

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **80200450.7**

⑤① Int. Cl.³: **D 21 C 9/10**

㉔ Date de dépôt: **14.05.80**

㉓ Priorité: **25.05.79 FR 7913554**

㉑ Demandeur: **INTEROX Société anonyme dite:, Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE)**

④③ Date de publication de la demande: **10.12.80**
Bulletin 80/25

㉒ Inventeur: **Papageorges, Georges, Avenue du Québec 11, B-1330 Rixensart (BE)**
Inventeur: **Ledoux, Pierre, Avenue des Dix Arpents 100, B-1200 Bruxelles (BE)**

④④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

㉔ Mandataire: **Eischen, Roland, Solvay & Cie Département de la Propriété Industrielle Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE)**

⑤④ **Procédé pour la délignification et le blanchiment de pâtes cellulósiques chimiques et semi-chimiques.**

⑤⑦ On soumet la pâte à un traitement à l'oxygène et à un traitement ultérieur aux peroxydes et on recycle au moins partiellement l'effluent du traitement au peroxyde au traitement à l'oxygène.

EP 0 019 963 A1

- 1 -

Procédé pour la délignification et le blanchiment
de pâtes cellulosiques chimiques et semi-chimiques

Cas INT.79/4

INTEROX (Société Anonyme)

La présente invention concerne un procédé séquentiel pour la délignification et le blanchiment de pâtes cellulosiques chimiques et semi-chimiques par action de l'oxygène comportant en outre un traitement ultérieur de blanchiment au peroxyde.

5 Le blanchiment des pâtes chimiques et semi-chimiques de cellulose destinées notamment à la fabrication du papier nécessite généralement plusieurs traitements de blanchiment successifs, éventuellement entrecoupés d'étapes de lavage, de dilution et/ou de concentration, pour parvenir au taux de lignine résiduelle et à
10 la blancheur désirés.

Divers types d'agents de blanchiment sont couramment utilisés pour le traitement de pâtes cellulosiques. On a ainsi proposé de soumettre les pâtes chimiques et semi-chimiques à l'action de l'oxygène ou de l'air en milieu alcalin, et ensuite à des traitements
15 de blanchiment comportant un traitement au peroxyde. Cependant l'élimination de la lignine et le gain de blancheur s'accompagnent de modifications importantes des caractéristiques physiques des pâtes cellulosiques et plus particulièrement d'une réduction sensible de la viscosité des pâtes ce qui traduit une dépolymérisation des
20 chaînes cellulosiques. Au niveau industriel le rendement des procédés est réduit. En outre, la résistance des produits finis est amoindrie.

L'invention a pour but de fournir un procédé qui permet de pallier les inconvénients des procédés connus cités ci-dessus et notamment d'éviter une dépolymérisation trop importante de la cellulose dans les pâtes chimiques et semi-chimiques.

5 Le procédé selon l'invention permet en outre de produire les pâtes à papier avec de bons rendements. Les pâtes obtenues ont par ailleurs un bon degré de blancheur.

10 L'invention concerne à cet effet un procédé pour la délignification et le blanchiment de pâtes cellulosiques chimiques et semi-chimiques comportant un traitement à l'oxygène en milieu alcalin et un traitement ultérieur au moyen de peroxydes selon lequel les effluents du traitement au peroxyde sont recyclés au moins partiellement au traitement à l'oxygène.

15 En général, une partie seulement des effluents du traitement au peroxyde, ne dépassant pas de préférence 80% de leur poids, est recyclée au traitement à l'oxygène (appelé également ci-après stade O). De bons résultats ont été obtenus, en recyclant au traitement à l'oxygène de 5 à 70% du poids des effluents du traitement au peroxyde (appelé également ci-après stade P).

20 Le traitement à l'oxygène est en général réalisé à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène tel que l'oxygène ou l'air. D'autres mélanges de gaz contenant de l'oxygène peuvent également être utilisés. Les pressions partielles d'oxygène peuvent varier dans de larges limites. Elles sont en général comprises entre 25 100 kPa et 2 MPa. Les températures sont en général comprises entre 353 et 423 K et de préférence entre 373 et 503 K.

