

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 514 608 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **91401316.4**

(51) Int. Cl.⁵: **D21C 9/16**

(22) Date de dépôt: **22.05.91**

(43) Date de publication de la demande:
25.11.92 Bulletin 92/48

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

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

(72) Inventeur: **Lachenal, Dominique, Centre**
Techn.de l'Ind.
Des Papiers, Cartons et Celluloses, B.P. 7110
F-38020 Grenoble Cédex(FR)

(74) Mandataire: **Rochet, Michel et al**
ELF ATOCHEM S.A. Département Propriété
Industrielle 4-8, Cours Michelet La Défense
10 - Cedex 42
F-92091 Paris-La-Défense(FR)

(54) **Procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène de pâtes à papier à haut rendement.**

(57) Blanchiment de pâtes a haut rendement au cours duquel la seule intervention est la modification de l'alcalinité de la pâte par addition d'un agent alcalin à un moment ou 40 % à 75 % de la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène ont été consommés.

EP 0 514 608 A1

La présente invention concerne un procédé de blanchiment de pâtes à haut rendement à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

Par pâtes à haut rendement on entend ici les pâtes obtenues avec un rendement pondéral à l'état sec par rapport à la matière lignocellulosique de départ, comme le bois généralement sous forme de copeaux, comptée à l'état sec, qui est supérieur à environ 85 % et souvent égal au moins à 90 %.

De telles pâtes sont fabriquées par défibrage de la matière de départ, des copeaux de bois le plus souvent, au moyen d'une meule ou d'un défibreux à disques, associé ou non à un traitement chimique et/ou thermique.

Elles comprennent celles que l'industrie qualifie de mécaniques, thermomécaniques, chimicothermomécaniques.

Leur blanchiment consiste à décolorer par action chimique les groupements chromophores des constituants du bois sans solubiliser ces constituants. Les groupes chromophores responsables de la coloration brune de la pâte sont portés principalement par la lignine et certains extraits (tannins).

Deux types de procédés sont aujourd'hui utilisés pour réaliser cette décoloration :

- le premier consiste à faire agir sur la pâte un agent réducteur, classiquement l'hydrosulfite, dans des conditions douces et en milieu neutre ou légèrement acide. La réduction des groupements chimiques responsables de la coloration provoque un blanchiment partiel qui pour certaines applications est néanmoins suffisant.
- le deuxième procédé consiste à oxyder les groupements colorés par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. Le blanchiment obtenu est plus important que dans le procédé précédent ce qui explique qu'aujourd'hui, pour satisfaire les exigences de qualité des papiers, le procédé au peroxyde soit de plus en plus utilisé.

Toutefois, le peroxyde d'hydrogène est un produit cher dont la stabilité décroît à mesure que le pH augmente. S'il est admis que la zone de pH dans laquelle est normalement réalisé le blanchiment par le peroxyde d'hydrogène s'étend d'environ 9 à environ 11 comme le rappelle "The bleaching of pulp", TAPPI Press, SINGH éd., Atlanta USA, 1970, p.227, l'amélioration dans ce cadre de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène est d'intérêt permanent pour l'industrie.

Cette amélioration doit par ailleurs aller à l'encontre du brunissement de la pâte que l'on sait résulter de la présence d'un agent alcalin comme l'hydroxyde de sodium NaOH (brunissement "alcalin"), et duquel la pâte une fois blanchie est protégée par acidification comme décrit à la page 229 de l'ouvrage déjà cité.

C'est ainsi qu'il a été proposé de faire intervenir le peroxyde d'hydrogène en au moins deux phases distinctes de blanchiment.

Par exemple dans la demande de brevet WO-84.02.366 il est proposé une première phase dans laquelle les conditions d'alcalinité sont anormalement fortes en vue d'améliorer la qualité mécanique des fibres et une seconde phase dans des conditions d'alcalinité normales pour corriger le défaut de blanchiment résultant de la première phase.

Dans TAPPI Journal, Mars 1987, pages 119 et suivantes, D. LACHENAL décrit aussi un procédé en deux phases mais dans lequel une quantité d'hydroxyde de sodium très supérieure à celle normalement admise pour une première phase est mise en oeuvre dans la deuxième phase.

Enfin le brevet français n°2537177 préconise le maintien de conditions aussi uniformes que possible tout au long du blanchiment en procédant en une succession de phases distinctes.

Dans chacun des procédés proposés une phase se distingue de la suivante en ce qu'intermédiairement les produits qui ont servi dans la première, en particulier le peroxyde d'hydrogène et les agents alcalins comme l'hydroxyde de sodium, sont éliminés de la pâte, au moins en majeure partie, par exemple 90 %, normalement par lavage et/ou pressage de ladite pâte. Les coûts d'énergie et d'investissement qui en découlent s'opposent à l'intérêt d'améliorer le rendement d'utilisation du peroxyde d'hydrogène.

Le procédé de la présente invention comprend deux phases mais ne nécessite aucunement l'opération intermédiaire ci-dessus.

C'est un procédé de blanchiment de pâtes à haut rendement au moyen de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce que la seule intervention faite entre le début et la fin dudit blanchiment est la modification de l'alcalinité de la pâte par addition d'un agent alcalin à un moment où la quantité de peroxyde d'hydrogène consommée est comprise entre 40 % et 75 % de la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.

Dans la définition donnée ci-dessus du procédé de l'invention, comme dans tout ce qui suit, on entend par pâte l'ensemble constitué de la matière lignocellulosique comptée à l'état sec et du liquide présent avec elle.

Dans tout ce qui suit, sauf précision ou évidence, les quantités de matière sont exprimées en pour cents en poids par rapport au poids de pâte prise à l'état sec.

Il a été constaté qu'il est souvent avantageux de procéder à l'apport de la quantité additionnelle d'agent alcalin lorsque environ 50 % à 60 % du peroxyde d'hydrogène initial sont consommés.

L'agent alcalin ajouté à la pâte en cours de blanchiment est normalement l'hydroxyde de sodium en quantité le plus souvent comprise entre 0,5 % et 4 %, de préférence entre 1 % et 2 %.

5 Un autre agent alcalin que l'hydroxyde de sodium peut être ajouté pourvu qu'il assure la modification de l'alcalinité de la pâte attendue de l'hydroxyde de sodium qu'il remplace.

La quantité de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 engagée, ajoutée en totalité à la pâte en début de blanchiment, peut être comprise entre 1 % et 6 %, de préférence entre 2 % et 4 %. La quantité totale d'hydroxyde de sodium mise en oeuvre, cumul des quantités ajoutées en début et dans le cours du blanchiment selon le procédé de l'invention, est généralement comprise entre 1 % et 5 %. Comme dans 10 les procédés connus, le blanchiment peut avoir lieu en présence de silicate de sodium, par exemple ce 2 % à 6 %, et le plus souvent de 3 % à 5 %. d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 40° Bé soit 1.38 de densité, désignée par silicate de sodium, d'agents complexants comme 0,1 % à 0,5 % d'une solution aqueuse désignée par DTPA et contenant 40 % en poids de sel de sodium de l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique, et être réalisé à une consistance comprise par exemple entre 5 % et 40 %, le plus souvent 15 entre 10 % et 20 %, à une température comprise entre 40° C et 90° C, souvent entre 50° C et 80° C. Le pH de la pâte au cours du blanchiment reste ainsi compris entre 8,5 et 11,5, c'est-à-dire entre des limites habituelles.

La durée totale du blanchiment dépend du choix des divers paramètres. Elle peut être par exemple de 20 l'ordre de 4 à 6 heures lorsque, comme cela est le cas dans les exemples présentés plus loin, on s'assure que la blancheur de la pâte ne varie pratiquement plus avec le temps.

La durée entre le début du blanchiment et le moment auquel est ajoutée la quantité additionnelle d'agent alcalin dépend essentiellement de la quantité de peroxyde engagée et de la température choisie. Les conditions préférées correspondent à une valeur de ladite durée n'excédant pas celle séparant le 25 moment auquel l'alcalinité de la pâte est volontairement modifiée et le terme du blanchiment.

Les exemples suivants, donnés à titre indicatif mais non limitatif, illustrent l'invention. Certains sont donnés à titre comparatif.

Exemples 1 à 6 :

30 Une pâte de meule de sapin épicéa de degré de blancheur 69° ISO est blanchie par le peroxyde d'hydrogène dans les conditions suivantes :

H_2O_2 : 4 %, NaOH : 2.5 %, silicate de sodium : 3 %, DTPA : 0.25 %, consistance : 15 %, température : 60° C.

35 jusqu'à ce que x % du peroxyde d'hydrogène soient consommés, la valeur de x étant différente d'un exemple à l'autre, et qu'alors 1.5 % d'hydroxyde de sodium soit ajouté à la pâte puis le blanchiment mené à son terme au bout d'une durée totale égale à 6 heures.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Exemple n°	x, %	pâte blanchie, blancheur, ° ISO
1* comparatif	0	80,5
2 comparatif	37	80,7
3	49	81,3
4	56	81,6
5	61	82,2
6	63	81,9

* : pâte blanchie durant 6 heures dans les conditions initiales indiquées et sans apport additionnel de 1.5 % d'hydroxyde de sodium en cours de blanchiment.

Exemple 7 (comparatif)

Cet exemple porte sur la même pâte que dans les exemples 1 à 6 et est réalisé comme l'exemple 1,

sans apport de NaOH en cours de blanchiment, mais avec 4 % de NaOH au lieu de 2.5 % donc avec une quantité de NaOH égale à la somme des quantités de NaOH ajoutées à la pâte au début et en cours de blanchiment dans les exemples 3 à 6 conformes à l'invention.

Au terme des 6 heures de blanchiment, la pâte a une blancheur égale à 80,7° ISO, c'est-à-dire semblable à celle atteinte dans les exemple 1 et 2 et donc encore nettement inférieure à celle que permet l'invention.

Exemple 8 (comparatif)

La même pâte que dans les exemples précédents est blanchie dans les conditions initiales de l'exemple 1 jusqu'à ce que 50 % du peroxyde d'hydrogène soient consommés.

