

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt: **81810196.6**

Int. Cl.³: **D 21 C 11/02**

Date de dépôt: **25.05.81**

Priorité: **27.05.80 CH 4090/80**

Demandeur: **BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, 7 route de Drize, CH-1227 Carouge/Genève (CH)**

Date de publication de la demande: **02.12.81**
Bulletin 81/48

Inventeur: **Johansson, Allan Ake, 13, rue des Lattes, CH-1217 Meyrin (CH)**

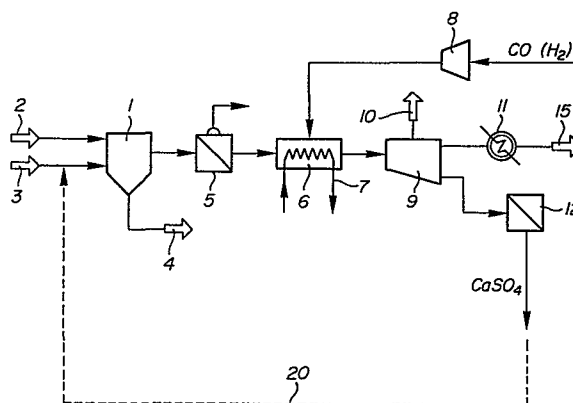
Etats contractants désignés: **AT CH DE FR LI SE**

Mandataire: **Dousse, Blasco et al, 7, route de Drize, CH-1227 Carouge/Genève (CH)**

Procédé pour traiter les solutions usées de digestion des matières ligno-cellulosiques lors de la fabrication de la pâte à papier par les méthodes dites "au sulfite" ou "au bisulfite".

Procédé pour séparer en une phase aqueuse et une phase organique non miscibles la liqueur résiduelle sulfiteuse ou bisulfiteuse de digestion des matières ligno-cellulosiques après séparation de la cellulose dans les méthodes de fabrication de pâte à papier dites «au sulfite» ou «au bisulfite».

On chauffe la liqueur résiduelle dans un réacteur (6) avec du CO et/ou du H₂ sous pression ce qui transforme les matières organiques dissoutes dans la liqueur en une huile hydrocarbonnée qu'on sépare ensuite de la phase aqueuse par décantation ou centrifugation. Cette transformation peut avoir lieu en une ou plusieurs étapes, les conditions opératoires étant différentes d'étape en étape.



PROCEDE POUR TRAITER LES SOLUTIONS USEES DE DIGESTION
DES MATIERES LIGNO-CELLULOSIQUES LORS DE LA FABRICATION
DE LA PATE A PAPIER PAR LES METHODES DITES
"AU SULFITE " OU "AU BISULFITE"

Domaine technique

La présente invention a pour objet le traitement de solutions usées résultant de la fabrication des pâtes à papier par voie chimique, notamment, des pâtes obtenues par les procédés dits "au sulfite" ou "au bisulfite" en milieux neutres ou acides.

On sait que le principe de cette fabrication consiste à faire "digérer" des matières cellulosiques, notamment des copeaux de bois, par une solution appropriée qui dissout les composants non cellulosiques du bois (lignine, xylanes, extractibles, etc...), ceci de manière à permettre l'isolation, par filtration, de la pulpe de cellulose insoluble contenue dans ces matières.

Comme solutions de digestion, on utilise, suivant les types de procédés, des solutions aqueuses de sulfites alcalins (Na , NH_4) ou alcalino-terreux (Ca , Mg , etc.) le pH de ces solutions pouvant varier entre environ 3 et 7,5 suivant la quantité présente d'acide sulfureux libre dissous (bisulfite).

