

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039131**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.12.08**

(51) Int. Cl. **C08B 15/02 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**202191881**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.07.06**

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

---

(43) **2021.12.06**

(56) SU-A1-1479455  
RU-C1-2141484

(96) **2021000070 (RU) 2021.07.06**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
"ПОЛИФАРМ" (RU)**

(72) Изобретатель:  
**Махов Николай Евгеньевич (RU)**

(74) Представитель:  
**Юркин А.А., Чугорина Е.Ю. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к получению микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) для использования в разных отраслях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой, бумажной, лакокрасочной, косметической, электротехнической, в сельском хозяйстве. Способ включает гидролитическую деструкцию целлюлозосодержащего сырья в реакторе в 3-5%-ном водном растворе азотной кислоты при непрерывном перемешивании при температуре 95-98°C в течение 0,5-1,5 ч при гидромодуле 1-10-15, трехкратную промывку горячей водой, отжим и отбеливание с последующей протиркой и грануляцией, сушкой, измельчением и калибровкой. Технический результат - возможность регулирования свойств конечного продукта в зависимости от назначения с целью получения высококачественной МКЦ с высокой степенью белизны, химической чистотой высшего качества, низкой электропроводимостью, высокой степенью кристалличности, 100% микробиологической чистотой, и исключения риска загрязнения окружающей среды.

---

**B1**

**039131**

**039131**

**B1**



имеет высокую насыпную плотность и неоднородность. Недостатками данного способа являются трудоёмкий производственный процесс в аппаратурном оформлении на стадии отжима в центрифуге, протирке, неоднородность продукта после сушки, продукт тяжеловесный, с большой насыпной плотностью, что не гарантирует гомогенность и стабильность на потоке у потребителя.

Задачей заявляемого способа получения МКЦ является создание безопасного экономически выгодного технологического процесса с повышенными качественными характеристиками целевого продукта, а также возможность регулирования свойств конечного продукта в зависимости от назначения как по фракционному составу, так и по физико-химическим свойствам, а именно решение проблемы слипания, высокой насыпной плотности и неоднородности конечного продукта, химической чистоты и электропроводимости, кроме этого, способ обеспечивает экономию воды на 60%, сокращение сточных вод.

#### **Сущность изобретения**

Технический результат, обеспечиваемый заявляемым способом, заключается в возможности регулирования свойств конечного продукта по гранулометрическому составу в зависимости от назначения, а также в улучшении физико-химических свойств получаемой целлюлозы микрокристаллической: повышение однородности, насыпной плотности, химической чистоты, снижение электропроводимости, обеспечивается экономия расхода воды на 60%, а следовательно, происходит уменьшение выброса сточных вод и загрязнения окружающей среды.

Заявленный технический результат достигается в способе получения микрокристаллической целлюлозы, включающем гидролитическую деструкцию (варку) целлюлозосодержащего сырья в реакторе в 3-5%-ном водном растворе азотной кислоты при непрерывном перемешивании со скоростью вращения 50-250 об/мин при температуре 95-98°C в течение 0,5-1,5 ч при гидромодуле 1:10-15, промывку осуществляют в трех осветлителях водой с температурой 65°C, при этом растворы из осветлителей используют для приготовления раствора азотной кислоты и подготовки воды с последующим возвратом в процесс, отжим промытой массы проводят на ленточном вакуум-фильтре до влажности 55% с одновременным отбеливанием обработкой 0,01-0,05% раствором перекиси водорода с последующей ее протиркой и грануляцией посредством экструзии через протирочные решетки с отверстиями от 2×2 до 10×10 мм, сушкой в кипящем слое при температуре 110-120°C до влажности 5-9%, измельчением до размера частиц 193-710 мкм и влажности 3-7% и калибровкой.

В качестве целлюлозосодержащего сырья используются целлюлоза сульфатная белёная из древесины хвойных пород, целлюлоза сульфатная вискозная, целлюлоза хлопковая и др. Возможность регулирования гранулометрического состава получаемой МКЦ обеспечивается за счет изменения и регулирования условий гидролитической деструкции: концентрации, температуры и времени, а также последующей обработки: промывки, отбеливания, протирки и сушки.

Повышение температуры при варке способствует более полному удалению нецеллюлозных примесей. Особенно эффективно это проявляется при 95-98°C. Дальнейшее повышение температуры, например, до 115°C хотя и влияет на удаление примесей, но приводит к значительной деструкции целлюлозы и накоплению функциональных групп, что ухудшает качество эфиров. Повышение температуры варки на 10°C снижает вязкость (степень полимеризации) медно-аммиачного раствора более чем в 2 раза.

Процесс разрыва связей тем более интенсивен, чем выше концентрация раствора кислоты. Во время варки у волокна исчезает извитость, но приобретает шелковистость, оно увеличивается в диаметре и укорачивается в длину. В результате этого процесса реакционная способность волокнистого материала значительно увеличивается.

