

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191881** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.12.06

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

(22) Дата подачи заявки
2021.07.06

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(96) 2021000070 (RU) 2021.07.06

(72) Изобретатель:

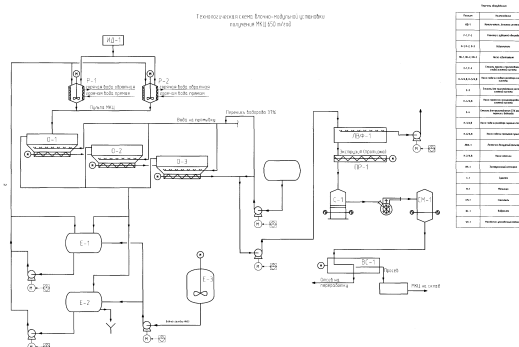
(71) Заявитель:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ПОЛИФАРМ" (RU)**

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, 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, исключения риска загрязнения окружающей среды.



A1

202191881

202191881

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Область техники

Изобретение относится к получению микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), которая может быть использована в разных отраслях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой, бумажной, лакокрасочной, косметической, электротехнической, сельском хозяйстве, в качестве наполнителя, модификатора, стабилизатора влажности, эмульгатора, сорбента, загустителя и др., а так же в качестве сырья для получения производных целлюлоз.

Уровень техники

Микрокристаллическую целлюлозу получают исключительно гидролизом целлюлозы кислотами, щелочами, солями кислот, окислительными методами. Кислотные гидролитические способы являются наиболее часто применяемыми. При действии на волокно целлюлозы разбавленных или концентрированных растворов кислот при различных температурах целлюлоза подвергается частичному гидролизу, точнее гидролитической деструкции. Качество и выход МКЦ зависит от состава исходного волокна и условий его гидролиза, а размер получаемых кристаллов МКЦ определяется продолжительностью гидролиза, температурой и концентрацией кислот.

В результате частичного гидролиза (гидролитической деструкции) значительно изменяются свойства целлюлозного материала, а именно снижается механическая прочность волокон из-за уменьшения степени полимеризации, увеличивается растворимость в кислотах. Частичный гидролиз не изменяет устойчивости целлюлозы к кислотным обработкам. Особенно быстро вязкость понижается в начале гидролитической деструкции, после чего снижение вязкости замедляется и достигает некоторого постоянного значения, так называемой "предельной степени полимеризации", которая может достигать значений 100-150. За счет того, что в первую очередь частичному гидролизу подвергается аморфная часть волокна, увеличивается его степень кристалличности, происходит деструкция целлюлозы. Целлюлозный материал превращается в препарат, который в последующем механически измельчается до получения мелкого порошка (микрокристаллической целлюлозы). Прочность волокна к разрыву резко уменьшается, т.к. расщепляется большое количество связей макромолекул, а ими обуславливается механическая прочность волокон. Волокно теряет механическую прочность и делается хрупким при степени полимеризации 300-400. При этом оно утрачивает прочность к изгибу, а затем и прочность к разрыву. При степени полимеризации близкой к 400 волокно целлюлозы можно растереть (между пальцами руки), т.е. крепость волокна зависит напрямую от вязкости целлюлозы (степени полимеризации). При таком значении СП волокно превращается в однородную смесь, содержащую только чистую целлюлозу и воду.

Из авторского свидетельства SU1479455, опубл.15.05.1989, известен способ получения микрокристаллической целлюлозы, включающий обработку целлюлозного сырья смесью 3-5% водного раствора азотной, серной или соляной кислоты с органической кислотой в количестве 0,2-0,5% от массы целлюлозного сырья при температуре 96-98°C и модуле обработки 8-12, фильтрование, промывку 0,5% водным раствором карбоната натрия,

затем водой и сушат при 70-80°C до влажности 5-7%. Указанным способом получают МКЦ со степенью полимеризации (СП) 170 и степенью кристалличности 82%. Полученный продукт обладает так же низким водоудержанием и сорбционной способностью, высокой насыпной массой и степенью кристалличности. Недостатками данного способа являются обработка целлюлозного сырья в растворах минеральных кислот с участием органической кислоты, вредной для здоровья (токсичность, выраженные раздражающие факторы органов обоняния и зрения, дыхательных путей), дополнительные затраты на промывку продукта 0,5% водным раствором карбоната натрия, приводящего к ухудшению химической чистоты с увеличением показателя электропроводимости выше допустимого (более 75ms/cm).

