 在蛋白质之后,多糖是最多样化且复杂的生物聚合物群。大量多糖如黄原胶、葡聚

糖、纤维素和支链淀粉可以通过发酵由特定的细菌或真菌物种制造，而几种多糖如淀粉、纤维素、琼脂、卡拉胶和壳多糖容易地衍生自植物或高级有机体，所述植物或高级有机体还可以被转基因。

[0023] 在本发明的特别优选实施方式中，生物聚合物材料选自野生(天然)植物淀粉，优选源自马铃薯、玉米、小麦、大米、大麦和木薯的淀粉；源自转基因植物的淀粉；物理和 / 或化学改性的淀粉如已经通过凝胶化、酸化、氧化、酯化、醚化、交联或离子改性而改变的淀粉；酶改性的淀粉；或它们的任意组合或混合物。

[0024] 如本文中所用的术语“气体”是指在 0.1MPa(1 大气压；1 巴) 的压力和 20°C 的温度下是气态且可通过将压力提高到至少 1MPa(10 巴)，优选至少 2MPa(20 巴) 来进入液体或超临界状态的物质或元素，或者物质和 / 或元素的混合物。

[0025] 在特别优选的实施方式中，在接触步骤期间加压气体的温度不超过 30°C，更优选其不超过 25°C，且最优选其不超过 20°C。接触步骤的进行特别优选在 5 至 25°C 的温度下，还更优选在 5 至 20°C 的温度下。

[0026] 根据特别优选的实施方式，本方法中所用的加压气体是液化气体。

[0027] 本方法中所用的加压气体可以有利地选自由二氧化碳、一氧化二氮、乙烷、亚乙基丙烷、环丙烷、丙烯、丁烷和它们的混合物组成的组。考虑到其惰性性质、毒理安全性、良好的可利用度及其物理和物化性质，优选二氧化碳。在特别优选的实施方式中，加压气体是具有至少 0.6MPa(6 巴) 且可达 6MPa(60 巴) 的压力，还更优选至少 0.6MPa(6 巴) 但是小于 4MPa(40 巴) 的压力，以及 15 至 25°C 的温度的二氧化碳。二氧化碳的临界点在 31.1°C 下是 7.29MPa (72.9 巴)。

[0028] 为了实现从包含生物聚合物材料的滤饼中提取大量水，重要的是，使所述滤饼与具有低含水量如低于 0.3wt% 的含水量，更特别是低于 0.1wt% 的含水量的加压气体接触。

[0029] 水在加压气体中的溶解度典型地相当低。因此，为了避免使用大量加压气体，优选将加压气体穿过能够除去提取的水的装置再循环。

[0030] 因此，在特别优选的实施方式中，在将加压气体从生物聚合物的脱水滤饼中分离之后，通过除去其中包含的水来对加压气体进行干燥，并将由此获得的经干燥的加压气体再循环至滤饼。通过从加压气体中选择性除去水，可以非常有效地将水以外的成分的提取最小化。特别地，如果使用相对低体积的加压气体，则气体相当迅速地被水以外的提取物饱和，之后，使这种提取物的进一步提取最小化。

[0031] 可以通过本领域中已知的任何适当手段来将水从(再循环)加压气体中除去。可以通过例如降低气体的压力和 / 或温度，从而大大降低水在其中的溶解度来将提取的水从加压气体中回收。可替换地，在本发明的优选实施方式中，可以通过使气体和与加压气体不混溶的水吸附剂和 / 或水吸收剂接触来将水从所述加压气体中除去。水吸附剂和 / 或水吸收剂可以是液体或固体，优选粒状材料。合适的水吸附剂和水吸收剂的实例包括活性硅酸盐，包括活性粘土和铝硅酸盐；无机盐(例如，氯化钙，碳酸氢钠，碳酸钠和硫酸钙)；超强吸水聚合物(尤其是聚丙烯酸酯；丙烯酸酯共聚物，脱乙酰壳多糖盐和表面活性剂处理的聚烯烃如表面活性剂处理的聚丙烯)；纤维素，淀粉和改性淀粉。显著地，可以以天然有机材料如纸、玉米棒、棉、软木、泥煤或麦秆的形式适当使用纤维素和淀粉。

