



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication: **0 514 609 A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: **91401317.2**

⑮ Int. Cl. 5: **D21C 9/16**

⑭ Date de dépôt: **22.05.91**

⑯ Date de publication de la demande:
25.11.92 Bulletin 92/48

⑰ Etats contractants désignés:
AT BE DE ES FR GB IT SE

⑲ Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux(FR)

⑳ Inventeur: **Devic, Michel**
27 Chemin des Fonds
F-69110 Sainte-Foy-Les-Lyon(FR)

㉑ 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)

㉒ **Procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène de pâtes à papier à haut rendement.**

㉓ Blanchiment de pâtes à haut rendement dans lequel ladite pâte est soumise à un prétraitement à l'aide d'un agent complexant des ions métalliques suivi d'un lavage, puis à un traitement à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce qu'entre le début et la fin dudit traitement il est procédé à une addition supplémentaire de peroxyde d'hydrogène et d'agent alcalin, sans interruption du traitement, à un moment où 60 % à 85 % de la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène ont été consommés, la quantité additionnelle de peroxyde d'hydrogène étant égale ou inférieure à ladite quantité initiale.

EP 0 514 609 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, 5 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 défibreur à disques, associé ou non à un traitement chimique et/ou thermique.

Elles comprennent celles que l'industrie qualifie de mécaniques, thermomécaniques, chimico-thermomé- 10 caniques.

Deux types de procédés sont aujourd'hui utilisés pour réaliser leur blanchiment :

- le premier consiste à faire agir sur la pâte un agent réducteur, classiquement l'hydro-sulfite, dans des conditions douces et en milieu neutre ou légèrement acide. Il en résulte un blanchiment partiel qui pour certaines applications est néanmoins suffisant.
- 15 - le deuxième procédé consiste à faire agir sur la pâte 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 qualités 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

20 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 ed., Atlanta USA, 1970, p.227, la recherche dans ce cadre d'une utilisation toujours plus efficace du peroxyde d'hydrogène est d'intérêt permanent pour l'industrie.

C'est ainsi qu'il a été proposé de faire intervenir le peroxyde d'hydrogène en au moins deux phases 25 distinctes de blanchiment.

Par exemple dans la demande de brevet WO-84.02366 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.

30 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 est 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.

35 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.

40 Le procédé de la présente invention comprend deux phases d'action du peroxyde d'hydrogène sur la pâte mais ne nécessite aucunement l'opération intermédiaire ci-dessus.

C'est un procédé de blanchiment de pâtes à haut rendement dans lequel la pâte à blanchir est soumise à un prétraitement à l'aide d'un agent complexant des ions métalliques suivi d'un lavage, puis à un traitement à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce qu'entre le début et la fin 45 dudit traitement il est procédé à une addition supplémentaire à la pâte de peroxyde d'hydrogène et d'agent alcalin sans interruption du traitement, à un moment où 60 % à 85 % de la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène ont été consommés, la quantité supplémentaire de peroxyde d'hydrogène ajoutée étant égale ou inférieure à ladite quantité initiale.

Dans la définition donnée ci-dessus du procédé de l'invention, comme dans tout ce qui suit, on entend 50 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.

Le prétraitement à l'aide d'un agent complexant des ions métalliques est généralement effectué à une 55 température normalement inférieure à 100 °C mais supérieure à 20 °C, par exemple entre 50 °C et 95 °C, à une consistance, pourcentage de pâte à l'état sec, comprise entre 5 % et 30 % et le plus souvent entre 10 % et 15 %, pendant une durée qui dépend des autres paramètres mais qui est le plus souvent comprise entre 5 minutes et 2 heures, à un pH compris entre 4 et 8. L'agent complexant est mis en oeuvre à raison

généralement de 0,1 % à 1 %. le plus souvent à raison de 0,2 % à 0,5 % et il est le plus souvent choisi parmi le tripolyphosphate de sodium, le tétrapyrophosphate de sodium, les sels de sodium des acides citrique, nitrilotriacétique, éthylènediaminetétraacétique, diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA).

