

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: **88402296.3**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **D 21 C 9/153**

(22) Date de dépôt: **12.09.88**

(30) Priorité: **17.09.87 FR 8712890**

(43) Date de publication de la demande:  
**22.03.89 Bulletin 89/12**

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

(71) Demandeur: **"DEGREMONT" Société dite:**  
**183, Avenue du 18 Juin 1940**  
**F-92508 Rueil-Malmaison Cédex (FR)**

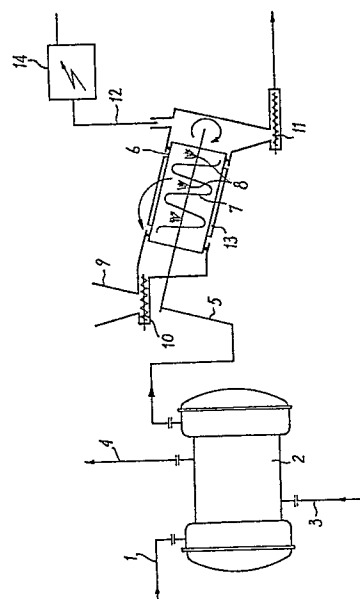
(72) Inventeur: **Coste, Christian**  
**79 A rue des Chantiers**  
**F-78000 Versailles (FR)**

**Jan, Pierre**  
**36, Rue Pasteur**  
**F-92000 Nanterre (FR)**

(74) Mandataire: **Armengaud, Charles**  
**Cabinet ARMENGAUD AINE 3, Avenue Bugeaud**  
**F-75116 Paris (FR)**

(54) **Procédé de traitement par l'ozone de matériaux ligno-cellulosiques, notamment de pâtes à papier et réacteur pour la mise en oeuvre de ce procédé.**

(57) Procédé de traitement par l'ozone de matériau ligno-cellulosique, notamment de pâte à papier selon lequel le matériau est préalablement amené à l'état hygrométrique voulu pour que la réaction d'ozonation puisse se dérouler dans des conditions optimales caractérisé en ce que le matériau amené à l'état hygrométrique voulu est réduit à un état de division suffisante pour assurer entre le gaz vecteur de l'ozone et le solide fibreux, une interface de valeur maximale et en ce qu'ensuite ledit matériau est soumis à l'ozonation au moyen d'un gaz vecteur dans lequel la concentration en ozone se situe entre 4 et 10 % en masse par rapport audit gaz vecteur.



## Description

### Procédé de traitement par l'ozone de matériaux ligno-cellulosiques, notamment de pâtes à papier et réacteur pour la mise en oeuvre de ce procédé

La présente invention concerne le traitement par l'ozone de matériau ligno-cellulosique et notamment de la pâte à papier.

Il est connu que l'ozone a une action sur les matériaux ligno-cellulosiques en général et en particulier sur la lignine. Cette action, qui conduit à une dégradation chimique se traduisant par une élimination de la structure ligneuse, a été utilisée pour le blanchiment, en particulier de pâtes à papier.

On a constaté que le traitement des pâtes à papier par l'ozone, appliqué pendant la phase de raffinage, entraînait une réduction de l'énergie globale nécessaire à ce raffinage au prix cependant d'une augmentation de la durée de cette phase, donc du traitement, en raison de la lenteur de la réaction de l'ozone sur la pâte.

Par ailleurs, l'ozonation, telle qu'elle a été mise en oeuvre jusqu'à maintenant n'a pas rendu évidente l'influence favorable de l'ozone sur l'amélioration des qualités papetières, notamment des qualités mécaniques de certaines pâtes, comme celles des pâtes dites "thermomécaniques" "mécaniques", "chimico-thermo-mécaniques", c'est-à-dire des pâtes obtenues par râpage de rondins en milieu humide sur des meules, ou par déchiquetage de copeaux préalablement ramollis à l'eau ou à la vapeur, avec un léger traitement chimique et/ou thermique.

