

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 5 月 31 日 (31.05.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/095220 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08J 3/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/110101
- (22) 国际申请日: 2017 年 11 月 9 日 (09.11.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201611026370.8 2016 年 11 月 22 日 (22.11.2016) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市南沙区环市大道南路 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。
- (72) 发明人: 黄强(HUANG, Qiang); 中国广东省广州市南沙区环市大道南路 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。 石林凡(SHI, Linfan); 中国广东省广州市南沙区环市大道南路 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。 张斌(ZHANG, Bin); 中国广东省广州市南沙区环市大道南路 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。 扶雄(FU, Xiong); 中国广东省广州市南沙区环市大道南路 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

- (74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: METHOD FOR ADSORBING ETHYLENE GAS USING AMORPHOUS PARTICULATE STARCH

(54) 发明名称: 一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法

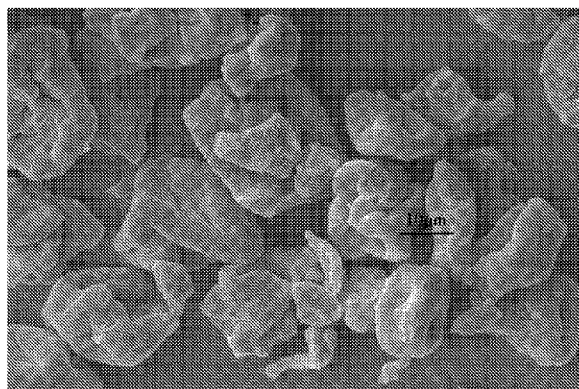


图 1

(57) Abstract: A method for adsorbing ethylene gas using amorphous particulate starch. In the method, the amorphous particulate starch is firstly prepared by means of the following steps: adding starch into aqueous ethanol solution to obtain a starch slurry, adding dropwise a NaOH solution to the slurry, performing a reaction at 30-35 °C for 20-50 min, centrifuging the resultant, neutralizing same using ethanol-hydrochloric acid solution, and washing and drying the product to prepare the amorphous particulate starch. A starch powder product having adsorbed ethylene is obtained by placing the amorphous particulate starch in a high-pressure reaction kettle, feeding ethylene gas after vacuumizing, performing a reaction at a pressure of 0.8-1.5 Mpa and a temperature of 20-30 °C for 15-25 h. Test shows that the content of ethylene in the product is 30% or more. The adsorbing technology for ethylene in the method is simple and effective, having low cost. The product has a wide range of application in the field of fruit and vegetable atmosphere preservation.

根据细则4.17的声明：

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法。该方法首先制备非晶颗粒态淀粉：将淀粉用乙醇水溶液调成淀粉浆液，滴加NaOH溶液，于30~35℃条件下反应20~50min，离心，用乙醇盐酸溶液进行中和，洗涤，干燥，制得非晶颗粒态淀粉。将非晶颗粒态淀粉置于高压反应釜中，抽真空后通入乙烯气体，于0.8~1.5Mpa，20~30℃下反应15~25h，得到吸附有乙烯的淀粉粉末产品。经测试，所得产品中乙烯的含量可达30%以上，该方法对于乙烯的吸附工艺简单、高效、成本低，产品在果蔬气调保鲜领域具有广泛的应用前景。

一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法

技术领域

本发明涉及一种乙烯气体的吸附方法，特别是涉及一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，该方法涉及乙烯气体的包埋，属于食品、化工领域。

背景技术

气调贮藏是将果蔬置于相对密闭的环境中，通过调节果蔬周围的气体浓度来有效控制其呼吸作用，从而达到延缓果蔬变质或调节水果成熟的目的。据统计，我国每年果蔬因贮藏不当造成的腐烂率达到20%~30%，居全球首位，造成的经济损失高达750亿元。我国果蔬采后贮藏量仅占总产量的20%，气调贮藏的果蔬不到总产量的1%，与发达国家平均80%的采后贮藏量有很大差距。

气体通常以耐高压的钢瓶进行贮存和运输，但在使用过程中存在泄露和爆炸等风险。而将气体吸附于固体介质中能有效避免这种缺陷，以物理形式捕获在固体介质中的气体具有缓慢释放等特点，在需求量少且需持续拥有时具有重要的应用。如在香蕉或苹果采收后的储运过程中，可将吸附有乙烯气体的固体粉末介质置于仓库或运输车中，缓慢释放的乙烯气体能在一段时间内催熟水果，从而达到调控水果成熟时间的目的。