5 Par lavage faisant suite au prétraitement à l'aide d'un agent complexant on entend l'opération qui consiste à éliminer plus ou moins complètement, et ici le plus efficacement possible, le liquide présent dans la pâte, grâce par exemple au pressage de celle-ci sur filtre ou à une séquence dilution-pressage, répétée ou non, dans laquelle la dilution est très généralement assurée par de l'eau. Par efficacité on entend, exprimée en pour cent, le degré d'élimination du liquide présent dans la pâte avant lavage. Dans le procédé de l'invention l'efficacité visée pour le lavage est égale au moins à 75 %.

10 La quantité de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 engagée en début de traitement de la pâte prétraitée et lavée comme ci-dessus, peut être comprise entre 0,5 % et 6 %, de préférence entre 3 % et 5 %.

La quantité supplémentaire de H_2O_2 ajoutée au cours du traitement par H_2O_2 en milieu alcalin selon le procédé de l'invention est souvent comprise entre 0,25 % et 3 % et est en tous cas et comme déjà mentionné, égale ou inférieure à la quantité de H_2O_2 engagé en début de traitement.

15 L'agent alcalin principalement choisi pour accompagner H_2O_2 est l'hydroxyde de sodium NaOH.

La quantité de NaOH ajoutée à la pâte avec H_2O_2 en début de traitement, de même que la quantité supplémentaire de NaOH ajoutée en cours de traitement avec H_2O_2 additionnel, dépendent essentiellement de la quantité de H_2O_2 et aussi de la nature du bois et des autres paramètres du traitement. La première de ces deux quantités de NaOH peut être comprise entre 0,5 % et 6 %, le plus souvent entre 1,5 % et 4 %

20 ; la seconde peut être comprise aussi entre 0,5 % et 6 % et de préférence entre 1 % et 3 %.

25 Comme dans les procédés connus, le traitement de la pâte à l'aide de H_2O_2 en milieu alcalin peut avoir lieu en présence d'un stabilisant de H_2O_2 , comme par exemple le silicate de sodium, de même que d'un agent complexant des ions métalliques, comme par exemple le DTPA sous forme de sel de sodium. Par exemple de 1 % à 4 % d'une solution aqueuse de silicate de sodium de densité 1,33 et de 0 % à 0,5 % d'une solution aqueuse à 40 % en poids de sel de sodium de DTPA peuvent être ajoutés avec H_2O_2 et NaOH en début de traitement, de 0 % à 4 % de ladite solution de silicate et de 0 % à 0,5 % de ladite solution de sel de DTPA peuvent être ajoutés en cours de blanchiment avec les quantités supplémentaires de H_2O_2 et de NaOH ajoutées à la pâte.

30 Le traitement à l'aide de H_2O_2 en milieu alcalin est normalement réalisé à une température comprise entre 60 °C et 90 °C, entre 65 °C et 75 °C le plus souvent, à une consistance la plus élevée possible, comprise par exemple entre 15 % et 45 %. La durée d'action de H_2O_2 ajouté avec NaOH en début de traitement, comme celle de H_2O_2 ajouté avec NaOH en cours de traitement selon le procédé de l'invention, dépendent principalement de la température et de la quantité de H_2O_2 ; chacune d'elle est le plus souvent comprise entre 1 heure et 6 heures.

35 Il a été constaté qu'il est souvent avantageux de procéder à l'addition des quantités supplémentaires de H_2O_2 et de NaOH en cours du traitement quand sont consommés environ 70 % à 80 % de la quantité de H_2O_2 initialement engagée.

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

40 Dans chacun de ces exemples, la pâte soumise au procédé de blanchiment est une pâte mécanique de meule formée, en poids, de 75 % de bois de résineux et de 25 % de bois de feuillu, et dont le degré de blancheur est égal à 63,2 °ISO. Dans chacun de ces exemples encore, la pâte est soumise avant le traitement par H_2O_2 en milieu alcalin, à un prétraitement à la consistance de 10 % à l'aide de 0,5 % d'une solution aqueuse à 40 % en poids de sel de sodium du DTPA, à 90 °C durant 15 minutes suivi d'un lavage d'efficacité égale à 90 %.

45 Le traitement à l'aide de H_2O_2 en milieu alcalin a chaque fois été réalisé en l'absence d'agent complexant des ions métalliques, à une température égale à 70 °C, à une consistance successivement égale à 20 % avant que les additions supplémentaires de H_2O_2 et de NaOH aient été faites, à 15 % après que ces additions aient été faites.