Après dissolution des composants non cellulosiques dans la solution de traitement, on sépare la cellulose par filtration puis on concentre la liqueur usée résiduelle (spent liquor) chargée de matières organiques dissoutes par évaporation d'une grande partie de l'eau qu'elle contient, après quoi on la brûle ce qui permet de fournir de l'énergie et d'en séparer les matières minérales résiduelles. Celles-ci sont, soit irrécupérables (cas du calcium et de l'ammonium), soit recyclables en partie (cas du sodium où celui-ci est partiellement récupéré sous forme de carbonate lequel est, ensuite, retransformé en sulfite au moyen du SO_2 fourni par la combustion de la liqueur usée concentrée). On trouvera plus de détail sur ces méthodes de l'art antérieur dans "Encyclopedia of Chemical Technology" de KIRK & OTTMER et dans "The Journal of the Technical Association of the Pulp & Paper Industry" 40, 866-72 (1957); 41, 110-116 (1958); 43,

678-83 (1960).

Etat de la technique

5 Ces procédés de traitement des liqueurs usées présentent le grave inconvénient de consommer une quantité d'énergie considérable, d'une part pour évaporer une partie de l'eau qu'elles contiennent au départ et, d'autre part, parce que la combustion de la liqueur concentrée s'accompagne de la vaporisation complète de l'eau restan-
10 te avec perte de la chaleur consommée par cette vaporisation. Par ailleurs, ces procédés conduisent à une destruction complète des matières organiques des lessives sulfitiques, matières qu'il peut être intéressant de récupérer à d'autres fins.

La présente invention évite ces défauts et concerne un procé-
15 dé de traitement des liqueurs usées de digestion des matières ligno-cellulosiques à chaud et sous pression de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène, ce qui conduit à la transformation des matières organiques dissoutes en gaz et/ou liquide organique aisément séparables de la phase aqueuse par les moyens habituels.

20 Avant de décrire plus précisément la présente invention, on signalera l'existence des références ci-dessous dont le sujet et plus ou moins en rapport avec celle-ci:

Le brevet FR 1.319.466 a pour objet un procédé pour le traitement de solutions résiduelles provenant des traitements de fabrication de la cellulose. Suivant cette référence, on pulvérise la solution à traiter dans un courant de gaz chaud tel que de la vapeur d'eau, du CO_2 , du CO, de l'hydrogène, de l'azote ou des mélanges de ces gaz, de manière que les composants gazeux de cette solution se séparent des composés minéraux résiduels. La chaleur nécessaire à
30 chauffer ces gaz est fournie par la combustion de combustibles solides (charbon), liquides (mazout) ou gazeux (les gaz combustibles qui se séparent lors de la pyrolyse de la solution de traitement). Il n'est pas fait mention, dans cette référence, de la récupération, sous forme liquide, de la matière organique contenue dans ces liqueurs
35 résiduelles.

Dans le brevet DE 325.756, on décrit le traitement de liqueurs résiduelles du procédé au bisulfite de calcium avec, successivement,

du CO, du CO₂ et de l'oxygène afin de séparer les impuretés soufrées du calcium et des résidus ligneux qui peuvent alors être soumis directement à une fermentation. Cette référence ne traite cependant pas de la conversion en hydrocarbures de telles liqueurs résiduelles.

Il est cependant déjà connu qu'on puisse traiter des matières organiques par le CO et/ou l'H₂ de manière à les transformer en hydrocarbures liquides ou pâteux. Ainsi, le brevet US 3,733,255 décrit le traitement de déchets municipaux sous pression de CO en présence d'eau de manière à en obtenir des huiles lourdes ou des bitumes. Le même genre de traitement est connu en ce qui concerne les lignines (voir DRP No 382 367). Par ailleurs, dans de telles conditions, la cellulose peut, elle-même, être transformée en huile d'hydrocarbures (voir brevet USP 3,864,096), de même que la lignine et l'hémicellulose séparées par précipitation au H₂SO₄ des liqueurs noires provenant de la fabrication des cartons et autres produits cellulosiques par le procédé KRAFT (voir J. Appl. Chem. Biotechnol. 27, 443-63 (1977)). Par ailleurs, dans la référence suivante : Abstract Bulletin of the Institute of Paper Chemistry, 47 (1977) page 979, abstract 9473, on mentionne la possibilité de convertir des déchets organiques en hydrocarbures par chauffage en présence de CO et d'H₂O. Dans cette référence, on parle de déchets de bois et notamment, de lignine, mais pas de liqueurs résiduelles de la digestion du bois en milieux sulfitique ou autre. De plus, cette référence ne fournit aucun détail sur les rendements, les catalyseurs éventuels et les conditions de travail. Ainsi, de manière générale, ces procédés de l'art antérieur semblent avoir les défauts suivants: soit ils ont un rendement très bas (ne dépassant en général pas 25 à 30 %), soit ils sont relativement compliqués, peu économiques et requièrent l'aide de catalyseurs basiques pour élever le rendement de conversion.

