(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 212 329**
B1

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **10.10.90**

(51) Int. Cl.[5]: **D 21 C 3/26,** D 21 C 1/00

(21) Numéro de dépôt: **86110248.1**

(22) Date de dépôt: **25.07.86**

(54) **Procédé pour la délignification de matières cellulosiques.**

(30) Priorité: **05.08.85 US 762726**

(43) Date de publication de la demande:
04.03.87 Bulletin 87/10

(45) Mention de la délivrance du brevet:
10.10.90 Bulletin 90/41

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56) Documents cités:
FR-A-1 474 276
FR-A-2 190 974
FR-A-2 264 125
FR-A-2 370 121

ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 52, no. 7, January 1982, page 859, résumé no. 8072, Appleton, Wisconsin, US; & JP-A-81 85 489 (JAPAN NATIONAL RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRY & TECHNOLOGY) 11-07-1981

(73) Titulaire: **INTEROX Société Anonyme**
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventeur: **Gratzl, Josef S., Dr.**
512, Carriage Lane
Cary NC 27511 (US)

(74) Mandataire: **Lederer, Franz, Dr. et al**
Van der Werth, Lederer & Riederer
Patentanwälte Lucile-Grahn-Strasse 22
D-8000 München 80 (DE)

(56) Documents cités:
ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 52, no. 4, octobre 1981, page 483, résumé no. 4428, Appleton, Wisconsin, US; & SU-A-821 614 (M.A. ZIL'BERGREIT et al.) 15-04-1981

TAPPI, vol. 63, no. 11, novembre 1980, pages 59-62, Atlanta, Georgia, US; D. LACHENAL et al.: "Chemical pulping without sulfur. Alkali-peroxide pulping"

EP 0 212 329 B1

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).

Courier Press, Leamington Spa, England.

Description

La présente invention concerne un procédé de délignification de matières lignocellulosiques en vue de la préparation de pâtes destinées à la fabrication du papier. Elle concerne plus spécifiquement le domaine des pâtes chimiques obtenues par cuisson des matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques dotés de propriétés délignifiantes.

Il est bien connu que la plupart des procédés conventionnels utilisés jusqu'à présent pour la mise en pâte présentent le désavantage de rejeter une quantité importante de polluants dans l'environment.

On a depuis longtemps cherché à accroître l'efficacité de certains procédés non polluants pour la cuisson des matières cellulosiques en vue d'amener cette afficacité jusqu'à niveau atteint par les cuissons kraft. C'est pourquoi il a été suggéré de soumettre les matières cellulosiques, avant leur cuisson, à une imprégnation par une solution contenant un composé peroxydé.

Le brevet belge BE—A—678022 (DEGUSSA) concerne un procédé dans lequel le prétraitement des matières cellulosiques avec la solution aqueuse du composé peroxydé se fait en milieu fortement alcalin préalablement à la cuisson de ces matières avec un réactif chimique. Dans ce brevet, on enseigne qu'en appliquant cette technique, on facilite le processus de cuisson chimique ultérieur en préservant le rendement pondéral en pâte (page 3, dernier paragraphe et page 4, lignes 1 à 13).

Aux manuscrits du Symposium EUCEPA "The Delignification Methods of The Future", Vol. II, No. 7—18, Helsinki, 2 au 5 juin 1980, il est divulgué (Pekkala, pages 14/1 à 14/19) que le prétraitement des copeaux au moyen de peroxyde d'hydrogène alcalin accélère la délignification de la cuisson à la soude jusqu'à niveau de la cuisson kraft, mais cause aussi une diminution sévère du rendement en carbohydrates (page 14/7, lignes 10 à 12).

