

УДК 630\*863

**В. С. Болтовский**

Белорусский государственный технологический университет

**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ОБЗОР)**

В статье приведен обзор литературы по способам получения наиболее широко используемого порошкового целлюлозного материала – микрокристаллической целлюлозы – из различных видов целлюлозы (хлопковой, древесной и др.), лигноцеллюлозных материалов (однолетних растений, древесных полуфабрикатов и древесины, отходов производств по переработке растительного сырья).

Микрокристаллическая целлюлоза вследствие своих свойств – предельной степени полимеризации, высокой степени кристалличности и др. – в настоящее время находит широкое применение в фармацевтической, медицинской, пищевой, химической и других отраслях промышленности.

Наиболее распространенным способом получения микрокристаллической целлюлозы является гидролиз целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов с использованием в качестве катализаторов водных растворов различных преимущественно минеральных кислот (серной, соляной, азотной и их смесей).

В настоящее время опубликованы наряду с традиционными методами различные новые способы получения микрокристаллической целлюлозы, в частности с использованием парового взрыва (автогидролиза-взрыва) и ультразвуковой обработки, обеспечивающие повышение эффективности процессов ее получения.

В данной статье выполнен обзор наиболее распространенных и новых способов получения микрокристаллической целлюлозы на основе анализа публикаций в научной литературе и патентных источников.

**Ключевые слова:** целлюлоза, растительное сырье, лигноцеллюлозные материалы, способы гидролиза, микрокристаллическая целлюлоза.

**Для цитирования:** Болтовский В. С. Способы получения микрокристаллической целлюлозы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 40–50.

**V. S. Boltovskiy**

Belarusian State Technological University

**PRODUCTION METHOD  
MICROCRYSTALLINE CELLULOSE (REVIEW)**

The article provides a review of the literature on methods for obtaining the most widely used powdered cellulose material – microcrystalline cellulose from various types of cellulose (cotton, wood, and others), chemical and thermomechanical mass, and lignocellulose plant raw materials (mainly annual plants and agricultural waste).

Microcrystalline cellulose due to its properties: the extreme degree of polymerization, high degree of crystallinity and others, is currently widely used in pharmaceutical, medical, food, chemical and other industries.

The most common method for producing microcrystalline cellulose is hydrolysis of cellulose and lignocellulose materials using as catalysts aqueous solutions of various acids (sulfuric, hydrochloric and their mixtures, nitric, phosphoric and others).

Currently, various methods for obtaining microcrystalline cellulose have been published, in particular, using steam explosion (autohydrolysis-explosion) and ultrasonic processing, and others that provide an increase in the efficiency of its production processes.

This article reviews the most common and new methods for producing microcrystalline cellulose based on the analysis of publications in the scientific literature and patent sources.

**Key words:** cellulose, vegetable raw materials, lignocellulose materials, hydrolysis methods, microcrystalline cellulose.

**For citation:** Boltovskiy V. S. Production method microcrystalline cellulose (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 40–50 (In Russian).

**Введение.** В настоящее время все большее внимание уделяется глубокой переработке постоянно возобновляемого растительного сырья.

Основным по количественному содержанию полисахаридным компонентом растительной биомассы является целлюлоза, получение которой, как и разнообразных продуктов ее переработки, имеет важное значение для различных отраслей промышленности.

Во многих странах организовано крупнотоннажное производство различных видов целлюлозы, что обеспечивает возможность ее применения для производства бумаги, картона и других видов продукции.

В то же время целлюлоза, волокнистые целлюлозосодержащие полуфабрикаты и лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ) являются ценным источником сырья для получения других продуктов их глубокой переработки с высокой добавленной стоимостью, в частности порошкообразных целлюлозных материалов, к которым относят порошок (ПЦ) и микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), нанокристаллическую, микро- и нанофибрилярную целлюлозу [1, 2].

Уникальные свойства микрокристаллической целлюлозы (высокие показатели твердости спрессованного материала, гелеобразующей, водоудерживающей и сорбционной способности, теплопроводности, низкая токсичность, увеличенная удельная поверхность и др.) [3, 4] обусловили ее широкое применение в различных отраслях промышленности: фармацевтической (в качестве вспомогательных веществ при изготовлении сыпучих и таблетированных лекарственных средств, суспензий, мазей, кремов [5]), косметической (при получении кремов, пудр или суспензий и других косметических продуктов), пищевой (при производстве майонеза, паст, кремов, мясных и рыбных консервов, молочных продуктов и др.), химической (в качестве сырья для дальнейшей переработки, в том числе для получения нанокристаллической целлюлозы, нанокомпозитов, эфиров, сополимеров [3]) и многих других направлениях.

МКЦ, в отличие от других целлюлозных материалов, имеет предельную степень полимеризации (СП), максимальную степень кристалличности (СК) и плотности, является наиболее чистой не волокнистой формой природной целлюлозы [4]. Порошковая целлюлоза по сравнению с микрокристаллической имеет большее содержание лигнина (и возможно гемицеллюлоз), обладает меньшей степенью кристалличности.

Структура и свойства МКЦ существенно зависят от исходного сырья и способов получения.

