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

(11) Numéro de publication: **0 213 376**
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: **86110249.9**

(22) Date de dépôt: **25.07.86**

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

(30) Priorité: **05.08.85 US 762724**

(43) Date de publication de la demande:
11.03.87 Bulletin 87/11

(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:
DE-C- 873 649
FR-A-2 190 974
FR-A-2 264 125
US-A-4 486 267

ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 52, no. 7, janvier 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

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.

EP 0 213 376 B1

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.

On a depuis longtemps cherché à accroître l'efficacité de la cuisson des matières cellulosiques en soumettant ces dernières, préalablement à la cuisson, à une imprégnation par une solution contenant un composé peroxydé.

Dans le brevet DE—B—873 649 (DEGUSSA), il est divulgué qu'un prétraitement de matières cellulosiques au moyen d'une solution aqueuse d'un composé peroxydé, avant leur cuisson par un procédé au sulfite ou au bisulfite améliore le blancheur de la pâte obtenue. Ce prétraitement permet aussi, pour une blancheur de pâte équivalente, d'effecteur la cuisson dans des conditions plus douces pour la cellulose, á savoir à température réduite ou à durée plus faible (page 2, lignes 51 à 59).

Le brevet belge BE—A—678022 (DEGUSSA) concerne un procédé similaire dans lequel le prétraitement des matières cellulosiques avec la solution aqueuse du composé peroxydé se fait en milieu fortement alcalin. 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, ligne 1 à 13).

Dans PRZEGLAD PAPIERNICZY, Vol. 33, août 1977, W. MROZ et W. SUREWICZ "Modification of the kraft pulping process aimed at improving the color of the pulp" (pages 277 à 280) on observe que, dans le cas d'une cuisson alcaline de type kraft, un prétraitement des matières cellulosiques avec un composé peroxydé n'améliore que légèrement la blancheur de la pâte, on y démontre que de meilleurs résultats sont obtenus avec un prétraitement d'imprégnation au moyen d'agents réducteurs, en particulier l'hydrazine, plutôt qu'au moyen d'agents oxydants.

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).

Ces procédés connus présentent cependant tous le désavantage de produire des pâtes 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 pâtes 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 des 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 au sulfite ou au sulfate.

Selon l'invention, par le terme matières cellulosiques, on entend désigner des fragments 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 que 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 la procédé selon l'invention, le traitement avec un acide a pour but de décontaminer les matières cellulosiques de 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. Des mélanges de tels acides avec des acides organiques de la classe des acides aminopolycarboxyliques ou aminopolyphosphoniques ou leurs sels de métaux alcalins qui possèdent des propriétés séquestrantes vis-à-vis des ions métalliques conviennent particulièrement bien. Des exemples d'acides amiopolycarboxyliques adéquats sont l'acide

diéthylènetriaminepentaacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'acide cyclohexanediaminetétraacétique et l'acide nitrilotriacétique. L'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) est préferé. Des exemples d'acides aminopolyphosphoniques sont l'acide diéthylènetriaminepentaméthylènephosphonique, l'acide éthylènediaminetétra(méthylènephosphonique) et l'acide nitrolotri(méthylènephosphonique). L'acide diéthylènetriaminéméthylènephosphonique (DTMPA) est préféré.

Les conditions opératoires de la première étape du procédé selon l'invention ne sont pas critiques. Elles doivant 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 le 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 creux compris entre 1,0 et 4,0.

La témperature 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 le 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 nécessaires à l'obtention d'un 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, un solution aqueuse, par exemple une 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 de 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 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 dépolymerisation, 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 supplèer 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 manières 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 s'appareillage utilisés. La pression régnant durant la second 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 ou 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 lors 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 réaction, 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. Par réactifs chimiques, il faut entendre les produits soufrés acides ou alcalins tels que ceux utilisés dans les cuissons bien connues dans l'industrie de la pâte à papier sous les noms de cuisson au sulfite de sodium ou de magnesium, au bisulfite de sodium, de magnésium ou de calcium, au sulfite acide de sodium, de magnésium ou de calcium ainsi qu'au sulfate de sodium, ou cuisson kraft. Les cuissons à l'oxygène sont également comprises dans la catégorie des cuissons au moyen de réactifs chimiques.