Dans le brevet français FR—A—2 190 974, on divulgue un procédé de fabrication de pâte cellulosique par digestion d'une matière cellulosique telle que le bois ou la paille en présence d'oxygène et d'alcali. Ce document enseigne également que la digestion peut être précédée d'un prétraitement avec du peroxyde d'hydrogène alcalin, ce prétraitement pouvant être combiné à une préhydrolyse acide (page 3, lignes 27, 28, 34 et 35 et page 12, lignes 2 et 3). Cette préhydrolyse acide est cependant effectuée dans des conditions opératoires telles qu'elles provoquent la dégradation des matières carbohydratées hémicellulosiques.

Dans la demande de brevet français FR—A—2 264 125, on décrit un procédé de délignification de matières cellulosiques au moyen d'oxygène et d'un alcali dans lequel on ajoute des composés de manganèse avant ou pendant l'étape de délignification. On peut faire précéder la délignification par un prétraitement au moyen de SO_2 aqueux à pH 3 et à température ambiante (page 3, lignes 37 à 39). Ce prétraitement ralentit cependant notablement le processus de délignification (page 3, ligne 40 à page 4, ligne 2).

Par ailleurs, ces procédés connus présentent tous le désavantage de produire des pâte plus dégradées, c'est-à-dire de viscosité plus faible et dont le rendement pondéral est généralement inférieur, comparés aux viscosités et aux rendements des pâte chimiques classiques de taux de délignification équivalent.

L'invention remédie à ces inconvénients des procédés connus, en fournissant un procédé nouveau de délignification de matières cellulosiques, qui permette d'atteindre des taux de délignification élevés tout en préservant la qualité intrinsèque de la cellulose, la teneur en hémicellulose et le rendement pondéral en pâte produite.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la délignification de matières cellulosiques selon lequel, dans une première étape, on traite de matières cellulosiques avec un acide, dans des conditions réglées pour réaliser une décontamination des matières cellulosiques des métaux qu'elles contiennent, dans une deuxième étape, on traite les matières cellulosiques de la première étape avec du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin et, dans une troisième étape, on soumet les matières cellulosiques de la deuxième étape à une cuisson à la soude.

Selon l'invention, par le terme matières cellulosiques, on entend désigner des fragements ligneux de végétaux utilisés comme matières premières dans l'industrie papetière. Des exemples de telles matières sont des fragments de bois, de plantes annuelles herbacées telles qu l'alfa, de végétaux de la classe des monocotylédones tels que les pailles de céréales, le bambou, l'esparto, les joncs et roseaux ainsi que la canne à sucre, en particulier son résidu, la bagasse, après extraction du sucre. L'invention s'applique tout particulièrement aux fragments de bois. Tous les types de bois de résineux ou de feuillus utilisables en industrie papetière conviennent pour le procédé selon l'invention. Les copeaux de bois de résineux et les déchets de scierie conviennent particulièrement bien.

Dans le procédé selon l'invention, le traitement avec un acide a pour but de décontaminer les matières cellulosiques des métaux qu'elles contiennent généralement. Tous les acides inorganiques ou organiques utilisés en solution aqueuse, seuls ou en mélange conviennent. Les acides forts inorganiques tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique conviennent bien. Il est avantageux que la première étape soit réalisée en présence d'un agent copmplexant des ions métalliques. A cette fin, des mélanges des acides forts inorganiques cités plus haut avec des acides organiques de la classe des acides aminopolycarboxyliques ou aminopolyphosphoniques ou leurs sels de métaux alcalins conviennent particulièrement bien. Des exemples d'acides aminopolycarboxyliques adéquats sont l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'acide cyclohexanediaminetétraacétique et l'acide nitrilotriacétique. L'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) est préféré. Des exemples d'acides amino-

polyphosphoniques sont l'acide diéthylènetriaminepentaméthylenephosphonique, l'acide éthylènediaminetétra(méthylènephosphonique) et l'acide nitrilotri(méthylènephosphonique). L'acide diéthylènetriaminepentaméthylènephosphonique (DTMPA) est préféré.