50 Les quantités de H_2O_2 , NaOH, solution de silicate de sodium de densité 1,33 désignée par silicate, exprimées comme à l'ordinaire ici en % pondéral par rapport à la pâte à l'état sec sont données dans le tableau unique ci-après dans lequel figurent aussi les degrés de blancheur de la pâte qui a été soumise soit au procédé de l'invention, soit à un procédé connu comportant, au contraire du procédé conforme à l'invention, un lavage désigné par L, d'efficacité égale à 90 %, avant addition supplémentaire d'au moins H_2O_2 et NaOH.

55 La durée du traitement de blanchiment a été chaque fois égale à 7 heures.

Tableau unique

Essai n°	Quantités engagées en début de traitement (%)			H ₂ O ₂ consommé avant addition supplémentaire de H ₂ O ₂ et de NaOH % de H ₂ O ₂ engagé en début de traitement			Addition supplémentaire (%)			Pâte blanchie degré de blancheur %ISO		
	H ₂ O ₂	NaOH	Silicate	H ₂ O ₂	NaOH	Silicate	H ₂ O ₂	NaOH	Silicate	H ₂ O ₂	NaOH	Silicate
1	3	2	3	72			non	1	1	2		82,8
2*	3	2	3	72			oui	1	1	2		81,1
3	4	3,5	3	80			non	2	1,5	3		84,4
4*	4	3,5	3	80			oui	2	1,5	3		83,7
5	4	3,5	3	80			non	2	0,5	0		83
6*	4	3,5	3	80			oui	2	0,5	0		82,4
7**	2	1,5	3	87			non	2	1,5	3		82,2
8*	2	1,5	3	87			oui	2	1,5	3		82,1

essais donnés à titre de comparaison
... essai aux limites de l'invention

Revendications

1. Procédé de blanchiment de pâtes à papier à haut rendement dans lequel la pâte à blanchir est soumise à un prétraitement à l'aide d'un agent complexant des ions métalliques suivi d'un lavage, puis à un traitement à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, caractérisé en ce qu'entre le début et la fin dudit traitement il est procédé à une addition supplémentaire à la pâte de peroxyde d'hydrogène et d'agent alcalin sans interruption du traitement, à un moment où 60 % à 85 % de la

quantité initiale de peroxyde d'hydrogène ont été consommés, la quantité supplémentaire de peroxyde d'hydrogène ajoutée étant égale ou inférieure à ladite quantité initiale.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'addition supplémentaire de peroxyde d'hydrogène et d'agent alcalin a lieu quand ont été consommés 70 % à 80 % de la quantité de peroxyde d'hydrogène initiale.
- 5
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène est comprise entre 0,5 % et 6 % en poids par rapport à la pâte à l'état sec.
- 10
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène est comprise entre 3 % et 5 %.
- 15
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité supplémentaire de peroxyde d'hydrogène ajoutée est comprise entre 0,25 % et 3 % en poids par rapport à la pâte à l'état sec.
- 20
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent alcalin qui accompagne le peroxyde d'hydrogène est l'hydroxyde de sodium engagé à raison d'une quantité comprise entre 0,5 % et 6 % en poids par rapport à la pâte à l'état sec en début de traitement en tant que quantité initialement engagée comme en cours de traitement en tant que quantité supplémentaire ajoutée.
- 25
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la quantité d'hydroxyde de sodium engagée en début de traitement est comprise entre 1,5 % et 4 %.
8. Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que la quantité supplémentaire d'hydroxyde de sodium ajoutée est comprise entre 1 % et 3 % en poids par rapport à la pâte à l'état sec.

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 91 40 1317

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	WO-A-8 802 796 (EKA NOBEL AB) * page 2, ligne 19 - page 5, ligne 36; revendications 1,3,5,7 *	1,3-5	D21C9/16
A	EP-A-0 208 625 (ATOCHEM) * le document en entier *	1,3-6,8	
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 *	1,3-8	
E	FR-A-2 661 431 (ATOCHEM) * le document en entier *	1-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21C
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	Examinateur BERNARDO NORIEGA F.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	<p>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</p>		
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			