La pâte est alors pressée puis amenée à nouveau à une consistance de 15 % par addition d'eau et de 1,5 % de NaOH et blanchie jusqu'à une durée totale de blanchiment égale à 6 heures au moyen du peroxyde d'hydrogène résiduel, soit 1,4 %.

La pâte blanchie a une blancheur égale à 81° ISO ce qui ne constitue aucun progrès sur ce plan par rapport à la présente invention mais un désavantage économique certain par rapport à celle-ci.

Exemple 9 (comparatif)

La même pâte que dans les exemples précédents est blanchie comme dans l'exemple 1 mais avec 2 % de H₂O₂ au lieu de 4 % et jusqu'à ce que 80 % du peroxyde d'hydrogène soient consommés. 1,5 % de NaOH sont alors ajoutés à la pâte et le blanchiment est poursuivi jusqu'à son terme atteint après une durée totale de 6 heures.

La pâte a alors une blancheur égale à 72,2° ISO et le brunissement "alcalin" est observé.

Une diminution de la quantité additionnelle de NaOH ne modifie pas ces conclusions. Par exemple en opérant avec 0,5 % de NaOH additionnel au lieu de 1,5 %, la blancheur de la pâte blanchie n'est égale qu'à 76° ISO, valeur inférieure à celle égale à 76,8° ISO atteinte après 6 heures sans NaOH additionnel.

Exemples 10 à 13 :

Une pâte chimiothermomécanique, ou pâte CTMP, de sapin épicéa de blancheur égale à 61.2° ISO est blanchie dans les conditions suivantes :

H₂O₂ : 4 %, NaOH : 2.5 %, silicate de sodium : 3 %, DTPA : 0.25 %, consistance : 15 %, température : 60° C,

jusqu'à ce que 52,5 % du peroxyde d'hydrogène soient consommés.

Est alors ajoutée à la pâte une quantité de NaOH égale à y %, la valeur de y étant différente d'un exemple à l'autre, et le blanchiment poursuivi jusqu'à son terme assuré après une durée totale de 6 heures.

Les résultats sont rassemblées dans le tableau 2 ci-après :

Tableau 2

Exemple n°	y, %	pâte blanchie blancheur, ° ISO
10 comparatif	0	80,9
11	1	81,2
12	1,5	81,7
13	2,5	79,0

Dans l'exemple 13 on constate un brunissement "alcalin" de la pâte déjà accentué.

Les exemples fournis, combinés à l'indication des plages de variation des divers paramètres en particulier celles de quantités totales et additionnelles d'agent alcalin, permettent à l'homme du métier de tirer bénéfice de l'invention.

On peut indiquer encore que la variation d'alcalinité provoquée par l'addition de l'agent alcalin dans le cours du blanchiment selon l'invention se traduit le plus généralement par une augmentation du pH de la pâte d'au moins une unité.

Revendications

1. Procédé de blanchiment de pâtes à papier à haut rendement au moyen de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce que la seule intervention faite entre le début et la fin dudit blanchiment est la modification de l'alcalinité de la pâte par addition d'un agent alcalin à un moment où la quantité de peroxyde d'hydrogène consommée est comprise entre 40 % et 75 % de la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la modification de l'alcalinité de la pâte en cours de blanchiment est faite à un moment où la quantité de peroxyde d'hydrogène consommée est comprise entre 50 % et 60 % de la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la modification de l'alcalinité de la pâte en cours de blanchiment est faite par addition d'hydroxyde de sodium.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la quantité d'hydroxyde de sodium additionnelle est comprise entre 0.5 % et 4 % en poids par rapport au poids de la pâte à l'état sec.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité d'hydroxyde de sodium est comprise entre 1 % et 2 %.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité totale d'hydroxyde de sodium mise en oeuvre pour réaliser le blanchiment est comprise entre 1 % et 5 % en poids par rapport au poids de pâte à l'état sec.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène est comprise entre 1 % et 6 % en poids par rapport au poids de pâte à l'état sec.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 1316

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.5)
A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY. vol. 53, no. 4, Octobre 1982, APPLETON US page 499; YOTSUDA, M. ET AL.: 'Hydrogen peroxide refining and bleaching of high-yield pulp.' * abrégé * & JP-57025492 ---	1,3-7	D21C9/16
A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY. vol. 55, no. 8, Février 1985, APPLETON US page 936; ABOU-STATE, A. ET AL.: 'Effect of pH on hydrogen peroxide bleaching of kraft pulp from bagasse.' * abrégé * ---	1,3,5-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) D21C
D,A	TAPPI JOURNAL. vol. 70, no. 3, Mars 1987, ATLANTA US pages 119 - 122; LACHENAL, D. ET AL.: 'Bleaching of mechanical pulp to very high brightness' * le document en entier * ---	1,3,5-7	
E	FR-A-2 661 430 (ATOCHEM) * le document en entier * -----	1-7	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23 JANVIER 1992	Examineur BERNARDO NORIEGA F.
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			