

Научная статья

УДК 661.728

DOI: 10.37482/0536-1036-2022-3-191-202

Гидролиз целлюлозы с использованием газоздушных смесей хлористого водорода

С.Д. Пименов[✉], аспирант; ResearcherID: [AAC-9435-2020](https://orcid.org/0000-0001-6042-0021),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6042-0021>

Г.В. Мзиков, инж.-технолог; ResearcherID: [AAD-5436-2020](https://orcid.org/0000-0003-3610-316X),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3610-316X>

А.И. Сизов, канд. техн. наук, доц.; ResearcherID: [AAI-2030-2020](https://orcid.org/0000-0001-9412-5557),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9412-5557>

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия, 194021; chudopim@mail.ru[✉], xen_os@inbox.ru, sizov.alex@gmail.com

Поступила в редакцию 01.10.20 / Одобрена после рецензирования 16.12.20 / Принята к печати 19.12.20

Аннотация. Микрокристаллическая целлюлоза – распространенный продукт, используемый в фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности. Получают микрокристаллическую целлюлозу жидкофазным гидролизом хлопковой или древесной беленой целлюлозы разбавленными 0,5...10,0 %-ми минеральными кислотами при температуре 100...140 °С. Данный процесс требует значительного расхода кислоты, воды и тепловой энергии. Процесс производства микрокристаллической целлюлозы в целом весьма затратный, что определяет ее высокую стоимость и необходимость поиска альтернативных методов гидролиза целлюлозы. Предложено проводить гидролиз целлюлозы концентрированной хлористоводородной кислотой, образующейся при абсорбции хлористого водорода. Исследованы процессы адсорбции хлористого водорода древесной беленой целлюлозой влажностью 8...18 %. Показано, что адсорбция хлористого водорода определяется влажностью целлюлозы и составляет 3...5 % от массы сухой целлюлозы. Сорбция хлористого водорода приводит к образованию во влаге сырья соляной кислоты концентрацией 25...40 %, значительному разогреву массы и быстрому гидролизу аморфной фракции целлюлозы. Выявлено, что применение чистого хлористого водорода обуславливает сильное потемнение и гумификацию целлюлозы. Рекомендуем использование газоздушных смесей хлористого водорода для насыщения целлюлозы, что значительно снизит температуру сорбции и исключит сильное потемнение целлюлозы в процессе гидролиза. Адсорбция хлористого водорода целлюлозой протекает с очень высокой скоростью и сопровождается образованием хорошо видимого фронта сорбции температурой 45...60 °С. Гидролиз происходит в течение 15...30 мин при 40...60 °С до полного разложения аморфной фракции целлюлозы. Образуется очень небольшое количество моносахаридов (4 % сухой целлюлозы). Выход микрокристаллической целлюлозы высокий – более 95 %. Последние два факта, вероятно, объясняются характерной для гидролиза концентрированными кислотами рекристаллизацией части аморфных фрагментов макромолекул целлюлозы. Полученный продукт по данным ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции и вискозиметрии идентичен коммерческим образцам микрокристаллической целлюлозы известных фирм. Показана высокая эффективность процесса гидролиза целлюлозы газоздушными смесями хлористого водорода в сравнении с традиционными способами получения микрокристаллической целлюлозы.

© Пименов С.Д., Мзиков Г.В., Сизов А.И., 2022

 Статья опубликована в открытом доступе и распространяется на условиях лицензии CC BY 4.0

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, гидролиз микрокристаллической целлюлозы, хлористый водород, степень полимеризации, адсорбция хлористого водорода целлюлозой, газоздушные смеси

Для цитирования: Пименов С.Д., Мзюков Г.В., Сизов А.И. Гидролиз целлюлозы с использованием газоздушных смесей хлористого водорода // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 3. С. 191–202. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-3-191-202>

Original article

Cellulose Hydrolysis Using Hydrogen Chloride Gas-Air Mixtures

Sergey D. Pimenov[✉], Postgraduate Student; ResearcherID: [AAC-9435-2020](https://orcid.org/0000-0001-6042-0021),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6042-0021>

Georgy V. Mzokov, Process Engineer; ResearcherID: [AAD-5436-2020](https://orcid.org/0000-0003-3610-316X),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3610-316X>

Alexander I. Sizov, Candidate of Engineering, Assoc. Prof.; ResearcherID: [AAI-2030-2020](https://orcid.org/0000-0001-9412-5557),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9412-5557>

Saint Petersburg State Forest Technical University, Institutskiy per., 5, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; chudopim@mail.ru[✉], xen_os@inbox.ru, sizov.alex@gmail.com

Received on October 1, 2020 / Approved after reviewing on December 16, 2020 / Accepted on December 19, 2020