[0032] 根据本发明的特别优选实施方式，通过使气体与活性硅酸盐，尤其是微孔性硅酸

盐(铝硅酸盐如沸石 3A 和 4A 是特别优选的)接触而将水从加压气体中除去,因为这些硅酸盐能够选择性地除去水而不从加压气体中提取更大的分子如香味分子。因此,如前面所解释的,通过从再循环的加压气体中连续除去水,有效地使水以外的(期望)成分从生物聚合物滤饼中的提取最小化。

[0033] 水吸附剂和 / 或水吸收剂材料的用量可适当地用于控制从生物聚合物滤饼中除去的水的量。当水吸附剂或水吸收剂材料的除水容量耗尽时,不再进一步提取水。因此,可以计算除去预定量的水需要多少水吸附剂和 / 或水吸收剂。

[0034] 根据本发明的进一步特别优选实施方式,通过使用提供低能量替代物的气 - 水选择性膜来将水从加压气体中除去。这可以包括具有用于气 / 水分离的微通道的微 / 钠米多孔膜或者水选择性膜如磺化的聚醚醚酮(SPEEK)和气体选择性膜如二氧化碳气体选择性膜如聚二亚甲基硅氧烷(pdms)的组合。

[0035] 本脱水方法的功效可以通过连续地监测再循环加压气体的含水量来适当控制。如果例如已经与生物聚合物滤饼接触的气体的含水量低于特定的预设值,则可以将其用作可以中止所述方法的指示器。此外,如果已经通过 / 越过水吸附剂和 / 或水吸收剂的气体的含水量超过另一个预设值,则其可以指示应该减少循环流动和 / 或水吸附剂和 / 或水吸收剂材料需要再生或替换。

[0036] 改变本方法的不同阶段处的干燥速度以优化脱水的生物聚合物粉末的品质可能是有利的。可以通过除去或添加水吸附剂 / 水吸收剂(同时保持压力)和 / 或通过改变气体循环流速和 / 或通过将气流的一部分转向而使其通过水吸附剂 / 水吸收剂材料来控制干燥速度。根据优选的实施方式,本方法使用高的加压气体初始流速,随着从生物聚合物滤饼中提取水的进行,所述流速逐渐下降。

[0037] 在这点上,例如,将生物聚合物材料的含水量从 40wt% 降低至 20wt% 典型需要的二氧化碳的量比生物聚合物材料的摄入量高 170 倍。利用 CO₂ 进行干燥通常不损害更高的气体流速且不受增大大气体压力大大影响。干燥方法作为生物聚合物材料的含水量的函数呈指数地进行。

[0038] 典型地,本方法中使用的流速表示超过 5 分钟的接触时间。可以使用更短的接触时间。这受生物聚合物滤饼上的压降和特定生物聚合物中的水的特定扩散速度限制。

[0039] 在根据本发明方法的条件下,CO₂ 例如在实践中溶解 0.21wt%。文献中的数据是指在 10MPa(100 巴) 和 40°C 下,在 CO₂ 中为 0.18wt% 水的溶解度。

[0040] 液体 CO₂ 的质量决定在宽范围流速内的干燥。

[0041] 最小的 CO₂ 流速基本上由经济约束和期望的生产率决定。以 wt% 计的生物聚合物材料的最终含水量 x_m 可由方程式(1)计算:

$$[0042] x_m = x_o \exp\left(-\frac{m}{m_c}\right) \quad (1)$$

[0043] 其中 x_o 是以 wt% 计的初始含水量, m 是所用干燥 CO₂ 的质量, 且 m_c 是除去因子 1/e 的水所需要的 CO₂ 的质量。

[0044] 通过本方法获得的脱水的生物聚合物粉末典型地包含 21wt% 以下的水, 优选少于 10wt% 的水。对于商品级的马铃薯淀粉, 例如, 19-21wt% 的水是期望的, 但是对于特别应用,

含水量可能需要更低。在下面本文中阐述的实施例中,需要每千克淀粉滤饼可达 200kg 液体 CO₂ 来达到这种商业可接受的水的水平(含量)。

[0045] 在本方法中,典型地使生物聚合物滤饼与加压气体接触至少 5 分钟,优选至少 10 分钟,最优先选至少 60 分钟,从而实现含水量的大量下降。所用加压气体的质量和气体流动模式决定接触时间。