乙烯是调控植物成熟的重要气体，被誉为“植物激素”，能加速水果熟化过程或促进种子的发芽(如绿豆)。在蔬果保鲜领域，目前广泛使用乙烯利可诱导植物或水果释放乙烯，但具有一定毒性，其安全性备受关注。

目前，用环糊精吸附乙烯气体已有报道，制备方法主要是液相法。将环糊精粉末配制成饱和溶液，置于高压反应釜中，通入乙烯，于25°C的条件下反应120 h，洗涤干燥后得到吸附乙烯的环糊精样品。其中，样品的回收率为15%~40%，乙烯的吸附率为2.3%~2.8% (Ho, B. T., Joyce, D. C., Bhandari, B. R. (2011). Encapsulation of ethylene gas into α -cyclodextrin and characterisation of the inclusion complexes, Food Chemistry, 127, 572-580)。但该方法所用的环糊精价格高，所采用吸附工艺复杂，样品回收率及乙烯的吸附率较低，不适用于大规模的食品工业生产。

发明内容

本发明目的在于提供一种成本低廉，操作简便，样品回收率和对乙烯气体的吸附率有

明显提高的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法。

本发明将淀粉颗粒通过乙醇-碱法处理后制备成非晶颗粒态淀粉，利用 NaOH 使淀粉中双螺旋结构展开，同时，乙醇溶液能抑制颗粒溶胀，从而保持颗粒的完整性。处理过程中，淀粉分子与乙醇形成了 V 型单螺旋复合物，淀粉在干燥过程中乙醇挥发，颗粒内形成淀粉的单螺旋空腔。非晶颗粒态淀粉的疏水性空腔有利于非极性气体的进入，从而达到吸附乙烯的目的。本发明以非晶颗粒态淀粉为包埋壁材吸附乙烯，具有工艺简单，成本较低的特点，尤其是产品的回收率和乙烯的吸附量相比现有技术有显著提高。总体而言，本发明使用的非晶颗粒态淀粉吸附乙烯，制备工艺简单快捷，成本低，样品回收率及乙烯的吸附率高，为新型食品保鲜技术提供了新的选择和可能，是对现有气体吸附和包埋技术的发展。

本发明目的通过如下技术方案实现：

一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，包括如下步骤和工艺条件：

(1) 非晶颗粒态淀粉的制备

a) 调浆：用乙醇水溶液调成干基质量分数为 10%~15%的淀粉浆液；

b) 反应：将步骤 a)中淀粉浆液在水浴中恒温至 25~40 °C，滴加 NaOH 溶液，搅拌反应 20~60 min；

c) 中和：将步骤 b)中得到的淀粉浆液离心，用乙醇溶液洗涤后，用乙醇盐酸溶液中和，离心，乙醇洗涤；

d) 干燥：将步骤 c)得到的淀粉干燥，过筛；得到非晶颗粒态淀粉；

(2) 非晶颗粒态淀粉吸附乙烯：将非晶颗粒态淀粉置于高压反应釜中，加入量为反应釜体积的 20%~30%，将反应釜抽真空，通入乙烯气体，于 0.8~1.5 Mpa，20~30°C 的条件下反应 15~25 h，反应结束后打开出气阀，吸收未吸附的乙烯，得到吸附有乙烯的淀粉粉末产品。

为进一步实现本发明目的，优选地，所述淀粉浆液的淀粉原料为玉米淀粉、木薯淀粉或马铃薯淀粉。进一步优选，所述玉米淀粉为普通玉米淀粉或高链玉米淀粉(Hylon-5 和 Hylon-7)。

优选地，所述 NaOH 溶液的浓度为 1~5 mol/L，干基淀粉与 NaOH 溶液的质量比为 1:1~1:10。

优选地，所述 NaOH 溶液滴加速度为 2~6 g/min。

优选地,所述乙醇水溶液的浓度为质量分数 30%~50%;所述用乙醇溶液洗涤的乙醇溶液的质量浓度为 70%~90%;所述乙醇溶液洗涤是分别用乙醇溶液和无水乙醇将淀粉洗涤;所述乙醇溶液与无水乙醇洗涤的次数为 1-4 次。

优选地,所述乙醇盐酸溶液的浓度为 1~5 mol/L。

优选地,所述搅拌反应的搅拌速度为 80~120 rpm/min,离心力为 $1811 \times g$ 。

优选地,所述干燥是将步骤 c)得到的淀粉置于 40~60°C 的烘箱中干燥 1~3 h;所述过筛为过 120~200 目筛。

优选地,所述吸收未吸附的乙烯是用溴水吸收;所述反应釜抽真空的真空度为 -0.01 ~ -0.10 Mpa。

本发明与现有技术相比,其优点在于:

1) 本方法可明显提高乙烯的吸附率。采用环糊精对乙烯进行吸附,吸附率为 2.0~2.9% (w/w),本发明乙烯的吸附率达到 $\geq 30\%$ (w/w),且产品具有冷水可溶的特点。

2) 本发明采用固体包埋法,相对于传统的液相包埋法,具有快速、省时、高效、量多的优点。液相包埋法通常在水介质中进行,反应时间大于 72 h,样品回收率小于 45%。固体包埋法的反应时间一般为 15~25 h,样品回收率为 100%。

3) 与现有乙烯吸附方法相比,本发明方法具有吸附材料便宜易得,来源广泛,所需设备和制备工艺简单等特点。

附图说明

图 1 为实施例 1 吸附乙烯非晶淀粉颗粒的扫描电镜照片。

具体实施方式

为了更好的理解本发明,下面结合实施例对本发明做进一步说明,但本发明要求保护的范围并不仅仅局限于实例表述的范围。

实施例中,产物中吸附乙烯含量的测定方法:准确称量 20 mg 的产物于 20 mL 顶空瓶中,加入 1 mL 的蒸馏水,快速拧紧瓶帽。600 rpm 磁力搅拌 5 min 后,用顶空-气相色谱测定乙烯的含量。将乙烯的峰面积换算为乙烯浓度是根据乙烯标准品来进行计算的。由于乙烯微溶于水,所以乙烯总含量由两部分组成:用于进行顶空气相测试的乙烯和溶于水的乙烯。溶于水的乙烯用亨利定律进行计算:

$$C_w = 0.119 \times C_h \quad (1)$$

$$Y = C_w + C_h \quad (2)$$

其中, Y 为样品中乙烯的含量, C_w 和 C_h 分别是在 25 °C 下, 水中与顶空进样器中的乙烯含量。

对比实施例 1

现有技术使用环糊精吸附乙烯: 在 25 °C 下, 将环糊精粉末配制成饱和溶液, 将其置于反应釜中, 反应釜抽真空处理后, 通入乙烯气体, 于 1.5 MPa 下反应 120 h。反应结束后, 将样品进行真空抽滤, 得到吸附有乙烯的环糊精, 室温下干燥至恒重, 用密封袋封装, 置于干燥、低温、避光的环境中保存。

经测试, 样品的回收率为 40%, 乙烯的吸附率为 2.5% (w/w)。

实施例 1

一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法, 包括如下步骤和工艺条件:

(1) 非晶颗粒态淀粉的制备

a) 调浆: 将普通玉米淀粉用乙醇水溶液 (40%, w/w) 调成干基质量分数为 12% 的淀粉浆液。

b) 反应: 将步骤 a) 中淀粉浆液在水浴恒温至 35 °C, 以 5 g/min 的速度滴加 3 mol/L 的 NaOH 溶液, 搅拌反应 20 min。淀粉与 NaOH 溶液的质量比为 1:4。

c) 中和: 将步骤 b) 中得到的淀粉浆液在 1811 ×g 下离心, 用乙醇溶液 (40%, w/w) 洗涤两次后, 用 3 mol/L 的乙醇盐酸溶液中和, 离心, 乙醇溶液 (95%, w/w) 洗涤一次后再用无水乙醇洗涤一次。

d) 干燥: 将得到的淀粉置于 60 °C 的烘箱中干燥 5 h, 过 150 目筛得到非晶颗粒态淀粉。

(2) 非晶颗粒态淀粉吸附乙烯

将非晶颗粒态淀粉置于高压反应釜中, 样品量为反应釜体积的 20%, 将反应釜抽真空处理, 真空度为 -0.10 Mpa。通入乙烯气体, 于 1.0 Mpa, 25 °C 的条件下反应 24 h, 反应结束后打开出气阀, 用溴水吸收未吸附的乙烯, 得到吸附有乙烯的淀粉粉末产品, 产品用密封袋包装, 置于干燥、低温、避光条件下保存。

经测试, 样品的回收率为 100%, 乙烯的吸附率为 13.8% (w/w)。

图 1 为实施例 1 吸附乙烯的非晶淀粉颗粒的扫描电镜照片。将样品用导电胶将样品固定在样品台上, 置于离子溅射仪中进行喷金, 采用 QUANTA200 型扫描电子显微镜进行观察拍照。相对于原淀粉来说, 颗粒形貌发生了很大变化, 淀粉颗粒在碱性条件膨胀尺寸有所增加, 但仍保持颗粒粉末状态, 有利于产品分散和包装。

对比实施例中, 乙烯和环糊精之间的络合发生在溶液表面, 取决于乙烯与环糊精分子

在界面上的自然对流。这种反应相互间的作用力较弱，过程耗时长，且样品回收率和乙烯吸附率较低。与对比实施例 1 相比，本实施例 1 方法的样品回收率和乙烯吸附率都有很大的提升。淀粉颗粒经过碱处理后，双螺旋解旋，单螺旋内部的空腔具有疏水性，可吸附非极性气体乙烯，形成 V 型复合物。在一定的压力下，乙烯分子与非晶颗粒态淀粉内部的空腔间的界面相互作用力促使乙烯分子进入，从而包埋乙烯气体。由于反应过程没有水分的参与，样品的回收率为 100%。本实施例所得样品在一定的温湿度条件下具有缓慢释放被包埋的乙烯气体的特点，可用于水果（如香蕉、苹果和芒果等）的催熟，从而达到调控水果成熟时间的目的。

实施例 2

一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，包括如下步骤和工艺条件：

（1）非晶颗粒态淀粉的制备

a) 调浆：将马铃薯淀粉用乙醇水溶液（40%，w/w）调成干基质量分数为 12% 的淀粉浆液。

b) 反应：将步骤 a) 中淀粉浆液在水浴恒温至 35 °C，以 5 g/min 的速度滴加 3 mol/L 的 NaOH 溶液，搅拌反应 20 min。淀粉与 NaOH 溶液的质量比为 1:3.5。

c) 中和：将 b) 中得到的淀粉浆液在 1811 ×g 下离心，用乙醇溶液（40%，w/w）洗涤两次后，用 3 mol/L 的乙醇盐酸溶液中和，离心，乙醇溶液（95%，w/w）洗涤一次后再用无水乙醇洗涤一次。

d) 干燥：将得到的淀粉置于 60 °C 的烘箱中干燥 5 h，过 150 目筛得到非晶颗粒态淀粉。

（2）非晶颗粒态淀粉吸附乙烯

将非晶颗粒态淀粉置于高压反应釜中，样品量为反应釜体积的 20%，将反应釜抽真空处理，真空度为 -0.10 Mpa。通入乙烯气体，于 1.1 Mpa，25 °C 的条件下反应 24 h，反应结束后打开出气阀，用溴水吸收未吸附的乙烯，得到吸附有乙烯的淀粉粉末产品，产品用密封袋包装，置于干燥、低温、避光条件下保存。

经测试，样品的回收率为 100%，乙烯的吸附率为 12.8% (w/w)。

实施例 3

一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，包括如下步骤和工艺条件：

（1）非晶颗粒态淀粉的制备

a) 调浆：将高直链玉米淀粉（Hylon-5）用乙醇水溶液（40%，w/w）调成干基质量分数为 12% 的淀粉浆液。

b) 反应: 将步骤 a) 中淀粉浆液在水浴恒温至 35 °C, 以 5 g/min 的速度滴加 3 mol/L 的 NaOH 溶液, 搅拌反应 30 min。淀粉与 NaOH 溶液的质量比为 1:5。

c) 中和: 将 b) 中得到的淀粉浆液在 1811 ×g 下离心, 用乙醇溶液 (40%, w/w) 洗涤两次后, 用 3 mol/L 的乙醇盐酸溶液中和, 离心, 乙醇溶液 (95%, w/w) 洗涤一次后再用无水乙醇洗涤一次。

d) 干燥: 将得到的淀粉置于 60 °C 的烘箱中干燥 6 h, 过 150 目筛得到非晶颗粒态淀粉。

(2) 非晶颗粒态淀粉吸附乙烯

将非晶颗粒态淀粉置于高压反应釜中, 样品量为反应釜体积的 20%, 将反应釜抽真空处理, 真空度为 -0.10 Mpa。通入乙烯气体, 于 1.2 Mpa, 25 °C 的条件下反应 24 h, 反应结束后打开出气阀, 用溴水吸收未吸附的乙烯, 得到吸附有乙烯的淀粉粉末产品, 产品用密封袋包装, 置于干燥、低温、避光条件下保存。

经测试, 样品的回收率为 100%, 乙烯的吸附率为 23.8% (w/w)。

实施例 4

一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法, 包括如下步骤和工艺条件:

(1) 非晶颗粒态淀粉的制备

a) 调浆: 将高直链玉米淀粉 (Hylon-7) 用乙醇水溶液 (40%, w/w) 调成干基质量分数为 12% 的淀粉浆液。

b) 反应: 将步骤 a) 中淀粉浆液在水浴恒温至 35 °C, 以 5 g/min 的速度滴加 3 mol/L 的 NaOH 溶液, 搅拌反应 30 min。淀粉与 NaOH 溶液的质量比为 1:8。

c) 中和: 将 b) 中得到的淀粉浆液在 1811 ×g 下离心, 用乙醇溶液 (40%, w/w) 洗涤两次后, 用 3 mol/L 的乙醇盐酸溶液中和, 离心, 乙醇溶液 (95%, w/w) 洗涤一次后再用无水乙醇洗涤一次。

d) 干燥: 将得到的淀粉置于 60 °C 的烘箱中干燥 6 h, 过 150 目筛得到非晶颗粒态淀粉。

(2) 非晶颗粒态淀粉吸附乙烯

将非晶颗粒态淀粉置于高压反应釜中, 样品量为反应釜体积的 20%, 将反应釜抽真空处理, 真空度为 -0.10 Mpa。通入乙烯气体, 于 1.2 Mpa, 25 °C 的条件下反应 24 h, 反应结束后打开出气阀, 用溴水吸收未吸附的乙烯, 得到吸附有乙烯的淀粉粉末产品, 产品用密封袋包装, 置于干燥、低温、避光条件下保存。

经测试, 样品的回收率为 100%, 乙烯的吸附率为 31.8% (w/w)。

淀粉是一种大宗的工业原料, 原料价格约为环糊精的十分之一, 因此, 本发明具有原

料成本优势；此外，本发明采用固体包埋法，相对于传统环糊精的液相包埋法，具有快速、省时、高效、包埋量大等优点。液相包埋法通常在水介质中进行，反应时间大于 72 h，产品回收率小于 45%。固体包埋法的反应时间一般为 15~25 h，产品回收率为 100%。

权 利 要 求 书

1、一种利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于包括如下步骤和工艺条件：

(1) 非晶颗粒态淀粉的制备

a) 调浆：用乙醇水溶液调成干基质量分数为 10%~15%的淀粉浆液；

b) 反应：将步骤 a)中淀粉浆液在水浴中恒温至 25~40 °C，滴加 NaOH 溶液，搅拌反应 20~60 min；

c) 中和：将步骤 b)中得到的淀粉浆液离心，用乙醇溶液洗涤后，用乙醇盐酸溶液中和，离心，乙醇洗涤；

d) 干燥：将步骤 c)得到的淀粉干燥，过筛；得到非晶颗粒态淀粉；

(2) 非晶颗粒态淀粉吸附乙烯：将非晶颗粒态淀粉置于高压反应釜中，加入量为反应釜体积的 20%~30%，将反应釜抽真空，通入乙烯气体，于 0.8~1.5 Mpa，20~30°C 的条件下反应 15~25 h，反应结束后打开出气阀，吸收未吸附的乙烯，得到吸附有乙烯的淀粉粉末产品。

2、根据权利要求 1 所述的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于，所述淀粉浆液的淀粉原料为玉米淀粉、木薯淀粉或马铃薯淀粉。

3、根据权利要求 2 所述的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于，所述玉米淀粉为普通玉米淀粉或高链玉米淀粉(Hylon-5 和 Hylon-7)。

4、根据权利要求 1 所述的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于，所述 NaOH 溶液的浓度为 1~5 mol/L，干基淀粉与 NaOH 溶液的质量比为 1:1~1:10。

5、根据权利要求 1 或 4 所述的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于，所述 NaOH 溶液滴加速度为 2~6 g/min。