Abstract. Microcrystalline cellulose (MCC) is a common product used in pharmaceutical, food and other industries. MCC is obtained by liquid-phase hydrolysis of cotton or wood bleached pulp with diluted 0.5–10.0 % mineral acids at a temperature of 100–140 °C. This process requires significant consumption of acid, water, and heat energy. Production of MCC in general is very expensive, which determines its high cost and the need to find alternative methods of cellulose hydrolysis. It is proposed to hydrolyze cellulose with concentrated hydrochloric acid produced by absorption of hydrogen chloride. We studied the processes of hydrogen chloride adsorption by bleached wood pulp with 8–18 % humidity. It is shown that adsorption of hydrogen chloride is determined by pulp humidity and is 3–5 % of the dry pulp mass. The sorption of hydrogen chloride leads to the formation of hydrochloric acid with a concentration of 25–40 % in the raw material moisture, significant heating of the mass and rapid hydrolysis of the amorphous cellulose fraction. It has been found that the use of pure hydrogen chloride for saturation causes strong darkening and humification of pulp. We recommend the use of hydrogen chloride gas-air mixtures to saturate the pulp, which will significantly reduce the sorption temperature and eliminate the strong darkening of the pulp during hydrolysis. The adsorption of hydrogen chloride by cellulose proceeds at an extremely high rate and is accompanied by the formation of a clearly visible sorption front at a temperature of 45–60 °C. Hydrolysis occurs for 15–30 min at 40–60 °C until the amorphous cellulose fraction is completely decomposed. A very small amount of monosaccharides is formed (4 % of dry pulp). The yield of MCC is high, more than 95 %. These circumstances are probably related to the recrystallization of a part of the amorphous fragments of cellulose macromolecules, which is a characteristic of hydrolysis with concentrated acids. The product obtained by cellulose hydrolysis is identical to MCC according to the data of IR spectroscopy, X-ray diffraction and viscometry. The article shows the high efficiency of cellulose hydrolysis with hydrogen chloride gas-air mixtures compared to traditional methods of MCC production.



Keywords: microcrystalline cellulose, microcrystalline cellulose hydrolysis, hydrogen chloride, degree of polymerization, hydrogen chloride adsorption by cellulose, gas-air mixtures

For citation: Pimenov S.D., Mzokov G.V., Sizov A.I. Cellulose Hydrolysis Using Hydrogen Chloride Gas-Air Mixtures. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2022, no. 3, pp. 191–202. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-3-191-202>

Введение

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) находит широкое применение в фармацевтической, пищевой, лакокрасочной и других отраслях промышленности. Общий мировой объем производства МКЦ в 2018 г. составил более 270 тыс. т на общую сумму 885,1 млн долл. с тенденцией роста более 7 % в год [10, 26].

Традиционно МКЦ получают жидкофазным способом [15, 16]. Целлюлозу гидролизуют разбавленными растворами серной или соляной кислоты с концентрацией до 10 % [11, 12, 25]. Температура процесса составляет 100...140 °С, продолжительность – 60...120 мин, гидромодуль – не менее 10 [4, 23, 24]. Технологический режим выбирается из условия гидролиза только аморфной фракции целлюлозы – это 8...10 % от ее массы.

Волокна целлюлозы после разрушения аморфной фракции [5, 30] распадаются на мелкие частицы с высоким индексом кристалличности [8, 28]. Доступность гликозидных связей в плотноупакованных структурах кристаллитов значительно снижается, дальнейший гидролиз практически прекращается и степень полимеризации целлюлозы далее не изменяется, что определяет второе название МКЦ – целлюлоза предельной степени полимеризации [27, 31].

Помимо гидролиза разбавленными минеральными кислотами [18, 19, 32] известны способы гидролиза древесины концентрированной хлористоводородной кислотой [14]. Такой способ обладает рядом технологических преимуществ, связанных с высокой скоростью и низкими температурами протекания процесса [21]. Однако существует проблема: необходимость создания высокой концентрации кислоты в массе целлюлозы. Наиболее простым решением здесь является насыщение целлюлозы газообразным хлористым водородом (ХВ) [7].

При переработке большинства растительных материалов, ввиду их пористой структуры, тепломассообменные процессы в объеме сырья протекают медленно. Проникновение кислоты в толщу целлюлозы и последующий равномерный нагрев всего объема гидролизуемого материала затруднены. Поэтому для создания гомогенных условий при химической переработке растительных материалов процессы проводят только с измельченным сырьем, в течение длительного времени и в сильно разбавленных суспензиях [20, 22].