В данном обзоре выполнен анализ наиболее широко применяемых и перспективных способов получения МКЦ, обеспечивающих максимальное удаление примесей (главным образом гемицеллюлоз и лигнина), предельную степень полимеризации и высокий индекс кристалличности.

**Основная часть.** Для получения МКЦ используются различные виды целлюлозы (хлопковая [6–9], а также льняная [6], древесная, выделенная из хвойных и лиственных пород древесины сульфатной или сульфитной варкой [6, 10], древесины [6, 11–14], целлюлоза, полученная из стеблей и листьев тростника [15] и др.). В последние годы наблюдается тенденция к применению более дешевых видов ЛЦМ в виде вторичных ресурсов – растительных отходов сельскохозяйственного производства (соломы злаковых культур [6, 16, 17], стержней кукурузных початков [18, 19] и кукурузной шелухи [20]) и отходов различных производств по переработке растительного сырья (хлопчатобумажного и переработки хлопка [21, 22], хлопкоочистительной и текстильной промышленности [23] и др.).

Из различных способов получения микрокристаллической целлюлозы (механический, химический, термомеханический, высаживание целлюлозы в виде порошка из ее растворов) наиболее распространенным является кислотный гидролиз целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов с использованием в качестве гидролизующих агентов водных растворов преимущественно минеральных кислот (главным образом соляной, серной, азотной и др., а также без внесения катализаторов (см. в таблице). При условиях кислотного гидролиза, необходимых для получения МКЦ, происходит деструкция химических связей преимущественно в аморфных участках волокон целлюлозы (а в ЛЦМ и гидролиз гемицеллюлоз).

Впервые кислотный гидролиз для получения МКЦ предложил Баттиста [24].

Эти способы являются наиболее часто применяемыми до настоящего времени. В то же время появились работы по получению МКЦ ферментативным гидролизом с использованием ферментных препаратов [18, 25].

Качество и выход МКЦ зависят от вида исходного сырья и условий его гидролиза – природы и концентрации кислоты, температуры и продолжительности процесса.

В таблице приведены некоторые наиболее характерные и новые способы получения МКЦ из различных видов целлюлозы и лигноцеллюлозной биомассы (последовательность изложения источников – по видам гидролизующих материалов).

Характеристика некоторых способов получения МКЦ из целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов

Сырье	Сущность метода	Преимущества	Недостатки	Ссылка на источник
Целлюлоза	Гидролиз при кипячении в среде 2 н. раствора минеральной кислоты в течение 20–40 мин, гидромодуль (ГМ) – 1 : 20	Высокая чистота продукта	Невысокая интенсивность процесса, большой расход реактивов	[26]
Гидратная целлюлоза	Гидролиз 2,5 н. соляной кислотой при 105°C на протяжении 15 мин	Высокая чистота продукта	Жесткие условия процесса, большой расход кислоты на единицу продукта	[27]
Беленая целлюлоза	Обработка целлюлозы гидролизующей смесью, включающей растворы гетерополиоксидов (например, фосфорвольфрамовой гетерополиоксиды $H_3PW_{12}O_{40}$ ), или водными смесями карбоновых кислот без добавления минеральных при температуре 100–120°C в течение 15–120 мин при концентрации гетерополиоксидов 0,1–15,0 мол. %. Продукт отделяют, промывают раствором карбоната натрия или иным водным раствором с щелочной реакцией, водой и сушат любым известным способом. СП МКЦ – 200, СК – 89	Высокая чистота продукта	Дорогостоящее сырье, многостадийность	[28]
Хлопковая целлюлоза	Полное вымачивание сырья в растворителе (например, в воде или растворе кислоты с массовой долей не более 15 мас. %), замораживание после замачивания и измельчения в гомогенизаторе при помощи жидкого азота до температуры –10°C. Обработанную суспензию нейтрализуют, промывают, высушивают и измельчают для получения МКЦ	Отсутствие высокотемпературной обработки, низкое потребление энергии, простота и экологичность процесса	Многостадийность	[9]
Чистая целлюлоза	Растворение 0,01–0,10 г/мл целлюлозы в 5–10 М водном растворе метансульфокислоты с последующей электрохимической очисткой при плотностях анодного тока 0,005–0,010 А/см, фильтрование, высушивание и измельчение конечного продукта – МКЦ	Экологическая безопасность, биоразлагаемые реактивы, сокращение числа стадий	Дорогостоящее сырье	[29]
Различные целлюлозные материалы	Обработка реакционной смеси, состоящей из целлюлозы, пероксида водорода (или другого реагента, содержащего активный кислород) и воды, в экстремуре при повышенном давлении от 137,9 до 10 342,1 кПа в течение времени, эффективного для деполимеризации целлюлозного материала до средней СП 400 и при значении рН реакционной смеси в процессе экструзии в интервале от 8 до 2	Повышение технологической эффективности и снижение стоимости продукта	Применение специального оборудования, высоких температур и давления	[30]
Чистая целлюлоза, лигноцеллюлозные материалы	Кислотный гидролиз сырья в экстремуре при температуре 80–200°C. Экструзионное воздействие в сочетании с повышенной температурой обеспечивает более тесный контакт целлюлозы и кислоты. После нейтрализации и промывки продукт подвергается отбеливанию гипохлоритом натрия или пероксидом водорода	Снижение количества кислотного раствора, необходимого для гидролиза, уменьшение экологической нагрузки	Большое количество стадий, использование специального оборудования	[31]
Низкосортное тонковолокнистое хлопковое сырье (линт)	Обработка линта в растворе хлористого водорода (концентрация 2,5 М) при ГМ 5 в течение 90 мин при температуре кипения раствора. Отжим целлюлозной массы, промывка обессоленной водой до нейтральной реакции и отрицательной реакции на хлорид-ионы, сушка. Примерный выход МКЦ – 90%	Дешевое сырье	Многостадийная очистка	[32]