Or, on a maintenant découvert avec étonnement dans le cadre de la présente invention qu'on peut directement chauffer la liqueur sulfitique ou bisulfitique usée sous pression avec du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène ce qui conduit à la formation d'une phase huileuse insoluble dans la phase aqueuse et qui peut être facilement séparée par décantation ou autre. Dans ce procédé, la plus grande partie de la matière organique de la lessive usée se trans-

forme en liquide organique, une petite partie de celle-ci est gazéifiée et la faible quantité pouvant demeurer dans la phase aqueuse est négligeable et ne gêne pas pour la récupération ultérieure éventuelle des matières minérales de celle-ci.

5

Description de l'invention

Ainsi, le procédé de l'invention est caractérisé par le fait qu'on chauffe la solution sulfitique ou bisulfitique en provenance
10 directement du digesteur après séparation de la pulpe cellulosique, cette lessive ayant été, ou non, préalablement concentrée par évaporation, en présence de CO et/ou d'hydrogène sous pression jusqu'à transformation pratiquement complète de ses constituants organiques en produits liquides et gazeux, ladite partie liquide se séparant
15 sous forme d'une huile insoluble de la phase aqueuse. Dans ce procédé, la concentration préliminaire de la solution sulfitique ou bisulfitique par évaporation n'est plus nécessaire; elle peut cependant être effectuée, si désiré, dans les évaporateurs prévus habituellement à cet effet.

20 Cette invention donne des résultats particulièrement intéressants et inattendus, notamment en ce qui concerne les rendements qui sont pratiquement quantitatifs même en l'absence de catalyseurs et même avec des solutions acides. Une telle efficacité est peut-être due à la présence des composés minéraux et/ou organiques de la solution usée, ce point n'ayant cependant pas été élucidé.
25

Meilleures conditions de mise en oeuvre de l'invention

Les conditions qu'on préfère utiliser pour mettre en oeuvre le
30 procédé de l'invention sont les suivantes : pression 100-300 bars; température 200-350°C. Au-dessous de 200°C, la réaction devient lente et au-dessus de 350°, l'élévation de pression qui en résulte n'augmente guère les rendements et elle devient dangereuse pour l'installation. La concentration des matières solides de la solution ne joue
35 pas un rôle critique et peut être, par exemple, de 100 à 500 g/l de matières organiques et de 50 à 200 g/l de composés minéraux. Dans la pratique, toutes les sortes de solutions sulfitiques et bisulfi-

tiques qui se forment par traitement des bois en vue de la fabrication des produits celluloses par les procédés dits "au sulfite" ou "au bisulfite" neutres ou acides peuvent être traitées suivant l'invention. De plus, les modèles de réacteurs convenant à cette réaction de conversion de matières organiques dispersées ou dissoutes dans l'eau en liquides organiques non hydro-solubles sont multiples et la plupart des réacteurs usuels permettant de soumettre des liquides à la chaleur et à la pression conviennent. Ainsi, on peut aussi bien travailler dans un autoclave de laboratoire de 1 litre que, à grande échelle, dans un réacteur industriel.

