



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08B 15/02 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018102867, 25.01.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.01.2018

Дата регистрации:
16.10.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.01.2018

(45) Опубликовано: 16.10.2018 Бюл. № 29

Адрес для переписки:
197136, Санкт-Петербург, а/я 73, пат. пов. Мус
Галина Петровна, рег. N 83

(72) Автор(ы):

Лаптев Алексей Юрьевич (RU),
Лаптев Юрий Алексеевич (RU),
Сизов Александр Иванович (RU),
Пименов Сергей Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Петровский фарватер" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2281993 C1, 20.08.2006. RU
2298562 C1, 10.05.2007. US 2978446 A,
04.04.1961.

(54) СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ГИДРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к фармацевтической, пищевой и другим отраслям промышленности и может быть использовано для получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Способ непрерывного гидролиза для получения микрокристаллической целлюлозы включает обработку целлюлозосодержащего материала газовой смесью хлористого водорода с воздухом, при этом для осуществления способа используют трубчатый реактор, в который непрерывно подают предварительно измельченную древесную целлюлозу, осуществляют перемещение целлюлозы по оси реактора, обеспечивающей время пребывания целлюлозы в реакторе 15-60 мин, осуществляют противоточную целлюлозе подачу хлористого водорода в количестве 3-7% от массы сухой целлюлозы и воздуха с температурой 20-50°C в

количестве, обеспечивающем концентрацию хлористого водорода в газовой смеси 10-50 об.%, проводят выгрузку гидролизованной целлюлозы и ее отбелку раствором гипохлорита натрия с расходом 2-6 г на 1 кг целлюлозы (по активному хлору). Для осуществления непрерывного гидролиза используют сульфитную или сульфатную беленую целлюлозу из хвойного или лиственного сырья, измельченную до размера частиц не более 50x50x6 мм, с влажностью 5-20%. Отбелку полученной микрокристаллической целлюлозы проводят при pH 2-4 в течение 1-3 часов при соотношении целлюлоза:раствор гипохлорита натрия 1:(8-12). Обеспечивается высокая производительность способа за счет осуществления непрерывного процесса. Получен продукт высокого качества с белизной более 85%.
2 з.п. ф-лы, 4 пр.

RU 2 669 845 C1

RU 2 669 845 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C08B 15/02 (2018.08)

(21)(22) Application: **2018102867, 25.01.2018**

(24) Effective date for property rights:
25.01.2018

Registration date:
16.10.2018

Priority:

(22) Date of filing: **25.01.2018**

(45) Date of publication: **16.10.2018** Bull. № 29

Mail address:

**197136, Sankt-Peterburg, a/ya 73, pat. pov. Mus
Galina Petrovna, reg. N 83**

(72) Inventor(s):

**Laptev Aleksej Yurevich (RU),
Laptev Yuriy Alekseevich (RU),
Sizov Aleksandr Ivanovich (RU),
Pimenov Sergej Dmitrievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Petrovskij farvater" (RU)**

(54) **METHOD OF CONTINUOUS HYDROLYSIS FOR THE PRODUCTION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the pharmaceutical, food and other industries and can be used to produce microcrystalline cellulose (MCC). Continuous hydrolysis process for the production of microcrystalline cellulose comprises treating the cellulose-containing material with a gas-air mixture of hydrogen chloride with air, wherein a tubular reactor is used to carry out the process, in which pre-minuted wood pulp is continuously fed, the cellulose is moved along the axis of the reactor providing the residence time of the cellulose in the reactor for 15–60 minutes, perform countercurrent cellulose supply of hydrogen chloride in an amount of 3–7 % of the weight of dry cellulose and air at a temperature of 20–50 °C in an amount that provides a concentration of hydrogen chloride in a gas-air mixture

of 10–50 vol.%, discharge the hydrolyzed cellulose and bleach it with a solution of sodium hypochlorite at a rate of 2–6 g per 1 kg of cellulose (according to the active chlorine). For continuous hydrolysis, sulphite or sulphate bleached cellulose is used from coniferous or hardwood raw material, ground to a particle size of not more than 50×50×6 mm, with a moisture content of 5–20 %. Bleaching of the obtained microcrystalline cellulose is carried out at pH 2–4 for 1–3 hours at a ratio of cellulose: sodium hypochlorite solution 1: (8–12).