В отличие от этого адсорбция ХВ воздушно-сухой целлюлозой протекает очень быстро. ХВ хорошо абсорбируется водой и даже при низких парциальных давлениях обеспечивает получение концентрированной соляной кислоты [21]. Адсорбция ХВ водой – экзотермический процесс. Изменение энтальпии при образовании раствора соляной кислоты концентрацией 36 % составляет 1636 кДж·кг⁻¹ [8]. Эти особенности обуславливают то, что в целлюлозе равномерно по всему объему образуется соляная кислота и параллельно происходит разогрев массы, т. е. создаются условия для гидролиза гликозидных связей.

ХВ сорбируется только влагой растительного сырья. Влага целлюлозы и растительных материалов поглощают на 20...25 % ХВ больше, чем вода, что объясняется влиянием капиллярных эффектов [13].

Адиабатическая сорбция ХВ сопровождается повышением температуры воздушно-сухой целлюлозы во всем объеме массы. Откуда вытекают две формулы, приведенные ниже. Так,

$$T = T_0 - \frac{CK}{C_{ц} + C_{в} \frac{W}{100} + CC_{HCl}},$$

где T_0 и T – начальная и конечная температура целлюлозы соответственно, °С; C – адсорбция ХВ, кг/кг а. с. ц.; K – энтальпия образования соляной кислоты, кДж/кг; $C_{ц}$, $C_{в}$, C_{HCl} – теплоемкость целлюлозы, воды и ХВ соответственно, кДж/(кг · °С); W – влажность целлюлозы, %.

Известно, что при температуре более 50 °С целлюлоза, насыщенная ХВ, начинает быстро темнеть, а при более высоких температурах гумифицируется. Авторы работы [21] для исключения гумификации при гидролизе использовали предварительно высушенную целлюлозу влажностью 3...5 % или проводили насыщение в неадиабатических условиях с организацией интенсивного теплоотвода за счет рециркуляции холодного ХВ.

Радикальным способом снижения температуры сорбции, на наш взгляд, является использование газозвушных смесей ХВ. Разбавление ХВ воздухом уменьшает равновесную [9] концентрацию кислоты во влаге целлюлозы и снимает часть тепла сорбции за счет нагрева воздуха. Температура при достижении равновесной концентрации ХВ в целлюлозной массе будет определяться уравнением

$$T = T_0 - \frac{CK}{C_{ц} + C_{в} \frac{W}{100} + CC_{HCl} + \frac{C(100-x)}{100} C_{воз}},$$

где K – теплота сорбции ХВ, кДж/кг; x – концентрация ХВ в воздухе, %; $C_{воз}$ – теплоемкость воздуха, кДж/(кг · °С).

На рис. 1 приведены графики изменения температуры целлюлозы с различной исходной влажностью при сорбции ХВ из газозвушных смесей различной концентрации, рассчитанные по уравнениям, представленным выше.

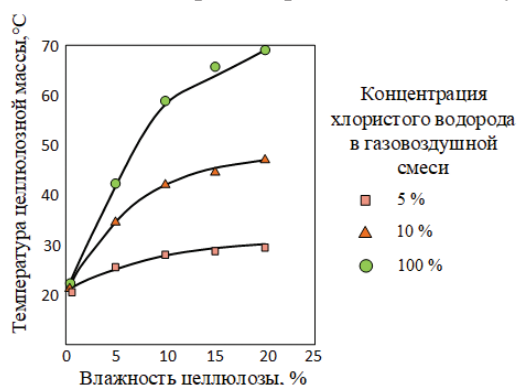


Рис. 1. Изменение температуры целлюлозной массы при сорбции ХВ из газозвушных смесей различной концентрации

Fig. 1. Changes in the temperature of pulp during sorption of hydrogen chloride from gas-air mixtures of different concentrations

Как видно из графиков, использование газозвушных смесей позволяет значительно снизить температуру сорбции ХВ и делает возможным исключение гумификации целлюлозы при гидролизе.

Проведены исследования процесса гидролиза целлюлозы и получения МКЦ с использованием газоздушных смесей ХВ.

Объекты и методы исследования

В качестве материала для гидролиза использовали произведенную из хвойных пород древесины листовую сульфатную [1] беленую целлюлозу Братского целлюлозно-бумажного комбината. Целлюлозу измельчали на шредере до размера частиц 3×30 мм. ХВ получали разложением соляной кислоты раствором хлористого кальция концентрацией 36...50 % при температуре кипения раствора [3].

Исследования кристалличности целлюлозы проводили дифрактометром D8 Discover (Bruker AXS) с источником излучения $\text{CuK}\alpha$ и позиционно-чувствительным детектором. Интервал углов 2θ 5...70 ° с шагом 0,05 ° и экспозицией в точке 0,5 с. Съемка ИК-спектров осуществлена при помощи ИК-Фурье спектрофотометра ФСМ-1201 и формованных таблеток KBr с нанесенным тонким слоем образцов целлюлозы и МКЦ в соотношении 1:100.