On connaît FR-A 2 474 550 un procédé de blanchiment à l'ozone de pâte cellulosique qui consiste à traiter une pâte préalablement amenée à un état hygrométrique voulu de manière à assurer un bon déroulement du traitement d'ozonation. Un tel procédé ne donne pas entière satisfaction notamment en ce qui concerne les propriétés mécaniques du matériau obtenu.

La présente invention se propose d'apporter un procédé de traitement par l'ozone, amélioré par rapport à l'état antérieur de la technique et procurant des résultats inattendus dont il sera fait état ci-après.

En conséquence, cette invention concerne un procédé de traitement par l'ozone de matériau ligno-cellulosique notamment de pâte à papier selon lequel le matériau est préalablement amené à l'état hygrométrique voulu pour que la réaction d'ozonation puisse se dérouler dans des conditions optimales caractérisé en ce que le matériau, amené à l'état hygrométrique voulu est réduit à un état de division suffisante pour assurer entre le gaz vecteur de l'ozone et le solide fibreux, une interface de valeur maximale et en ce qu'ensuite ledit matériau est soumis à l'ozonation au moyen d'un gaz vecteur dans lequel la concentration en ozone se situe entre 4 et 10 % en masse par rapport audit gaz vecteur.

La demanderesse a constaté qu'en opérant conformément au procédé défini ci-dessus, on obtenait des résultats surprenants en ce qui concerne non seulement la diminution de la durée

de réaction mais également et surtout des améliorations significatives des qualités mécaniques du matériau obtenu, en particulier de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement des pâtes à papier, en particulier des pâtes du type chimico-thermo-mécanique, mécanique, thermo-mécanique.

Conformément à l'invention, le matériau est traité avant l'ozonation par tout moyen quelconque, de façon à ce que sa siccité se situe dans une plage comprise entr 20 et 50 %.

Avantageusement suivant encore une autre caractéristique de l'invention, la quantité d'ozone introduite pour assurer la réaction se situe entre 2 et 8 % en masse par rapport à la matière sèche.

Le procédé suivant l'invention présente en particulier les avantages suivants :

- les temps de réaction conduisant à l'obtention d'améliorations significatives des qualités des matériaux traités sont de 10 à 30 fois plus faibles que ceux réalisés avec les procédés connus, ce qui permet d'obtenir les réactions voulues avec des durées allant de quelques secondes à une centaine de secondes .

- les caractéristiques mécaniques du matériau traité (longueur de rupture, résistance à l'éclatement) présentent des gains pouvant atteindre 50 à 60 % par rapport aux valeurs initiales, en fonction des taux d'ozones appliqués. Ces gains considérables permettent d'améliorer les qualités du produit fini, papier ou carton de toute nature, et permettent de la même façon de réduire substantiellement les quantités des pâtes chimiques entrant dans la composition finale des mélanges destinés à la fabrication de papier présentant des qualités particulières.

L'amélioration des qualités papetières des produits finis obtenue après traitement par l'ozone selon le procédé suivant l'invention, permet également d'augmenter la productivité par un gain sensible sur la vitesse de fabrication des papiers ou cartons, ainsi que par une augmentation des vitesses des machines assurant la transformation ou l'utilisation finale, imprimerie, par exemple.

La demanderesse a également pu mettre en évidence que, lorsque le traitement par l'ozone s'effectue conformément au procédé suivant l'invention, les composés à structure aromatique qui constituent l'ossature de la lignine sont transformés en sous-produits ne présentant plus la fonction benzénique.

Cette transformation a pour avantage de limiter la perte de poids due à la disparition de la lignine à une valeur minime et de conserver un excellent rendement en poids des matériaux ligno-cellulosiques ainsi traités. A titre d'exemple non limitatif, une fabrication de pâte à papier selon un procédé chimique classique permet d'obtenir un rendement global de l'ordre de 45 à 60 % alors qu'une fabrication de pâte selon un procédé conforme à l'invention permet d'obtenir un rendement en poids de l'ordre de 90 % avec un taux d'ozone égal à 5 %

en masse par rapport au matériau considéré sec.

