

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 726 979 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

13.05.1998 Bulletin 1998/20

(51) Int Cl.⁶: **D21C 9/10, D21C 9/16**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP94/03591

(21) Numéro de dépôt: **94931026.2**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 95/12709 (11.05.1995 Gazette 1995/20)

(22) Date de dépôt: **28.10.1994**

(54) **PROCEDE POUR LE BLANCHIMENT D'UNE PATE A PAPIER CHIMIQUE**

VERFAHREN ZUM BLEICHEN VON ZELLSTOFF

PROCESS FOR BLEACHING A CHEMICAL PULP

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

(30) Priorité: **04.11.1993 BE 9301215**

(43) Date de publication de la demande:
21.08.1996 Bulletin 1996/34

(73) Titulaire: **SOLVAY INTEROX (Société Anonyme)**
B-1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventeurs:
• **DESPREZ, François**
B-1180 Bruxelles (BE)

• **TROUGHTON, Nicholas, A.**
B-1020 Bruxelles (BE)
• **DEVENYNS, Johan**
B-1020 Bruxelles (BE)

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

(56) Documents cités:
EP-A- 0 208 625 **EP-A- 0 402 335**
EP-A- 0 433 138

EP 0 726 979 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

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

Il est connu de traiter les pâtes à papier chimiques écruées obtenues par cuisson de matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques au moyen d'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 réagir 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.

Depuis environ une vingtaine d'années, on a proposé de faire précéder la première étape de traitement au moyen de chlore ou de l'association chlore - dioxyde de chlore par une étape à l'oxygène gazeux en milieu alcalin. (KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology Third Edition Vol. 19, New-York 1982, page 415, 3e paragraphe et page 416, 1er et 2e paragraphes). Le taux de délignification que l'on obtient par ce traitement à l'oxygène n'est cependant pas suffisant si l'on vise à produire des pâtes chimiques de haute blancheur dont les propriétés mécaniques ne sont pas dégradées.

La demande de brevet EP-A-0 433 138 divulgue des séquences de blanchiment comprenant les trois étapes successives Acide - Peroxyde d'hydrogène alcalin - Acide (page 3, lignes 35 à 37). L'étape P y est effectuée à une température de 55 à 85°C.

La demande de brevet EP-A-0 402 335 divulgue des séquences de blanchiment comportant deux étapes : Séquestrant - Peroxyde d'hydrogène alcalin. L'étape P est effectuée à une température de 50 à 130°C (page 12, revendication 11). La séquence peut être suivie d'étapes de blanchiment traditionnelles comprenant des réactifs chlorés (exemple 7, page 9).

Il a été proposé (demande de brevet EP-A1-0456626) de blanchir des pâtes kraft au moyen de peroxyde d'hydrogène selon une séquence Q P ou O Q P (le sigle Q représentant une étape avec un séquestrant des ions métalliques, le sigle P une étape au peroxyde d'hydrogène et le sigle O une étape à l'oxygène). Il est cependant difficile avec ce procédé d'obtenir une blancheur finale supérieure à 85 °ISO, sans recourir à des étapes supplémentaires mettant en oeuvre des réactifs chlorés tels que le dioxyde de chlore.

L'invention remédie à ces inconvénients des procédés connus, en fournissant un procédé nouveau de délignification et/ou de blanchiment de pâtes à papier chimiques qui permet d'atteindre des niveaux élevés de blancheur sans dégrader trop fortement la cellulose et sans mettre en oeuvre de réactifs chlorés.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement comprenant au moins les étapes suivantes, effectuées dans l'ordre :

Q P A où le sigle Q représente une étape de décontamination de la pâte en ses métaux de transition, le sigle A représente une étape avec un acide non peroxygéné et le sigle P représente une étape avec du peroxyde d'hydrogène alcalin réalisée à une température supérieure à 100°C.

