



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Numéro de publication:

**0 140 804
B1**

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

Date de publication du fascicule du brevet:
07.01.87

Int. Cl.⁴: **D 21 C 9/10**

Numéro de dépôt: **84420167.3**

Date de dépôt: **05.10.84**

Traitement à l'hypochlorite de pates papetières chimiques.

Priorité: **13.10.83 FR 8316500**

Date de publication de la demande:
08.05.85 Bulletin 85/19

Mention de la délivrance du brevet:
07.01.87 Bulletin 87/2

Etats contractants désignés:
AT BE DE FR IT SE

Documents cités:
**DE - C - 736 070
FR - A - 1 043 060
US - A - 2 527 563
US - A - 2 865 701
US - A - 2 920 011**

**Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la demande et
ne figurant pas dans le présent fascicule.**

Titulaire: **ATOCHEM, 4 & 8, Cours Michelet La
Défense 10, F-92800 Puteaux (FR)**

Etats contractants désignés: **BE DE IT SE AT**

Titulaire: **Centre Technique Industriel dit "CENTRE
TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES PAPIERS, CARTONS
ET CELLULOSES", (Loi du 22 juillet 1948) Domaine
Universitaire, F-38020 Grenoble cedex (FR)**

Etats contractants désignés: **FR**

Inventeur: **Lachenal, Dominique, 1 Place de la
Commune, F-38130 Echirolles (FR)
Inventeur: de Choudens, Christian, Les Tilleuls avenue
d'Uriage, F-38610 Gieres (FR)
Inventeur: Soria-Mozzone, Luis, Faculté d'Agronomie,
Avenida Garzon 780 Montevideo (UY)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne un nouveau traitement à l'hypochlorite des pâtes papetières chimiques.

Dans la suite de la description, l'expression « pâtes chimiques » désigne principalement des pâtes de cellulose non blanchies ou éclaircies, c'est-à-dire contenant encore de la lignine, obtenues par des procédés divers, par exemple au sulfite acide, neutre ou alcalin, au sulfate (procédé Kraft), à la soude, au carbonate ou à l'oxygène, en présence ou non d'un catalyseur de délignification.

Comme on le sait, le blanchiment des pâtes celluloses est le traitement qui consiste à éliminer par action de réactifs chimiques, la matière colorante associée aux fibres de cellulose, dont une grande partie est constituée de lignine dans un état très condensé et profondément modifiée lors des réactions de cuisson. Le blanchiment des pâtes chimiques se fait la plupart du temps au moyen d'agents chlorés, comme le chlore, le bioxyde de chlore ou l'hypochlorite de sodium.

De façon conventionnelle, on effectue le blanchiment par des séquences du type $CE_1D_1E_2D_2$, c'est-à-dire tout d'abord un traitement au chlore (C), puis une première extraction à la soude (E_1), ensuite un premier traitement au bioxyde de chlore (D_1), suivi par une seconde extraction à la soude (E_2) et enfin un second traitement au bioxyde de chlore (D_2).

On a cherché à réduire le coût du blanchiment en réduisant le nombre de stades de la séquence et/ou en faisant appel à d'autres réactifs chimiques. On a proposé par exemple d'introduire un agent oxydant dans les stades d'extraction alcaline (E) ou d'ajouter un stade mettant en œuvre un tel agent immédiatement après une extraction alcaline; cet agent pouvait être l'oxygène. Toutefois, ce procédé fait appel à de l'oxygène gazeux qui est peu soluble dans les liqueurs alcalines, ce qui nécessite de faire appel à des systèmes de mélange coûteux. En outre, l'effet de l'oxygène n'est sensible que dans le premier stade d'extraction alcaline (E_1), et est pratiquement nul dans le second (E_2).

Parallèlement, on a déjà proposé d'introduire dans les extractions alcalines, soit de l'hypochlorite de sodium, soit du peroxyde d'hydrogène. Les évaluations actuelles montrent que le premier composé présente des avantages importants sur le plan économique (voir publication TAPPI Journal - Août 1983 - Volume 66, n° 8, pages 77 et suivantes). Aussi, pour ces raisons économiques, le traitement à l'hypochlorite de sodium (H) dans les séquences de blanchiment, reprend de l'intérêt. Toutefois, il importe de contrôler parfaitement le pH de la réaction, ainsi que la quantité d'hypochlorite introduite et la température de traitement pour éviter la dégradation de la cellulose par l'hypochlorite.