Процесс гидролиза целлюлозы газообразным ХВ из газоздушных смесей исследовали в статических условиях на установке, схема которой приведена на рис. 2.

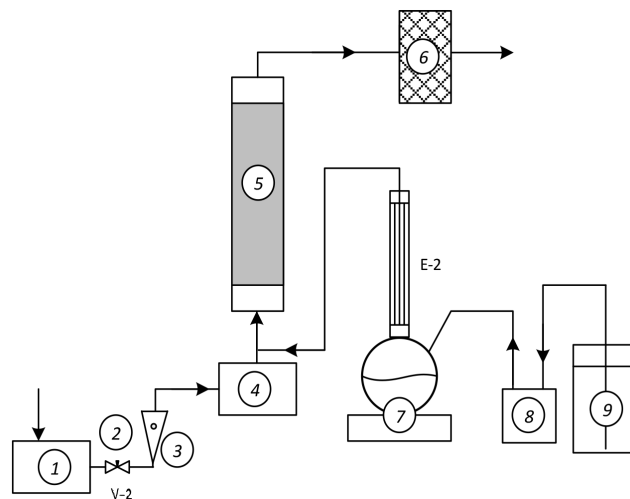


Рис. 2. Схема установки для гидролиза целлюлозы газоздушными смесями ХВ

Fig. 2. Installation diagram for cellulose hydrolysis with hydrogen chloride gas-air mixtures

Перед проведением сорбции включали компрессор 1 и устанавливали заданный расход воздуха ротаметром 3, включали системы нагрева воздуха 4 и генератор ХВ (установка разложения соляной кислоты) 7. Прогрев всех элементов конструкции проходил в течение 30 мин. После нагрева образец целлюлозы известной влажности массой 100...150 г помещали в теплоизолированный реактор 5 размером 50×400 мм и начинали подачу с заданной скоростью соляной кислоты 9 в генератор ХВ. Смесь ХВ с воздухом концентрацией 25 % поступала в реактор.

Установка, представленная на рис. 2, кроме перечисленных элементов включала в себя вентиль 2, абсорбер-нейтрализатор 6 и дозатор 8.

Сорбция ХВ сопровождалась нагревом массы и образованием хорошо видимой линии фронта сорбции. Температура фронта, измеренная термопарой, достигала 50...70 °С, процесс сопровождался потемнением целлюлозы. Гидролиз начинался после полного насыщения всего объема целлюлозы.

По завершении гидролиза образец гидролизованной целлюлозы заливали горячей водой и выдерживали при перемешивании в течение 15 мин. В экстракте определяли содержание ХВ и редуцирующих веществ (сахаров) [10]. Далее гидролизат-массу промывали на фильтре водой до нейтральной реакции по метилоранжу, сушили при 105 °С и взвешивали для определения выхода от исходной навески. После устанавливали степень полимеризации, белизну и кристалличность полученной МКЦ.

Анализы редуцирующих веществ и кислотности проводили по методикам, описанным в [2]. Характеристическую вязкость растворов целлюлозы и МКЦ определяли по ГОСТ 25438–82 с использованием кадоксена.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 3 приведена динамика характеристической вязкости и белизны образцов целлюлозы, полученных гидролизом ХВ из газовой смеси с температурой 45 °С и парциальными давлениями 100 и 25 кПа (влажность целлюлозы – 12 %).

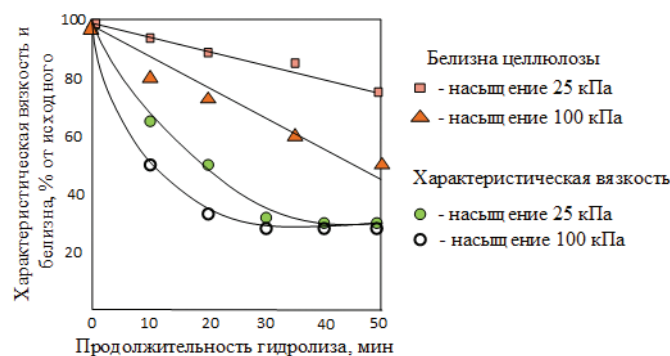


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости и белизны целлюлозы при гидролизе газовой смеси ХВ

Fig. 3. Change in intrinsic viscosity and whiteness of pulp during hydrolysis by hydrogen chloride gas-air mixtures

Как видно из графиков, снижение характеристической вязкости (степень полимеризации) целлюлозы происходило в первые 20 мин гидролиза, после чего вязкость практически не менялась. Этот факт указывает на достижение целлюлозой предельной степени полимеризации, характерной для образования МКЦ.