Продолжение таблицы

Сырье	Сущность метода	Преимущества	Недостатки	Ссылка на источник
Хлопковое волокно	Обработка щелочным раствором при температуре от 20 до 100°C, добавление пероксида водорода или раствора пероксида другого типа для снижения вязкости щелочной суспензии, отделение МКЦ от филътрата, доведение рН МКЦ до 7, отделение МКЦ от раствора. МКЦ может быть высушена и измельчена в порошок	Не требуется специальное оборудование	Большой расход реагентов, многостадийность	[33]
Сульфатная или сульфитная целлюлоза	Обработка целлюлозы из хвойного или лиственного сырья, измельченной до размера частиц не более 50×50×6 мм, с влажностью 5–20% газовойдушной смесью хлористого водорода с воздухом в трубчатом реакторе на протяжении 15–60 мин, противоточной подачей в количестве 3–7% от массы сухой целлюлозы с температурой 20–50°C в количестве, обеспечивающем концентрацию в газовойдушной смеси 10–50 об. %, выгрузка гидролизованной целлюлозы и ее отбелка раствором гипохлорита натрия при рН 2–4 в течение 1–3 ч при соотношении целлюлоза : раствор гипохлорита натрия, равном 1 : (8–12)	Непрерывный процесс, высокая производительность	Применение агрессивного реагента	[10]
Хлопковая целлюлоза	Обработка 4–6%-ным водным раствором азотной кислоты при ГМ 1 : 16 под действием СВЧ-излучения (частота 2450 МГц, мощность 1300 Вт) на протяжении 30 мин. Промывка от кислоты до нейтральной реакции, сушка и диспергирование на мельнице (при 25°C, 1 мин). Для получения МКЦ с размерами частиц, приближенных к наноразмерам на примере 10%-ной водной дисперсии МКЦ, полученной традиционным способом, исследовали процессы ультразвукового (УЗ) диспергирования с последующей СВЧ-сушкой и механическим измельчением, а также сочетанием УЗ-диспергирования и СВЧ-сушки	Показана возможность получения образцов МКЦ со средним размером частиц 3–5 мкм с использованием СВЧ-излучения и УЗ-диспергирования	Применение специального оборудования, многостадийность	[7]
Хлопок, хлопковая целлюлоза	Гидролиз хлопковой целлюлозы при температуре 100°C в присутствии 4%-ного раствора азотной кислоты (ГМ 1 : 10) в течение 30 мин. Обработка хлопка и хлопковой целлюлозы под действием СВЧ-энергии частотой 2450 МГц в водном растворе азотной кислоты концентрацией 20–100 г/л при ГМ 1 : 10 на протяжении 5–60 мин. СП МКЦ – 190–260, СК – 72%	Ресурсосберегающая и экологически безопасная технология. Помимо МКЦ разработан процесс получения нанокристаллической целлюлозы	Применение кислоты и специального оборудования	[8]
Волокнистый целлюлозный материал	Гидролиз материала серной кислотой при ГМ от 0,2 до 10,0 при температуре 100–185°C (или подкисление с последующим промыванием водой и гидролизом при 100–185°C), отделение микроцеллюлозы от гидролизата и нейтрализация гидроксидом натрия, карбоната натрия или бикарбоната натрия	Использование реактивов, применяемых на заводе по производству целлюлозы	Многостадийность	[34]
Целлюлоза, выделенная из древесины хвойных и лиственных пород, льна, соломы и хлопка	Гидролиз целлюлозы в 10%-ном растворе серной кислоты при 100°C в течение 2 ч, промывка, сушка продукта. Содержание в ПЦ α-целлюлозы, полученной из хвойной и лиственной древесины, – 82,2 и 79,5 мас. % соответственно (лигнина 7,5–7,9%), из льняной и соломенной целлюлозы – 88,5 и 92,9% соответственно (лигнина 8,8 и 2,2%), из хлопковой целлюлозы (МКЦ) – 99,8% (лигнина около 0,05%)	Простота обработки	Получение порошковой целлюлозы, а МКЦ – только из хлопковой целлюлозы	[6]