Grâce au procédé suivant l'invention, il est possible d'obtenir des pâtes à papier dont les qualités papetières, comme par exemple, la longueur de rupture ou l'indice d'éclatement sont voisines de celles des pâtes obtenues par transformation chimique classique avec l'avantage d'un rendement en poids nettement favorable.

Le procédé suivant l'invention peut être mis en oeuvre au moyen d'un réacteur dont on a décrit ci-après uniquement à titre d'exemple non limitatif, une forme possible de réalisation, cette description étant faite en référence au dessin annexé qui montre schématiquement une installation comportant un tel réacteur.

L'ozone est produit à partir d'oxygène véhiculé par une canalisation (1) et introduit dans un générateur (2) alimenté électriquement en moyenne fréquence et refroidi à l'eau réfrigérée amenée par une canalisation (3) et évacuée par une canalisation (4). Les caractéristiques de ce générateur sont choisies de façon à obtenir de fortes concentrations en ozone comprises entre 70 et 140 g/Nm<sup>3</sup>.

Le gaz ozoné à forte concentration ainsi produit est envoyé par une canalisation (5) dans un réacteur (6) constitué par une enceinte de forme allongée légèrement inclinée sur l'horizontale dans laquelle l'écoulement et le brassage du matériau cellulosique à ozoner sont assurés par un système de vis simple (7) genre vis d'Archimède muni d'un dispositif de débouillage (non représenté) et assurant une propulsion et un écoulement du matériau ligno-cellulosique à traiter et favorisant un renouvellement continu de l'interface matériau-gaz. Les réactions de l'ozone sur les structures ligno-cellulosiques passant par un maximum en fonction de la hauteur de la couche de matériau à traiter, l'ensemble est conçu et réglé de façon à ce que la hauteur de la couche de matériau se trouvant dans le réacteur reste faible et se situe avantageusement aux environs d'une dizaine de cm.

Le gaz ozoné est injecté en plusieurs points (8) répartis sur la longueur du réacteur grâce à des orifices ménagés dans la partie de la canalisation (5) située à l'intérieur du réacteur de manière à assurer un flux radial intéressant la totalité du volume réactionnel. Un dispositif de régulation de débit classique (non représenté) permet d'ajuster ce débit dans chacune des zones réactionnelles définies par les points d'injection.

L'introduction du matériau ligno-cellulosique dans le réacteur (6) s'opère à l'aide d'une trémie (9) alimentant une vis (10) de type bouchon assurant à la fois la régulation du débit d'introduction du matériau dans l'enceinte réactionnelle et l'étanchéité nécessaire pour éviter les fuites de gaz ozoné à l'atmosphère.

De la même façon, l'extraction du matériau ligno-cellulosique traité en sortie de réacteur est réalisée par l'intermédiaire d'une vis (11) également de type bouchon assurant à la fois la régulation du débit du produit extrait et l'étanchéité nécessaire pour éviter les fuites de gaz ozoné à l'atmosphère.

Le matériau ligno-cellulosique est amené, avant son introduction dans le réacteur d'ozonation, par

tout moyen ou dispositif quelconque convenable à un état de siccité contrôlée se situant entre 30 et 45 % d'humidité. Le temps de séjour du matériau ligno-cellulosique nécessaire à l'obtention des qualités papetières souhaitées est ajusté par réglage de la vitesse de rotation de la vis (7) assurant la progression du matériau dans l'enceinte de traitement.

La faible quantité d'ozone n'ayant pas réagi avec le matériau ligno-cellulosique est extraite du réacteur par aspiration et dirigée par une canalisation (12) vers une unité (14) de destruction d'ozone par voie thermique.