Les conditions operatoires optima pour la troisième étape du procédé selon l'invention dépendant de divers paramètres, notamment de l'origine des matières cellulosiques et elles peuvent être déterminées aisement 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 l'eau des matières cellulosiques. Cette forme de réalisation est avantageuse lorsque la troisième étape est effectuée à l'intervention de réactifs soufrés. 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 réactifs soufrés mis en oeuvre à la troisième étape du cuisson.

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 les 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. Il en découle un économie substantielle en réactifs chimiques et une moindre pollution de l'environnement, notamment par les rejets soufrés gazeux et liquides dans le cas où on met en oeuvre des réactifs chimiques soufrés.

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

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

Première série d'essais (essais 1 à 6R)

Les essais 1 à 6R dont la description va suivre, ont pour objectif de montrer l'avantage apporté par l'invention sur les performances de la technique de cuisson chimique des matières cellulosiques.

Essai 1: (conforme à l'invention)

De la farine de bois de pinus taeda (fraction granulométrique passant au tamis de 40 mesh et refusée au tamis de 60 mesh de la norme TYLER) a été soumise à un traitement par de l'acide chlorhydrique réalisé par trempage de la farine dans une solution 0,1 M HCl pendant 4 heures à température ambiante. La solution aqueuse a été mis en oeuvre en quantité pondérale égale à 40 fois le poids de la farine de bois traitée (*Première étape*).

De la farine de bois provenant de la première étape en quantité équivalente à 10 g de matières séches, a été introduite dans un réacteur de 200 ml garni intérieurement d'un revêtement de polytétrafluoréthylène. Après préchauffage à 323 K du réacteur dans un bain de polyéthylèneglycol, on a introduit dans le réacteur 150 g d'une solution aqueuse de 0,04 M de peroxyde d'hydrogène et 0,5 M en hydroxyde de sodium. Le réacteur a ensuite été chauffé à 353 K en 30 minutes, puis maintenu 15 minutes à cette dernière température. Le réacteur a ensuite été refroidi et la farine de bois a été lavée (*Deuxième étape*).

La farine de bois provenant de la deuxième étape a ensuite été soumise à une cuisson kraft en présence d'une liqueur aqueuse de Na_2S et de NaOH dans un autoclave de laboratoire en acier inoxydable de 450 ml de capacité, équipé d'un agitateur (*trosième étape*). Les conditions opératoires de cette cuisson ont été les suivantes:

Alacali actif de la liqueur: 20 g Na_2O/litre de liqueur

Sulfidité de la liqueur: 25%

Rapport pondéral liqueur/farine de bois sec: 40:1

Température et durée: 90 minutes de chauffage de l'ambiance jusqu'à 443 K et maintien à 443 K pendant 52,5 minutes

Essai 2R (de référence)

Les conditions de cet essai de référence ont été identiques à celles de l'essai 1 excepté que l'on n'a pas effectué la première étape de traitement.

Essai 3R (de référence)

Identique à l'essai 1 excepté la seconde étape de traitement qui n'a pas été réalisée.

Essai 4R à 6R (de référence)

Il s'agit ici de cuissons kraft traditionnelles. Mises à part les étapes 1 et 2 qui n'ont pas été réalisés, les conditions opératoires ont été les mêmes qu'à l'essai 1. Aux essais 5R et 6R cependant, la durée de la cuisson à 443 K a été portée à 60 et à 75 minutes respectivement.

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

indice kappa: norme TAPPI T236

viscosité: norme TAPPI T230

Les résultats obtenus ont été portés au Tableau I.

Tableau I

N° de l'essai	Conditions opératoires				Caractéristiques de la pâte obtenue		
	1ère étape HCl	2ème étape H_2O_2	3ème étape cuisson kraft	Durée. de la 3ème étape min.	Indice kappa	Rendement total (% poids)	Viscosité (mPa.s)
1	oui	oui	oui	52,5	34,5	46,1	19,4
2R	non	oui	oui	52,5	28,3	41,5	9,4
3R	oui	non	oui	52,5	53,8	48,4	22,1
4R	non	non	oui	52,5	54,4	48,1	18,6
5R	non	non	oui	60	45,2	46,9	16,4
6R	non	non	oui	75	30,5	45,3	15,1

Une comparaison des résultats de l'essai 1 avec ceux des essais 2R, 3R et 4R montre l'effet synergique inattendu de la mise en oeuvre combinée des première et deuxième étapes de l'invention sur le taux de délignification à l'issue de l'étape de cuisson subséquente. On remarque par ailleurs que l'application séquentielle des deux premières étapes du procédé selon l'invention a aussi permis, de façon tout à fair surprenante d'annihiler la chute de viscosité de la pâte due à l'action de l'oxydant: la comparaison de l'essai 1 avec l'essai 4R montre même une amélioration de la viscosité de la pâte obtenue selon le procédé de l'invention.