Продолжение таблицы

Сырье	Сущность метода	Преимущества	Недостатки	Ссылка на источник
Овсяная солома	Обработка предварительно размолотой на протяжении 9 мин на вибрационной мельнице воздушно-сухой соломы с размером частиц около 0,25 мм раствором серной и перексимонсерной (ПМС) кислот (после смешения компонентов при перемешивании суспензии соломы концентрата реактивов эквивалентна 10%-ной серной кислоте и 1% пероксида водорода (эквивалентна 3% ПМС)) при атмосферном давлении и температуре кипения смеси (180–240°C) в течение 0,5–2,0 ч, охлаждение до комнатной температуры и отделение гидролизата. Промывка МКЦ водой до нейтральной реакции, высушивание при температуре 60°C. Выход МКЦ – 41,0%; СП – 210 (кадоксен); лигнин Комарова – 20,3%	Нетрадиционное и дешевое сырье	Высокое содержание в полученной МКЦ лигнина Комарова, большое количество стадий	[16]
Рисовая солома	Выделение из рисовой соломы неочищенной целлюлозы, предварительная обработка щелочными или кислотными растворами для удаления лигнина и кремнезема и частичный гидролиз в растворе разбавленной кислоты под действием микроволнового излучения для удаления остатка гемицеллюлоз. Содержание целлюлозы в МКЦ 93,6%	Высокая чистота МКЦ, энергосбережение	Многостадийность	[35]
Целлюлоза, полученная из активированной ЛЦМ (отходов древесины хвойных пород)	Получение активированной ЛЦМ паровзрывной обработкой при температуре 180–240°C и продолжительности обработки 5 мин с последующей делигнификацией при 160–175°C в течение 45 мин, расходе гидроксида натрия 25 г/л, 50 г Na <sub>2</sub> S/л щелока с добавлением 2% пероксида водорода. Гидролиз целлюлозы при 90–140°C на протяжении 2 ч в присутствии 10%-ной серной кислоты в количестве 10 ГМ	Ускорение процесса гидролиза целлюлозы из активированной ЛЦМ, снижение СП целлюлозы	Применение различных химических реагентов, многостадийность, сложность аппаратурного оформления	[13]
Волокна обертки початков кукурузы	Обработка сырья 10%-ным раствором щелочи при 120°C в течение 1 ч с последующей обработкой анаэробными ферментами на протяжении 3 дней. Отбелка полученной массы раствором пероксида водорода, промывка и гидролиз 4 М раствором соляной кислоты. Установлено, что свойства МКЦ из волокон обертки початков кукурузы сопоставимы со свойствами коммерческой МКЦ, и она может конкурировать с коммерческой МКЦ	Использование дешевого сырья, сочетание кислотного и ферментативного гидролиза	Многостадийность, большая продолжительность процесса на стадии ферментативного гидролиза	[36]
Волокнистые отходы хлопкоочистительной и текстильной промышленности	Обработка водным раствором 3,5%-ной соляной и 0,6%-ной азотной кислот в присутствии катализатора (10%-ной фосформолибденовой кислоты) при ГМ 1 : 10, температуре 80°C и нормальном давлении в течение 1 ч. Продукт фильтруют, промывают раствором карбоната натрия, затем водой, обрабатывают алифатическими спиртами и высушивают. Выход МКЦ – 88%, средняя СП – 130	Более однородная по молекулярной массе МКЦ	Появление дополнительных нежелательных функциональных карбонильных групп	[23]

Окончание таблицы

Сырье	Сущность метода	Преимущества	Недостатки	Ссылка на источник
Древесная щепка	Выдерживание сырья под давлением при температуре 170°C в течение не продолжительного периода с последующим быстрым сбросом давления (паровой взрыв). Волокнистые аморфные части полимерных цепей целлюлозы гидролизуются, оставая в неизменном состоянии кристаллические, которые характеризуют продукт как МКЦ со СП в интервале от 100 до 400	Не применяются кислотные катализаторы, возможно более эффективное проведение последующей экстракции гемицеллюлоз и лигнина	Требуется специальное оборудование, трудность контроля параметров процесса	[11]
Автогидролизованная древесина	Автогидролиз древесины водяным паром при 180–240°C на протяжении 2–3 мин. Автогидролизованную древесину обрабатывают кипящей водой при ГМ 50 в течение 3 ч, затем делигнифицируют, отбеливают и гидролизуют в одну стадию раствором, содержащим 20–30% уксусной, 20–30% серной кислот и 4,2–10,2% пероксида водорода при температуре 100–110°C на протяжении 2,5–3,0 ч	Совмещение всех стадий получения МКЦ, сокращение расхода реагентов и воды, снижение экологического ущерба	Использование специального оборудования	[14]
Древесина осины и сосны	Обработка древесных опилок размером 0,315–0,630 мм и влажностью 5% растворами надуксусной кислоты (15%-ной концентрации) с содержанием пероксида водорода 3 моль/дм <sup>3</sup> , уксусной кислоты 4 моль/дм <sup>3</sup> и серной – 0,06–0,70 моль/дм <sup>3</sup> под действием микроволнового излучения (МВИ) частотой 2450 МГц и мощностью 700 Вт при ГМ 50 в течение 1–2 ч. Отделение остатка после обработки фильтрованием, промывка горячей (70–80°C) водой. Выход продукта из древесины осины – 47,2–49,4%, средняя СП – 400–440, СК – 0,64–0,68, из древесины сосны – 47,5–48,6%, 400–440 и 0,63 соответственно	Выявлено разупорядывающее действие МВИ на кристаллы целлюлозы	Большие значения вязкости ГМ раствора кислот и продолжительности воздействия МВИ	[12]
Солома травянистых растений семейства злаковых	Предварительное выделение из соломы целлюлозы Кюршнера или делигнификация щелочным раствором гидроксида натрия и последующий гидролиз раствором, содержащим ПМС. После смешения компонентов при перемешивании суспензии соломы концентрация реагентов эквивалентна 10%-ной серной кислоте и 1% пероксида водорода. ГМ 1 : 50. Содержимое нагревают до температуры кипения и выдерживают на протяжении 120 мин, затем охлаждают до комнатной температуры и на воронке отделяют гидролизат. МКЦ промывают водой до нейтральной реакции, высушивают	Использование дешевого сырья, отсутствие лигнина Комарова	Многостадийный длительный по времени процесс, применение большого числа реагентов	[17]
БХТММ из древесины ели и осины, небеленая ХТММ и ТММ из древесины ели	Обработка промысленных образцов древесной массы: беленой химико-термомеханической массы (БХТММ), небеленой химико-механической массы (ХТММ) и термо-механической массы (ТММ) механическим способом на мельнице и химическим способом 11%-ной и 34%-ной серной кислотой при температуре 45 и 100°C, а также химико-механическим способом при 45°C с последующим размолом, промывкой и сушкой ПЦ	Получение ПЦ из различных древесных полуфабрикатов	Получение ПЦ, а не МКЦ	[37]