[0046] 可以与加压气体一起使用共溶剂如乙醇、丁醇和异丁醇以帮助从滤饼中除去水。然而,帮助干燥的这种共溶剂需要关于任何特别的生物聚合物材料进行仔细检查,因为其可能负面影响生物聚合物的特定期望性质。

[0047] 通过下列实施例对本发明进行进一步说明。

[0048] 实施例

[0049] 实施例 – 淀粉滤饼的干燥

[0050] 实验程序

[0051] 在允许在可达 6MPa(60 巴) 的压力下,在液体 CO₂ 流中 0.75 至 1.0kg 滤饼的分批干燥的间歇式反应器中进行滤饼干燥实验。将处理设备的示意图描绘与图 1 中。以两个步骤进行处理。

[0052] 在第一步骤中,CO₂ 抵抗大气压流过预先称重的滤饼。这理论上意味着,滤饼上的压降可以大 [可达 6MPa(60 巴)],但是所述压降限于 0.8MPa(8 巴) 的最大值。

[0053] 在第二步骤中,使用液体二氧化碳对滤饼进行干燥。在 0.8MPa(8 巴) 的最大值下,在 15 至 25°C 的温度下,不超过 120kg/ 小时 (参见下列结果中的值) 的 CO₂ 流通过间歇式反应器。使用分子筛,即 3A 型分子筛对二氧化碳流进行干燥。在这些条件下,水在二氧化碳中的最大溶解度为约 1.2g / kg CO₂。从淀粉(参见下面本文中的淀粉类型)中除去因子 1/e 的水所需要的 CO₂ 的质量被确定为 m_e=0.26。在 5–8 小时之后,根据 CO₂ 的用量,将所得滤饼(粉末)收集,称重并使用 Sartorius MA 30 来确定其含水量(湿度),且在 120°C 下干燥。

[0054] 所用淀粉的类型

[0055] - 将主要含支链淀粉和 20 至 25wt% 直链淀粉的正常马铃薯淀粉用作用于确定干燥性质的参考。

[0056] - 源自包含支链淀粉(Eliane)淀粉的蜡质马铃薯淀粉的新鲜滤饼淀粉。当使用常规气流干燥器或喷雾干燥器时,这种淀粉的干燥速度比正常马铃薯淀粉慢 10 至 15%。

[0057] 实验细节 / 结果

[0058] 实验 I

[0059] 沸石(3A) 的量 :4kg

[0060] 湿淀粉滤饼(正常) 的量 :896. 5g

[0061] 在步骤 1 中压出的水的量 :245ml

[0062] 在步骤 1 之后的重量损失 :27. 3%

[0063] 在步骤 2 中面临滤饼的总 CO₂ 流 :530kg

[0064] 最终流速 :38kg / h

[0065] 在步骤 2 之后的滤饼的量 :584. 9g

[0066] 湿度 :12. 79wt%

[0067] 总重量损失步骤 1+ 步骤 2 :311. 6g (34. 8%)

[0068] 实验 II

[0069] 沸石(3A) 的量 :4kg

[0070] 湿淀粉滤饼(正常) 的量 :1105g

[0071] 在步骤 1 中压出的水的量 :260ml

[0072] 在步骤 1 之后的重量损失 :23. 5%

[0073] 在步骤 2 中面临滤饼的总 CO₂ 流 :210kg

[0074] 最终流速 :103. 4kg / h

[0075] 在步骤 2 之后的滤饼的量 :643. 9g

[0076] 湿度 :20. 55 重量 %

[0077] 总重量损失步骤 1+ 步骤 2 :461. 1g (41. 7%)

[0078] 实验 II 中的湿滤饼与实验 I 相比更湿润, 此外, 在步骤 2 期间的重量损失与预期 (0. 9–1. 3g / kg) 的约 0. 9g / kg 的二氧化碳溶解度一致。这可以导致在实验 I 中产生一些沟道的结论。

[0079] 实验 III

[0080] 沸石(3A) 的量 :4kg

[0081] 湿淀粉滤饼(正常) 的量 :1200g

[0082] 在步骤 1 中压出的水的量 :254ml

[0083] 在步骤 1 之后的重量损失 :21. 2%

[0084] 在步骤 2 中面临滤饼的总 CO₂ 流 :145kg

[0085] 最终流速 :80kg / h

[0086] 在步骤 2 之后的滤饼的量 :751. 1g

[0087] 湿度 :20. 67 重量 %

[0088] 总重量损失步骤 1+ 步骤 2 :448. 9g (37. 4%)