Par ailleurs, dans le brevet français FR-A-2 255 418, on a proposé de traiter la pâte chimique à l'aide d'un mélange d'hypochlorite et de peroxyde d'hydrogène. Les deux réactifs mis en présence réagissent alors immédiatement l'un sur l'autre pour donner de l'oxygène singulet, qui est

un agent oxydant très puissant, mais aussi très dégradant, de sorte que ce traitement est en fait une oxydation de la pâte par l'oxygène singulet.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 527 563 et le brevet allemand DE-C-736 070 décrivent des procédés dans lesquels l'hypochlorite et le peroxyde d'hydrogène sont encore mis en jeu, le traitement au peroxyde d'hydrogène faisant suite au traitement à l'hypochlorite mené à son terme soit, dans le premier cas, après une concentration partielle de la pâte, soit, dans le deuxième cas, sans opération intermédiaire. L'un et l'autre de ces deux procédés comportent les inconvénients signalés du traitement à l'hypochlorite, ne peuvent pas faire profiter au mieux de l'activité blanchissante de l'hypochlorite ou du peroxyde d'hydrogène sans provoquer une dégradation accentuée de la pâte chimique traitée.

L'invention pallie ces inconvénients. Elle vise un procédé qui améliore l'efficacité des stades de traitement alcalin des séquences de blanchiment des pâtes chimiques, mais qui soit plus facile et plus économique à mettre en œuvre et ce sans dégradation de la cellulose, tout en améliorant la blancheur des pâtes ainsi traitées, sans détérioration notable des propriétés mécaniques.

Ce procédé pour le blanchiment des pâtes papetières chimiques à l'aide d'une solution alcaline d'hypochlorite puis de peroxyde d'hydrogène sans lavage préalable de la pâte traitée, est caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est ajouté lorsque 85% à 95% environ de l'hypochlorite est consommé.

Si l'addition du peroxyde d'hydrogène est effectuée lorsque moins de 85% de l'hypochlorite est consommé, on retrouve le risque indiqué plus haut d'oxydation dégradante de la pâte par formation d'oxygène singulet.

Si l'addition du peroxyde d'hydrogène est effectuée lorsque plus de 95% de l'hypochlorite a réagi, on retrouve les inconvénients intrinsèques déjà signalés du traitement à l'hypochlorite seul pratiquement poussé à son terme.

En pratique le peroxyde d'hydrogène est préférentiellement ajouté quand 90% environ de l'hypochlorite a été consommé; cette addition est effectuée au cours même du traitement alcalin. On obtient alors non seulement une meilleure extraction de la lignine, mais également un blanchiment plus important de la pâte, sans nuire à la qualité de celle-ci.

Toujours dans un mode préféré de réalisation de l'invention, le peroxyde d'hydrogène est ajouté à raison de 0,1 à 2%, avantageusement 0,2 à 0,5% en poids du poids de la pâte comptée en sec, additionné d'une quantité d'hydroxyde de sodium inférieure à 2% en poids du poids de la pâte comptée en sec, sans modification de la température de traitement, l'hypochlorite étant l'hypochlorite de sodium ou de calcium et la pâte traitée étant une pâte Kraft ou une pâte au sulfite.

Dans ce qui suit, les taux de réactifs sont exprimés, comme ci-dessus, en pourcent (%) en poids du poids de la pâte comptée en sec.

Comme déjà dit, les pâtes traitées de la sorte non seulement conservent toutes leurs propriétés mécaniques, mais présentent une blancheur remarquable, et ce sans avoir à faire appel à une succession coûteuse de phases de traitement.

Il est surprenant qu'en ajoutant du peroxyde d'hydrogène, éventuellement additionné d'hydroxyde de sodium, dans le milieu réactionnel contenant l'hypochlorite et la pâte ayant déjà réagi, du moins d'une façon prépondérante, et ce sans aucun lavage, ni aucune modification notable des conditions opératoires, on puisse poursuivre de façon significative la délignification et le blanchiment de la pâte et ce, sans la dégrader. En effet, les enseignements de l'art antérieur amenaient à penser que l'on obtiendrait un effet inverse, puis-

que:

- on devait s'attendre à une dégradation de la pâte par l'oxygène singulet ainsi produit;

- l'action préférentielle du peroxyde sur les produits ligneux solubilisés par l'hypochlorite devait entraîner une consommation de peroxyde par ces produits;

- le traitement s'effectue à une température relativement basse (40° C environ), à laquelle le peroxyde est généralement considéré comme étant peu efficace;

- enfin, une partie du peroxyde introduit devrait être décomposée par l'hypochlorite ou l'acide hypochloreux résiduel.

Comme déjà dit, on ajoute le peroxyde d'hydrogène lorsque 85% à 95%, préférentiellement 90% environ de l'hypochlorite a été consommé, ce qui peut être considéré comme atteint après un temps de réaction représentant les trois quarts environ du temps de réaction total habituellement appliqué.

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation 2 et 5 qui suivent, donnés à titre indicatif et non limitatif, les exemples 1, 3 et 4 étant donnés à titre de comparaison.

Exemple 1:

On réalise un témoin en opérant de la manière suivante.

On traite par chlorosodation conventionnelle une pâte Kraft écrue commerciale de bois résineux d'indice Kappa 31 (Norme AFNOR NF-T-12018) et de degré de polymérisation (DP) 1 650 (norme TAPPI-T-230 of 76) ayant une blancheur de 27 (norme AFNOR NF-Q-03039). Les conditions de ce traitement sont les suivantes:

Stade de chloration (C): 6% de chlore, à 20° C pendant 45 minutes, avec une concentration en pâte de 3,5%;

Stade d'extraction alcaline (E) par de la soude à raison de 3%, à 70° C, pendant 60 minutes, avec une concentration en pâte de 10%.

Après chlorosodation, (CE), la pâte subit une seconde extraction alcaline réalisée cette fois en présence d'hypochlorite (H) de sodium (NaClO), à raison de 2%, à 40° C, pendant deux heures, avec une concentration en pâte de 10%.

Après la séquence CEH, la pâte présente une blancheur de 56,5 et un DP de 1620.

Dans une première variante, on augmente le taux d'hypochlorite à 3% au lieu de 2% et la durée de traitement à 2 heures 30 au lieu de 2 heures. La pâte obtenue a une blancheur de 69,5 pour un DP de 1330, ce qui illustre l'effet dégradant de l'hypochlorite.

Dans une autre variante, on augmente encore le taux d'hypochlorite de sodium à 3,5%. La pâte traitée a une blancheur de 71,0 et un DP de 1150. Cela illustre parfaitement les limites du traitement à l'hypochlorite de sodium. Certes, ce traitement améliore notablement la blancheur, mais au détriment de la qualité de la pâte. Aussi, si l'on envisage de réduire le coût du blanchiment en remplaçant la séquence CEDED par une séquence CEHDED, ou plus simplement CEHD, le taux d'hypochlorite mis en œuvre, et donc la réduction du taux de bioxyde de chlore, sont limités.

Exemple 2:

La pâte de l'exemple 1 subit les deux stades de chlorosodation (CE) de l'exemple 1, puis est traitée avec 2% d'hypochlorite dans les conditions de l'exemple 1. Toutefois, après 90 minutes de réaction, le dosage par iodométrie de l'effluent de traitement indique que 92% de l'hypochlorite de sodium a été consommé.

On ajoute alors au milieu réactionnel 0,5% de peroxyde d'hydrogène additionné de 1% de NaOH. Ces deux composés sont additionnés avec un minimum d'eau, afin de ne pas modifier sensiblement les conditions de traitement, particulièrement la température, qui reste voisine de 40° C.

Après 60 minutes, on arrête le traitement (qui dure ainsi 2 heures 30). Le degré de blancheur obtenu est de 72,0 et le degré de polymérisation (DP) s'est maintenu à 1560.

Ainsi, non seulement on améliore la blancheur, mais surtout on ne dégrade pas de manière sensible la cellulose. Un tel résultat, qui ne peut être atteint par un seul traitement conventionnel à l'hypochlorite, l'est néanmoins, en un seul stade, par l'addition de peroxyde d'hydrogène selon l'invention en fin de traitement à l'hypochlorite.

Exemple 3:

A titre de témoin, on blanchit de manière conventionnelle une pâte au bisulfite de magnésium écrue de bois résineux, d'indice Kappa 18,7, de DP 1500, par une séquence PD₁ED₂ (P étant un stade au peroxyde), dans les conditions suivantes:

P: 1% H₂O₂ additionné de 1,5% de soude, à 90° C, pendant 90 minutes, avec une concentration en pâte de 12%;

D₁: 1% de dioxyde de chlore à 78° C, pendant 90 minutes avec une concentration en pâte de 9,5%;

E: 1% de soude à 60° C pendant 40 minutes avec une concentration en pâte de 10%;

D₂: 0,2% de dioxyde de chlore à 78° C pendant 180 minutes avec une concentration en pâte de 9,5%.

A l'issue de ces quatre stades de blanchiment, on obtient une pâte de blancheur 90, dont le DP est de 1450.

Exemple 4:

On réalise un second témoin en opérant de la manière suivante.

On blanchit la même pâte qu'à l'exemple 3 par une séquence PDH, les deux premiers stades P et D étant réalisés dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 3.

On traite ensuite par de l'hypochlorite de sodium à raison de 0,5% (NaClO), à 36° C pendant 180 minutes avec une concentration en pâte de 8,5%.

La pâte ainsi traitée a une blancheur de 87,0 et un DP de 1451.