Помимо традиционных способов кислотного гидролиза для повышения эффективности процесса и улучшения ее качества разработаны различные способы получения МКЦ, например паровый взрыв [11], автогидролиз [14], выделение целлюлозы паровзрывной обработкой древесных отходов с последующей делигнификацией и гидролизом [13], химически активная экструзия [30, 31], ферментативный гидролиз [18, 25] или сочетание кислотного и ферментативного гидролиза [36], с использованием СВЧ-энергии [7, 8, 12, 35].

При получении целлюлозы и МКЦ, особенно из ЛЦМ, перспективно применение парового взрыва [11], при котором исходный материал (например, древесная щепа) обрабатывается под давлением, создаваемым паром, при температуре 170–200°C в течение непродолжительного времени с последующим быстрым сбросом давления до атмосферного (эффект парового взрыва). В таких условиях происходит гидролиз гемицеллюлоз, волокнистые аморфные части полимерных цепей целлюлозы гидролизуются, оставляя в неизменном состоянии кристаллические сегменты цепей. После гидролиза степень деполимеризации целлюлозы снижается от свыше 1000 для исходной целлюлозы до СП 100–400 для МКЦ, полученной способом парового взрыва. Быстрая декомпрессия материала при такой обработке способствует разделению целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина в исходном целлюлозном материале, что позволяет более эффективно проводить последующую экстракцию гемицеллюлоз и лигнина. Важным преимуществом этого способа является также осуществление процесса без внесения катализаторов. Основные недостатки – сложность аппаратного оформления и трудность контроля технологических условий для оптимизации выхода и качества МКЦ. Полученная МКЦ может затем подвергаться отбеливанию пероксидом водорода или другим реагентом.

В способе химически активной экструзии [31] кислотный гидролиз целлюлозы осуществляется в экструдере при температуре 80–200°C. При этом снижается продолжительность процесса и уменьшается количество кислотного раствора, необходимого для гидролиза (от гидромодуля 5 : 1 до 8 : 1 до примерно 1 : 1), что приводит к снижению количества сточных вод. Однако остаточная кислота должна вымываться из продукта и подвергаться нейтрализации. После нейтрализации и промывки продукт также может отбеливаться указанными реагентами.

Необходимо отметить, что МКЦ, полученная с использованием физических методов воздействия, обладает неоднородной химической

структурой и в ней значительно больше карбоксильных, карбонильных групп.

Применение пероксимоносерной кислоты для получения МКЦ при гидролизе целлюлозы [16, 17] обеспечивает гидролизующее воздействие на целлюлозу и уменьшение степени полимеризации практически до предельной, способствует окислению остаточного лигнина в целлюлозе. Уменьшение содержания лигнина и отбеливание достигается также добавлением пероксида водорода в раствор ПМС и серной кислоты при гидролизе [16] или предварительной щелочной обработкой перед гидролизом с последующей отбелкой МКЦ пероксидом водорода.

Повышение эффективности и интенсификация процессов получения МКЦ обеспечиваются использованием СВЧ-энергии (микроволнового излучения) [8, 12, 35] и сочетанием СВЧ- и ультразвуковой обработки [7]. При микроволновом нагреве осуществляется интенсивный нагрев в массе материала, а применение ультразвука обеспечивает диспергирование продукта, что при их сочетании оказывает значительное влияние на состав, структуру и свойства МКЦ.

Анализ научной литературы и патентных источников показывает, что выбор способов получения МКЦ существенно зависит от вида исходного сырья, а многие из них не являются в достаточной степени эффективными и экономически целесообразными и характеризуются следующими недостатками: необходимостью очистки или технологической предобработки исходной целлюлозы и лигноцеллюлозного материала; большой продолжительностью и многостадийностью процесса; значительным количеством растворов реагентов и необходимостью их отделения, очистки и/или регенерации, что снижает эффективность процессов и качество продукта.

После получения МКЦ проводят операции отбелки (при необходимости и если в качестве исходного сырья применялась небеленая целлюлоза или ЛЦМ), сушки и измельчения, которые также влияют на свойства и качество получаемого продукта.