30 Le traitement à l'oxygène s'effectue en présence d'une solution aqueuse alcaline. Divers types d'alcalis peuvent être utilisés à cet effet. En général, ils sont choisis parmi les hydroxydes, les bicarbonates et les carbonates de métaux alcalins et d'ammonium et leurs mélanges. De bons résultats sont obtenus en mettant en oeuvre un alcali contenant de l'hydroxyde de sodium. La quantité d'alcali mise en oeuvre peut varier dans de larges limites. Elle est en général comprise entre 0,1 et 20%, et de 35 préférence entre 1 et 15% du poids de pâte sèche.

La densité de la pâte mise en oeuvre au stade 0 est en général comprise entre 3 et 50% et de préférence entre 5 et 40%.

Divers additifs peuvent être mis en oeuvre au stade 0, sans que cela soit indispensable, tels que des agents protecteurs de la cellulose, des agents de séquestration, des régulateurs de pH, etc. La teneur totale en additifs divers ne dépasse en général pas 10% du poids de la pâte sèche.

Les agents protecteurs sont en général choisis parmi les dérivés des métaux alcalino-terreux. Ces dérivés sont le plus souvent des sels de métaux alcalino-terreux et plus particulièrement des sels de magnésium. On peut ainsi mettre en oeuvre au cours du traitement à l'oxygène du carbonate, du sulfate, de l'oxyde ou de l'hydroxyde de magnésium.

Le traitement à l'oxygène peut être réalisé dans tout appareil connu en lui-même convenant pour la délignification et capable de résister aux pressions mises en oeuvre. On peut ainsi utiliser divers types d'autoclaves.

Après le traitement à l'oxygène, la pâte est dégazée. Elle peut être envoyée telle quelle au traitement de blanchiment subséquent. On peut également soumettre la pâte à une ou plusieurs étapes de lavage ou de dilution, et éventuellement de concentration, avant de l'envoyer au traitement de blanchiment subséquent. Ces diverses étapes peuvent être réalisées dans divers types d'appareils connus en eux-mêmes. Les concentrations peuvent ainsi être réalisées dans divers types d'appareils permettant l'essorage de la pâte tels que des filtres rotatifs ou divers types de presse. Les effluents éventuels de ces étapes de lavage, de dilution et de concentration subséquentes au stade 0 peuvent être recyclés au stade 0 et/ou soumis à une incinération de manière à régénérer l'alcali. En général, au moins 10% du poids de ces effluents sont envoyés aux chaudières de récupération pour y être incinérés.

La pâte obtenue peut ensuite subir éventuellement des traitements de blanchiment intermédiaires avant d'être envoyée au traitement au peroxyde. On peut ainsi soumettre la pâte issue du

stade O, éventuellement après les étapes de lavage, dilution ou concentration précitées, à au moins un traitement intermédiaire choisi parmi les traitements aux peracides carboxyliques et à l'ozone. De tels traitements de blanchiment intermédiaires ne
5 sont cependant pas indispensables. De bons résultats ont été obtenus en envoyant la pâte issue du traitement à l'oxygène, au traitement au peroxyde, sans traitement de blanchiment intermédiaire.

Le traitement au peroxyde s'effectue en présence de composés
10 peroxydés de divers types. On peut ainsi utiliser le peroxyde d'hydrogène, les peroxydes de métaux alcalins, les autres peroxydes inorganiques, et les peroxydes, hydroperoxydes ou peracides organiques. En général, on utilise un composé peroxydé choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de sodium et leur
15 mélange. De bons résultats sont obtenus en utilisant le peroxyde d'hydrogène. La quantité de composés peroxydés mis en oeuvre calculée en peroxyde d'hydrogène pur est en général comprise entre 0,1 et 10% et de préférence entre 0,2 et 5% du poids de pâte sèche.