On peut effectuer l'opération de conversion en une ou plusieurs étapes. Lorsqu'on opère, par exemple, en deux étapes, on interrompt à un moment donné le chauffage sous pression de CO et/ou de H₂ et on laisse s'échapper du réacteur une partie ou tout le CO₂ qui s'est déjà formé dans cette première étape. Ceci peut d'ailleurs se faire sans arrêter de chauffer ou, mieux, on laisse l'autoclave se refroidir quelque peu, et même jusqu'à température ambiante, on relâche la pression et on remplit à nouveau avec la quantité voulue du gaz ou du mélange de gaz réducteurs. Ce mode de faire a deux avantages: a) il améliore d'environ 10% le rendement de la conversion par rapport à la même réaction effectuée en une étape; b) il permet de travailler dans des conditions globales plus modérées. Ainsi, par exemple, suivant une séquence opérationnelle avantageuse, les conditions initiales de l'étape 1 comprennent une pression relativement haute (environ 50-80 bar de gaz réducteur à température ambiante) et une température relativement basse (environ 200-220°C); puis, dans la seconde étape, on règle la pression à une valeur inférieure (environ 30-40 bar) et on chauffe alors plus haut (au voisinage de 300-350°C). En conséquence, les contraintes mécaniques auxquelles la machinerie est globalement soumise sont maintenues entre des limites moins extrêmes, ceci étant sans avoir à réduire le rendement en composition d'hydrocarbures liquides.

On va maintenant décrire l'invention avec référence au dessin annexé qui représente schématiquement une installation travaillant suivant le procédé au bisulfite de calcium ou de sodium et dans lequel le procédé de l'invention est incorporé.

L'installation représentée au dessin comprend d'abord un diges-

teur 1 dans lequel on introduit les copeaux de bois à désagréger ainsi que la solution aqueuse contenant CaSO_3 (ou Na_2SO_3) + H_2SO_3 grâce aux moyens représentés schématiquement par les flèches 2 et 3. La digestion s'effectue en quelques heures à 100-140°C et, une fois qu'elle est terminée, on retire la pulpe du réacteur à sa partie inférieure (voir flèche 4) et on envoie la liqueur usée qui en résulte dans un évaporateur 5 où s'opère une concentration (on notera cependant que l'évaporateur est purement facultatif dans le cas de l'invention). Puis la solution pénètre dans un autoclave 6 comprenant un moyen de chauffage représenté schématiquement par un enroulement 7. Par l'intermédiaire du compresseur 8, on envoie sous pression du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène dans le réacteur 6 où la solution séjourne à chaud et sous pression jusqu'à transformation pratiquement complète de ses constituants organiques en gaz et en liquide huileux insoluble dans l'eau. Puis, le gaz, l'huile et la phase aqueuse sont introduits dans un décanteur 9 d'où le gaz s'échappe et est recueilli comme indiqué par la flèche 10 et les phases organique et aqueuse sont séparées par décantation ou centrifugation. L'huile qu'on recueille passe dans un échangeur de chaleur 11 où elle se refroidit, la chaleur récupérée pouvant être utilisée ailleurs dans l'usine, tandis que la phase aqueuse qui ne contient plus que des quantités insignifiantes de matières organiques est envoyée à un réservoir 12 où s'effectue la séparation des composés minéraux, c'est-à-dire du CaSO_4 insoluble ou, dans le cas du sodium, du Na_2SO_3 formé dans la phase aqueuse pendant la liquéfaction. Une telle séparation s'effectue par les moyens habituels, par exemple par évaporation (si nécessaire) et filtration. Le sulfate de calcium n'est pas réutilisé. Par contre, dans le cas d'utilisation de sulfite de soude, ce dernier peut être recyclé comme indiqué par les pointillés de la flèche 20.

On notera que l'huile fournie par le générateur 6 peut servir de combustible ou elle peut être distillée et raffinée suivant les moyens habituels.

35 Partie expérimentale et exploitation industrielle

Les exemples suivant illustrent l'invention.