**Заключение.** Анализ литературных источников и патентной литературы позволил выявить основные направления получения МКЦ из различных видов целлюлозы и ЛЦМ. Наиболее распространенными при использовании в качестве сырья целлюлозы, травянистых растений и отходов при их переработке являются различные варианты кислотного гидролиза. При получении МКЦ непосредственно из древесины перспективным направлением считается способ парового взрыва и УЗ-воздействия, а также под действием СВЧ-энергии.

## Список литературы

1. Miller J. Nanocellulose Producers, Products and Applications: A Guide for End Users. Atlanta: TAPPI Press, 2017. 160 p.
2. Miller J. Nanocellulose Challenges and Opportunities: End Users Perspectives. Atlanta: TAPPI Press, 2018. 75 p.
3. Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е. Микрокристаллическая целлюлоза (обзор) // Химия древесины. 1976. № 6. С. 3–21.
4. Аутлов С. А., Базарнова Н. Г., Кушнир Е. Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 33–41.
5. Современные вспомогательные вещества в производстве различных лекарственных форм / Т. А. Сокольская [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 2010. № 10. С. 22–28.
6. Щербакова Т. П., Котельникова Н. Е., Быховцева Ю. В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 33–42.
7. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе / А. А. Сарымсаков [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 2. С. 11–16.
8. Атаханов А. А. Получение, структура, свойства и технология производства хлопковой, микрокристаллической и наноцеллюлозы: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.12. Ташкент, 2016. 31 с.
9. Method for preparing microcrystalline cellulose: pat. CN 103726378, IPC C08B 15/02. № CN201310729640; publ. date 29.04.2015. URL: <https://patents.google.com/patent/CN104558211A/102808347> (date of access: 03.03.2019).
10. Способ непрерывного гидролиза для получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2669845, МПК C08B 15/02. № 2018102867; заявл. 25.01.2018; опубл. 16.10.2018. URL: [https://yandex.ru/patents/doc/RU2669845C1\\_20181016](https://yandex.ru/patents/doc/RU2669845C1_20181016) (дата обращения: 03.03.2019).
11. Method for producing microcrystalline cellulose: pat. US 5769934. № 5769934; publ. date 23.06.1998. URL: <https://patents.google.com/patent/US5769934A> (date of access: 03.03.2019).
12. Кушнир Е. Ю., Аутлов С. А., Базарнова Н. Г. Получение микрокристаллической целлюлозы непосредственно из древесины под воздействием микроволнового излучения // Химия растительного сырья. 2014. № 2. С. 41–50.
13. Ахметшин И. Р. Получение микрокристаллической целлюлозы из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Казань, 2003. 133 с.
14. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из автогидролизованной древесины: пат. RU 2395636, МПК D21B 1/36, D21C 1/04, C08B 1/00, C08B 15/02. № 2009126875; заявл. 13.07.2009; опубл. 27.07.2010. URL: [https://yandex.ru/patents/doc/RU2395636C1\\_20100727](https://yandex.ru/patents/doc/RU2395636C1_20100727) (дата обращения: 03.03.2019).
15. Al-muaikel N. S. The contribution of biopolymers to pharmaceutical industry: Evaluation of cellulose processed from the hollow stems and leaves of common reed // Eur. Sci. J. 2012. № 8. P. 58–65.
16. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2147057, МПК D21C 9/00, C08B 1/02. № RU99117051A; заявл. 04.08.1999; опубл. 27.03.2000. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2147057C1/ru> (дата обращения: 03.03.2019).
17. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2178033, МПК D21C 1/04, C08B 15/00. № 2006126226; заявл. 04.08.1999; опубл. 10.01.2002. URL: [https://yandex.ru/patents/doc/RU2312110C1\\_20071210](https://yandex.ru/patents/doc/RU2312110C1_20071210) (дата обращения: 03.03.2019).
18. Agblevor F. A., Ibrahim M. M., El-Zawawy W. K. Coupled acid and enzyme mediated production of microcrystalline cellulose from corn cob and cotton gin waste // Cellulose. 2007. № 14. P. 247–256.
19. Suvachittanont S., Ratanapan P. Optimization of microcrystalline cellulose production from corn cob for pharmaceutical industry investment // J. Chem. Chem. Eng. 2013. № 7. P. 1136–1141.
20. Suesat J., Suwanruji P. Preparation and properties of microcrystalline cellulose from corn residues // Adv. Mater. Res. 2011. Vol. 3, № 1. P. 1781–1784.
21. Chauhan H., Foresti M. L., Vázquez A. Nanocellulose patents trends: A comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose // Recent. Pat. Nanotechnol. 2013. № 7. P. 56–80.
22. Preparation of microcrystalline cellulose from waste-cotton fabric for biodegradability enhancement of natural rubber sheets / S. Chuayjuljit [et al.] // J. Reinf. Plast. Compos. 2009. № 28. P. 1245–1254.
23. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2155192, МПК C08B 15/02. № 99116394/04; заявл. 04.08.1999; опубл. 27.08. 2000. URL: [https://yandex.ru/patents/doc/RU2155192C1\\_20000827](https://yandex.ru/patents/doc/RU2155192C1_20000827) (дата обращения: 03.03.2019).