La réaction de l'ozone sur les structures ligneuses en phase semi-humide (siccité du matériau comprise entre 20 et 50 %, conformément à l'invention) étant, comme l'a constaté la demanderesse, de type très fortement exothermique un circuit de refroidissement (13) est installé dans l'enveloppe du réacteur de façon à contrôler et à limiter l'élévation de température dans l'enceinte réactionnelle. Dans ces conditions, la température reste inférieure à 50 ° C en tous les points du réacteur ce qui limite la réaction d'auto-décomposition de l'ozone et permet d'avoir une consommation d'ozone ajustée à la seule stoechiométrie de la réaction de transformation de la lignine.

Au moyen d'un réacteur tel que celui qui vient d'être décrit on a obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

| Caractéristiques                                                   | Traitement classique à l'ozone | Traitement suivant d'invention |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Siccité du matériau ( % )                                          | 40                             | 40                             |
| Taux d'ozone (Pourcentage massique par rapport à la matière sèche) | 5                              | 5                              |
| Concentration en ozone dans l'oxygène (Pourcentage massique)       | 2                              | 6                              |
| Température du réacteur ( °C )                                     | 85 °C                          | environ 35 °C                  |
| Temps de contact (Durée de la réaction) (Secondes)                 | 1 200                          | 40                             |
| Caractéristiques papetières du matériau brut :                     |                                |                                |
| L = Longueur de rupture (m)                                        | 4 500                          | 4 500                          |
| I = Indice d'éclatement                                            | 20                             | 20                             |
| Gains :                                                            |                                |                                |
| - Durée de la réaction                                             |                                | 30 fois plus courte            |
| - Longueur de rupture ( % )                                        | 15                             | 50                             |
| - Indice d'éclatement ( % )                                        | 15                             | 60                             |

La longueur de rupture représente la longueur en mètre d'une bande d'épaisseur largeur uniformes supposée suspendue par une de ses extrémités et se rompant sous l'effet de son propre poids. L'indice d'éclatement est un indice rendant compte de l'effort devant être appliqué, par l'intermédiaire d'un dispositif susceptible d'exercer une pression hydrostatique à un échantillon de papier pour provoquer son éclatement Ce tableau montre de façon éloquentes les avantages que présente l'invention notamment en ce qui concerne la durée de la réaction (temps de contact) et les caractéristiques papetières du produit traité.

Cependant, le type de réacteur décrit et représenté n'est pas le seul qui puisse être utilisé.

On peut également utiliser pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention des réacteurs de conceptions diverses, et telles que définies ci-après.

- Réacteur de type tunnel à lit mobile dans lequel le matériau à traiter en couche de faible épaisseur est transporté mécaniquement et traversé par le gaz de

traitement dont le flux est réparti sur toute la surface du lit pour homogénéiser l'attaque du matériau par le gaz de traitement;

- Réacteur dont l'enceinte en forme de corps de révolution avantageusement cylindrique et animée d'un mouvement de rotation autour de son axe, l'enceinte étant munie au moins d'un dispositif provoquant une turbulence de manière à perturber l'écoulement dans l'enceinte du matériau à traiter ;
- Réacteur dont l'enceinte est verticale et comporte une pluralité de soles inclinées pour permettre un écoulement gravitaire du matériau solide avec utilisation de bras racleurs pour réaliser un brassage mécanique, le gaz ozoné circulant dans le même sens ou à contre-courant de l'écoulement du matériau à traiter.

Il doit être bien entendu que cette liste a uniquement valeur d'exemple et n'est en aucune façon limitative.

## Revendications

1 - Procédé de traitement par l'ozone de matériau ligno-cellulosique, notamment de pâte à papier selon lequel le matériau est préalablement amené à l'état hygrométrique voulu pour que la réaction d'ozonation puisse se dérouler dans des conditions optimales caractérisé en ce que le matériau amené à l'état hygrométrique voulu est réduit à un état de division suffisante pour assurer entre le gaz vecteur de l'ozone et le solide fibreux, une interface de valeur maximale et en ce qu'ensuite ledit matériau est soumis à l'ozonation au moyen d'un gaz vecteur dans lequel la concentration en ozone se situe entre 4 et 10 % en masse par rapport audit gaz vecteur.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau présente une siccité se situant avantageusement dans une plage comprise entre 20 et 50 %.