Таблица 1

Характеристика гидролизат-массы, полученной при гидролизе целлюлозы различной влажности газовой смесью хлористого водорода (25 %)

Table 1

Characterization of the hydrolyzate mass obtained by hydrolysis of pulp of various humidity by gas-air mixture of hydrogen chloride (25 %)

Влажность целлюлозы, %	Сорбция ХВ, % от а. с. ц.	Температура фронта сорбции, °С	Концентрация ХВ во влаге целлюлозы, %	Характеристическая вязкость, % от вязкости исходной целлюлозы
8	3,5	48	40,2	55
10	4,0	51	36,0	37
12	4,4	52	32,3	37,5
15	5,0	55	28,3	37
18	5,2	56	23,7	32

При абсорбции ХВ с парциальным давлением 100 кПа белизна целлюлозы снизилась более чем на 40 % по сравнению с исходной – произошла существенная деструкция части образовавшихся при гидролизе моносахаридов. Гидролиз целлюлозы газовой смесью с парциальным давлением 25 кПа значительно уменьшил «жесткость» процесса и позволил получать целлюлозу низкой характеристической вязкости при снижении исходной белизны всего на 15 %.

В табл. 1 приведены данные по гидролизу целлюлозы различной влажности газовой смесью ХВ с парциальным давлением 25 кПа (температура – 45 °С, продолжительность гидролиза – 30 мин).

Из данных табл. 1 видно, при сорбции ХВ в целлюлозе образуется соляная кислота высокой концентрации и происходит кратковременный разогрев массы в зоне фронта сорбции. Эти условия определяют протекание гидролиза аморфной фракции и образование целлюлозы предельной степени полимеризации, как при традиционном способе получения МКЦ.

В соответствии с ГОСТ 9105–74 влажность листовой древесной целлюлозы составляет не более 20 %. При хранении на отопляемых складах влажность целлюлозы снижается, но, как правило, находится в пределах 8...18 %. Из данных табл. 1 следует вывод, что воздушно-сухая древесная беленая целлюлоза практически всего диапазона влажности может быть гидролизована ХВ до предельной минимальной степени полимеризации.

На рис. 4 приведены ИК-спектры поглощения коммерческих образцов МКЦ фирмы JRS Pharma VIVAPUR® 101 (Германия) и гидролизат-массы, полученной из целлюлозы влажностью 12 % при гидролизе газовой смесью ХВ с парциальным давлением 25 кПа (температура – 45 °С, продолжительность – 30 мин). Как видно, ИК-спектры совпадают даже в области «отпечатков пальцев», что указывает на идентичность образцов.

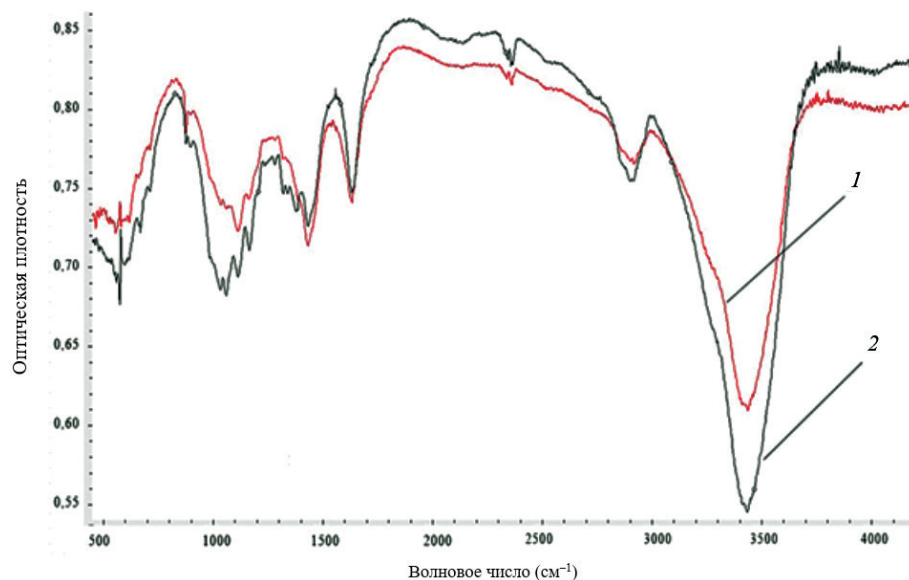


Рис. 4. ИК-спектры: 1 – МКЦ JRS Pharma VIVAPUR® 101 (Германия); 2 – гидролизат-масса, полученная в ходе исследования

Fig. 4. IR spectra: 1 – MCC JRS Pharma VIVAPUR® 101 (Germany); 2 – hydrolyzate mass obtained during the study

Гидролиз аморфной фракции целлюлозы и образование МКЦ сопровождаются резким снижением степени полимеризации и увеличением индекса кристалличности материала [6]. На рис. 5 приведены рентгеновские дифрактограммы коммерческого образца МКЦ фирмы JRS Pharma VIVAPUR® 101 (Германия), полученной нами гидролизат-массы и исходной целлюлозы.