24. Battista O. A., Smith P. A. Microcrystalline cellulose // *Industr. Tng. Chem.* 1962. Vol. 54. P. 20–29.
25. Stupińska H., Iller E., Zimek E. An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose // *East. Eur.* 2007. № 15. P. 167–172.
26. Steige H., Philipp B. Charakterisierung und Anwendung mikrokristalliner Zellulose // *Zellstoff und Papier.* 1974. Tom 23, № 3. S. 68–73.
27. Level-off d.p. cellulose products: pat. US 2978446. Publ. date 04.04.1961. URL: <https://patents.google.com/patent/US2978446A/en?q=2978446> (date of access: 03.03.2019).
28. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2528261, МПК C08B 15/00, D21C 9/00. № 2013112914/05; заявл. 22.03.2013; опубл. 10.09.2014. URL: [http://yandex.ru/patents/doc/RU2528261C1\\_20140910](http://yandex.ru/patents/doc/RU2528261C1_20140910) (дата обращения: 03.03.2019).
29. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2620797, МПК C21C 9/00, C08B 15/00, C08B 1/00. № 2011611732A; заявл. 04.05.2016; опубл. 29.05.2017. URL: [https://yandex.ru/patents/doc/RU2528261C1\\_20140910](https://yandex.ru/patents/doc/RU2528261C1_20140910) (дата обращения: 03.03.2019).
30. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2343160, МПК C08B 15/00, C08B 15/00. № RU2005101358/04A; заявл. 27.07.2003; опубл. 10.01.2009. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2343160C2/ru> (дата обращения: 03.03.2019).
31. Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion: pat. US 6228213. № US09/154,376; publ. date 08.05.2001. URL: <https://patents.google.com/patent/US6228213B1/en?q=6228213> (date of access: 03.03.2019).
32. Ульмасова Б. Т. Физико-химические аспекты переработки низкосортных волокнистых отходов тонковолокнистого хлопка: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Акад. наук Респ. Таджикистан, Ин-т химии. Душанбе, 1998. 90 с.
33. Microcrystalline cellulose: pat. US 6392034. № US09/728,419; publ. date 21.05.2002. URL: <https://patents.google.com/patent/US6392034B1/en?q=6392034> (date of access: 03.03.2019).
34. Способ получения микроцеллюлозы: пат. RU 2579395, МПК C08B 15/02 (2006.01). № 2012155798/05; заявл. 07.06.2011; опубл. 10.04.2016. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2579395> (дата обращения: 03.03.2019).
35. Preparation of microcrystalline cellulose from rice straw under microwave irradiation / Fan Guo-Zhi [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. № 22. P. 134.
36. Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose powder from corn husk fibres using biochemical route / N. D. Kambli [et al.] // *Cellulose.* 2017. Vol. 24, № 12. P. 5355–5369.
37. Сунайт В. Н. Получение порошковой целлюлозы из древесной массы: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. СПб., 2019. 134 с.

### References

1. Miller J. *Nanocellulose Producers, Products and Applications: A Guide for End Users.* Atlanta, TAPPI Press, 2017. 160 p.
2. Miller J. *Nanocellulose Challenges and Opportunities: End Users Perspectives.* Atlanta, TAPPI Press, 2018. 75 p.
3. Petropavlovskiy G. A., Kotel'nikova N. E. Microcrystalline cellulose (review). *Khimiya drevesiny* [Wood chemistry], 1976, no. 6, pp. 3–21 (In Russian).
4. Autlov S. A., Bazarnova N. G., Kushnir E. Yu. Microcrystalline cellulose: structure, properties and applications (review). *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Plant chemistry], 2013, no. 3, pp. 33–41 (In Russian).
5. Sokol'skaya T. A., Tyulyaev I. I., Bagirova V. L., Kolkhir V. K., Sakovich G. S., Voskoboynikova I. V., Avakyan S. B. Modern excipients in the production of various dosage forms. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal* [Pharmaceutical Chemistry Journal], 2010, no. 10, pp. 22–28 (In Russian).
6. Shcherbakova T. P., Kotel'nikova N. E., Bykhovtseva Yu. V. Comparative study of samples of powder and microcrystalline cellulose of various natural origin. Physical and chemical characteristics. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Plant chemistry], 2011, no. 3, pp. 33–42 (In Russian).
7. Sarymsakov A. A., Baltava M. M., Nabiev D. S., Rashidova S. Sh., Yugay S. M. Dispersed microcrystalline cellulose and hydrogels based on it. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Plant chemistry], 2014, no. 2, pp. 11–16 (In Russian).
8. Atakhanov A. A. *Polucheniye, struktura, svoystva i tekhnologiya proizvodstva khlopkovoy, mikrokrystallicheskoj i nanotsellyulozy. Avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk* [Obtaining, structure, properties and production technology of cotton, microcrystalline and nanocellulose. Abstract of thesis doct. of techn. sci.]. Tashkent, 2016. 31 p.
9. Jian V., Mingen L. Method for preparing microcrystalline cellulose. Patent CN, no. 103726378, 2015.