Les conditions opératoires de la première étape du procédé selon l'invention ne sont pas critiques. Elles doivent être déterminées dans chaque cas particulier en fonction du type des matières cellulosiques et de l'appareillage dans lequel s'effectue le traitement. D'une manière générale, il convient de fixer le choix de l'acide et la quantité mise en oeuvre pour imposer au milieu un pH inférieur à 7, par exemple compris entre 0,5 et 6,5; des pH spécialement avantageux sont ceux compris entre 1,0 et 4,0.

La température et la pression ne sont pas critiques, la température ambiante et la pression atmosphérique convenant généralement bien. La durée du traitement peut varier dans de larges proportions selon le type d'équipement utilisé, le choix de l'acide, la température et la pression, par exemple de 30 minutes à plusieurs heures si le traitement est effectué par trempage des matières cellulosiques dans un cuvier, de 1 à 120 minutes s'il est effectué par percolation dans une colonne où les matières cellulosiques à traiter sont empilées.

Dans une variante d'exécution du procédé selon l'invention, les matières cellulosiques peuvent être soumises préalablement à la première étape, à un traitement par de la vapeur d'eau. Ce traitement a pour but de faciliter les opérations d'imprégnation qui vont suivre.

Le peroxyde d'hydrogène mis en oeuvre à la deuxième étape du procédé selon l'invention a pour fonction d'accélérer la délignification des matières cellulosiques dans l'étape de cuisson subséquente. La quantité optimum de peroxyde d'hydrogène à mettre en oeuvre dépend de l'origine des matières cellulosiques. En général, il est nécessaire de mettre en oeuvre plus de 0,1 g de peroxyde, d'hydrogène pour 100 g de matières cellulosiques sèches. Des quantités de peroxyde d'hydrogène supérieures à 3 g/100 g de matières cellulosiques sèches sont rarement nécassaires à l'obtention d'une délignification rapide. Habituellement, on utilise des doses de peroxyde d'hydrogène comprises entre 0,5 et 2 g/100 g de matières sèches. Les doses de peroxyde comprises entre 0,7 et 1,5 g/100 g de matières sèches ont donné les meilleurs résultats.

Le peroxyde d'hydrogène mis en oeuvre peut être du peroxyde d'hydrogène anhydre ou, de préférence, une solution aqueuse, par exemple un solution aqueuse commerciale de peroxyde d'hydrogène dont la teneur en poids est comprise entre 25 et 90 g de peroxyde d'hydrogène pur par 100 g de solution ou encore une solution aqueuse alcaline diluée peroxyde d'hydrogène produite par réduction électrochimique d'oxygène.

Dans le procédé selon l'invention, le traitement des matières cellulosiques avec le peroxyde d'hydrogène alcalin peut être opéré en présence d'additifs tels que, par exemple, des stabilisants et des inhibiteurs de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. De tels additifs sont par exemple des séquestrants d'ions métalliques inorganiques ou organiques comme les sels de magnésium, les acides aminopolycarboxyliques ou le silicate de sodium de la qualité verre soluble. D'autres additifs pouvant également être mis en oeuvre sont des agents tensioactifs, des agents mouillants, des agents capables de protéger les chaînes cellulosiques pour éviter leur dépolymérisation, des agents activants ou des agents anti-corrosion. Généralement, la quantité d'additif introduite n'est jamais supérieure à 1% du poids des matières cellulosiques. Elle se situe le plus souvent entre 0 et 0,5% du poids de ces matières.

Dans la deuxième étape du procédé selon l'invention, le milieu alcalin est obtenu par l'addition de matières solubles à caractère basique. L'ammoniac, les carbonates et les hydroxydes inorganiques de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le carbonate de sodium, de potassium ou de calcium, l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de calcium sont généralement employés. Des oxydes ou des peroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que Na_2O, Na_2O_2, CaO et CaO_2, peuvent aussi convenir et dans le cas des peroxydes suppléer à l'apport d'une partie du peroxyde d'hydrogène introduit dans la deuxième étape du procédé. L'hydroxyde de sodium est habituellement préféré en raison de sa grande disponibilité et de son faible coût. Les quantités de matière basique à mettre en oeuvre sont choisies de telle manière à ajuster le pH de la solution de peroxyde entre 11 et 13,5 et de préférence entre 12 et 13.

