

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88420102.1**

⑤① Int. Cl.4: **D 21 C 9/16**

㉔ Date de dépôt: **29.03.88**

③① Priorité: **02.04.87 FR 8704844**

④③ Date de publication de la demande:
05.10.88 Bulletin 88/40

⑥④ Etats contractants désignés:
AT BE DE ES FR GB IT SE

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

⑦② Inventeur: **Devic, Michel**
27, Chemin des Fonds
F-69110-Sainte-Foy-Les-Lyon (FR)

Kervennal, Jacques
134 rue E. Locard
F-69005-Lyon (FR)

Schirmann, Jean-Pierre
49, chemin de la Glacière
F-69600-Oullins (FR)

⑤④ **Procédé de blanchiment de pâtes.**

⑤⑦ Blanchiment de pâtes d'origine mécanique dans lequel la pâte est traitée à l'aide d'un agent complexant ou séquestrant des métaux puis lavée avec une efficacité supérieure à 95 % avant d'être soumise à l'action du peroxyde d'hydrogène à température supérieure à 100°C et au plus égale à 250°C à la pression de la vapeur d'eau à ladite température pendant 1 à 30 minutes non conjointement à d'une action de défibrage mécanique.

Description

PROCEDE DE BLANCHIMENT DE PATES

La présente invention concerne le blanchiment à l'aide de peroxyde d'hydrogène de pâtes mécaniques, thermomécaniques, chimicomécaniques, chimicothermomécaniques dans le domaine papetier et connexe.

5 Ces pâtes sont désignées dans tout ce qui suit par l'expression pâtes d'origine mécanique.

Elles sont obtenues dans l'industrie, le plus souvent à partir de bois généralement sous forme de copeaux, par défibrage mécanique de la matière lignocellulosique, par exemple dans un défibreux à meule ou un défibreux ou raffineur à disques, associé ou non, selon la pâte visée, à un traitement préalable à l'aide de

10 vapeur d'eau et/ou d'un réactif chimique comme le sulfite de sodium.
Le rendement en matière sèche d'une telle opération est toujours très élevé et peut atteindre et même dépasser 90 %.

Les pâtes d'origine mécaniques, dénommées encore pâtes à haut rendement doivent être blanchies efficacement et avec une perte minimale de matière pour que la fabrication des produits qui en dérivent puisse répondre aux exigences de qualité et d'économie dans l'industrie.

15 Il est connu de réaliser le blanchiment des pâtes d'origine mécanique à l'aide d'un agent oxydant comme le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

Il est communément admis que la température optimale de réalisation d'un tel blanchiment traditionnel au moyen de peroxyde d'hydrogène est de 60°C-70°C comme l'indiquent par exemple C.W. DENCE et S. OMORI, Tappi Journal, Octobre 1986, pp. 120--125, et le brevet français publié sous le numéro 2371544. Un

20 blanchiment efficace est impossible à réaliser à 100°C et au-delà.
Au-dessus de 100°C, l'effet de blanchiment peut même être annulé à cause à la fois de la décomposition extrêmement rapide du peroxyde d'hydrogène et de l'effet néfaste spécifique de la vapeur d'eau, comme le mentionnent par exemple le brevet français déjà cité et W.E. LUNAN, KB.MILES et W.D. MAY, Proceedings Tappi, 1983 Pulping Conference, (Book 1), pp.239-253.

25 Encore d'après le brevet français cité plus haut un blanchiment acceptable ne peut être obtenu à une température comprise entre 100°C et 150°C en atmosphère de vapeur d'eau au moyen de peroxyde d'hydrogène en présence d'un agent alcalin que si l'action du peroxyde d'hydrogène s'exerce sur la matière à blanchir conjointement à une action de désagréation des fibres par défibrage mécanique ou raffinage pendant une durée de l'ordre seulement de la fraction de seconde.

30 Le procédé de la présente invention procure un blanchiment efficace bien qu'il inclue des conditions connues pour s'opposer à l'obtention d'un tel résultat.

C'est un procédé de blanchiment de pâtes d'origine mécanique dans lequel le peroxyde d'hydrogène agit en présence d'un agent alcalin et de vapeur d'eau saturée à une température supérieure à 100°C, caractérisé en ce que la pâte est traitée à l'aide d'un agent complexant ou séquestrant des métaux à un pH inférieur ou

35 égal à 9, puis lavée avec une efficacité supérieure à 95 % et enfin soumise à l'action du peroxyde d'hydrogène à une température inférieure ou égale à 250°C à la pression de la vapeur d'eau saturée à ladite température pendant une durée comprise entre 1 et 30 minutes non conjointement à une action de défibrage mécanique.

