

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 578 303 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **93201885.6**

(51) Int. Cl.⁵: **D21C 9/16**

(22) Date de dépôt: **29.06.93**

(30) Priorité: **06.07.92 US 908083**

(43) Date de publication de la demande:
12.01.94 Bulletin 94/02

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR LI NL PT SE

(71) Demandeur: **SOLVAY INTEROX**
3333 Richmond Avenue
Houston, Texas 77098(US)

(72) Inventeur: **Walsh, Patricia B.**
Meandering Trail 2747
Kingwood, Texas 77339(US)

(74) Mandataire: **Decamps, Alain René François et al**
SOLVAY & Cie S.A.
Département de la Propriété Industrielle
Rue de Ransbeek, 310
B-1120 Bruxelles (BE)

(54) **Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique.**

(57) Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'un peroxyacide organique selon lequel on traite la pâte écrue provenant de l'opération de cuisson par une solution aqueuse de ce peroxyacide organique dont la teneur en peroxyde d'hydrogène ne dépasse pas 20 % du poids du peroxyacide.

EP 0 578 303 A1

L'invention concerne un procédé de délignification d'une pâte à papier chimique.

Il est connu d'appliquer aux pâtes à papier chimiques écruées obtenues par cuisson de matières cellulósiques en présence de réactifs chimiques une séquence d'étapes de traitement délignifiant et blanchissant impliquant la mise en oeuvre de produits chimiques oxydants. La première étape d'une séquence classique de blanchiment de pâte chimique a pour objectif de parfaire la délignification de la pâte écruée telle qu'elle se présente après l'opération de cuisson. Cette première étape délignifiante est traditionnellement réalisée en traitant la pâte écruée par du chlore en milieu acide ou par une association chlore - dioxyde de chlore, en mélange ou en séquence, de façon à provoquer une réaction avec la lignine résiduelle de la pâte et donner naissance à des chlorolignines qui pourront être extraites de la pâte par solubilisation de ces chlorolignines en milieu alcalin dans une étape de traitement ultérieure.

Pour des raisons diverses, il s'avère utile, dans certaines situations, de pouvoir remplacer cette première étape délignifiante par un traitement qui ne fasse plus appel à un réactif chloré.

On a déjà proposé de traiter une pâte kraft par une première étape à l'oxygène suivie d'une étape à l'acide peracétique à 70 °C en présence d'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) (demande de brevet JP-55/94811 au nom de Mitsubishi Gas Chemical). Dans ce procédé connu, la présence du stabilisant DTPA évite une dégradation importante des chaînes de cellulose. Cependant, l'effet protecteur du stabilisant n'atteint cependant pas encore le niveau suffisant requis pour la production de pâtes de haute qualité.

On a aussi proposé de traiter les pâtes chimiques par une première étape à l'acide peracétique à des températures supérieures à 50 °C et des pH compris entre 3 et 9 (Bailey C.W. et Dence C.W., "Peroxyacetic Acid Bleaching of Chemical Pulps", Tappi, Janvier 1966, Vol. 49, No. 1, pages 9 à 15). Dans ce procédé connu, il apparaît toutefois que le traitement à l'acide peracétique donne lieu à des pâtes de viscosité et de propriétés mécaniques moins bonnes que les pâtes délignifiées par une étape traditionnelle au chlore en milieu acide par suite d'une sélectivité de délignification moins élevée qui se traduit par une attaque plus marquée des chaînes de la cellulose.

L'invention vise à remédier aux inconvénients des procédés connus en fournissant un procédé qui réalise une délignification efficace de la pâte chimique écruée qui permette l'obtention de pâtes présentant de hautes qualités intrinsèques dans une large gamme de température. Elle présente en outre l'avantage supplémentaire d'éviter l'emploi de réactifs chlorés.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'un peroxyacide organique selon lequel on traite la pâte écruée provenant de l'opération de cuisson par une solution aqueuse de ce peroxyacide organique dont la teneur en peroxyde d'hydrogène ne dépasse pas 10 % du poids de peroxyacide présent dans la solution.