Exemple 1

Dans un autoclave d'un litre, on a introduit 300 g d'une lessive sulfiteuse usée provenant d'une usine de pâte à papier (cette lessive contenant, en poids, 48 % de solides, pH 7,4, et 180 ml d'eau. On a relié l'autoclave à une source de CO et, au moyen de ce gaz, établi une pression de 70 bar. On a ensuite chauffé 1 heure à 300°C, la pression s'élevant, dans ces conditions, à ~190 bar.

10 Après refroidissement à température ordinaire, on a ouvert l'autoclave et séparé, par décantation, la phase organique liquide flottant au-dessus de la phase aqueuse maintenant claire et transparente. Cette phase visqueuse se montait à 75 g ce qui correspond à un taux de liquéfaction des matières organiques d'origine dépassant 90 %.

15 Par analyse, on a constaté que le taux résiduel de matières organiques dans la phase aqueuse était négligeable; l'analyse élémentaire de l'huile ainsi obtenue était la suivante : C 65 %; H 6,2 %; O 16,2 %; H₂O 8,7 %; S 2,7 %; cendres totales 3,9 %.

20 Exemple 2

On a procédé comme dans l'exemple 1 au moyen des ingrédients suivants : lessive bisulfite calcique à pH 4,7 contenant 48 % de solides dissous 300 g, H₂O 180 ml. Pression initiale 70 bar de CO, température 300°C correspondant à une pression opérationnelle de 220 bar. Temps de réaction 1 heure. Rendement 84 g de produit organique liquide; analyse, trouvé : C 64,6 %; H 6 %; O 16,8 %; S 3 %; cendres 5 %; H₂O 7,1 %. La phase aqueuse transparente et incolore après élimination du gypse par sédimentation ne contenait plus qu'une quantité insignifiante de matières organiques.

30 Il est à noter pour en revenir à l'installation représentée au dessin, qu'on pourrait opérer en utilisant, au lieu d'un réacteur 6 unique, une succession de deux ou plusieurs réacteurs 6', 6'', etc. (non représentés au dessin), placés en série, ceci de manière à pouvoir faire varier, en passant d'un réacteur à l'autre, les conditions de travail (température et pression). En effet, il peut être avantageux d'opérer, suivant une première étape, à température relative-

vement basse et à haute pression de CO et/ou d'H₂ et, suivant une étape subséquente, à température plus élevée et à pression relativement basse, ceci afin d'améliorer les rendements et les conditions énergétiques de travail (économie d'énergie). De plus, entre les étapes, on peut prévoir d'éliminer tout ou partie du CO₂ qui s'est déjà formé, ceci, par exemple, par abaissement temporaire de la température et relâchement total ou partiel de la pression.

Exemple 3

10

On a placé 240 g de liqueur sulfitique similaire à celle de l'Exemple 1 et 150 ml d'eau dans un autoclave et, après avoir introduit de l'hydrogène sous une pression initiale (à température ambiante) de 70 bar, on a chauffé 1 h à 220°C. Puis on a laissé refroidir, on a évacué les gaz de l'autoclave et on l'a à nouveau rempli d'hydrogène sous une pression de 30 bar. Après 1 h de chauffe à 310°C, on a laissé refroidir, vidé l'autoclave et recueilli, par décantation 63 g de liquide huileux de composition similaire à celle des produits des Exemples précédents.

20

Exemple 4

On a placé 300 g de liqueur bisulfitique usée (pH 5) dans un autoclave comme à l'Exemple 1 et, après avoir introduit un mélange (1 : 1) de CO et de H₂ sous 75 bar, on a chauffé 1,5 h à 220°C. Puis, après avoir refroidi, éliminé les gaz de l'autoclave et rempli à nouveau celui-ci du même mélange de gaz sous une pression, dans les conditions ordinaires, de 35 bar, on a chauffé encore 1 h à 280°. Après refroidissement, on a obtenu, après séparation, 72 g de liquide huileux. La phase aqueuse, qui ne contenait plus que des quantités insignifiantes de matières organiques, a été évaporée et le résidu minéral de celle-ci, un produit peu coloré, a pu être recueilli.