Les conditions opératoires de la deuxième étape du procédé selon l'invention peuvent aussi varier dans d'assez larges limites selon, notamment, le type de matières cellulosiques et le type d'appareillage utilisés. La pression régnant durant la seconde étape peut ainsi se situer dans la gamme allant de 2 kPa à 10 MPa et la température dans la gamme de 290 K à 380 K. Le traitement au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin de la deuxième étape est généralement effectué pendant un temps supérieur à 2 minutes et n'excédant pas 180 minutes.

Dans un mode d'exécution particulier de l'invention, on soumet les matières cellulosiques à traiter à du peroxyde d'hydrogène alcalin dans un rapport pondéral liqueur sur bois n'excédant pas 2,5:1, et, de préférence, allant de 1:1 à 2:1. Dans ce mode d'exécution préféré, les matières cellulosiques provenant de la première étape sont imprégnées dans un réacteur fermé avec la liqueur alcaline de peroxyde d'hydrogène préchauffée après quoi l'excédent de liqueur n'ayant pas imprégné les matières cellulosiques est drainé hors du réacteur qui est ensuite chauffé à la température de réaction.

Dans ce mode d'exécution préféré, le trempage des matières cellulosiques dans la liqueur de peroxyde d'hydrogène, préalablement à la rèaction, ne requiert généralement pas plus de 5 minutes. Il ne peut cependant habituellement pas s'effectuer en moins de 30 secondes. La température de la liqueur de

peroxyde est le plus souvent choisie de 5 à 20 K plus élevée que celle qui règne dans le réacteur et que l'on maintient durant 15 à 120 minutes au moyen du manteau chauffant. Une température de réaction comprise entre 310 et 360 K convient bien. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une température de 323 K et pour une durée de réaction de 45 minutes.

La troisième étape du procédé selon l'invention consiste à soumettre les matières cellulosiques provenant de la deuxième étape à une cuisson en présence d'au moins un réactif chimique. Selon l'invention, le réactif chimique est choisi parmi les hydroxydes des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Des exemples de tels réactifs chimiques convenant spécialement bien sont l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de calcium.

Certains additifs délignifiants bien connus peuvent être ajoutés à la troisième étape du procédé selon l'invention. Ces additifs sont généralement mis en oeuvre pour accroître la délignification pendant la cuisson alcaline. Les composés organiques sont préférés, tels que, par exemple: l'anthraquinone et ses dérivés tels que la 1-méthylanthraquinone, la 2-méthylanthraquinone, la 2-éthylanthraquinone, la 2-méthoxyanthraquinone, la 2,3-diméthylanthraquinone, la 2,7-diméthylanthraquinone, la 1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-0ctahydroanthraquinone et la 1,4,4a,9a-tétrahydroanthraquinone; les hydroquinones telle que la p-hydroquinone; certains dérivés de l'anthracène tel que le 9-nitroanthracène, le 9,10-dinitro-anthracène et le 9-nitro-10-chloro-9,10-dihydroanthracène; certains composés hétérocycliques tels que le 6,11-dioxo-1H-anthra[1,2-C]pyrazole; des composés polycycliques tels que la 1,2-benzanthraquinone et la phénantrènequinone; le nitrobenzène; les amines telles que la monoéthanolamine et l'éthylènediamine; les alcools tels que le résorcinol et le pyrogallol. Des exemples de composés inorganiques sont l'hydrazine et le borohydrure des métaux alcalins. L'anthraquinone et ses dérivés est préférée. Ces additifs sont utilisés avantageusement en quantités ne dépassant pas 2% du poids des substances cellulosiques sèches. Généralement, leur quantité est inférieure à 1% de ce poids.

Les conditions opératoires optima pour la troisième étape du procédé selon l'invention dépendent de divers paramètres, notamment de l'origine des matières cellulosiques et elles peuvent être déterminées aisément dans chaque cas particulier.

Dans une forme de réalisation préférée du procédé selon l'invention, on pratique entre la deuxième et la troisième étape, un lavage à leau des matières cellulosiques. Cette forme de réalisation est avantageuse lorsque la dernière étape est effectuée en présence d'additifs comprenant des substances réductrices. Ce lavage a pour but d'éliminer des matières cellulosiques, au moins une partie des produits hydrosolubles générés à la deuxième étape et d'extraire les dernières traces de peroxyde d'hydrogène encore présentes, pour éviter une oxydation inutile des substances réductrices.

Le procédé selon l'invention permet d'accélérer notablement la délignification des matières cellulosiques traitées, ce qui a pour effet de raccourcir la durée nécessaire de la troisième étape de cuisson par réactifs chimiques. Il en résulte l'avantage important d'une diminution sensible de la taille des équipements de cuisson, ce qui entraîne des économies d'espace et de coût d'investissement ou, de manière alternative, une capacité accrue pour un équipement de cuisson donné.

L'invention permet aussi, à taux de délignification égale, une réduction sensible de la quantité de réactifs chimiques à l'étape de cuisson conduisant à une économie substantielle en réactifs chimiques.

Enfin, l'invention produit aussi avec de meilleurs rendements pondéraux et partant à moindre coût, des pâtes chimiques de viscosité plus élevée que celles obtenues par les procédés de l'art antérieur.

Les exemples de réalisation pratique qui suivent ont pour but d'illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Les essais 1 à 6R, dont la description suit, ont été réalisés pour démontrer l'amélioration apportée par l'invention sur la performance de la technique de cuisson des matières lignocellulosiques.

Test 1: (Conforme à l'invention)

Première étape:

300 g de copeaux de bois de pinus taeda ont été introduits dans un réacteur doublé de verre et équipé d'un couvercle étanche. Le couvercle du réacteur était muni de deux orifices: le premier était connecté à une pompe à vide et le second permettait l'introduction jusqu'au fond du réacteur d'une sonde tubulaire. Cette sonde a été connectée à un réservoir de réactifs qui communiquait lui-même avec l'atmosphère ou avec une pompe à vide via une vanne à trois voies.

Les copeaux ont alors été immergés, à température ambiante, dans une solution de Na_5DTPA 0,003M et 0,1N en H_2SO_4 par aspiration de la solution dans le réacteur au moyen de la pression réduite réalisée par le raccordement de vide. La solution aqueuse a été mise en oeuvre en quantité pondérale égale à 8 fois le poids de bois à l'état sec. Après 4 heures d'imprégnation, les compeaux ont ensuite subi 3 cycles de lavage de 2 heures chacun avec une quantité d'eau égale à 8 fois le poids de bois sec. Les copeaux ont été centrifugés entre les cycles.

Deuxième étape:

Une solution aqueuse 0,3 M en H_2O_2, 0,5 M en NaOH et 0,001 M en ions Mg^{++} a été préchauffée à 323 K et introduite ensuite dans la réacteur en quantité pondérale égale à 6 fois le poids de bois sec. Après 2 minutes d'imprégnation, la liqueur en excès a été drainée hors du réacteur au moyen de la sonde

tubulaire. On a ensuite permis à la réaction de s'effectuer pendant 45 minutes en chauffant le réacteur par circulation d'eau thermostatisée à 323 K dans la double enveloppe.

Troisième étape:

On a ensuite soumis les copeaux provenant de la deuxième étape à une cuisson conventionnelle à la soude-anthraquinone en phase liquide dans un réacteur en acier inoxydable, le chauffage du réacteur étant réalisé en le plaçant dans une atmosphère d'air chaud produite par une étuve. Les conditions opératoires de la cuisson ont été:

Alcali actif total de la liqueur: 20% exprimé en Na_2O.