Selon l'invention, par pâte à papier chimique, on entend désigner les pâtes ayant déjà subi un traitement délignifiant en présence de réactifs chimiques tels que le sulfure de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate), l'anhydride sulfureux ou un sel métallique de l'acide sulfureux en milieu acide (cuisson au sulfite ou au bisulfite). Selon l'invention, on entend également désigner par pâte à papier chimique, les pâtes appelées dans la littérature "pâtes semi-chimiques" telles que celles où la cuisson a été réalisée à l'aide d'un sel de l'acide sulfureux en milieu neutre (cuisson au sulfite neutre encore appelée cuisson NSSC), de même que les pâtes obtenues par des procédés utilisant des solvants, telles que les pâtes ORGANOSOLV, ALCELL (R), ORGANOCELL (R) et ASAM décrites dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol A18, 1991, pages 568 et 569.

L'invention s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une cuisson kraft. Tous les types de bois utilisés pour la production de pâtes chimiques conviennent pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention et, en particulier ceux utilisés pour les pâtes kraft, à savoir les bois résineux comme, par exemple, les diverses espèces de pins et de sapins et les bois feuillus comme, par exemple, le hêtre, le chêne, l'eucalyptus et le charme.

Selon l'invention, le peroxyacide organique est sélectionné parmi l'acide performique et les peroxyacides aliphatiques carboxyliques comportant un seul groupement percarboxylique et une chaîne alkyle saturée linéaire ou ramifiée de moins de 11 atomes de carbone. Les peroxyacides carboxyliques aliphatiques à chaîne alkyle saturée linéaire comportant moins de 6 atomes de carbone sont préférés. Des exemples de tels peroxyacides sont l'acide peracétique, l'acide perpropanoïque, l'acide n-perbutanoïque et l'acide n-perpentanoïque. L'acide peracétique est particulièrement préféré en raison de son efficacité et de la relative simplicité de ses modes de préparation.

Dans une variante au procédé selon l'invention, le peroxyacide organique est sélectionné parmi les diperoxyacides carboxyliques comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de moins de 16 atomes de carbone et deux groupements percarboxyliques substitués sur des atomes de carbone situés en position alpha-omega l'un par rapport à l'autre. Des exemples de tels peroxyacides sont l'acide 1,6-diperoxyhexane-

dioïque, l'acide 1,8-diperoxyoctanedioïque et l'acide 1,10-diperoxydécanedioïque, et l'acide 1,12-diperoxydodécanedioïque.

Dans une autre variante au procédé selon l'invention, le peroxyacide organique est sélectionné parmi les peroxyacides aromatiques comportant au moins un groupement percarboxylique par noyau benzénique.

5 De préférence, on choisira les peroxyacides aromatiques qui ne comportent qu'un seul groupement percarboxylique par noyau benzénique. Un exemple d'un tel acide est l'acide peroxybenzoïque.

Une autre variante au procédé selon l'invention consiste à choisir un peroxyacide organique substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par tout autre substituant fonctionnel organique. Par tout autre substituant fonctionnel organique, on entend désigner un groupement fonctionnel tel que le groupement

10 carbonyle (cétone, aldéhyde ou acide carboxylique), le groupement alcool, les groupements contenant de l'azote tels que les groupements nitrile, nitro, amine et amide, les groupements contenant du soufre tels que les groupements sulfo et mercapto.

Le peroxyacide peut indifféremment être mis en oeuvre à l'état d'une solution aqueuse de peroxyacide ou encore sous forme d'un sel d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalinoterreux de ce

15 peroxyacide.

Selon l'invention, la solution aqueuse de peroxyacide organique a une teneur pondérale en peroxyde d'hydrogène qui ne dépasse pas 20 % du poids du peroxyacide. De préférence, le poids de peroxyde d'hydrogène dans la solution aqueuse de peroxyacide ne dépassera pas 8 % de celui du peroxyacide organique et, de manière particulièrement préférée, ne dépassera pas 6 % de ce poids.

20 La solution aqueuse de peroxyacide organique ne contenant qu'une faible quantité de peroxyde d'hydrogène conforme à l'invention peut être préparée selon toute technique appropriée visant à obtenir une solution aqueuse de peroxyacide organique dont la teneur en peroxyde d'hydrogène ne dépasse pas 20 % en poids du peroxyacide.