6、根据权利要求 1 所述的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于，所述乙醇水溶液的浓度为质量分数 30%~50%；所述用乙醇溶液洗涤的乙醇溶液的质量浓度为 70%~90%；所述乙醇溶液洗涤是分别用乙醇溶液和无水乙醇将淀粉洗涤；所述乙醇溶液与无水乙醇洗涤的次数为 1-4 次。

7、根据权利要求 1 所述的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于，所述乙醇盐酸溶液的浓度为 1~5 mol/L。

8、根据权利要求1所述的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于，所述搅拌反应的搅拌速度为80~120 rpm/min，离心力为1811 ×g。

9、根据权利要求1所述的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于，所述干燥是将步骤c)得到的淀粉置于40~60°C的烘箱中干燥1~3 h；所述过筛为过120~200目筛。

10、根据权利要求1所述的利用非晶颗粒态淀粉吸附乙烯气体的方法，其特征在于，所述吸收未吸附的乙烯是用溴水吸收；所述反应釜抽真空的真空度为-0.01 ~ -0.10 Mpa。

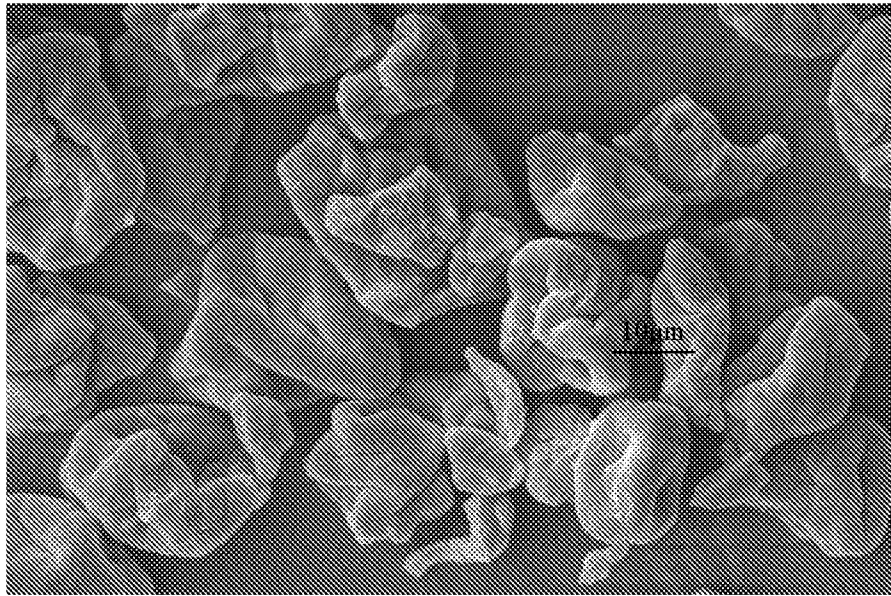


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/110101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

SIPOABS, DWPI, CNABS, CNKI: 华南理工大学, 黄强, 非晶, 颗粒, 淀粉, 乙烯, 乙醇, 氢氧化钠, 吸附, absorb, 乙醇, ethylene, particle, NaOH, amylum

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101824165 A (SOUTHWEST UNIVERSITY) 08 September 2010 (08.09.2010), description, paragraph [0012], and embodiment 2	1-10
PX	CN 106589416 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 April 2017 (26.04.2017), claims 1-10	1-10
A	CN 105399843 A (ZHANG, Ziliang) 16 March 2016 (16.03.2016), description, pages 2 and 3	1-10
A	CN 103012607 A (TIANJIN UNIVERSITY) 03 April 2013 (03.04.2013), description, page 2	1-10
A	WO 2014139515 A2 (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 18 September 2014 (18.09.2014), description, pages 3-5	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 04 January 2018	Date of mailing of the international search report 31 January 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimengqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LIU, Xin Telephone No. (86-10) 62413934

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/110101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011028426 A1 (CP KELCO APS) 03 February 2011 (03.02.2011), description, paragraphs [0008]-[0016]	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/110101