3 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'ozone introduite pour assurer la réaction se situe entre 2 et 8 % en masse par rapport à la matière sèche.

4 - Réacteur pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste en une enceinte (6) de préférence légèrement inclinée sur l'horizontale à laquelle sont amenés le gaz de traitement et le matériau à traiter et qui comporte des moyens, tels que vis d'Archimède (7) conçus et régles de façon à maintenir le matériau à traiter en couche mince et à assurer un renouvellement continu de l'interface : matériau - gaz de traitement.

5 - Réacteur suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la couche de matériau à traiter se trouve dans le réacteur sous une épaisseur d'environ une dizaine de cm.

6 - Réacteur suivant l'une quelconque des

revendications 4 et 5 caractérisé en ce qu'il est refroidi pour contrôler l'exothermicité de la réaction.

7 - Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisé en ce qu'il comporte, pour l'introduction du matériau et son extraction après réaction des dispositifs tels que vis-bouchon (10-11) assurant à la fois la régulation des débits de matériau à traiter et de gaz ozoné et de traitement et l'étanchéité de l'enceinte où a lieu la réaction.

8 - Réacteur suivant la revendication 4 caractérisé en ce qu'il est de type tunnel à lit mobile dans lequel le matériau à traiter est transporté mécaniquement sous forme d'une couche de faible épaisseur et traversé par le gaz de traitement dont le flux est réparti sur toute la surface du lit pour homogénéiser l'attaque du matériau à traiter par le gaz ozoné de traite-

ment.

9 - Réacteur suivant la revendication 4 caractérisé en ce qu'il comporte une enceinte en forme de corps de révolution avantageusement cylindrique et animé d'un mouvement de rotation autour de son axe, l'enceinte étant munie d'un dispositif provoquant une turbulence dans l'écoulement du solide de façon à perturber cet écoulement.

10 - Réacteur suivant la revendication 4 caractérisé en ce que l'enceinte est verticale et comporte une pluralité de soles inclinées pour permettre un écoulement gravitaire du matériau solide, des bras racleurs étant prévus pour réaliser un brassage mécanique et le gaz ozoné de traitement circulant dans le même sens ou à contre-courant de l'écoulement du matériau à traiter.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