Selon une variante de l'invention, qui est préférée, on prépare la solution aqueuse de peroxyacide par

25 purification d'une solution aqueuse de ce peracide contenant du peroxyde d'hydrogène à raison de plus de 20 % en poids du peroxyacide, telles que les solutions obtenues par réaction à l'équilibre chimique entre une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et une solution aqueuse de l'acide organique correspondant au peroxyacide en présence d'une petite quantité d'un catalyseur, par exemple un acide fort inorganique. Une variante particulièrement préférée consiste à opérer la purification de la solution de

30 peroxyacide par distillation. Si la solution épurée de peroxyacide obtenue n'est pas stockée à basse température, il est recommandé de la mettre en oeuvre sans tarder selon le procédé conforme à l'invention sous peine de voir y réapparaître des quantités substantielles de peroxyde d'hydrogène dues au retour vers l'équilibre chimique des composés présents dans la solution.

Le traitement selon l'invention peut se faire dans tout type d'appareillage approprié pour le traitement

35 de pâte à papier au moyen de réactifs neutres ou acides. La cuve de rétention de la pâte écrue présente dans toutes les installations de blanchiment et jouant le rôle de réservoir tampon entre l'unité de cuisson du bois et l'unité de blanchiment de la pâte convient particulièrement bien pour la réalisation du procédé selon l'invention. La pâte peut ainsi y être traitée pendant son stockage sans nécessiter l'investissement d'un appareil spécifique onéreux. En variante, la pâte peut être stockée en pile pendant une durée appropriée :

40 méthode connue sous le nom de blanchiment en tas ("steep bleaching"). Cette méthode a l'avantage de ne pas requérir une grande cuve de rétention pour les durées de réaction plus longues.

Le traitement avec le peroxyacide organique s'effectue généralement à une température d'au moins 25 °C et, de préférence, d'au moins 50 °C. De même, cette température ne dépasse généralement pas 98 °C et, de préférence, pas 95 °C. Le plus souvent, on effectue le traitement avec le peroxyacide organique

45 à pression atmosphérique. La durée de ce traitement dépend de la température et de l'essence du bois ayant servi à préparer la pâte, ainsi que de l'efficacité de la cuisson qui a précédé. Généralement, des durées d'au moins 15 minutes conviennent. Des durées d'au moins environ 45 minutes conviennent bien. Dans la plupart des cas, la durée de ce traitement ne dépasse pas 360 minutes, mais par exemple dans le blanchiment en tas, des durées pouvant aller jusqu'à 5 jours conviennent aussi.

50 La consistance de l'étape de traitement par le peroxyacide organique sera généralement choisie égale ou supérieure à 1 % de matières sèches et, le plus souvent, d'au moins 10 %. De même, la consistance de l'étape de traitement par le peroxyacide organique ne dépassera pas généralement 40 %.

Dans le procédé selon l'invention, la quantité de peroxyacide organique utilisée est choisie en fonction du taux de lignine résiduelle dans la pâte ainsi que de la durée moyenne du traitement. Généralement, des

55 quantités d'au moins 0,5 % et, de préférence, d'au moins 1 % en poids de peroxyacide par rapport à la pâte sèche conviennent bien. Le plus souvent, on utilisera une quantité de peroxyacide ne dépassant pas 10 % et, de préférence, pas 5 % en poids par rapport à la pâte sèche.

Il peut être intéressant, en variante, de faire précéder le traitement par le peroxyacide organique par une étape de prétraitement décontaminant au moyen d'une solution aqueuse acide. Cette étape a pour but d'extraire de la pâte les impuretés présentes sous forme d'ions métalliques qui sont nuisibles au bon déroulement des opérations de blanchiment et/ou de délignification. Tous les acides inorganiques ou organiques utilisés en solution aqueuse, seuls ou en mélange conviennent. Les acides forts inorganiques tels que, par exemple, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique conviennent bien. L'acide sulfurique est particulièrement préféré.