20 Le mélange soumis au stade P est maintenu à un pH basique, en général compris entre 9 et 13 et le plus souvent entre 10 et 12,5. Pour ce faire, on ajoute au mélange des alcalis qui peuvent être de natures très diverses. En général, on ajoute au mélange des hydroxydes ou des carbonates de métaux alcalins, de métaux
25 alcalino-terreux ou d'ammonium et plus particulièrement de l'hydroxyde de sodium. La quantité d'alcali mise en oeuvre dépend du type de composé peroxydé mis en oeuvre et plus particulièrement de son caractère alcalin éventuel. Lorsque le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, on ajoute en général de 0,2 à 15% en
30 poids d'alcali par rapport au poids de pâte sèche. De bons résultats sont obtenus en utilisant de 0,5 à 10% d'alcali. Ces quantités sont réduites lorsque le composé peroxydé contient du peroxyde de sodium.

Les densités des pâtes soumises au traitement au peroxyde
35 sont en général comprises entre 2 et 25%. Les températures sont

en général comprises entre la température ambiante et la température d'ébullition du mélange. De bons résultats sont obtenus à des températures comprises entre 333 et 353 K.

Divers additifs peuvent être mis en oeuvre au stade 0, sans
5 que cela soit indispensable, tels que des stabilisants organiques ou inorganiques, des agents tensioactifs, des agents complexants, des agents régulateurs de pH, etc.

Comme stabilisants, on utilise en général des composés choisis parmi les sels de magnésium tels que le sulfate de magné-
10 sium et les silicates tels que le verre soluble.

Comme agents complexants, on utilise en général des agents choisis parmi les composés organiques contenant de l'azote et/ou du phosphore tels que les acides nitrilotriacétique, éthylène-
diamine-tétraacétique, diéthylènetriamine-pentaacétique et leurs
15 sels, les acides polyhydroxycarboxyliques et leurs sels tels que le poly-alpha-hydroxyacrylate de sodium et les acides hydroxycarboxyliques et leurs sels tels que le gluconate de sodium.

Le traitement au peroxyde peut avoir lieu dans divers types d'appareils connus en eux-mêmes tels que des tours ou des piles.

20 La pâte issue du traitement au peroxyde est ensuite soumise à une ou plusieurs étapes de concentration, éventuellement après une ou plusieurs dilutions préalables.

La concentration peut se faire selon diverses techniques connues en elles-mêmes telles que l'essorage dans un filtre
25 rotatif ou dans divers types de presse. Cette concentration amène la pâte à une densité en général supérieure à 10%.

Les effluents issus des étapes de concentration faisant suite au traitement au peroxyde sont recyclés au moins en partie au stade 0 selon l'invention. Ils peuvent être renvoyés direc-
30 tement dans l'appareil où est réalisé le traitement à l'oxygène, ou encore être mélangés aux effluents du stade 0 destinés à y être recyclés.

La partie des effluents du stade P qui n'est pas recyclée au stade 0 est avantageusement recyclée au stade P ou encore utilisée
35 pour diluer la pâte issue du stade P avant sa concentration.

Un procédé particulièrement adéquat consiste à diluer la pâte issue du traitement au peroxyde, à la concentrer sur un ou plusieurs appareils convenant pour l'essorage, à recueillir les effluents de ces essorages qui constituent les effluents du procédé selon l'invention, à utiliser de 30 à 95% de ces effluents pour l'étape de dilution de la pâte issue du traitement au peroxyde et à recycler le solde de ces effluents au traitement à l'oxygène.

Les appareils utilisés pour l'essorage de la pâte issue du traitement au peroxyde peuvent être également alimentés en une petite quantité d'eau fraîche ou d'une solution aqueuse. Dans ce cas, la quantité d'eau ou de solution aqueuse mise en oeuvre est sensiblement égale à la quantité d'effluents du traitement à l'oxygène envoyés aux chaudières de récupération.

Le stade P du procédé selon l'invention peut, selon le degré de blancheur désiré, être soumis à un ou plusieurs traitements de blanchiment supplémentaires. Ceux-ci sont choisis en général parmi les traitements au peroxyde, au dioxyde de chlore (appelés également stades D), à l'hypochlorite (appelés également stades H), aux peracides carboxyliques (appelés également stade P_A) et au chlore (appelés également stades C) ou les extractions alcalines (appelées également stade E). Certaines séquences particulières de traitements ultérieurs ont donné de bons résultats : il s'agit des séquences CED, CEH, CHH, CPD, CPH, DED, DHD et DPD.