Les essais 5R et 6R ont été effectués à titre de référence afin d'évaluer le rendement pondéral et la viscosité des pâtes délignifiées au moyen de la seule étape de cuisson (conformément au procédé de l'art antérieur), pour un taux de délignification (mesuré par l'indice kappa) équivalent à celui obtenu à l'essai 1. On voit directement l'avantage apporté par l'invention pour ce qui concerne la durée de la cuisson chimique. Il apparaît également que le procédé selon l'invention procure des pâtes de meilleure viscosité et de rendement pondéral supérieur.

Deuxième série d'essais (essais 7 à 11R)

Les essais 7 à 11R, dont la description va suivre, ont également pour objectif de montrer l'incidence de l'invention sur les performance de la technique de cuisson chimique des matières cellulosiques.

Essai 7: (conforme à l'invention)

Des copeaux de bois de pinus taeda ont été introduits à raison de 300 g de matières sèches dans un réacteur doublé de verre et équipé d'un couvercle étanche. Le couvercle 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 à été connectée au réservoir de réactifs qui communiquait lui-même avec l'atmosphère ou avec une pompe à vide via une vanne à 3 voies. Dans le réacteur, les copeaux ont été imprégnés, à température ambiante, avec une solution aqueuse 0,003 M de sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (Na_5DTPA) et 0,1 N en H_2SO_4 par aspiration de la solution dans le réacteur au moyen de la pression réduite réalisée par la distribution de vide; la solution aqueuse à 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 copeaux 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 (Première étape).

Une solution aqueuse alcaline de peroxyde d'hydrogène contenant des ions Mg^{++} (0,3 M H_2O_2, 0,5 M NaOH et 0,001 M Mg^{++}) a ensuite été introduite dans le réacteur. La solution a été mise en oeuvre en quantité pondérale égale à 6 fois le poids de bois sec. Après deux 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 rèaction de s'effectuer en phase vapeur pendant 45 minutes en chauffant le réacteur par circulation d'eau thermostatisée à 323 K dans la double enveloppe (*Deuxième étape*).

On a ensuite soumis les copeaux provenant de la deuxième étape, à une cuisson kraft conventionelle en phase liquide dans un réacteur en acier inoxydable, l'apport de calories étant opéré en plaçant le réacteur dans un milieu d'air chaud produit par une étuve. Les conditions opératoires de la cuisson kraft ont été:

Alacali actif total de la liqueur: 20% exprimé en Na_2O
Sulfidité de la liqueur: 25%
Rapport pondéral liqueur/bois sec: 5:1
Température et durée: 90 minutes de chauffage jusqu'à 443 K suivies de 45 minutes à 443 K.

Essai 8R: (de référence)

Conditions indentiques à l'essai 7, excepté la première étape de traitement qui n'a pas été réalisée.

Essai 9R: (de référence)

Identique à l'essai 7 excepté que l'on n'a pas effectué la deuxième étape de traitement au peroxyde d'hydrogène.

Essais 10R et 11R: (de référence)

On n'a réalisé dans ces essais que la troisième étape de cuisson kraft traditionnelle dans les mêmes conditions que la troisième étape de l'essai 7. Dans le cas de l'essai 11R, on a cependant accru la dose d'alcali actif jusqu'à 26% de Na_2O.

La pâte obtenue à l'issue de l'étape de cuisson à été analysée sous les mêmes aspects et suivant les mêmes méthodes qu'aux essais 1 à 6R excepté toutefois en ce qui concerne la viscosité.

Les résultats ont été consignés au Tableau II.

Tableau II

N° de l'essai	Conditions opératoires				Caractéristiques de la pâte obtenue	
	1ère étape DTPA	2ème étape H_2O_2	3ème étape cuisson kraft	Teneur en Alcali Actif à la 3ème étape, %	Indice kappa	Rendement total, % poids
7	oui	oui	oui	20	34,9	46,4
8R	non	oui	oui	20	42,9	45,0
9R	oui	non	oui	20	52,2	48,2
10R	non	non	oui	20	60,3	50,2
11R	non	non	oui	26	34,3	45,5

La comparaison des résultats de l'essai 7 effectué selon le procédé de l'invention avec l'essai 11R montre qu'à taux de délignification équivalent, le procédé suivant l'invention procure, après cuisson, une pâte kraft de rendement pondéral supérieur.