Dans le traitement à l'aide de l'agent complexant ou séquestrant, ce dernier est mis en oeuvre à raison d'environ 0,1 % à 1 % en poids du poids de pâte sèche. Sauf précision ou évidence c'est aussi en pour cent

40 en poids du poids de pâte sèche que sont exprimées les quantités de produits dans tout ce qui suit.
L'agent complexant ou séquestrant est le plus souvent choisi parmi le tripolyphosphate de sodium, le tétrapyrophosphate de sodium, les sels de sodium des acides citrique, nitrilotriacétique, éthylènediaminé-tetraacétique, diéthylènetriaminepentaacétique.

Le traitement au moyen de l'agent complexant ou séquestrant est le plus généralement effectué à une

45 valeur de pH comprise entre 4 et 8, le résultat de l'invention ne dépendant alors pas d'une telle valeur.
Il est naturellement réalisé à une température de préférence inférieure à 100°C mais en général supérieure à 20°C, par exemple entre environ 50°C et 95°C, pour garder une vitesse de complexation ou séquestration rapide sans obligation de pression.

La consistance, pourcentage pondéral de pâte à l'état sec dans le milieu de traitement, peut, dans le présent

50 traitement à l'aide d'un agent complexant ou séquestrant, varier dans d'assez larges limites, environ 5 % à 30 %. Elle est le plus souvent comprise entre environ 10 % et 15 % pour concilier au mieux économie et efficacité du lavage subséquent.

La durée du traitement au moyen d'un agent complexant ou séquestrant dépend des autres paramètres. Elle est généralement comprise entre environ 5 minutes et 2 heures.

55 Par lavage on entend l'opération qui consiste à éliminer plus ou moins complètement et ici efficacement le liquide présent dans la pâte. Cette élimination est réalisée par exemple grâce au pressage de la pâte sur filtre ou grâce à une séquence dilution-pressage de la pâte, répétée ou non, dans laquelle la dilution est très généralement assurée par de l'eau.

Le lavage qui suit le traitement au moyen d'un agent complexant ou séquestrant est le plus souvent réalisé

60 à une température généralement comprise entre environ 20°C et 90°C, souvent entre 20°C et 60°C pour des raisons essentiellement économiques.

Par efficacité on entend, exprimé en pour cent, le degré d'élimination de la phase liquide présente avant lavage dans la pâte.

Ainsi, passer d'une consistance de 10 % à 20 % par pressage de la pâte correspond à une efficacité de lavage de 55,5 %, passer ensuite à une consistance de 10 % par dilution pour revenir à une consistance de 20 % par pressage, correspond à une efficacité de lavage de la pâte d'origine de 80 %.

Pour des raisons d'économie encore, mais aussi pour des raisons de meilleure garantie de l'efficacité de blanchiment, l'action du peroxyde d'hydrogène s'exerce dans le procédé de l'invention de préférence à une température supérieure à 120°C, par exemple 140°C et plus.

La quantité de peroxyde d'hydrogène engagé est celle communément admise dans le blanchiment traditionnel des pâtes d'origine mécanique et elle est par conséquent comprise entre environ 0,5 % et 10 %, le plus souvent pas inférieure à 2 % environ.

L'agent alcalin présent avec le peroxyde d'hydrogène qui convient bien à la réalisation de l'invention est l'hydroxyde de sodium employé à raison le plus souvent d'environ 0,25 % à 5 % avec un rapport pondéral hydroxyde de sodium/péroxyde d'hydrogène compris de préférence entre 0,2 et 1.

L'invention permet une durée d'action du peroxyde d'hydrogène à la fois suffisamment longue pour permettre à ce produit de développer pleinement son efficacité, et avantageusement réduite par rapport à celle d'un blanchiment traditionnel. Elle n'excède généralement pas 15 minutes et même souvent 5 minutes environ.

Comme déjà indiqué, le peroxyde d'hydrogène exerce son action dans un milieu à une pression égale pratiquement à la pression de la vapeur d'eau saturée à la température choisie. Cette pression est comprise le plus souvent entre 2 bars absolus et 40 bars absolus.

La consistance de la pâte telle que mise en présence du peroxyde d'hydrogène est choisie de préférence la plus élevée possible restant compatible avec la réalisation d'un mélange d'homogénéité satisfaisante de la pâte avec les autres produits présents. Cette qualité du mélange fait que la consistance est généralement limitée à une valeur non supérieure à environ 30 %, voire 25 %. Elle n'est par contre rarement inférieure de préférence à 10 % environ.

La présente invention conduit à des résultats élevés de blanchiment de pâtes d'origine mécanique sans que la présence de composés à effet stabilisant pour le peroxyde d'hydrogène soit essentielle à l'efficacité de son action. Celle-ci peut être cependant améliorée par la présence de tels composés comme par exemple, le silicate de sodium engagé à raison le plus souvent de 2 % à 6 % environ, les sels de magnésium tel que le sulfate de magnésium engagé en quantité généralement comprise entre 0,05 % et 0,5 %, des dérivés de l'acide poly(α -hydroxyacrylique) employés à raison d'environ 0,05 % à 2 %, tels que les produits Clarène®.