10. Laptev A. Yu., Laptev Yu. A., Sizov A. I., Pimenov S. D. *Sposob nepreryvnogo gidroliza dlya polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Continuous hydrolysis method for obtaining microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2018102867, 2018.
11. Manfred J., Bergfeld J. Method for producing microcrystalline cellulose. Patent US, no. 5769934, 1998.
12. Kushnir E. Yu., Autlov S. A., Bazarnova N. G. By obtaining microcrystalline cellulose directly from wood under the influence of microwave radiation. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Plant chemistry], 2014, no. 2, pp. 41–50 (In Russian).
13. Akhmetshin I. R. *Polucheniye mikrokrystallicheskoj tsellyulozy iz lignotsellyuloznogo materiala, aktivirovannogo parovzryvnoy obrabotkoy. Dis. kand. tekhn. nauk* [Obtaining microcrystalline cellulose from lignocellulosic material activated by steam explosion treatment. Cand. Diss.]. Kazan, 2003. 133 p.
14. Kuznetsov B. N., Danilov V. G., Yatsenkova O. V., Ibragimova E. F. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy iz avtogidrolizovannoy drevesiny* [Method of obtaining microcrystalline cellulose from autohydrolyzed wood]. Patent RU, no. 2395636, 2010.
15. Al-muaikel N. S. The contribution of biopolymers to pharmaceutical industry: Evaluation of cellulose processed from the hollow stems and leaves of common reed. *Eur. Sci. J.*, 2012, no. 8, pp. 58–65.
16. Karmanov A. P., Kocheva L. S., Kiseleva A. A. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2147057, 2000.
17. Kocheva L. S., Karmanov A. P., Danilova L. I., Popova M. F. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2178033, 2002.
18. Agblevor F. A., Ibrahim M. M., El-Zawawy W. K. Coupled acid and enzyme mediated production of microcrystalline cellulose from corn cob and cotton gin waste. *Cellulose*, 2007, no. 14, pp. 247–256.
19. Suvachittanont S., Ratanapan P. Optimization of microcrystalline cellulose production from corn cob for pharmaceutical industry investment. *J. Chem. Chem. Eng.*, 2013, no. 7, pp. 1136–1141.
20. Suesat J., Suwanruji P. Preparation and properties of microcrystalline cellulose from corn residues. *Adv. Mater. Res.*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 1781–1784.
21. Chauhan H., Foresti M. L., Vázquez A. Nanocellulose patents trends: A comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose. *Recent. Pat. Nanotechnol.*, 2013, no. 7, pp. 56–80.
22. Chuayjuljit S., Su-Uthai S., Tunwattanaseree C., Charuchinda S. Preparation of microcrystalline cellulose from waste-cotton fabric for biodegradability enhancement of natural rubber sheets. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 2009, no. 28, pp. 1245–1254.
23. Tikhomirov A. V., Bulanov R. A. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2155192, 2000.
24. Battista O. A., Smith P. A. Microcrystalline cellulose. *Industr. Tng. Chem.*, 1962, vol. 54, pp. 20–29.
25. Stupińska H., Iller E., Zimek E. An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose. *East. Eur.*, 2007, no. 15, pp. 167–172.
26. Steige H., Philipp B. Charakterisierung und Anwendung mikrokrystalliner Zellulose. *Zellstoff und Papier*, 1974, tom 23, № 3, ss. 68–73.
27. Battista O., Smith P. Level-off d.p. cellulose products. Patent US, no. 2978446, 1961.
28. Torlopov M. A., Kuchin A. V., Udoratina E. V. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2528261, 2014.
29. Akhmedov M. A., Khidirov Sh. Sh., Rabadanov M. Kh., Kaparova M. Yu. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2620797, 2017.
30. Kopeski R., Tsay A. D., Ruzskay T. A. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2343160, 2009.
31. Hanna M., Biby G., Miladinov V. Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion. Patent US, no. 6228213, 2001.
32. Ul'masova B. T. *Fiziko-khimicheskiye aspekty pererabotki nizkosortnykh voloknistykh otkhodov tonkovochnistogo khlopka. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Physicochemical aspects of processing low-grade fibrous waste of fine-fiber cotton. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Dushanbe, 1998. 90 p.
33. Trusovs S. Microcrystalline cellulose. Patent US, no. 6392034, 2002.
34. Olli D., Kari V. *Sposob polucheniya mikrotsellyulozy* [Method for producing microcellulose]. Patent RU, no. 2579395, 2016.
35. Guo-Zhi F., Yue-Xin W., Guang-Sen S., Jun-Tao Y., Jian-Fen L. Preparation of microcrystalline cellulose from rice straw under microwave irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, no. 22, p. 134.

36. Kambli N. D., Mageshwaran V., Patil P. G., Saxena S., Deshmukh R. R. Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose powder from corn husk fibres using bio-chemical route. *Cellulose*, 2017, vol. 24, no. 12, pp. 5355–5369.

37. Sunayt V. N. *Polucheniye poroshkovoy tsellyulozy iz drevesnoy massy. Dis. kand. tekhn. nauk* [Getting powdered cellulose from wood pulp. Cand. Diss.]. St. Petersburg, 2019. 134 p.

#### **Информация об авторе**

**Болтовский Валерий Станиславович** – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

#### **Information about the author**

**Boltovskiy Valeriy Stanislavovich** – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

*Поступила 08.10.2020*