Il est avantageux que le prétraitement décontaminant acide soit en outre réalisé en présence d'un agent complexant des ions métalliques. A cette fin, des mélanges des acides forts inorganiques cités plus haut avec des acides organiques de la classe des acides aminopolycarboxyliques ou aminopolyposphoniques ou leurs sels de métaux alcalins conviennent particulièrement bien. Des exemples d'acides aminopolycarboxyliques adéquats sont l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'acide cyclohexanediaminetétraacétique et l'acide nitrilotriacétique. L'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) est préféré. Des exemples d'acides aminopolyposphoniques sont l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènegosphonique) (DTMPA), l'acide éthylènediaminetétra(méthylènegosphonique), l'acide cyclohexanediaminetétra(méthylènegosphonique) (CDTMPA) et l'acide nitrilotri(méthylènegosphonique). Le DTMPA est préféré. Les quantités d'agent complexant à mettre en oeuvre dépendent de l'efficacité de l'agent complexant sélectionné et de la teneur en métaux de la pâte à traiter. En pratique, on met généralement en oeuvre au moins 0,01 % en poids d'agent complexant par rapport à la pâte sèche et, le plus souvent, au moins 0,05 %. De même, on ne dépasse généralement pas 1 % en poids d'agent complexant par rapport à la pâte sèche et, le plus souvent, pas 0,25 %.

Les conditions opératoires du prétraitement décontaminant acide ne sont pas critiques. Elles doivent être déterminées dans chaque cas particulier en fonction du type de pâte à papier et de l'appareillage dans lequel s'effectue le traitement. D'une manière générale, il convient de fixer le choix de l'acide et la quantité mise en oeuvre pour imposer au milieu un pH inférieur à 7, par exemple d'au moins environ 1 à au plus environ 6,5. Des pH spécialement avantageux sont ceux d'au moins environ 2,0 à au plus environ 5,0. La température et la pression ne sont pas critiques, la température ambiante et la pression atmosphérique conviennent généralement bien. La durée du prétraitement 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 15 minutes environ à plusieurs heures.

On peut aussi remplacer le prétraitement décontaminant par l'incorporation dans l'étape de délignification au peroxyacide elle-même d'un ou plusieurs agents complexants des ions métalliques. Ces derniers sont choisis parmi les mêmes agents complexants que ceux décrits plus haut pour l'étape de prétraitement décontaminant. Une possibilité supplémentaire est la combinaison du prétraitement décontaminant avec l'incorporation d'un ou plusieurs agents complexants dans l'étape de délignification.

Dans une autre variante au procédé selon l'invention, on peut, si l'on désire obtenir de hauts niveaux de blancheur, faire suivre le traitement avec un peroxyacide par une séquence d'étapes supplémentaires de blanchiment impliquant ou non des réactifs chlorés. Des exemples de telles étapes sont les suivantes : étapes à l'oxygène gazeux ou à l'ozone, étapes au peroxyde d'hydrogène alcalin en présence ou non d'oxygène gazeux, étapes au dioxyde de chlore ou à l'hypochlorite de sodium, extractions alcalines à la soude caustique.

Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention, sans pour autant en limiter sa portée.

Dans les exemples, les mesures ont été effectuées conformément aux normes suivantes :

- blancheur : Tappi Methods T218, OM83 et T525, OM86
- indice kappa : Tappi Method T236, CM85
- viscosité : Tappi Method T230, OM89

Exemples 1R à 3R : (non conformes à l'invention)

L'effet d'une délignification à l'acide peracétique a été étudié sur une pâte kraft de feuillus (blancheur initiale 28,7 °ISO, indice kappa 16,7 et viscosité 27,4 cps) au moyen d'une séquence en deux étapes : acide peracétique - extraction à la soude caustique. L'étape d'extraction à la soude caustique a été effectuée dans des conditions constantes de température (77 °C), de durée (45 minutes) et de consistance (10 % en poids de matières sèches). L'étape à l'acide peracétique a été effectuée sous diverses conditions de température s'échelonnant de 71 °C à 93 °C, les autres conditions restant constantes : durée de 180 minutes, quantité d'acide peracétique de 3 % en poids par rapport à la matière sèche et consistance de 10 % en matières sèches.

EP 0 578 303 A1

L'acide peracétique utilisé était une solution aqueuse contenant 12,4 % en poids d'acide peracétique, 15,7 % de peroxyde d'hydrogène, 29,6 % d'acide acétique et 0,8 % d'acide sulfurique.