Индекс кристалличности образцов, рассчитанный по высотам пиков $(I_{002} - I_{am}) / I_{002}$, для гидролизат-массы и коммерческого образца МКЦ JRS Pharma VIVAPUR® 101 (Германия) был одинаковым и составлял 81,9 %, в то время как для исходной целлюлозы это значение равнялось 68,3 % [29].

Данные ИК-спектроскопии, вискозиметрии и рентгеновской дифрактометрии позволяют однозначно идентифицировать гидролизат-массу, полученную гидролизом целлюлозы газовоздушными смесями ХВ, как МКЦ.

В табл. 2 приведены данные по сравнению способа гидролиза целлюлозы газовоздушными смесями ХВ с традиционным способом получения МКЦ [17].

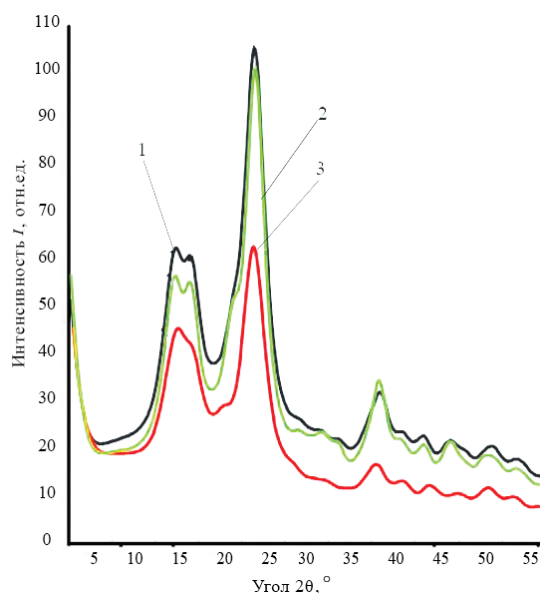


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы: 1 – МКЦ JRS Pharma VIVAPUR® 101; 2 – гидролизат-масса, полученная из целлюлозы влажностью 12 % гидролизом газовоздушной смесью ХВ с парциальным давлением 25 кПа (температура – 45 °С, продолжительность – 30 мин); 3 – исходная целлюлоза

Fig. 5. X-ray diffraction patterns: 1 – MCC JRS Pharma VIVAPUR® 101; 2 – hydrolyzate mass obtained from pulp with 12 % humidity by hydrolysis with a hydrogen chloride gas-air mixture of with a partial pressure of 25 kPa (temperature – 45 °C, time – 30 min); 3 – source cellulose

Таблица 2

Сравнение технологических параметров гидролиза целлюлозы газовоздушными смесями хлористого водорода с традиционным способом получения МКЦ

Table 2

Comparison of the technological parameters of cellulose hydrolysis with hydrogen chloride gas-air mixtures with the traditional method of obtaining MCC

Условия гидролиза	Выход, % от а. с. ц.		Расход		Подождительность гидролиза, мин
	МКЦ	сахаров	кислоты, % от а. с. ц.	тепла, Гкал/т	
25 кПа ХВ; целлюлоза влажностью 18 %; температура – 45 °С	95,0	4,0	5,5	–	20
25 кПа ХВ; целлюлоза влажностью 8 %; температура – 45 °С	94,3	4,0	3,0	–	30
1,5 % HCl; гидромодуль – 12, 120 °С	90,1	9,5	18,0	1,4	120

Как видно из данных табл. 2, способ гидролиза с использованием газоздушных смесей ХВ значительно эффективней традиционного: скорость протекания процесса высокая, а расход кислоты и энергетических ресурсов небольшой.

Обращает на себя внимание очень низкое образование моносахаридов и высокий выход МКЦ при гидролизе целлюлозы (табл. 2). На наш взгляд, это связано с рекристаллизацией части аморфных фрагментов макромолекул целлюлозы, что характерно для гидролиза целлюлозы концентрированными кислотами, как в случае гидролиза с использованием ХВ [3].

Выводы

1. Сорбция хлористого водорода воздушно-сухой целлюлозой из газоздушных смесей сопровождается нагревом и образованием соляной кислоты высокой концентрации в массе сырья.

2. В процессе сорбции начинается гидролиз аморфной фракции целлюлозы, который проходит в течение 15...30 мин при температуре 40...60 °С и приводит к получению целлюлозы предельной степени полимеризации.

3. Данные ИК-спектromетрии и рентгеновской дифрактометрии однозначно указывают на образование микрокристаллической целлюлозы в процессе гидролиза целлюлозы хлористым водородом.