Anthraquinone: 1 g/kg de bois sec.

Rapport pondéral liqueur/bois sec: 5:1.

Température et durée: 80 minutes de chauffage jusqu'à 443 K suivies de 70 minutes de maintien à 443K.

Essai 2R: (de référence)

Conditions identiques à l'essai 1, excepté la première étape de traitement qui n'a pas été réalisée.

Essai 3R: (de référence)

Identique à l'essai 1, excepté que l'on n'a pas effectué la deuxième étape de traitement au peroxyde d'hydrogène.

Essai 4R: (de référence)

Copeaux de bois comme dans l'essai 1, soumis directement à la troisième étape de l'essai 1 dans les mêmes conditions, en omettant de réaliser les première et deuxième étapes.

Essai 5R: (de référence)

Conditions identiques à celles de l'essai 4R, excepté que l'on a maintenu les copeaux durant 100 minutes à 443 K durant la cuisson.

Essai 6R: (de référence)

Conditions identiques à celles de l'essai 3R, excepté que l'on a maintenu les copeaux durant 100 minutes à 443 K durant la cuisson.

A l'issue de l'étape cuisson, les pâtes obtenues ont été analysées sous les quatre aspects: indice kappa, teneur en lignine, rendement pondéral total et viscosité. Les méthodes employées pour ces analyses ont été les méthodes normalisées suivantes:

indice kappa: norme TAPPI T236.

teneur en lignine: norme TAPPI T222.

viscosité: norme TAPPI T230.

Le rendement pondéral total a été déterminé gravimétriquement par pesée des échantillons avant et après les essais.

La teneur en carbohydrates totaux à aussi été calculée en soustrayant la teneur en lignine du rendement pondéral total.

Les résultats obtenus ont éte portés au tableau suivant.

Essai No.	Conditions opératoires				Caractéristiques de la pâte produite				
	1ère étape H_2SO_4	2ème étape H_2O_2	3ème étape cuisson soude-AQ	durée de la 3ème étape, min.	indice kappa	rendement pondéral total (%)	teneur en lignine (% poids)	rendement en carbo-hydrate totaux (% en poids)	visco-sité (mPa.s)
1	oui	oui	oui	70	33,1	46,3	4,9	41,4	15,9
2R	non	oui	oui	70	34,9	45,8	5,3	40,5	16,1
3R	oui	non	oui	70	41,2	48,2	6,2	42,0	18,9
4R	non	non	oui	70	44,9	48,0	6,7	41,3	19,0
5R	non	non	oui	100	35,0	46,6	5,3	41,3	16,2
6R	oui	non	oui	100	34,5	46,2	5,2	41,0	15,4

EP 0 212 329 B1

Une comparaison des résultats de l'eassai 1 avec ceux des essais 2R, 3R et 5R démontre l'effet synergique de la mise en oeuvre combinée des première et deuxième étapes du procédé selon l'invention sur la délignification et la préservation des carbohydrates à l'issue de l'étape de cuisson subséquente.

Par ailleurs, on peut aussi voir que la mise en oeuvre séquentielle des deux premières étapes du procédé selon l'invention a rendu possible la réduction de la durée de la troisième étape de cuisson d'au moins 30%, et partant, de réduire parallèlement la taille et le coût de l'appareillage de cuisson.