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour traiter la lessive résiduelle sulfitique ou bisulfitique produite lors de la fabrication de la pâte de bois par la voie des méthodes dites "au sulfite" et "au bisulfite" de Ca, Mg, Na ou NH_4 pour en séparer les constituants organiques sans avoir à
5 vaporiser l'eau de sa phase aqueuse, caractérisé par le fait qu'on chauffe cette lessive résiduelle en présence de monoxyde de carbone et/ou hydrogène sous pression jusqu'à transformation pratiquement complète desdits constituants organiques en produits liquides et gazeux, ladite partie liquide consistant en une phase huileuse insoluble dans la phase aqueuse et pouvant en être facilement séparée.
10

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on sépare la phase huileuse de la phase aqueuse par les moyens habituels, par exemple par décantation ou centrifugation.

3. Procédé de fabrication de pâte de bois utilisable dans l'industrie du papier et des produits cellullosiques suivant lequel
15

a) on fait digérer une matière lignocellulosique avec une solution de sulfite ou bisulfite de Ca, Mg, Na ou NH_4 contenant, ou non, un excès de H_2SO_3 et dont le pH est acide ou neutre, de manière à obtenir de la pulpe cellulosique et de la lessive sulfitique
20 résiduelle,

b) on sépare la pulpe de cette lessive usée,

c) on traite cette lessive usée afin de séparer ses constituants organiques de sa phase aqueuse,

d) on sépare les constituants minéraux de ladite phase aqueuse,
25 se,

caractérisé par le fait qu'à l'étape c) on chauffe la lessive usée en présence de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène sous pression jusqu'à transformation pratiquement complète desdits constituants organiques en produits organiques liquides et gazeux, ladite partie
30 liquide consistant en une phase organique insoluble dans l'eau et facilement séparable de la phase aqueuse par décantation ou centrifugation.

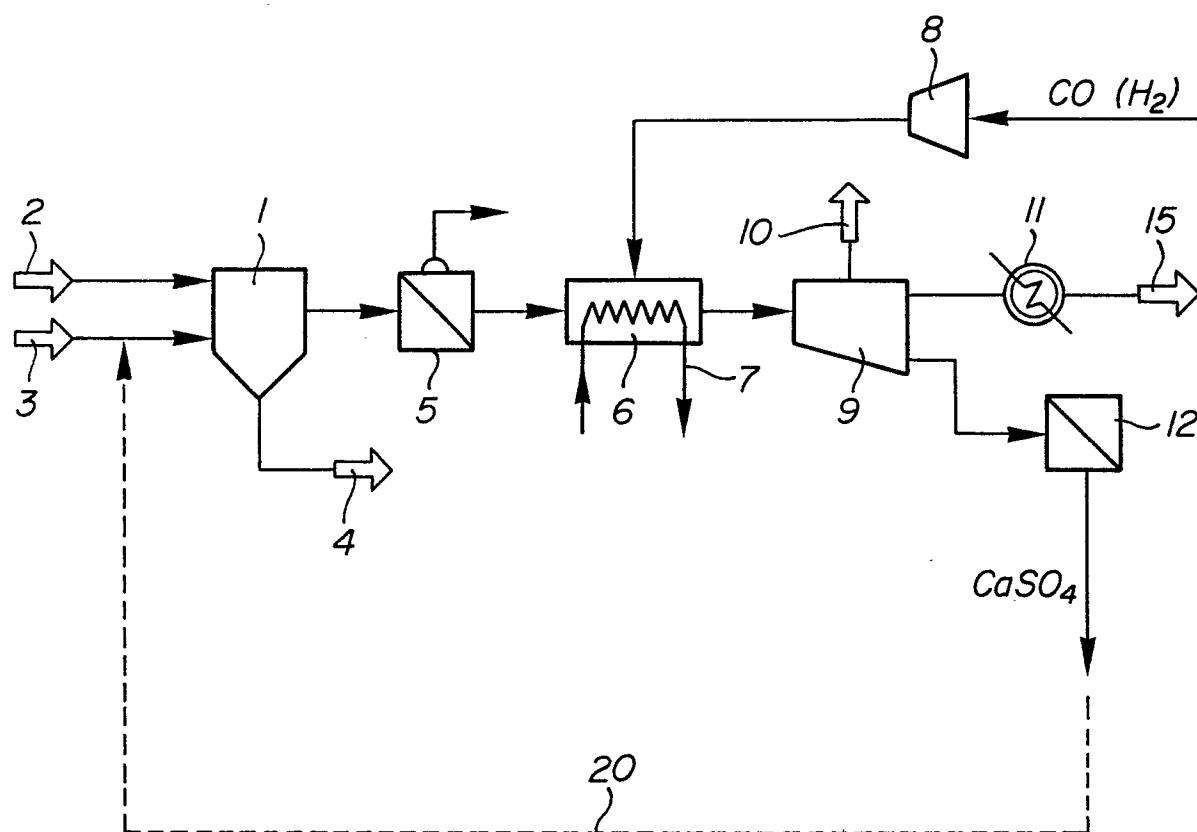
4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on divise le processus en deux ou plusieurs étapes les températures et les pressions étant modifiées d'une étape à l'autre et une
35