[0089] 结果导致 1. 3g / kg 的水 – 二氧化碳溶解度

[0090] 实验 IV

[0091] 沸石 (3A) 的量 :4kg

[0092] 湿淀粉滤饼(Eliane) 的量 :754g

[0093] 在步骤 1 中压出的水的量 :0ml

[0094] 在步骤 1 之后的重量损失 :0. 0%

[0095] 在步骤 2 中面临滤饼的总 CO₂ 流 :80kg

[0096] 最终流速 :25kg / h

[0097] 在步骤 2 之后的滤饼的量 :648. 2g

[0098] 湿度 :26. 71 重量 %

[0099] 总重量损失步骤 1+ 步骤 2 :105. 8g (14. 0%)

[0100] 与其他实验相比, 初始饼的湿度显著更低。形成渠道的风险高得多。步骤 1 是不可能的, 因为气体立即通过滤饼。然而, 水 – 二氧化碳溶解度为 1. 3g / kg, 与实验 III 中的情况一样。

[0101] 实验 V

[0102] 沸石(3A) 的量 :4kg

- [0103] 湿淀粉滤饼(正常)的量 :1214g
[0104] 在步骤 1 中压出的水的量 :210ml
[0105] 在步骤 1 之后的重量损失 :17. 3%
[0106] 在步骤 2 中面临滤饼的总 CO_2 流 :346kg
[0107] 最终流速 :80kg / h
[0108] 在步骤 2 之后的滤饼的量 :762g
[0109] 湿度 :24. 05wt%
[0110] 总重量损失步骤 1+ 步骤 2 :452g (37. 3%)
[0111] 在步骤 1 之后, 测量滤饼的湿度 (35. 86wt%)。水 - 二氧化碳溶解度为 0. 7g / kg, 约为可能的 1. 3g / kg 的一半。
[0112] 实验 VI
[0113] 沸石 (3A) 的量 :4kg
[0114] 湿淀粉滤饼(正常)的量 :1235g
[0115] 在步骤 1 中压出的水的量 :200ml
[0116] 在步骤 1 之后的重量损失 :16. 2%
[0117] 在步骤 2 中面临滤饼的总 CO_2 流 :250kg
[0118] 最终流速 :65kg / h
[0119] 在步骤 2 之后的滤饼的量 :831g
[0120] 湿度 :24. 72wt%
[0121] 总重量损失步骤 1+ 步骤 2 :404g (32. 7%)
[0122] 水 - 二氧化碳溶解度 =0. 8g / kg。
[0123] 讨论
[0124] 通常, 在湿马铃薯淀粉中, 区分四种水存在于基质中的不同方式 :
[0125] 类型 I :围绕淀粉颗粒的游离水 (基质中的全部水的约 60%)。
[0126] 类型 II :水在接触点处与淀粉颗粒连接。这种水经受毛细管力, 并且照这样, 在基质和水之间存在更多相互作用。
[0127] 类型 III :在颗粒的孔中的水。
[0128] 类型 IV :填隙的水。
[0129] 类型 II 和类型 III 的水占湿淀粉基质中的水的总量的约 20%。为了获得商品级的马铃薯淀粉, 必须将产物干燥至类型 III 的水, 从而获得含水量为约 20wt% 的产物。
[0130] 淀粉滤饼的干燥通常以两步骤程序进行, 由此, 在第一步骤中, 通过真空鼓过滤技术将滤饼的含水量从 50wt% 降至 40wt%。在随后的步骤中, 在隧道加热器 (空气干燥) 中将含水量进一步降至小于 20wt%。这种干燥方法的能耗显著。
[0131] 根据上述实验的结果, 很明显, 构成本发明基础的干燥方法充分地允许在单一程序中除去类型 I, II 和 III 的水, 使得可以由此代替上述常规两段干燥方法 (真空鼓和空气干燥)。如上面本文中前面所述的, 本发明因此提供一种简单的方法, 其在成本和能耗方面也是有效的。
[0132] 从下表中提供的结果还很明显, 6MPa (60 巴) 的滤饼上的高压降对于获得满足商业应用的含水量需要的干燥滤饼不是必要的。这种低压液体二氧化碳的使用在处理、投资