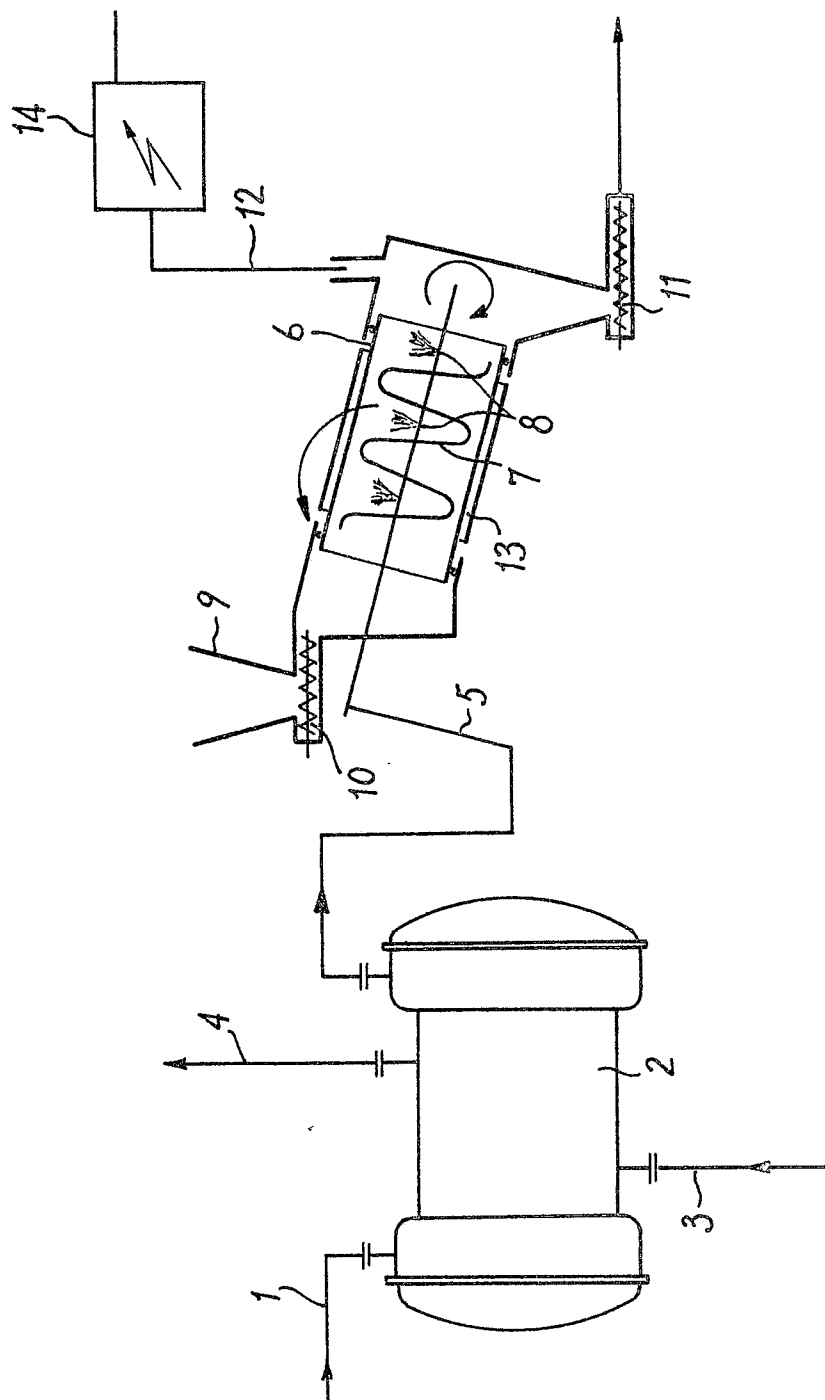
50

55

60

65

5





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 2296

| 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)       |
| D,Y                                                                                                                                                                                                                                                                  | FR-A-2 474 550 (SCOTT PAPER)<br>* Figure 1; page 1, lignes 19-32; page 3, ligne 23 - page 4, ligne 27; exemple 1; page 9, lignes 13-28 *<br>--- | 1-4,7,10                                                                                                                                                                                                                                                                 | D 21 C 9/153                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-1 441 787 (PROGIL)<br>* En entier *<br>---                                                                                                 | 1,2                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                            |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-2 329 794 (MYRENS VERKSTED)<br>* Figures 1-7; revendications 1,4-7,10-24; page 10, ligne 9 - page 12, ligne 18 *<br>---                    | 1,2,4,5,7,10                                                                                                                                                                                                                                                             |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | US-A-2 466 633 (G.J. BRABENDER et al.)<br>---                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | EP-A-0 030 158 (THE BLACK CLAWSON CO.)<br>* Figure 1; page 7, ligne 21 - page 10, ligne 26 *<br>---                                             | 4,7,8                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | US-A-2 013 115 (C.B. THORNE)<br>* En entier *<br>---                                                                                            | 4,5,7,8,10                                                                                                                                                                                                                                                               | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | US-A-1 591 070 (R.B. WOLF)<br>* En entier *<br>---                                                                                              | 4,9                                                                                                                                                                                                                                                                      | D 21 C                                     |
| P,X                                                                                                                                                                                                                                                                  | EP-A-0 276 608 (BEGHIN-SAY)<br>* En entier *<br>-----                                                                                           | 1-5,8,9                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                            |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                            |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                 | Date d'achèvement de la recherche<br>07-12-1988                                                                                                                                                                                                                          | Examineur<br>NESTBY K.                     |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                 | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                            |