Afin d'illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée, on donne ci-après un exemple pratique de réalisation. L'exemple 2 a été réalisé à titre de comparaison en l'absence de recyclage.

Exemple 1 Blanchiment d'une pâte kraft de pin

Une pâte kraft de pin (blancheur initiale 27,6°ISO, indice kappa 39,6) a été soumise à un traitement en cinq étapes comportant un premier traitement à l'oxygène et un deuxième traitement au peroxyde avec recyclage de l'effluent de l'étape au peroxyde à l'étape à l'oxygène. Les conditions opératoires sont données ci-après. Les pourcentages des réactifs sont donnés par rapport à la pâte sèche.

1ère étape

- réactifs : O₂, 800 kPa
 NaOH, 4%
 MgSO₄.7H₂O, 0,5%
- 5 température : 393 K
 densité de pâte : 15%
 durée : 1 h.

2ème étape

- réactifs : H₂O₂, 0,8%
 NaOH, 1,5%
 poly-alpha-hydroxyacrylate de sodium, 1,0%
- 10 température : 343 K
 densité de pâte : 12%
 durée : 2 h

15 3ème étape

- réactifs : ClO₂, 2,0% de chlore actif
 température : 343 K
 densité de pâte : 10%
 durée : 3 h.

20 4ème étape

- réactif : NaOH, 1,5%
 température : 333 K
 densité de pâte : 10%
 durée : 2 h

25 5ème étape

- réactif : ClO₂, 1,5% de chlore actif
 température : 343 K
 densité de pâte : 10%
 durée : 2 h

- 30 La viscosité finale de la pâte issue de la dernière étape
 mesurée selon la norme TAPPI T 230 est de 12,0 mPa.s.

Exemple 2 Blanchiment d'une pâte kraft de pin

- La même pâte kraft de pin que celle utilisée pour la réalisation de l'essai 1 a été soumise à un traitement en cinq étapes
- 35 comportant un premier traitement à l'oxygène et un deuxième

traitement au peroxyde sans recyclage de l'effluent de l'étape au peroxyde à l'étape à l'oxygène. Les autres conditions opératoires sont identiques à celles de l'essai 1.

La viscosité finale de la pâte à l'issue de la dernière
5 étape est de 10,8 mPa.s. La pâte cellulosique a donc subi une dépolymérisation plus importante que lors de l'utilisation du procédé selon l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour la délignification et le blanchiment de pâtes cellululosiques chimiques et semi-chimiques comportant un traitement à l'oxygène en milieu alcalin et un traitement ultérieur au moyen de peroxydes caractérisé en ce que les effluents du traitement au peroxyde sont recyclés au moins partiellement au traitement à l'oxygène.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la proportion des effluents du traitement au peroxyde recyclés au traitement à l'oxygène est comprise entre 5 et 70% de leur poids total.

3 - Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le traitement à l'oxygène s'effectue sous une pression partielle d'oxygène comprise entre 200 kPa et 2 MPa.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lors du traitement à l'oxygène, on ajoute de 1 à 15% d'alcali par rapport au poids de la pâte sèche.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'alcali mis en oeuvre au traitement à l'oxygène est de l'hydroxyde de sodium.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le traitement à l'oxygène est réalisé sur une pâte dont la densité est comprise entre 5 et 40%.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lors du traitement au peroxyde, on ajoute de 0,2 à 5% d'un composé peroxydé calculé en peroxyde d'hydrogène à 100%.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le peroxyde mis en oeuvre au traitement au peroxyde est choisi parmi le peroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que lors du traitement au peroxyde, on maintient le pH à une valeur comprise entre 9 et 13.

5 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le traitement au peroxyde est réalisé sur une pâte dont la densité est comprise entre 2 et 25%.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0019963

Numéro de la demande

EP 80 20 0450

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	FR - A - 2 265 908 (SCOTT PAPER) * Revendications 1,2; page 3, ligne 34 - page 4, ligne 24; exemples I-IV *	1,7-10	D 21 C 9/10
	--		
	DE - A - 2 040 763 (KYMIN OSA-KEYHTIO-KYMMENE) * Revendications 1,2,6-8; page 5 *	1,3-10	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			D 21 C 9/10
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
La Haye	28-07-1980	NESTBY	