4. Процесс гидролиза с использованием газоздушных смесей хлористого водорода высокоэффективен в сравнении с традиционным способом получения микрокристаллической целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

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

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 Russ.). <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2021-241-1-40-50>

2. Емельянова И.З. Химико-технический контроль гидролизных производств. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 328 с.

Emel'yanova I.Z. *Chemical and Engineering Control of Hydrolysis Production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1976. 328 p. (In Russ.).

3. Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985. 157 с.

Levinskiy M.I., Mazanko A.F., Novikov I.N. *Hydrogen Chloride and Hydrochloric Acid*. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 157 p. (In Russ.).

4. Носкова О.А., Зырянова О.А., Вельможин С.Д. Использование древесной целлюлозы для получения белой порошковой целлюлозы // Вестн. ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2016. № 4. С. 57–69.

Noskova O.A., Zyryanova O.A., Velmozhin S.D. Application of the Wood Pulp for Receiving Bleached Powder Cellulose. *PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, no. 4, pp. 57–69. (In Russ.). <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2016.4.04>

5. Патент 2188208 С1 РФ. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: № 2001110549/04: заявл. 17.04.2001: опубл. 27.08.2002 / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, О.А. Носкова.

Khakimova F.Kh., Kovtun T.N., Noskova O.A. *Method for Production of Microcrystalline Cellulose*. Patent RF no. RU 2 188 208 C1, 2002. (In Russ.).

6. Патент 2192432 С1 РФ. Способ получения порошковой целлюлозы: № 2001120616/04: заявл. 23.07.2001: опубл. 10.11.2002 / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, О.А. Носкова, А.Я. Перевалов.

Khakimova F.Kh., Kovtun T.N., Noskova O.A., Perevalov A.Ja. *Method of Production of Powder Cellulose*. Patent RF no. RU 2 192 432 C1, 2002. (In Russ.).

7. Пименов С.Д. Разработка способа получения гидролизат-массы из древесной целлюлозы для производства МКЦ: выпуск. квалификац. работа магистра. СПб.: СПб-ГЛТУ, 2019. С. 71.

Pimenov S.D. *Development of a Method for Obtaining Hydrolyzate Mass from Wood Pulp for the Production of MCC*: Master's Thesis. Saint Petersburg, SPbFTU Publ., 2019, p. 71. (In Russ.).

8. Сарымсаков А.А., Балтаева М.М., Набиев Д.С., Рашидова С.Ш., Югай С.М. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе // Химия растит. сырья. 2004. № 2. С. 11–16.

Sarymsakov A.A., Baltayeva M.M., Nabiyev D.S., Rashidova S.Sh., Yugay S.M. Dispersed Microcrystalline Cellulose and Hydrogels Based on It. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ya* = Chemistry of Plant Raw Materials, 2004, no. 2, pp. 11–16. (In Russ.).

9. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. 2-е изд., перераб. и доп. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М.; Л.: Химия, 1965. 1005 с.

Handbook of a Chemist. Ed. by Nikol'skiy. Vol. 3: Chemical Equilibrium and Kinetics. The properties of solutions. Electrode processes. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 1005 p. (In Russ.).

10. Сунайт В.Н. Получение порошковой целлюлозы из древесной массы: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2019. 134 с.

Sunayt V.N. *Obtaining Powder Cellulose from Wood Pulp*: Cand. Eng. Sci. Diss. Saint Petersburg, 2019. 134 p. (In Russ.).

11. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств М.: Лесн. пром-сть, 1989. 496 с.

Khol'kin Yu.I. *Hydrolysis Production Technology*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 496 p. (In Russ.).

12. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала; пер. с англ. под ред. З.А. Роговина. Т. 2. М.: Мир, 1974. 510 с.

Cellulose and Cellulose Derivatives. Ed. by N.M. Bikles, L. Segal. Transl. from English. Ed. by Z.A. Rogovin. Moscow, Mir Publ., 1974, vol. 2. 510 p. (In Russ.).

13. Чалов Н.В., Леуцук А.Е. Непрерывный гидролиз полисахаридов растительной ткани 46–48 %-ной соляной кислотой. Сообщение 3. Поглощение хлористого водорода влажной древесиной // Изв. вузов. Лесн. журн. 1966. № 6. С. 139–143.

Chalov N.V., Leshchuk A.E. Continuous Hydrolysis of Plant Tissue Polysaccharides with 46–48 % Hydrochloric Acid. Report 3. Absorption of Hydrogen Chloride by Wet Wood. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forest Journal, 1966, no. 6, pp. 139–143. (In Russ.). <http://lesnoizhurnal.ru/apxiv/1966/201966.pdf>

14. Шейхет Ф.И. Материаловедение химикатов, красителей и моющих средств. М.: Легкая индустрия, 1969. 323 с.