EFFECT: high performance of the process through the implementation of a continuous process is provided; high quality product with a whiteness of more than 85 % is obtained.

3 cl, 4 ex

Изобретение относится к фармацевтической, пищевой и другим отраслям промышленности и может быть использовано для получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ).

МКЦ, как правило, получают методом кислотного гидролиза хлопковой или
5 древесной беленой целлюлозы. Гидролиз проводят растворами минеральных кислот (серной или соляной) с концентрацией 0,5-1,5% при температурах до 150°C и давлении до 5 атм. Гидролизованную целлюлозу нейтрализуют, размалывают, отбеливают, промывают и высушивают. Исходя из реологических характеристик целлюлозы, гидролиз проводится в сильно разбавленных суспензиях при гидромодулях более 15.

Известен способ получения микрокристаллической целлюлозы с помощью гидролиза
10 естественной или гидратной целлюлозы 2,5 N соляной кислотой при 105°C до образования целлюлозы с предельной степенью полимеризации. Полученный продукт подвергается механическому размельчению и в виде тонкого белого порошка используется в качестве наполнителя в пищевой, химико-фармацевтической и других
15 отраслях промышленности (US патент 2978446, кл. 260-212, оп. 1960).

Также известен способ получения микрокристаллической целлюлозы (Пат РФ №2298562), включающий гидролиз исходной целлюлозы в растворе минеральных кислот при атмосферном давлении и температуре 100-105°C в течение 0,5-3 ч, отличающийся тем, что в качестве исходной целлюлозы используют целлюлозу белизной до 65%,
20 гидролиз ведут в растворе серной кислоты при концентрации 5-10% с последующим отбеливанием диоксидом хлора с расходом 0,5-3,0% от массы абсолютно сухого материала при температуре 70°C в течение 1-3 ч.

Такие способы гидролиза отличаются высоким расходом тепла и реагентов для осуществления гидролиза и требуют использования сложного оборудования в
25 коррозионно-стойком исполнении.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения МКЦ, в котором целлюлозосодержащий материал определенной влажности обрабатывают газо-воздушной смесью хлористого водорода в соотношении 1: (2-10) и температурой 25-70С при этом газообразный хлористый водород охлаждают
30 перед смешиванием с воздухом, а температуру газовой смеси устанавливают путем подогрева воздуха перед смешиванием с хлористым водородом (Пат РФ №2281993).

Недостатками этого способа являются низкая производительность процесса, высокий расход и необходимость охлаждения хлористого водорода на осуществление процесса и получение МКЦ с низкой белизной.
35

Технической проблемой является создание высокопроизводительного способа за счет организации непрерывного гидролиза целлюлозы, получением МКЦ высокой степени белизны.

Технический результат заключается в увеличении производительности и упрощении
40 технологического процесса, а также улучшении качества полученной микрокристаллической целлюлозы (Повышение белизны).

Техническая проблема решается, а технический результат достигается тем, что для получения микрокристаллической целлюлозы способом непрерывного гидролиза используют трубчатый реактор, в который непрерывно подают предварительно
45 измельченную древесную целлюлозу, осуществляют перемещение целлюлозы по оси реактора, обеспечивая время пребывания целлюлозы в реакторе 15-60 мин, осуществляют противоточную целлюлозе подачу хлористого водорода в количестве 3-7% от массы сухой целлюлозы и воздуха при температуре 20°C - 50°C, с расходом,

обеспечивающим концентрацию хлористого водорода в газо-воздушной смеси 10-50 об %, проводят непрерывный отбор отработанной газо-воздушной смеси, выгрузку гидролизованной целлюлозы и ее отбелку раствором гипохлорита натрия с расходом 2-6 г на 1 кг целлюлозы (по активному хлору) При осуществлении непрерывного гидролиза используют сульфитную или сульфатную беленую целлюлозу из хвойного или лиственного сырья измельченную до размера частиц не более 50×50×6 мм с влажностью 5-20%. Перемещение целлюлозы по оси реактора осуществляют со скоростью 1,0-10,0 см/мин

Непрерывную отбелку полученной микрокристаллической целлюлозы проводят при рН 2-4 в течение 1-3 часов при соотношении целлюлоза: раствор гипохлорита натрия 1: (8-12) Гидролиз целлюлозы происходит за счет того, что хлористый водород сорбируется влагой сырья и образует концентрированную соляную кислоту, которая осуществляет гидролиз аморфной части целлюлозы. Гидролиз аморфной части приводит к снижению степени полимеризации целлюлозы и образованию микрокристаллической целлюлозы.

Реакция абсорбции хлористого водорода сопровождается разогревом гидролизатмассы и значительным снижением белизны МКЦ. Для снижения температуры сорбции вместе с хлористым водородом противоточно целлюлозе подают воздух, с определенным расходом при температуре 20 С - 50°С, при этом воздух осуществляет отвод тепла сорбции.

Кислая гидролизатмасса с сорбированным хлористым водородом непрерывно выводится из трубчатого реактора, смешивается с раствором гипохлорита натрия, в результате чего происходит отбелка МКЦ до белизны более 85% в кислой среде. Отработанная газо-воздушная смесь отбирается с противоположного конца трубчатого реактора и подается на обезвреживание.

Неизвестны непрерывные процессы получения МКЦ с использованием отдельной подачи воздуха и хлористого водорода при определенной концентрации и температурных параметрах

Неизвестны способы отбелки МКЦ с получением продукта высокой степени белизны. Таким образом, изобретение отвечает условию охраноспособности «изобретательский уровень».

Изобретение поясняется примерами.

ПРИМЕР 1.

В трубчатый реактор с рабочим объемом 38 дм³ (диаметр 200 мм и длина 1200 мм) шнеком непрерывно подавалась сульфатная беленая лиственная целлюлоза, измельченная до размера частиц 20×20×3 мм и влажностью 15%. Скорость подачи целлюлозы 15-16 кг/час (150дм³/час, скорость перемещения 7 см/мин), что обеспечивает время пребывания целлюлозы в реакторе 15 минут. Навстречу потоку целлюлозы подавался воздух с температурой 30°С и расходом 2,5 м³/час и хлористый водород с расходом 0,4 м³/час (0,65 кг/час, 5% от массы сухой целлюлозы). Получали газоздушная смесь с концентрацией хлористого водорода 14% об. В процессе абсорбции хлористого водорода целлюлозой масса разогревалась до температуры 40-45°С и происходил гидролиз аморфной части целлюлозы с образованием МКЦ. Белизна целлюлозы при гидролизе снижалась от 80% (исходная беленая лиственная целлюлоза) до белизны 68% (гидролизатмасса).

Гидролизатмасса (15-16 кг/час) с абсорбированным хлористым водородом из трубчатого реактора непрерывно поступала в каскад емкостей с мешалками где смешивалась с раствором гипохлорита натрия, подаваемого с расходом 120 дм³/час и

концентрацией активного хлора 500 мг/дм³ (расход активного хлора 4 г/ кг МКЦ). После смешения кислой гидролизатмассы с раствором гипохлорита, рН суспензии доводилось до рН 2,0 подачей раствора едкого натра или соляной кислоты. Время отбеливания МКЦ составляло 2 часа. Отбеленная суспензия МКЦ с белизной более 82% размалывалась, промывалась водой для удаления водорастворимых компонентов, обезвоживалась и сушилась. В результате получали товарную МКЦ в виде порошка или мелких гранул.

ПРИМЕР 2.

Процесс гидролиза производился аналогично примеру 1, но для получения МКЦ использовалась сульфатная беленая хвойная целлюлоза, измельченная до размера частиц 50×50×3 мм и влажностью 5%. Скорость подачи целлюлозы составляла 3,5-4,0 кг/час (40 дм³/час, скорость перемещения 2 см/мин), что обеспечивало время пребывания целлюлозы в реакторе 60 минут. Навстречу потоку целлюлозы подавался воздух с температурой 50°С, расходом 0,14 м³/час и хлористый водород с расходом 0,07 м³/час (0,12 кг/час, 3% от массы сухой целлюлозы). Получали газоздушную смесь с концентрацией хлористого водорода 30% об. Белизна целлюлозы снижалась от 82% (исходная беленая хвойная целлюлоза) до белизны 75% (гидролизатмасса).

Отбелка гидролизатмассы (4 кг/час) проводилась аналогично примеру 1, но гипохлорит натрия подавался с расходом 40 дм³/час и концентрацией активного хлора 300 мг/дм³ (расход активного хлора 3 г/ кг МКЦ, соотношение целлюлоза: раствор гипохлорита 1: 10). Время отбеливания МКЦ составляло 3 часа, рН 3,0

ПРИМЕР 3.

Процесс гидролиза производился аналогично примеру 1, но для получения МКЦ использовалась сульфитная беленая хвойная целлюлоза, измельченная до размера частиц 10×10×3 мм и влажностью 20%. Скорость подачи целлюлозы составляла 15-16 кг/час (120 дм³/час, скорость перемещения 7 см/мин), что обеспечивало время пребывания целлюлозы в реакторе 20 минут. Навстречу потоку целлюлозы подавался воздух с температурой 20°С, расходом 5,8 м³/час и хлористый водород с расходом 0,65 м³/час (1,0 кг/час, 7% от массы сухой целлюлозы). Получали газоздушную смесь с концентрацией хлористого водорода 10% об. Белизна целлюлозы снижалась от 82% (исходная беленая хвойная целлюлоза) до белизны 65% (гидролизатмасса).

Отбелка гидролизатмассы (15 кг/час) проводилась аналогично примеру 1, но гипохлорит натрия подавали с расходом 180 дм³/час и концентрацией активного хлора 500 мг/дм³ (расход активного хлора 6 г/ кг МКЦ, соотношение целлюлоза: раствор гипохлорита 1:12). Время отбеливания МКЦ составляло 2 часа, рН 2,0.

ПРИМЕР 4.

Процесс гидролиза производился аналогично примеру 1, но для получения МКЦ использовалась сульфатная беленая лиственная целлюлоза, измельченная до размера частиц 20×20×3 мм и влажностью 10%. Скорость подачи целлюлозы составляла 15-16 кг/час (150 дм³/час, скорость перемещения 7 см/мин), что обеспечивало время пребывания целлюлозы в реакторе 15 минут. Навстречу потоку целлюлозы подавался воздух с температурой 40°С, расходом 1,2 м³/час и хлористый водород с расходом 0,4 м³/час (0,6 кг/час, 4% от массы сухой целлюлозы). Получали газоздушную смесь с концентрацией хлористого водорода 25% об. Белизна целлюлозы снижалась от 80% (исходная беленая лиственная целлюлоза) до белизны 75% (гидролизатмасса).

Отбелка гидролизатмассы проводилась аналогично примеру 1, но гипохлорит натрия подавался с расходом 150 дм³/час и концентрацией активного хлора 300 мг/дм³ (расход

активного хлора 3 г/ кг МКЦ, соотношение целлюлоза: раствор гипохлорита 1: 10).
Время отбеливания МКЦ составляло 2 часа, рН 4,0.

Увеличение производительности способа происходит за счет осуществления непрерывного процесса гидролиза (Исключение использования вспомогательных стадий загрузки и выгрузки целлюлозы).

Получен продукт высокого качества с белизной более 85%,

(57) Формула изобретения

1. Способ непрерывного гидролиза для получения микрокристаллической целлюлозы, включающий обработку целлюлозосодержащего материала газовой смесью хлористого водорода с воздухом, отличающийся тем, что для осуществления способа используют трубчатый реактор, в который непрерывно подают предварительно измельченную древесную целлюлозу, осуществляют перемещение целлюлозы по оси реактора, обеспечивая время пребывания целлюлозы в реакторе 15-60 мин, осуществляют противоточную подачу хлористого водорода в количестве 3-7% от массы сухой целлюлозы и воздуха с температурой 20-50°C в количестве, обеспечивающем концентрацию хлористого водорода в газовой смеси 10-50 об.%, проводят выгрузку гидролизованной целлюлозы и ее отбеливание раствором гипохлорита натрия с расходом 2-6 г на 1 кг целлюлозы (по активному хлору).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют сульфитную или сульфатную блененую целлюлозу из хвойного или лиственного сырья, измельченную до размера частиц не более 50×50×6 мм, с влажностью 5-20%.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что отбеливание проводят при рН 2-4 в течение 1-3 часов при соотношении целлюлоза:раствор гипохлорита натрия 1:(8-12).