Из патента RU2571735, опубл. 20.12.2015, известен способ получения МКЦ, включающий кислотный гидролиз в реакторе со степенью сжатия менее 1,5:1 волокнистого целлюлозного материала минеральной кислотой в т.ч. азотной в количестве 0,2-2% от сухой массы целлюлозы при температуре от 110-140°C и при консистенции 20-50% от сухой массы целлюлозы, отделение гидролизата, его промывку, нейтрализацию и сушку. Полученный продукт имеет высокий выход более 90%. Более 10% частиц имеют размер более 100 мкм. Для некоторых областей применения микроцеллюлозы полученный продукт может быть использован без рафинирования. Однако для некоторых областей применения микроцеллюлозы может потребоваться рафинирование. Основным недостатком способа является нейтрализация гидролизата, приводящая к ухудшению химической чистоты готового продукта, аналогично вышеописанному способу SU1479455. А так же неоднородность получаемого продукта по размеру частиц, его состав мелкодисперсный (только 10% более 100мкм), что является определяющим фактором при последующей переработке (связывающие свойства технологических смесей).

Наиболее близким к заявляемому способу является способ получения МКЦ, раскрытый в патенте RU2141484, опубл. 20.11.1999г., включающий гидролиз целлюлозосодержащего сырья (древесная, хлопковая вискозная целлюлоза, отходы текстильного производства, вата), который проводят в реакторе в водном растворе 5%-ной азотной кислоты при непрерывном перемешивании при температуре 90-98°C в течение 1,0-1,5ч с последующей промывкой гидролизной массы в мутильнике методом декантации до получения нейтральной среды с последующим отжимом массы на центрифуге, протиркой для получения крошки, сушкой в вакуумной сушилке при температуре 35-105°C в течение 5 мин. Полученная МКЦ имеет высокую насыпную плотность и неоднородность. Недостатками данного способа являются трудоёмкий производственный процесс в аппаратном оформлении на стадии отжима в центрифуге, протирке, неоднородность продукта после сушки, продукт тяжеловесный, с большой насыпной плотностью, что не гарантирует однородность 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 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, а 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 так же в улучшении физико-химических свойств получаемой целлюлозы микрокристаллической: повышение однородности, насыпной плотности, химической чистоты, снижение электропроводимости, обеспечивается экономия расхода воды на 60%, а, следовательно, 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 0,5-1,5ч 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 10×10мм, сушкой в кипящем слое при температуре 110-120°C до влажности 5-9%, измельчением до размера частиц 193-710мкм и влажности 3-7%, и калибровкой.

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

Повышение температуры при варке способствует более полному удалению не целлюлозных 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 не целлюлозных 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 (~20г/л) кислоты при 85°C в течение 6час в раствор переходит до 4,3% самой целлюлозы, а удаление не целлюлозных примесей и снижение вязкости (СП) до требуемых пределов происходит в стандартных условиях за 0,5-3час.

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.

Трехкратная 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 микросименс (мс/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 10×10мм, за счет чего происходит регулирование насыпной плотности. Чем меньше размер ячейки и значение степени полимеризации, тем меньше насыпная плотность продукта.

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

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 Фиг.1. В качестве целлюлозосодержащего сырья используются целлюлоза сульфатная белёная из древесины хвойных пород, целлюлоза сульфатная вискозная, 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 90⁰С 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 95⁰С. Исходное сырьё выдерживается (варится) в горячем растворе при постоянно работающей мешалке до готовности в течение 0,5-1,5час при 95-98⁰С 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 65⁰С до нейтральной среды. Гидролизованный 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 10×10мм, 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 110-120⁰С 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 193-710мкм 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°C, 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 0,5-1,5ч, 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-филт্রে 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 10×10мм, сушкой в кипящем слое при температуре 110-120°C до влажности 5-9%, измельчением до размера частиц 193-710мкм и влажности 3-7%, и калибровкой.

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 и др.

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

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, ms/m, 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 ² , не более	3								

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202191881

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:
C08B 15/02 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C08B 15/02

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
Earpatis, Espacenet, Google, Google Scholar, PatentScope

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	SU 1479455 A1 (БРЯЛЯКОВ ВЯЧЕСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ и др.) 1989-05-15 Весь документ	1-3
A	RU 2141484 C1 (ПЕРМСКИЙ ЗАВОД ИМ. С.М. КИРОВА) 1999-11-20 Весь документ	1-3

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

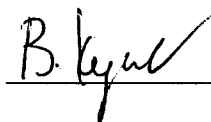
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **28/10/2021**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины



А.В. Чебан