Les essais 7, 8R, 9R et 10R montrent également, comme à la première série d'essais, que, dans le procédé selon l'invention, la combinaison des deux premières étapes réalise un effet synergique inattendu.

Troisième série d'essais (essais 12 et 13)

Les essais 12 et 13, tous deux conformes à l'invention, ont pour objectif de montrer l'avantage procuré par la forme de réalisation particulière de l'invention qui consiste à intercaler, entre la deuxième et la troisième étape du procédé, un lavage à l'eau des matières cellulosiques.

Les première et deuxième étapes du procédé ont été identiques à celles réalisées dans la seconde série d'essais décrits ci-dessus.

Dans l'essai 12, on passe ensuite directement à la troisième étape du procédé tandis que dans l'essai 13, on procède d'abord à 3 cycles de lavage à l'eau chaude, chacun d'un durée de 2 heures, la quantité pondérale d'eau utilisée étant égale à 8 fois le poids du bois sec.

Dans la troisième étape, on procède à l'imprégnation par la liqueur de cuisson kraft de façon à réaliser les conditions opératoires suivantes:

Alcali actif: 20% exprimé en Na_2O

Sulfidité: 25%

Rapport pondéral liqueur/bois sec: 5:1

Température et durée: 80 minutes de chauffage jusqu'à 443 K suivies de 30 minutes de maintien à 443 K.

Après cuisson, la pâte obtenue a été analysée comme à la première série d'exemples. Les résultats sont données au Tableau III.

Tableau III

N° de l'essai	Conditions opératoires				Caractéristiques de la pâte obtenue		
	1ère étape DTPA	2ème étape H_2O_2	Lavage inter-médiaire	3ème étape cuisson kraft	Indice kappa	Rendement total, % poids	Viscosité, mPa.s
12	oui	oui	non	oui	47,1	47,6	45,8
13	oui	oui	oui	oui	43,1	47,9	47,6

Ces résultats mettent en lumière l'avantage de l'opération de lavage intermédiaire entre la deuxième et la troisième étape du procédé selon l'invention.

Ils illustrent son influence bénéfique sur l'accroissement du taux de délignification tout en préservant plus efficacement le rendement pondéral et la viscosité de la pâte produite.

Quatrième série d'essais (essais 14 à 16)

L'objet des essais 14 à 16 conformes à l'invention a été d'illustrer l'effet du pH lors du traitement par le peroxyde d'hydrogène à la deuxième étape du procédé selon l'invention. Ces essais ont été effectués sur de la farine de bois de pinus taeda dans les mêmes conditions opératoires qu'à la troisième série d'essais excepté les quantités de NaOH à la deuxième étape qui ont été ajustées pour faire varier le pH de cette étape dans la plage allant de 10,1 à 12,9 en début de réaction.

Les résultants sont consignés au Tableau V.

Tableau V

N° de l'essai	Conditions opératoires				Caractéristiques de la pâte obtenue	
	1ère étape acide	2ème étape H_2O_2	pH initial de la 2ème étape	3ème étape cuisson kraft	Indice kappa	Rendement total, % poids
14	oui	oui	10,1	oui	44,8	46,9
15	oui	oui	11,8	oui	38,2	46,7
16	oui	oui	12,9	oui	35,5	46,2

L'indice kappa le plus avantageux a été celui de l'essai 16 où le pH se situe entre 12 et 13 à la deuxième étape. L'accroissement du pH n'a pas d'effet marqué sur la chute du rendement.

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, ou soumet les matières cellulosiques de la deuxième étape à une cuisson au sulfite ou au sulfate.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la prèmiere 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 troisième étape est une cuisson kraft.

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 353 K pendant 10 à 60 minutes.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la deuxième étape est effectué avec une quantité de peroxyde d'hydrogène comprise entre 0,5 et 2 g/100 g de 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 la 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.

Patentansprüche

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 Sulfit oder Sulfat 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 die dritte Stufe ein Kraftpapier-Kochen ist.

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 353 K 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 material 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 sulphite or sulphate.

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 third step is a kraft paper boiling.

6. Process according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the second step is made at 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 at a temperature of 313 to 353 K 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 chip selected from the group of resinous wood chips.