Основная часть нецеллюлозных примесей удаляется в начальный период варки, затем скорость их удаления резко замедляется, а деструкция макромолекул целлюлозы происходит с повышающейся скоростью, в связи с чем время варки должно быть ограничено. При варке в 2%-ном растворе (~20 г/л) кислоты при 85°C в течение 6 ч в раствор переходит до 4,3% самой целлюлозы, а удаление нецеллюлозных примесей и снижение вязкости (СП) до требуемых пределов происходит в стандартных условиях за 0,5-3 ч.

Малый гидромодуль (жидкостной модуль), например менее 1:10, увеличивает продолжительность варки целлюлозы, в результате возрастает количество непровара. Тогда как увеличение гидромодуля до 1:15 благоприятно сказывается на качестве гидролизата.

Трёхкратная промывка после варки гидролизованного сырья и обработка водным раствором 0,01-0,05% пероксида при одновременном обезвоживании в ленточно-вакуумном фильтре обеспечивает 100% микробиологическую чистоту получаемой МКЦ, а так же высокую степень белизны 85-88%, что является очень важным критерием для применения МКЦ в производстве лекарственных средств и биодобавок. Химическая чистота продукта подтверждается низкой электропроводимостью полученного продукта менее 75 мкс/м.

После промывки масса из осветлителей транспортируется посредством шнекового перемещения на обезвоживание в ленточно-вакуумный фильтр, где одновременно обрабатывается водным раствором 0,01-0,05% пероксида водорода, а после этого подвергается экструзии (протирке) в "крошку". Размер гранул "крошки" продукта регулируют съёмными заменяемыми протирочными решетками с отверстиями от 2×2 до 10×10 мм, за счет чего происходит регулирование насыпной плотности. Чем меньше размер

ячейки и значение степени полимеризации, тем меньше насыпная плотность продукта.

В табл. 1 показана зависимость свойств МКЦ от параметров способа получения, а в табл. 2 - физико-химические свойства получаемой МКЦ.

Таблица 1. Зависимость свойств МКЦ от параметров способа получения

Условия деструкции гидролитической	Нормы для марок								
	М 101	М 103	М 102	М 112	М 200	МС 500	МС 12	М 301	М 302
Концентрация азотной кислоты, %	5,0	4,0	3,0	4,0	3,0	3,5	3,5	4,0	4,0
Температура среды, °С	95	98	97	96	97	98	98	96	96
Продолжительность цикла, час	1,5	0,5	0,7	0,6	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4
Температура сушки, °С	110	120	115	120	110	105	105	120	120
Номинальный размер отверстия сита/частиц, мкм	193,0	193,0	454,0	454,0	560,0	630,0	710,0	193,0	356,0

Таблица 2. Физико-химические свойства МКЦ

Наименование показателя	Нормы для марок								
	М 101	М 103	М 102	М 112	М 200	МС 500	МС 12	М 301	М 302
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Внешний вид и цвет, белизна, %	Белый или практически белый однородный сыпучий порошок 85-88								
Вкус, запах	Безвкусный, при разжевывании не вызывает неприятных ощущений и раздражений, без запаха								
Степень полимеризации, не менее	200								
Массовая доля МКЦ, %, не менее	92,0								
Массовая доля воды, %, не более	7,0	3,0	7,0	3,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Массовая доля золы, %, не более	0,1								
Электропроводимость, мс/м, менее	75								
рН водной вытяжки	5,0-7,5								
Насыпная плотность, г/мл	0,200-0,450					0,451-0,600			
Распределение размера частиц по остатку на сите №, %, не более:									
025	1,0	1,0	8,0	8,0	15,0	50,0	20,0	1,0	8,0
0071	40,0	40,0	55,0	55,0	60,0	-	50,0	40,0	45,0
Родственные примеси, шт./дм <sup>2</sup> , не более	3								

Рассев МКЦ на вибрационном сите обеспечивает стабильность степени кристалличности, сыпучести (текучести) порошковой смеси в формируемых составах, что в физических параметрах подтверждает соответствие европейской фармакопее.

Калибровка МКЦ по гранулометрическому составу определяет марку продукта. Размер ячеек ситовой ткани (сит) в мкм соответствует определенной марке продукта.

#### Осуществление изобретения

Способ проводят в соответствии с технологической схемой, представленной на чертеже. В качестве целлюлозосодержащего сырья используются целлюлоза сульфатная белёная из древесины хвойных пород, целлюлоза сульфатная вязкозная, целлюлоза хлопковая и др. Исходное целлюлозосодержащее сырьё освобождают от транспортной упаковки и подают на рыхление в измельчитель-дозатор ИД-1.