Revendications

1. Procédé pour la délignification de matières cellulosiques, caractérisé en ce que, dans une première étape, on traite les matières cellulosiques avec un acide dans des conditions réglées pour réaliser une décontamination des matières cellulosiques des métaux qu'elles contiennent, dans une deuxième étape, on traite les matières cellulosiques de la première étape avec du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin et, dans une troisième étape, on soumet les matières cellulosiques de la deuxième étape à une cuisson à la soude.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la première étape à un pH compris entre 1 et 4.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la première étape se fait en présence d'un acide inorganique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la première étape est effectuée en présence d'un complexant des ions métalliques.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la cuisson à la soude est effectuée en présence d'un additif délignifiant sélectionné parmi l'anthraquinone et les dérivés de l'anthraquinone.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la deuxième étape se fait à un pH initial compris entre 12 et 13.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la deuxième étape se fait à une température comprise entre 313 et 353K pendant 10 à 60 minutes.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la deuxième étape est effectuée avec une quantité de peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,5 et 2 g/100 g da matières cellulosiques sèches et avec un rapport pondéral liqueur sur bois compris entre 1:1 et 2:1.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène de la deuxième étape est mis en oeuvre en solution aqueuse.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que les matières cellulosiques sont des copeaux de bois sélectionnés parmi la classe des copeaux de bois résineux.

Pantentansprüche

1. Verfahren zur Delignifizierung von Zellulosematerialien, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Stufe die Zellulosematerialien mit einer Säure unter bestimmten Bedingungen behandelt, um eine Dekontaminierung der Zellulosematerialien von Metallen, die sie enthalten, durchzuführen, in einer zweiten Stufe die Zellulosematerialien der ersten Stufe mit Wasserstoffperoxyd in alkalischem Milieu behandelt und, in einer dritten Stufe die Zellulosematerialien der zweiten Stufe einem Kochen mit Soda unterzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste Stufe bei einem pH im Bereich von 1 bis 4 durchführt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe in Anwesenheit einer anorganischen Säure durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe in Anwesenheit eines Komplexbildners der Metallionen durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kochen mit Soda in Anwesenheit eines Delignifizierungszusatzstoffes, ausgewählt unter Anthrachinon und den Derivaten des Anthrachinons, durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Stufe bei einem Anfangs-pH im Bereich von 12 bis 13 durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Stufe bei einer Temperatur im Bereich von 313 bis 353K während 10 bis 60 Minuten durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Stufe mit einer Menge an Wasserstoffperoxyd im Bereich von 0,5 bis 2 g/100 g trockene Zellulosematerialien und einem Gewichtsverhältnis von Flüssigkeit zu Holz im Bereich von 1:1 bis 2:1 durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxyd der zweiten Stufe in wäßriger Lösung eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulosematerialien Holzspäne sind, ausgewählt aus der Klasse der harzhaltigen Holzspäne.

Claims

1. Process for the delignification of cellulosic materials characterized in that in a first step the cellulosic materials are treated with an acid under regulated conditions to effect a decontamination of the cellulosic materials of the metals which they contain, in a second step the cellulosic materials of the first step are treated with hydrogen peroxyde under alcaline conditions and in a third step the cellulosic materials of the second step are boiled in the presence of soda.

2. Process according to claim 1, characterized in that the first step is effected at a pH of 1 to 4.

3. Process according to any one of claims 1 or 2, characterized in that the first step is made in the presence of an anorganic acid.

4. Process according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the first step is effected in the presence of a complexing agent of the metallic ions.

5. Process according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the soda boiling is effected in the presence of an delignifying additive selected from anthraquinone and the derivatives of anthraquinone.

6. Process according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the second step is made of an initial pH of 12 to 13.

7. Process according to any one of claims 1 to 6, characterized in that the second step is made of a temperature of 313 to 353K during 10 to 60 minutes.

8. Process according to any one of claims 1 to 7, characterized in that the second step is effected with an amount of hydrogen peroxyde of 0.5 to 2 g/100 g of dry cellulosic materials and with a weight ratio of liquor to wood from 1:1 to 2:1.

9. Process according to any one of claims 1 to 8, characterized in that the hydrogen peroxyde of the second step is used in an aqueous solution.

10. Process according to any one of claims 1 to 9, characterized in that the cellulosic materials are wood chips selected from the group of resinous wood chips.