Le procédé de l'invention peut être réalisé en discontinu ou en continu dans toute installation comportant principalement des équipements mélangeurs, généralement du type malaxeurs, dans lesquels peuvent être effectués le traitement à l'aide du complexant ou séquestrant et le mélange de la pâte initiale ou lavée avec le peroxyde d'hydrogène et l'agent alcalin, des équipements de lavage comme, par exemple, des filtres, des presses, enfin, pour le stade d'action du peroxyde d'hydrogène, des équipements résistant à la pression et étanches à la vapeur d'eau, comme un réacteur tubulaire muni par exemple d'un système de progression de la pâte du type vis ou un autoclave.

Les exemples suivants, donnés à titre indicatif mais non limitatif, permettent de juger de l'intérêt de l'invention. Certains d'entre eux sont donnés à titre de comparaison.

Dans ces exemples :

- les quantités de réactifs sont données comme indiqué plus haut en % en poids par rapport à la pâte à l'état sec,

- l'acide diétylènetriaminepentaacétique (DTPA) est utilisé sous forme de sel de sodium en solution aqueuse à 40 % en poids et la quantité indiquée est celle de cette solution,

- le terme de silicate désigne une solution aqueuse de silicate de sodium de densité égale à 1,33 et la quantité indiquée est celle de cette solution,

- l'abréviation LS désigne le Clarène®,

- le peroxyde d'hydrogène est engagé sous forme de solution aqueuse à 35 % en poids de peroxyde et la quantité indiquée est celle de peroxyde d'hydrogène compté en 100 % comme l'est aussi la quantité de peroxyde d'hydrogène consommé,

- la pâte à blanchir subit ou non le traitement complexant - lavage avant action du peroxyde d'hydrogène. Dans la négative l'exemple est donné à titre de comparaison et son numéro est indicé C. Dans le premier cas, correspondant à la réalisation du procédé selon l'invention, le traitement de la pâte s'effectue en malaxeur au moyen de 0,5 % de DTPA, durant 15 minutes, à 60°C dans le cas des exemples 1 à 11, à 90°C dans le cas des exemples 12 à 14, à un pH compris chaque fois entre 4 et 8 et qui est le même dans un exemple donné et dans l'exemple fourni à titre de comparaison, avec une consistance égale à 10 %. Le lavage qui suit, d'efficacité chaque fois supérieure à 95 %, est réalisé à 60°C par dilution à l'eau - pressage sur filtre de la pâte traitée au moyen de DTPA,

- la pâte initiale ou la pâte lavée après traitement au DTPA est mélangée avec le peroxyde d'hydrogène, l'hydroxyde de sodium NaOH, la quantité d'eau suffisante pour assurer la consistance voulue égale ici à 20 %, et le cas échéant le silicate ou le Clarène® par malaxage durant moins de 5 minutes à 20-25°C avant d'être soumise à l'action du peroxyde d'hydrogène dans un réacteur du type autoclave résistant à la pression, muni d'un sas d'introduction de la pâte, et étanche à la vapeur d'eau saturée qui assure la pression à la température T choisie,

- le degré de blanc de la pâte recueillie après décompression de l'autoclave et refroidissement rapide est

mesuré (457 nm) en % à l'aide d'un spectrophotomètre CARL ZEISS du type ELREPHO.

EXEMPLES 1 à 11 :

Chacun des exemples concerne le blanchiment de 100 g de pâte de meule de bois de résineux de degré de blanc égal à 53,7 % et de poids à l'état sec égal à 38,2 g.

Pour chaque exemple les conditions dans lesquelles s'exerce l'action du peroxyde d'hydrogène dans un procédé selon l'invention ou dans un procédé donné à titre de comparaison, de même que les résultats obtenus, sont regroupés dans le tableau I ci-après :

TABLEAU I

Essai	T	Durée	H ₂ O ₂	NaOH	Silicate	LS	Degré de blanc	H ₂ O ₂ consommé
n°	°C	min.						-mé
1	145	5	5	2			78,5	2,55
2	145	5	5	2	4		80	2,3
3	145	5	5	4		0,5	81	3,2
4	145	15	5	2			77	3
5	180	2	3	2			75,5	1,8
5c	180	2	3	2			70	2,45
6	180	2	5	2			77	2,4
7	180	2	10	2			78,5	4
7c	180	2	10	2			75,5	4
8	180	2	10	4			79	8
9	180	2	10	4		0,5	82,5	4,7
10	245	1	5	2			77,5	3,05
11	245	1	5	4		0,5	79	3,25

Des exemples ci-dessus il ressort que le procédé selon l'invention permet d'atteindre un degré de blanc très amélioré, pouvant avoisiner 80 % et même dépasser notablement cette valeur dans les conditions favorisées de réalisation.