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101824165 A	08 September 2010	CN 101824165 B	15 February 2012
CN 106589416 A	26 April 2017	None	
CN 105399843 A	16 March 2016	None	
CN 103012607 A	03 April 2013	None	
WO 2014139515 A2	18 September 2014	EP 2981626 A2	10 February 2016
		US 2016024227 A1	28 January 2016
		DE 102014102972 A1	18 September 2014
		CA 2904425 A1	18 September 2014
		JP 2016512467 A	28 April 2016
		EP 2981626 B1	10 May 2017
		ES 2636847 T3	09 October 2017
		WO 2014139515 A3	13 November 2014
		EA 201500911 A1	29 April 2016
		US 2014179628 A1	26 June 2014
US 2011028426 A1	03 February 2011	ZA 201200511 B	26 September 2012
		US 8323513 B2	04 December 2012
		DE 10729889 T8	25 April 2013
		AR 077504 A1	31 August 2011
		BR 122013009432 A2	10 May 2016
		CN 104059249 A	24 September 2014
		AR 090607 A2	26 November 2014
		BR PI1015078 A2	19 April 2016
		PE 11422012 A1	27 August 2012
		PE 03852014 A1	22 March 2014
		CN 102471385 A	23 May 2012
		DE 10729889 T1	20 September 2012
		US 2013087140 A1	11 April 2013
		CN 102471385 B	09 July 2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/110101

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		WO 2011012417 A1	03 February 2011
		US 8764991 B2	01 July 2014
		ES 2384554 T1	06 July 2012
		MX 2011012209 A	07 March 2012
		US 9546223 B2	17 January 2017
		EP 2459596 A1	06 June 2012
		IN 1703DEN2012 A	05 June 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/110101

A. 主题的分类

C08J 3/12(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

SIPOABS, DWPI, CNABS, CNKI: 华南理工大学, 黄强, 非晶, 颗粒, 淀粉, 乙烯, 乙醇, 氢氧化钠, 吸附, absorb, 乙醇, ethylene, particle, NaOH, amylum

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101824165 A (西南大学) 2010年 9月 8日 (2010 - 09 - 08) 说明书第12段以及实施例2	1-10
PX	CN 106589416 A (华南理工大学) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 权利要求1-10	1-10
A	CN 105399843 A (张自良) 2016年 3月 16日 (2016 - 03 - 16) 说明书第2-3页	1-10
A	CN 103012607 A (天津大学) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 说明书第2页	1-10
A	WO 2014139515 A2 (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 2014年 9月 18日 (2014 - 09 - 18) 说明书第3-5页	1-10
A	US 2011028426 A1 (CP KELCO APS) 2011年 2月 3日 (2011 - 02 - 03) 说明书第8-16段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 1月 4日

国际检索报告邮寄日期

2018年 1月 31日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

刘欣

电话号码 (86-10)010-62413934

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/110101

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101824165	A	2010年 9月 8日	CN	101824165	B	2012年 2月 15日
CN	106589416	A	2017年 4月 26日	无			
CN	105399843	A	2016年 3月 16日	无			
CN	103012607	A	2013年 4月 3日	无			
WO	2014139515	A2	2014年 9月 18日	EP	2981626	A2	2016年 2月 10日
				US	2016024227	A1	2016年 1月 28日
				DE	102014102972	A1	2014年 9月 18日
				CA	2904425	A1	2014年 9月 18日
				JP	2016512467	A	2016年 4月 28日
				EP	2981626	B1	2017年 5月 10日
				ES	2636847	T3	2017年 10月 9日
				WO	2014139515	A3	2014年 11月 13日
				EA	201500911	A1	2016年 4月 29日
US	2011028426	A1	2011年 2月 3日	US	2014179628	A1	2014年 6月 26日
				ZA	201200511	B	2012年 9月 26日
				US	8323513	B2	2012年 12月 4日
				DE	10729889	T8	2013年 4月 25日
				AR	077504	A1	2011年 8月 31日
				BR	122013009432	A2	2016年 5月 10日
				CN	104059249	A	2014年 9月 24日
				AR	090607	A2	2014年 11月 26日
				BR	PI1015078	A2	2016年 4月 19日
				PE	11422012	A1	2012年 8月 27日
				PE	03852014	A1	2014年 3月 22日
				CN	102471385	A	2012年 5月 23日
				DE	10729889	T1	2012年 9月 20日
				US	2013087140	A1	2013年 4月 11日
				CN	102471385	B	2014年 7月 9日
				WO	2011012417	A1	2011年 2月 3日
				US	8764991	B2	2014年 7月 1日
				ES	2384554	T1	2012年 7月 6日
				MX	2011012209	A	2012年 3月 7日
				US	9546223	B2	2017年 1月 17日
				EP	2459596	A1	2012年 6月 6日
				IN	1703DEN2012	A	2015年 6月 5日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)