和运行成本方面是有利的。

[0133] 对亚临界 CO_2 干燥的马铃薯淀粉的各种性质进行研究并与使用隧道加热器干燥器干燥的野生马铃薯淀粉进行比较。研究的性质包括尤其是 pH, 粘度分布和使用 Brabender (E 型) 确定的峰值粘度。图 2A 和 2B 分别示出了亚临界 CO_2 干燥的马铃薯淀粉(上述实验 II) 和使用隧道加热器干燥器干燥的野生马铃薯淀粉的布拉班德粘度分析。利用淀粉在软化水中的 3% 悬浮液, 使用 Brabender (E 型, 在 250cmg 下) 来记录粘度曲线。随后的温度曲线以 1.5°C / 分钟从 30°C 增大至 90°C, 在 90°C 下保持 20 分钟, 然后以 1.5°C / 分钟冷却至 30°C。

[0134] 未观察到各种淀粉性质中的显著变化, 这反映了淀粉滤饼的温和且有效的干燥模式。

[0135] 表 1

[0136]

样品 实验	马铃薯淀粉	注释	床上的压降 MPa (巴)	试验前的 湿度 (wt%)	试验后的 湿度 (wt%)
I	湿滤饼(正常)	淀粉干燥, 再润湿的	0.8 (8)	49.50	12.79
II	湿滤饼(正常)	淀粉干燥, 再润湿的	0.8 (8)	49.50	20.55
III	湿滤饼(正常)	淀粉干燥, 再润湿的	0.8 (8)	49.50	20.67
IV	湿滤饼 (Eliane)	淀粉新鲜 滤饼, 支链 淀粉	0.8 (8)	57.50	26.71
V	湿滤饼(正常)	淀粉新鲜 滤饼	0.8 (8)	35.86	24.05
VI	湿滤饼(正常)	淀粉新鲜 滤饼	0.8 (8)	35.86	24.72
参考	参考马铃薯 淀粉			15.2 **	