Разрыхленное и измельченное волокно поступает в реактор Р-1 и Р-2, в который предварительно заливают заранее подготовленный и подогретый до температуры не менее 90°С рабочий раствор для кислотной деструкции из емкостей Е-1, Е-2 и Е-3. Корпус реактора выполнен из кислотостойкой нержавеющей стали с водяной рубашкой обогрева. Реактор снабжен лопастной мешалкой. Скорость вращения лопастной мешалки регулируется от 50 до 250 об/мин. Чем больше скорость вращения мешалки, концентрация раствора кислоты, его температура, тем меньше продолжительность процесса и значение степени полимеризации, рН, насыпной плотности.

Подогрев рабочего раствора ведут до температуры не менее 95°С. Исходное сырьё выдерживается (варится) в горячем растворе при постоянно работающей мешалке до готовности в течение 0,5-1,5 ч при 95-98°С до получения целлюлозы заданной вязкости, определяющей степень полимеризации продукта.

Затем гидролизованная масса из реактора самотёком поступает в три последовательно расположенных аппарата осветлителя: О-1, О-2, О-3, в которых продукт экстрагируется и промывается горячей водой 65°С до нейтральной среды. Гидролизированный продукт подвергают трехступенчатой промывке в

трех осветлителях. Продукт из реактора самотеком поступает в первый осветлитель О-1, где происходит осаждение и экстракция от кислого гидролизующего раствора, а верхний слой с первого осветлителя сливают и отправляют на повторное использование в ёмкости приёма и приготовления раствора азотной кислоты Е-1, Е-2, во втором О-2 и третьем О-3 осветлителях в продукт добавляют горячую воду, а экстрагированный раствор с менее кислой средой из отстойников О-2 и О-3 направляют на повторное использование в ёмкость приёма и приготовления слабой азотной кислоты Е-1, Е-2, а избыток в систему очистки и водоподготовки с последующим возвратом его в процесс. Очистка экстрагированного раствора из осветлителей обеспечивает экономию воды и сокращение выбросов водоотведения в сравнении с аналогичными схемами примерно на 60%.

Отстоявшийся в осветлителях продукт посредством шнекового оборудования, расположенного в нижней части, транспортируется на ленточный вакуумный фильтр ЛВФ-1, где обезвоживается до влажности примерно 55% и обрабатывается водным раствором 0,01-0,05% пероксида водорода для отбеливания и обеззараживания продукта.

После отжима и отбеливания масса подвергается протирке до состояния "крошки" с помощью экструзионного оборудования ПР-1. Размер гранул ("крошки") продукта регулируют с помощью съёмных взаимозаменяемых протирочных решеток с отверстиями от 2×2 до 10×10 мм, что позволяет регулировать насыпную плотность продукта. Чем меньше размер ячейки и значение степени полимеризации, тем меньше насыпная плотность продукта.

Обезвоженная МКЦ далее поступает в сушилку С-1 (типа FG-120) с кипящим слоем. В сушилке при температуре 110-120°С МКЦ высушивают до влажности 5-9%.

Процесс окончания сушки определяют по температуре отходящего горячего воздуха из сушилки. Далее высушенный продукт поступает на измельчение в аппарат СМ-1 типа пальцевой мельницы-дезинтегратора, где продукт измельчают до размера частиц 193-710 мкм и влажности 3-7%, а затем на вибросито ВС-1, где калибруется в зависимости от необходимой марки.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения микрокристаллической целлюлозы, включающий гидролитическую деструкцию целлюлозосодержащего сырья в реакторе в водном растворе азотной кислоты при непрерывном перемешивании при температуре 95-98°С, промывку гидролизованной массы до нейтральной среды, отжим, протирку и сушку, отличающийся тем, что гидролитическую деструкцию осуществляют в 3-5%-ном водном растворе азотной кислоты при гидромодуле 1:10-15 в течение 0,5-1,5 ч, промывку осуществляют в трех осветлителях водой с температурой 65°С, при этом растворы из осветлителей после промывки направляют на повторное использование для приготовления раствора азотной кислоты и в систему очистки и водоподготовки, отжим промытой массы проводят на ленточном вакуум-фильтре до влажности 55% с одновременным отбеливанием обработкой 0,01-0,05% раствором перекиси водорода с последующей ее протиркой и грануляцией посредством экструзии через протирочные решетки с отверстиями от 2×2 до 10×10 мм, сушкой в кипящем слое при температуре 110-120°С до влажности 5-9%, измельчением до размера частиц 193-710 мкм и влажности 3-7% и калибровкой на виброситах.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве целлюлозосодержащего сырья используют целлюлозу сульфатную белёную из древесины хвойных пород, целлюлозу сульфатную вискозную, целлюлозу хлопковую.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что непрерывное перемешивание осуществляют со скоростью вращения 50-250 об/мин.