Cette amélioration est accompagnée d'une diminution importante de la consommation de peroxyde d'hydrogène ou, pour le moins, n'entraîne pratiquement aucune augmentation de celle-ci.

Un degré de blanc donné est atteint avec une économie substantielle de peroxyde d'hydrogène.

Il n'a été noté aucune variation sensible de poids de pâte à l'état sec dans les exemples conformes à l'invention.

EXEMPLES 12 à 14 :

Chacun des exemples concerne le blanchiment de 100g de pâte chimiothermomécanique au sulfite de degré de blanc égal à 59,6 % et de poids à l'état sec égal à 40 g.

Pour chaque exemple les conditions dans lesquelles s'exerce l'action du peroxyde d'hydrogène dans un procédé selon l'invention ou dans un procédé donné à titre de comparaison, de même que les résultats obtenus, sont regroupés dans le tableau II ci-après :

TABLEAU II

Essai	T	Durée	H ₂ O	NaOH	LS	Degré	H ₂ O
n°	°C	min.				de	consom.
						blanc	-mé
12	150	2	5	4	0,5	78	3
13	180	2	5	4	0,5	79	3,3
13c	180	2	5	4	0,5	74,5	4

Les observations faites à propos des essais 1 à 11 restent valables.

Revendications

1. Procédé de blanchiment de pâtes d'origine mécanique dans lequel le peroxyde d'hydrogène agit en présence d'un agent alcalin et de vapeur d'eau saturée à une température supérieure à 100°C, caractérisé en ce que la pâte est traitée à l'aide d'un agent complexant ou séquestrant des métaux à un pH inférieur ou égal à 9, puis lavée avec une efficacité supérieure à 95 % et enfin soumise à l'action du peroxyde d'hydrogène à une température inférieure ou égale à 250°C à la pression de la vapeur d'eau saturée à ladite température pendant une durée comprise entre 1 et 30 minutes non conjointement à une action de défibrage mécanique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'agent complexant ou séquestrant est comprise entre 0,1 % et 1 %.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le traitement au moyen de l'agent complexant ou séquestrant est effectué à un pH compris entre 6 et 8.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le traitement au moyen de l'agent complexant ou séquestrant est effectué à une température comprise entre 50°C et 95°C.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le lavage est effectué à une température comprise entre 20°C et 90°C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène agit à une température supérieure à 120°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène est comprise entre 2 % et 10 %.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'agent alcalin présent quand le peroxyde d'hydrogène agit est l'hydroxyde de sodium employé à raison de 0,25 % à 5 % avec un rapport pondéral par rapport au peroxyde d'hydrogène compris entre 0,2 et 1.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la durée pendant laquelle le peroxyde d'hydrogène agit est inférieure ou égale à 15 minutes.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène agit en présence d'un composé qui a sur lui un effet stabilisant.

11. Revendication selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé à effet stabilisant est choisi parmi le silicate de sodium les sels de magnésium, les dérivés de l'acide poly (α -hydroxyacrylique).



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0102

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)
Y	US-A-3 251 731 (A.J. GARD) * Colonnes 1,2 * ---	1,2,7	D 21 C 9/16
Y	TAPPI JOURNAL, vol. 68, no. 10, octobre 1985, pages 82-86, Atlanta, Georgia, US; T.-A. HAGGLUND et al.: "A new peroxide bleaching process for CTMP" * Page 82; page 83, colonne de gauche, six premiers alinéas; page 84, colonne de droite, alinéas 2-4; page 85, tableau II; figures 1,3-7,10 * ---	1,2,5,7 ,8,10, 11	
Y	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 55, no. 4, octobre 1984, page 462, résumé no. 4352, Appleton, Wisconsin, US; P. WHITTING et al.: "Factors affecting the use of chelating agents to aid the brightening of mechanical pulps", & CPPA ANN. MTG. (MONTREAL) PREPRINTS 70B: 339-348 (Feb. 2-3,1984) * Lignes 1-8 du résumé * ---	1,5	
Y	FR-A-1 159 573 (FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORP.) * Page 2, colonne de gauche, alinéas 3-6; exemple 1; page 3, colonne de droite, lignes 21-31 * ---	1,6-11	D 21 C
D,A	TAPPI JOURNAL, vol. 69, no. 10, octobre 1986, pages 120-125, Norcross, GA, US; C.W. DENCE et al.: "A survey of hydrogen peroxide bleaching of mechanical and chemimechanical pulp-factors affecting brightness" -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28-06-1988	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	