[0137] ** 使用隧道加热干燥器干燥的。

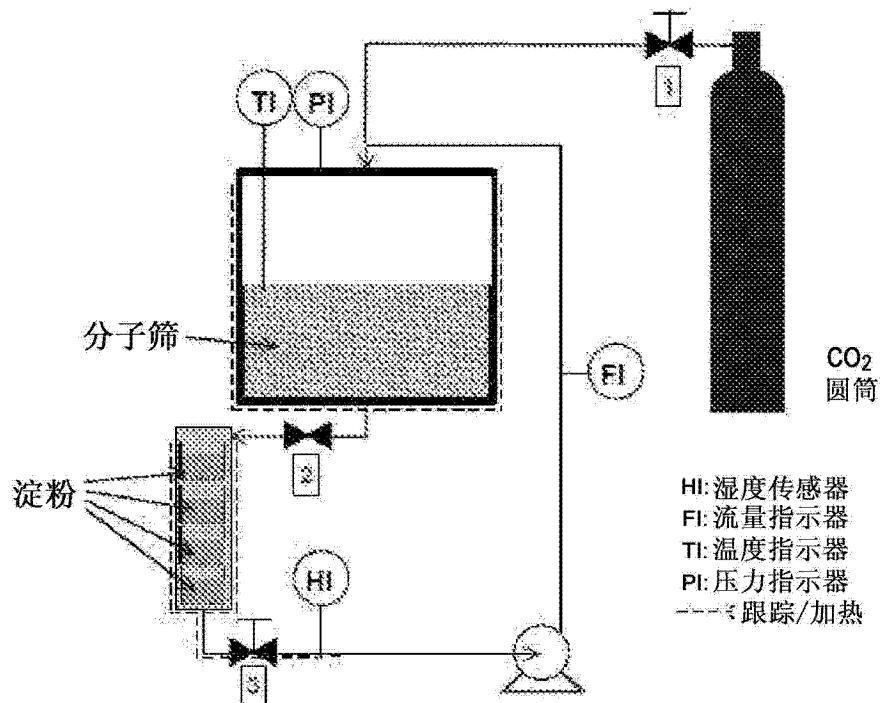


图 1

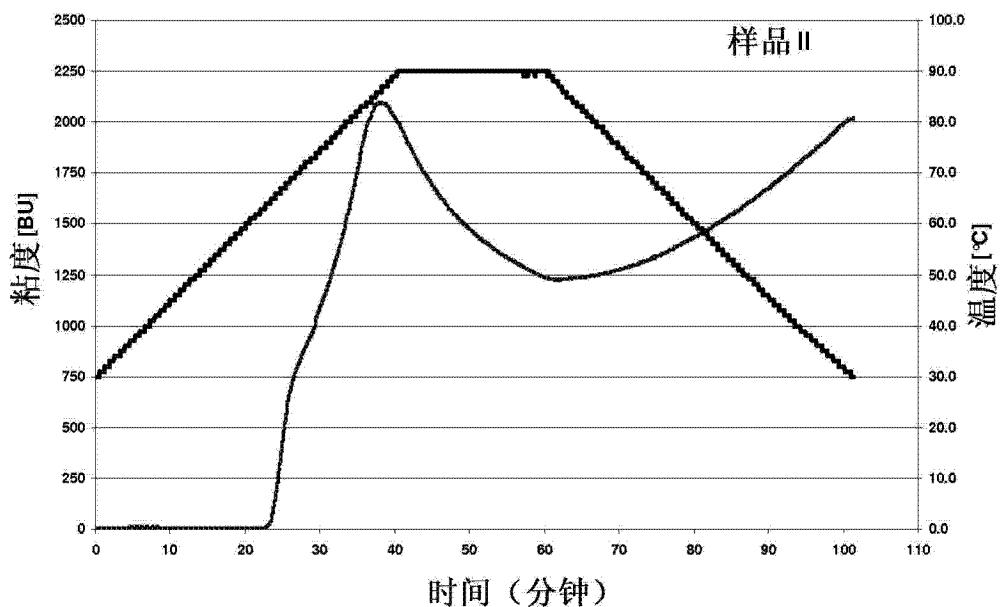


图 2A

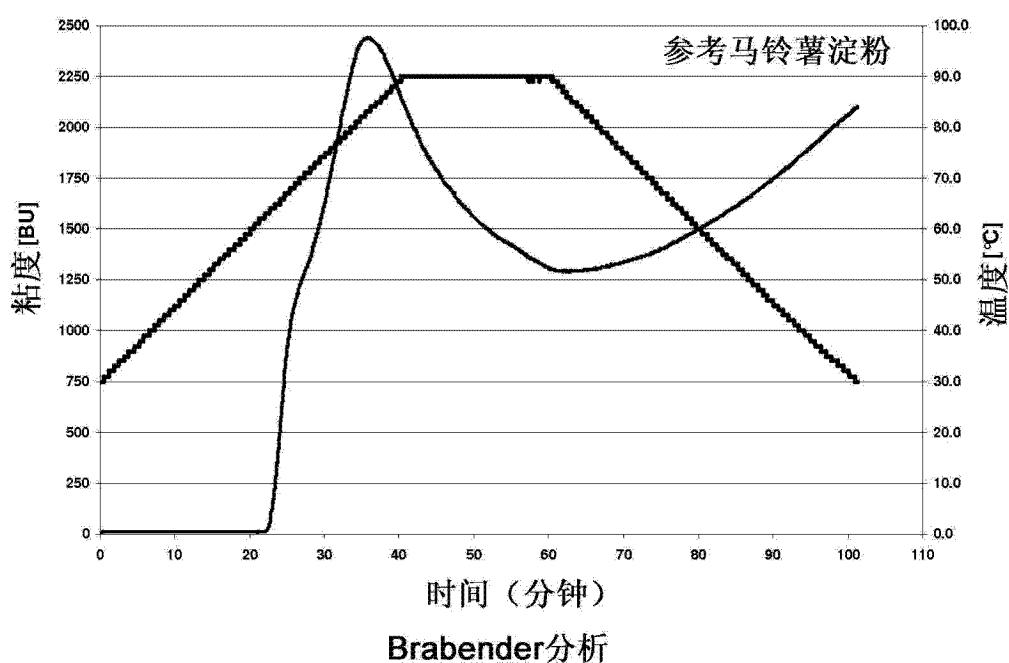


图 2B