Les résultats sont donnés dans le tableau qui suit :

| | | | | | | |
|----|------------|------------------------------|----------------|----------|--------------------|---------------|
| 5 | Exemple No | Température étape Paa ° C | pH étape init. | Paa fin. | Indice kappa final | Viscosité cps |
| | 1R | 71 | 4,1 | 4,0 | 9,4 | 13,0 |
| | 2R | 82 | 4,1 | 4,0 | 8,7 | 6,5 |
| 10 | 3R | 93 | 4,1 | 4,0 | 8,5 | 2,8 |

Exemples 4 à 6 : (conformes à l'invention)

15 On a reproduit les exemples 1R à 3R en remplaçant la solution aqueuse d'acide peracétique par une solution d'acide peracétique distillé contenant 27,2 % en poids d'acide peracétique, 1,97 % en poids de peroxyde d'hydrogène, 9,6 % en poids d'acide acétique et moins de 0,1 % en poids d'acide sulfurique.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau qui suit :

| | | | | | | |
|----|---------------|------------------------------|----------------|----------|--------------------|---------------|
| 20 | Exemple No | Température étape Paa ° C | pH étape init. | Paa fin. | Indice kappa final | Viscosité cps |
| | 4 | 71 | 5,3 | 4,5 | 7,4 | 16,1 |
| | 5 | 82 | 5,3 | 4,5 | 7,5 | 13,8 |
| 25 | 6 | 93 | 5,3 | 4,6 | 8,0 | 11,8 |

Revendications

- 30
1. Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'un peroxyacide organique selon lequel on traite la pâte écrue provenant de l'opération de cuisson par une solution aqueuse de ce peroxyacide organique, caractérisé en ce que la solution aqueuse de peroxyacide a une teneur pondérale en peroxyde d'hydrogène qui ne dépasse pas 20 % du poids du peroxyacide.
 - 35 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur pondérale en peroxyde d'hydrogène ne dépasse pas 8 % du poids du peroxyacide.
 - 40 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le peroxyacide organique est purifié avant son emploi par une opération de distillation.
 - 45 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le peroxyacide organique est sélectionné parmi l'acide performique et les peroxyacides aliphatiques carboxyliques comportant un seul groupement percarboxylique et une chaîne alkyle saturée linéaire ou ramifiée de moins de 11 atomes de carbone.
 - 50 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le peroxyacide organique est sélectionné parmi les diperoxyacides carboxyliques comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de moins de 16 atomes de carbone et deux groupements percarboxyliques substitués sur des atomes de carbone situés en position alpha-omega l'un par rapport à l'autre.
 - 55 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le peroxyacide organique est sélectionné parmi les peroxyacides aromatiques comportant un groupement percarboxylique par noyau benzénique.
 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on fait précéder le traitement par le peroxyacide organique par une étape de prétraitement décontaminant au moyen d'une solution aqueuse acide.

EP 0 578 303 A1

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution aqueuse acide contient au moins un agent complexant des ions métalliques.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on incorpore au traitement au peroxyacide un agent complexant des ions métalliques.
10. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 à la délignification des pâtes kraft.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 20 1885

| 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) |
| Y | FR-A-1 014 536 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMP.) | 1,4 | D21C9/16 |
| A | * le document en entier * --- | 5,6,10 | |
| Y | DATABASE WPI Section Ch, Week 9229, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D23, AN 92-240185 & SU-A-1 668 358 (BATOG A E) 7 Août 1991 * abrégé * | 1,4 | |
| A | --- | 3 | |
| D,A | ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY vol. 53, no. 4, Octobre 1982, APPLETON US page 499 YOTSUYA, M. ET AL. 'Bleaching of pulp with peroxide.' * abrégé no. 4578 * & JP-A-57 021 591 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 4 Février 1982 | 1,4,7,8,10 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) |
| P,X | ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY vol. 63, no. 8, Février 1993, ATLANTA US page 910 HILL, R.T. ET AL. 'Peracetic acid. Effective alternative for chlorine compound-free delignification of kraft pulp.' * abrégé 9691 * ----- | 1,3,4,10 | D21C |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 30 SEPTEMBRE 1993 | 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 | |