partie ou la totalité du CO_2 formé au cours d'une étape étant éliminée lors du passage de cette étape à la suivante.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que lors de la première étape la température est relativement modérée et la pression relativement élevée alors que la température est relativement élevée et la pression relativement basse dans la seconde étape et que, entre ces étapes, on refroidit quelque peu le mélange réactionnel et qu'on relâche la pression afin de chasser le CO_2 formé au cours de la première étape.

10 6. Procédé suivant la revendication 3 et conforme à la teneur de la partie caractérisante de la revendication 4.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé par le fait qu'on effectue la conversion des matières organiques de la solution résiduelle en liquide organique dans deux ou plusieurs réacteurs indépendants et que, lors du passage du mélange réactionnel d'un réacteur à un autre, on élimine le CO_2 déjà formé en refroidissant quelque peu ledit mélange et en relâchant partiellement ou totalement la pression.





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	
D	FR - A - 1 319 466 (DEFIBRATOR) * Résumé 1,4-7; page 1; page 2, colonne de gauche, dernier alinéa et colonne de droite * & US - A - 3 236 589 --	1,3	D 21 C 11/02
D	DE - C - 325 756 (F. SIEMENS) * Document en entier * --	1,3	
D	US - A - 3 864 096 (P. URBAN) * Colonne 1, ligne 1 - colonne 4, ligne 8; exemples I, IV, VI * --	1,2	C 10 G 1/00 D 21 C 11/00
D	US - A - 3 733 255 (H.R. APPELL et al.) * Document en entier * --	1	
D	DE - C - 382 367 (F. FISCHER et al.) * Document en entier * --	1	
D	J. APPL. CHEM. BIOTECHNOL. vol. 27, 1977 Oxford, GB H. EL-SAIED: "Liquefaction of Lignohemicellulosic Waste by Processing with Carbon Monoxide and Water", pages 443-452 * Article en entier * -- ./.	1	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			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
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 18-08-1981	Examineur NESTBY



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	
D	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 47, no. 9, mars 1977, réf. 9473 Appleton, Wisconsin, US S. HILL "Oil from wood wastes", page 979 & Proc. Conf. Wood & Bark Residues for Energy, Ore State Univ. (Corvallis) 29-34 (mai 1974, publ. févr. 1975) * Abrégé en entier * --	1	
E	WO - A - 80/01490 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) * Document en entier * & EP - A - 0 022 841 ----	1,2,4-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)