Si on porte la quantité d'hypochlorite à 1,5% et la durée du traitement à 210 minutes, la blancheur est seulement améliorée de un point (88,0), mais le DP chute à 1197.

Ainsi, le stade conventionnel à l'hypochlorite de sodium permet certes d'atteindre un objectif satisfaisant de blancheur, mais entraîne une dégradation notable de la pâte.

Exemple 5:

On répète l'exemple précédent avec 0,5% d'hypochlorite de sodium. Mais après 135 minutes de traitement à l'hypochlorite, on ajoute au mélange réactionnel 0,5% de peroxyde d'hydrogène et 0,5% de NaOH, et ce avec le minimum d'eau, afin de ne pas modifier la température du bain de traitement (38° C).

Après 75 minutes de réaction, on obtient une blancheur de 90 et un DP de 1400.

Ainsi, si l'on compare le résultat obtenu dans cet exemple avec ceux obtenus à l'exemple précédent, on a amélioré la blancheur de trois points et on a pu raccourcir la séquence à trois stades sans dégrader la pâte.

En d'autres termes, la séquence traditionnelle en quatre stades PDED de l'exemple 3 peut être remplacée par une séquence comprenant seulement trois stades PD (HP), dans laquelle (HP) est le stade alcalin conforme à l'invention.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet aussi bien de réduire la consommation de bioxyde de chlore dans les séquences du type CEHDED, CEDHD, que de réduire le nombre de stades de blanchiment, comme l'illustrent les exemples 4 et 5 ci-dessus.

Exemples 6 et 7:

L'exemple 5 est répété une première fois (exemple 6) en réduisant le temps de réaction de l'hypochlorite de façon à n'en consommer que 80%, une seconde fois (exemple 7) en augmentant ce temps de réaction de façon à ce que pratiquement 98% de l'hypochlorite soit consommé.

La blancheur de la pâte traitée selon l'exemple 7 est pratiquement identique à celle de la pâte de l'exemple 5, elle-même supérieure à celle de la pâte de l'exemple 6.

Surtout, dans le cas de l'exemple 6 comme dans le cas de l'exemple 7, la dégradation de la pâte est importante.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages par rapport à ceux exploités à ce jour. On peut citer:

— la possibilité d'obtenir une blancheur améliorée ou à tout le moins conservée, et ce sans entraîner de dégradation de la pâte;

— la diminution du nombre de stades de blanchiment, puisqu'on ne fait aucun lavage intermédiaire, ce qui se traduit par une diminution substantielle du coût du blanchiment.

Ce procédé peut être appliqué avec succès à tous types de pâtes papetières chimiques, quel que soit le végétal de départ (bois résineux, bois feuillu, plantes annuelles, etc.).

Revendications

1. Procédé pour le blanchiment de pâtes papetières chimiques à l'aide d'une solution alcaline d'hypochlorite, puis de peroxyde d'hydrogène, sans lavage intermédiaire de la pâte traitée, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est ajouté lorsque 85% à 95% de l'hypochlorite est consommé.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est ajouté à raison de 0,1% à 2% en poids du poids de la pâte.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'addition de peroxyde d'hydrogène est réalisée sans que soit modifiée la température de traitement.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est additionné d'hydroxyde de sodium.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée est inférieure à 2% en poids du poids de la pâte.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'hypochlorite est l'hypochlorite de sodium ou l'hypochlorite de calcium.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von chemischen Papiermassen mit Hilfe einer alkalischen Hypochloritlösung und anschliessend mit Wasserstoffperoxid ohne Zwischenwäsche der behandelten Masse, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoffperoxid zugesetzt wird, wenn 85 bis 95% des Hypochlorits verbraucht sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-% des Gewichts der Masse zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von Wasserstoffperoxid durchgeführt wird, ohne dass die Behandlungstemperatur geändert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wasserstoffperoxid Natriumhydroxid zugesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des zugesetzten

Natriumhydroxids unter 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Masse, liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Hypochlorit Natrium- oder Calciumhypochlorit ist.

Claims

1. Process for bleaching chemical paper pulps by means of an alkaline hypochlorite solution and then hydrogen peroxide, without intermediate washing of the treated pulp, characterized in that the hydrogen peroxide is added when 85% to 95% of the hypochlorite is consumed.

2. Process according to Claim 1, characterized

in that the hydrogen peroxide is added in a proportion of 0,1% to 2% by weight of the weight of pulp.

3. Process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the addition of hydrogen peroxide is carried out without a change in the temperature of treatment.

4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that sodium hydroxide is added to the hydrogen peroxide.

5. Process according to Claim 4, characterized in that the added quantity of sodium hydroxide is less than 2% by weight of the weight of pulp.

6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the hypochlorite is sodium hypochlorite or calcium hypochlorite.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5