Sheykhet F.I. *Materials Science of Chemicals, Dyes and Detergents*. Moscow, Legkaya industriya Publ., 1969. 323 p. (In Russ.).

15. Щербакoвa Т.П., Кoтeльникова Н.Е., Быхoвцева Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // Химия растит. сырья. 2011. № 3. С. 33–42.
- Shcherbakova T.P., Kotel'nikova N.E., Bykhovtseva Yu.V. Comparative Study of Samples of Powder and Microcrystalline Cellulose of Various Origin. Physical and Chemical Characteristics. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* = Chemistry of Plant Raw Materials, 2011, no. 3, pp. 33–42. (In Russ.).
16. Battista O.A. Hydrolysis and Crystallization of Cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1950, vol. 42, no. 3, pp. 502–507. <https://doi.org/10.1021/ie50483a029>
17. Battista O.A., Hill D., Smith P.A. *Level-Off D.P Cellulose Products*. Patent US no. 2,978,446, 1961.
18. Battista O.A., Smith P.A. Microcrystalline Cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1962, vol. 54, no. 9, pp. 20–29. <https://doi.org/10.1021/ie50633a003>
19. Chaerunisa A.Y., Sriwidodo S., Abdassah M. Microcrystalline Cellulose as Pharmaceutical Excipient. *Pharmaceutical Formulation Design – Recent Practices*. Ed. by U. Ahmad, J. Akhtar. London, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.88092>
20. El-Sakhawy M., Hassan M.L. Physical and Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose Prepared from Agricultural Residues. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 67, iss. 1, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.04.009>
21. Higgins F.J., Ho G.E. Hydrolysis of Cellulose Using HCl: A Comparison between Liquid Phase and Gaseous Phase Processes. *Agricultural Wastes*, 1982, vol. 4, iss. 2, pp. 97–116. [https://doi.org/10.1016/0141-4607\(82\)90019-1](https://doi.org/10.1016/0141-4607(82)90019-1)
22. Huntley C.J., Crews K.D., Abdalla M.A., Russell A.E., Curry M.L. Influence of Strong Acid Hydrolysis Processing on the Thermal Stability and Crystallinity of Cellulose Isolated from Wheat Straw. *International Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol. 2015, art. 658163. <https://doi.org/10.1155/2015/658163>
23. Ibrahim M.M., El-Zawawy W.K., Jüttke Y., Koschella A., Heinze T. Cellulose and Microcrystalline Cellulose from Rice Straw and Banana Plant Waste: Preparation and Characterization. *Cellulose*, 2013, vol. 20, pp. 2403–2416. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9992-5>
24. Ioelovich M. Green Technology of Microcrystalline Cellulose. *SITA*, 2018, vol. 20, iss. 2, pp. 3–7.
25. Karppi A., Vuorenpallo V.-M., Robertsen L., Parviainen K., Dahl O., Vanhatalo K. *Process for Producing Microcellulose*. Patent CA no. CA 2801987 A1, 2011.
26. *Microcrystalline Cellulose (MCC) Market by Application (Food & Beverage, Pharmaceutical, Cosmetics & Personal Care), Raw Material Source (Wood-based, Non-wood-based), and Region (North America, Europe, APAC, RoW) – Global Forecasts to 2024*. Report. 2019. 109 p. Available at: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/microcrystalline-cellulose-market-59144224.html> (accessed 12.12.19).
27. Palme A., Theliander H., Brelid H. Acid Hydrolysis of Cellulosic Fibres: Comparison of Bleached Kraft Pulp, Dissolving Pulps and Cotton Textile Cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 136, pp. 1281–1287. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.015>
28. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K. Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact On Interpreting Cellulase Performance. *Biotechnology for Biofuels*, 2010, vol. 3, art. 10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>
29. Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Jr., Conrad C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 1959, vol. 29, iss. 10, pp. 786–794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

30. Tan Z., Eustace S., Sestrick M., Ondov J. *Method of Making Bleached Microcrystalline Cellulose*. Patent EU no. EP 3 294 951 B1, 2016.

31. Vanhatalo K.M., Dahl O.P. Effect Acid Hydrolysis Parameters on Properties of Microcrystalline Cellulose. *BioResources*, 2014, vol. 9, no. 3, pp. 4729–4740. <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.4729-4740>

32. Yusrina RRAK, Sutriyo, Suryadi H. Preparation and Characterization of Microcrystalline Cellulose Produced from Betung Bamboo (*Dendrocalamus asper*) through Acid Hydrolysis. *Journal of Young Pharmacists*, 2018, vol. 10, iss. 2, pp. s79–s83. <https://doi.org/10.5530/jyp.2018.2s.15>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest