



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 208 625
A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86420138.9

(61) Int. Cl.⁴: **D 21 C 9/16**

(22) Date de dépôt: 27.05.86

(30) Priorité: 29.05.85 FR 8508291

(43) Date de publication de la demande:
14.01.87 Bulletin 87/3

(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE FR IT SE

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

(72) Inventeur: **Dubreux, Bernard**
"Le Grillon" Chemin de Chantegrillet
F-69340 Francheville-Le-Bas(FR)

(54) **Traitement de pâtes papetières chimiques par le peroxyde d'hydrogène en vue de leur blanchiment.**

(57) **Traitement de pâtes papetières chimiques de bois résineux par le peroxyde d'hydrogène à 90°-100°C en deux étapes, la première pratiquée à pH compris entre 8,5 et 9,5 en présence d'au moins un agent sequestrant des ions métalliques choisi parmi les sequestrants azotés et les dérivés des acides polyphosphoniques et polyphosphoriques, en quantité égale au moins à 3 g/l de bain, de façon à consommer une quantité de peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,3 % et 2,5 % en poids du poids de pâte sèche, la seconde effectuée à pH au moins égal à 11 en présence d'au moins 3.10⁻³ atomes-gramme de magnésium sous forme d'hydroxyde d'hydroxyde pour cent grammes de pâte sèche, de façon à consommer au total 2 à 5 % du poids de la pâte sèche en H₂O₂.**

TRAITEMENT DE PÂTES PAPETIÈRES CHIMIQUES PAR LE
PEROXYDE D'HYDROGENE EN VUE DE LEUR BLANCHIMENT

La présente invention concerne le traitement de pâtes papetières chimiques par le peroxyde d'hydrogène en vue de leur blanchiment.

5 Les pâtes papetières chimiques ou pâtes cellulosiques écrues obtenues par cuisson des matières cellulosiques selon les procédés dits au sulfite, au sulfate ou procédé Kraft, à la soude ou au carbonate, demandent à être blanchies pour que les produits en dérivant aient les qualités qu'exige leur destination.

10 Le taux de lignine de la pâte, traduit par la profession en indice KAPPA, détermine pratiquement la quantité globale d'agent de blanchiment chimique à mettre en oeuvre.

Le blanchiment pourra être assuré d'une façon d'autant plus efficace et économique dans un nombre limité d'étapes que l'indice KAPPA initial sera plus faible.

15 Les procédés de cuisson cités plus haut ne permettent malheureusement pas d'atteindre directement un indice KAPPA de faible valeur sans dégradation prononcée des propriétés mécaniques des fibres cellulosiques.

20 L'application du chlore et de ses dérivés à caractère oxydant ne permet pas non plus, directement à partir de pâtes chimiques de bois résineux, d'abaisser l'indice KAPPA de celles-ci à des valeurs avoisinant 10 sans que se forment des effluents fortement colorés, polluants et corrosifs.

25 Dans le cas encore de bois résineux le peroxyde d'hydrogène, agent oxydant non chloré dont la mise en oeuvre est la plus aisée, appliqué en milieu alcalin directement sur les pâtes chimiques, ne conduit qu'à des indices KAPPA compris entre 20 et 25 environ.

30 Un prétraitement en milieu acide tel que décrit par exemple dans la demande de brevet japonais n° 76.102 103 ou la demande de brevet français publiée sous le numéro 2 520 397 ramène cette valeur à 15-20 mais soulève les difficultés déjà signalées dues aux effluents par suite de l'alternance d'étapes en bain acide et en bain alcalin qu'implique la technique proposée.

35 Le traitement selon la présente invention n'implique pas les inconvénients des procédés connus et procure des pâtes dont l'indice KAPPA peut aller jusqu'à être inférieur à 10 à partir de pâtes chimiques de bois résineux avec une efficacité très élevée de l'agent chimique mis en oeuvre, le peroxyde d'hydrogène.

Il est caractérisé en ce que la pâte chimique de bois résineux est soumise à l'action du peroxyde d'hydrogène à une température comprise entre 90°C et 100°C, en deux étapes, la première effectuée à un pH compris entre 8,5 et 9,5, en présence d'au moins un agent sequestrant des ions métalliques choisi parmi les sequestrants azotés et les sequestrants dérivés des acides polyphosphoriques et polyphosphoniques, en quantité égale au moins à 3 g/l de bain, de façon à consommer une quantité en poids de peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,3 % et 2,5 % du poids de la pâte sèche, la seconde effectuée à un pH au moins égal à 11, en présence d'au moins $3 \cdot 10^{-3}$ atomes-gramme de magnésium sous forme d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ pour cent grammes de pâte sèche pour consommer du peroxyde d'hydrogène au cours de cette seconde étape de façon à ce que la consommation pondérale totale de peroxyde d'hydrogène au cours des deux étapes soit comprise entre 2 % et 5 % du poids de la pâte sèche.

La nature de l'agent chimique capable d'atteindre les valeurs de pH définies pour la première étape n'est pas critique, l'agent chimique alcalinisant choisi devant toutefois être ni oxydé ni réduit par le peroxyde d'hydrogène.

Plusieurs de ces agents chimiques peuvent être simultanément mis en oeuvre à la condition de ne pas réagir entre eux.

L'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium répondent à la définition ci-dessus, comme aussi, et de préférence, le tripolyphosphate de sodium, le sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétracétique et le sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique.

Il est préférable que le pH conserve au cours de cette première étape une valeur la plus constante possible ce qui est réalisable par des techniques connues, par exemple l'emploi de tampons ou l'introduction continue ou intermittente d'un ou plusieurs agents chimiques tels que définis ci-dessus.

Parmi les agents sequestrants des ions métalliques qui conviennent à l'invention, le tripolyphosphate de sodium, le sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétracétique et le sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, sont employés de préférence.

Ces trois composés, pris isolément ou en mélange peuvent donc agir en même temps comme alcalinisant et comme sequestrant.

La durée de la première étape est généralement inférieure à 4 heures.

Parmi les agents alcalins pouvant convenir pour atteindre le pH choisi dans la deuxième étape, l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium conviennent particulièrement bien.

Dans cette deuxième étape l'hydroxyde de magnésium peut être introduit en l'état ou formé au sein du bain de traitement à partir d'un sel de magnésium comme le chlorure, le nitrate ou le sulfate, dont l'anion est inerte vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène.

La durée de la deuxième étape est généralement comprise entre 2 et 5 heures.

La consistance n'est pas un facteur critique pour la réalisation des deux étapes du traitement selon l'invention. Pour des raisons pratiques et économiques il est toujours préférable que la consistance soit comprise entre 3 % et 25 % et mieux entre 5 % et 15 %.

Dans la première comme dans la deuxième étape, la quantité de peroxyde d'hydrogène engagée est bien entendu au moins égale à la quantité devant être consommée et est au plus égale généralement à 5 % en poids du poids de pâte sèche, de préférence à 3,5 % environ.

Après la première étape du traitement de l'invention, la pâte peut être séparée d'une façon habituelle de la liqueur du bain et soumise d'une manière connue à une extraction alcaline avant la seconde étape du traitement.

Cette extraction alcaline, généralement pratiquée à une température de l'ordre de 90°C à 120°C est effectuée de préférence dans la majorité des cas. Elle reste toutefois facultative et peut même avantageusement ne pas être réalisée en particulier lorsque les conditions choisies pour effectuer la première étape sont telles que le peroxyde d'hydrogène mis en oeuvre dans celle-ci est consommé pratiquement en totalité.

Lorsque les liqueurs des bains des deux étapes sont séparées de la pâte, elles peuvent respectivement être avantageusement utilisées pour contribuer à la constitution de chacun de ces bains dans leur composition initiale.

La pâte traitée selon l'invention peut être blanchie selon des procédés usuels, dont l'économie et l'efficacité se trouvent améliorés.

Les conditions définies pour la réalisation de la première
5 étape sont celles qui permettent l'obtention après la seconde étape de pâtes chimiques d'indice KAPPA le plus généralement inférieur à 15 lorsque la pâte chimique à traiter est de la pâte chimique de bois résineux, et une économie globale du traitement particulièrement intéressante que traduit par exemple une efficacité élevée du peroxyde
10 d'hydrogène.

Celle-ci est désignée dans ce qui suit par le terme Ef défini comme étant égal à : $\frac{\Delta \text{KAPPA}}{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ consommé}}$, H_2O_2 consommé étant la
quantité globale de peroxyde d'hydrogène consommé en % en poids du
poids de pâte sèche, ΔKAPPA la différence entre la valeur de l'indice
15 KAPPA de la pâte non traitée et la valeur de l'indice KAPPA de la pâte traitée selon l'invention.

Les exemples suivants illustrent le traitement de l'invention. Ils sont donnés à titre indicatif mais non limitatif.

Dans chacun des exemples les quantités des divers composés
20 impliqués sont exprimées en pour cent en poids du poids de la pâte sèche. Echappe bien entendu à cette remarque la consistance de la pâte.

Dans chacun des exemples les conditions sont telles que, comme défini plus haut, le pH dans la première étape est compris
25 entre 8,5 et 9,5, le pH dans la deuxième étape comme d'ailleurs dans l'exemple comparatif est au moins égal à 11.

EXEMPLE 1

Une pâte chimique de bois résineux d'indice KAPPA égal à 28,5 est traitée durant 2 h à 90°C à la consistance de 5 % en présence de 3,4 % de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et de 41,4 % de tripolyphosphate de sodium TPP.
30

La consommation de H_2O_2 est ainsi de 1,9 % dans cette première étape.

Après extraction alcaline pratiquée durant 1 h à 90°C en présence de 20 % d'hydroxyde de sodium NaOH, la pâte, à la consistance de 5 %, est soumise à 90°C et durant 2 heures, à l'action de 2,7 % de H_2O_2 en présence de 3,2 % de NaOH et 0,5 % d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

La consommation de H_2O_2 atteint ainsi 1,5 % dans cette deuxième étape.

La consommation globale de H_2O_2 est de 3,4 % tandis que l'indice KAPPA de la pâte traitée n'est plus que de 12,5 et que Ef. atteint 4,7.

EXEMPLE 2 (comparatif)

La même pâte que dans l'exemple 1 est soumise, à 90°C et durant 2 heures, à l'action de 3,4 % de H_2O_2 en présence de 4 % de NaOH et 0,6 % de $Mg(OH)_2$, la consistance étant de 5 %.

La consommation de H_2O_2 est alors totale mais l'indice KAPPA de la pâte traitée est encore de 25, donc seulement légèrement inférieur à sa valeur initiale.

Ef. est près de 5 fois moins élevé que dans l'exemple 1.

EXEMPLE 3

La même pâte que dans l'exemple 1, à la même consistance que dans cet exemple, subit

. une première étape dans les conditions suivantes :

température : 90°C

durée : 2 heures

H_2O_2 : 1,7 %

TPP : 17,2 %

. une extraction alcaline dans les conditions de l'exemple 1,

. une seconde étape dans les conditions suivantes :

température : 90°C

durée : 3 heures

H_2O_2 : 1,7 %

NaOH : 2,0 %

$Mg(OH)_2$: 0,3 %

La consommation de H_2O_2 dans la première étape est de 1 %, dans la deuxième étape de 1,2 %, l'indice KAPPA de la pâte traitée n'est plus que de 12,5 et Ef. est 7,5 fois plus élevé que dans l'exemple 2.

EXEMPLE 4

Une pâte chimique de bois résineux d'indice KAPPA égal à 33 est traitée à la consistance de 5 %, à 90° et durant 1 heure en présence de 0,6 % de H_2O_2 et de 17,2 % de TPP.

5 La consommation de H_2O_2 est alors totale.

La pâte, à la même consistance et sans extraction alcaline, est soumise dans une deuxième étape à l'action de 2,7 % de H_2O_2 en présence de 4 % de NaOH et de 0,25 % de $Mg(OH)_2$, à 90°C durant 5 H.

La consommation de H_2O_2 est encore totale.

10 L'indice KAPPA de la pâte traitée est 3 fois plus faible qu'avant traitement et Ef. est d'environ 7.

EXEMPLE 5

En procédant comme dans l'exemple 3 mais en pratiquant l'extraction alcaline à 120°C au lieu de 90°C, l'indice KAPPA de la
15 pâte traitée est de 10,5 avec une consommation globale de H_2O_2 de 2,0%.
Ef. est alors de près de 9,0.

EXEMPLE 6

La pâte chimique à traiter de l'exemple 4, à une consistance de 10 %, subit,

20 . une première étape dans les conditions suivantes :

température : 90°C

durée : 2 heures

H_2O_2 : 0,7 %

TPP : 3 %

25 et sans extraction alcaline intermédiaire,

. une étape dans les conditions suivantes, toujours à la consistance de 10 % :

température : 90°C

durée : 4 heures

30 H_2O_2 : 3,4 %

Na_2CO_3 : 21 %

$Mg(OH)_2$: 0,6 %

La consommation de H_2O_2 dans la première étape est de 0,3 % elle est totale dans la seconde étape.

35 Après traitement la pâte à un indice KAPPA de 15 et Ef. est égal à 5.

EXEMPLE 7

L'exemple 4 est répété, mais le pH dans la première étape est atteint grâce à l'acide éthylènediaminetétracétique et la soude et est maintenu à 9,5 par addition de NaOH.

Les résultats de l'exemple 4 sont pratiquement retrouvés.

REVENDICATIONS

- 1) Traitement de pâtes papetières chimiques de bois résineux par le peroxyde d'hydrogène en vue de leur blanchiment, caractérisé en ce que ladite pâte est soumise à l'action du peroxyde d'hydrogène à une température comprise entre 90°C et 100°C, en deux étapes, la première effectuée à un pH compris entre 8,5 et 9,5 en présence d'au moins un agent sequestrant des ions métalliques choisi parmi les sequestrants azotés et les sequestrants dérivés des acides polyphosphoriques et polyphosphoniques en quantité égale au moins à 3 g/l de bain, de façon à consommer une quantité en poids de peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,3 % et 2,5 % du poids de la pâte sèche, la seconde effectuée à un pH au moins égal à 11 en présence d'au moins 3.10^{-3} atomes-gramme de magnésium sous forme d'hydroxyde de magnésium, pour cent grammes de pâte sèche pour consommer du peroxyde d'hydrogène au cours de cette seconde étape de façon à ce que la consommation pondérale totale de peroxyde d'hydrogène au cours des deux étapes soit comprise entre 2 % et 5 % du poids de la pâte sèche.
- 2) Traitement selon la revendication 1 caractérisé en ce que le pH dans la première étape est atteint au moyen d'au moins un agent chimique choisi parmi l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, le tripolyphosphate de sodium, le sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétracétique, le sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique.
- 3) Traitement selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le pH est maintenu constant.
- 4) Traitement selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'agent sequestrant est choisi parmi le tripolyphosphate de sodium, le sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétracétique, le sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique.
- 5) Traitement selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le pH dans la deuxième étape est atteint au moyen d'un agent alcalin choisi par l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium.

- 6) Traitement selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la quantité en poids de peroxyde d'hydrogène consommé dans la première étape est comprise entre 0,5 % et 2 % du poids de la pâte sèche.
- 5
- 7) Traitement selon la revendication 6 caractérisé en ce que la quantité totale en poids de peroxyde d'hydrogène consommé au cours des deux étapes est comprise entre 2 % et 3,5 % du poids de la pâte sèche.
- 10
- 8) Traitement selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la quantité pondérale de peroxyde d'hydrogène engagé dans chacune des deux étapes n'excède pas 5,0 % du poids de la pâte sèche.
- 15 9) Traitement selon la revendication 8 caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène n'excède pas 3,5 % du poids de la pâte sèche dans chacune des deux étapes.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0208625

Numéro de la demande

EP 86 42 0138

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	FR-A-2 537 177 (SCA DEVELOPMENT) * En entier *	1-5	D 21 C 9/16
A	--- TAPPI JOURNAL, vol. 65, no. 8, septembre 1982, pages 107-111, Atlanta, Georgia, US; M. RUHANEN et al.: "First-stage bleaching of softwood kraft pulp with peroxide, instead of chlorine" * Pages 108,110 *	1	
A	--- ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 55, no. 8, février 1985, page 936, abrégé no. 8870, Appleton, Wisconsin, US; A. ABOU-STATE et al.: "Effects of pH on hydrogen peroxide bleaching of kraft pulp from bagasse", & PAPIER CARTON CELLULOSE 33, no. 8/9: 51-53 * En entier *	1	
A	--- FR-A-2 038 056 (L'AIR LIQUIDE). -----		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-08-1986	Examineur NESTBY K.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	