De façon préférée, l'invention concerne un procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes selon lequel les étapes de traitement sont exemptes de réactifs chlorés et la séquence comprend les étapes suivantes, effectuées dans l'ordre :

Q P A P

Par pâte à papier chimique on entend désigner les pâtes ayant 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). On entend également désigner ainsi les pâtes chimico-mécaniques et les pâtes semi-chimiques, par exemple 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) qui peuvent aussi être blanchies par le procédé selon l'invention, de même que les pâtes obtenues par des procédés utilisant des solvants, comme, par exemple, 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 ou une cuisson au sulfite. 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 et au sulfite, 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, la première étape est une étape de décontamination de la pâte en ses métaux de transition (étape Q).

Selon une première variante de l'invention, l'étape Q consiste à traiter la pâte par au moins un agent séquestrant tel qu'un phosphate ou polyphosphate inorganique, comme, par exemple, un pyrophosphate ou un métaphosphate de métal alcalin, un polycarboxylate ou un aminopolycarboxylate organique comme, par exemple, les acides tartrique, citrique, gluconique, éthylènediaminetétraacétique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, l'acide poly- α -hydroxyacrylique et ses sels ou un polyphosphonate organique comme les acides éthylènediaminetétraméthylènegphosphonique, diéthylènetriaminepenta(méthylènegphosphonique), cyclohexanediaminetétraméthylènegphosphonique et leurs sels. Les acides éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) ont donné d'excellents résultats.

Le séquestrant est généralement mis en oeuvre à l'étape Q en quantité d'au plus 1,5 g de séquestrant pour 100 g de pâte sèche. Le plus souvent, cette quantité est au plus de 1,0 g de séquestrant pour 100 g de pâte sèche. Elle est souvent d'au moins 0,01 g/100 g de pâte sèche.

En plus du séquestrant, on peut aussi, selon cette première variante, ajouter une faible quantité d'acide à l'étape Q. La quantité d'acide mise en oeuvre pour ce faire sera généralement réglée pour imposer au milieu un pH d'environ 5.

L'étape Q peut aussi, selon une deuxième variante, consister en un traitement par un acide exempt d'un séquestrant, suivi d'une addition de sel soluble de magnésium en quantité telle que le rapport pondéral de la quantité de Mg à celle de Mn présents dans la pâte soit d'au moins 30. Il n'est en outre généralement pas utile que la quantité de Mg dépasse celle pour laquelle le rapport pondéral Mg/Mn est égal à 10^4 .

Par acide, on entend désigner les anhydrides ou les acides inorganiques tels que l'anhydride sulfureux et les acides sulfurique, sulfureux, chlorhydrique, phosphorique et nitrique ou leurs sels acides, ainsi que les acides organiques tels que les acides carboxyliques ou phosphoniques ou leurs sels acides. L'anhydride sulfureux ou les bisulfites de métal alcalin ou alcalino-terreux conviennent bien. Par bisulfite on entend désigner les sels acides de l'acide sulfureux répondant à la formule $Me(HSO_3)_n$, dans laquelle Me symbolise un atome de métal de valence n, n étant un nombre entier valant 1 ou 2.

Selon cette deuxième variante, la quantité d'acide à mettre en oeuvre dépendra du type de bois et de la quantité d'impuretés métalliques qu'il contient. En général, on mettra en oeuvre une quantité d'acide telle que le pH de la pâte soit d'au moins environ 5 et, de préférence, environ 5,5. De même, on ajustera souvent la quantité d'acide pour que le pH ne dépasse pas 7 et, de préférence, pas 6,5. Lorsque l'étape Q est exempte de séquestrant, le pH sera réglé de manière à rendre le milieu sensiblement plus acide, c'est-à-dire, de pH au plus égal à 5 et, de préférence, au plus égal à 4,5. Généralement, on évitera, afin de ne pas dégrader la pâte, de descendre en dessous de pH 2,0 et, de préférence, en dessous de pH 2,5.

L'étape Q s'effectue généralement à une pression voisine de la pression atmosphérique et à une température suffisante pour assurer une consommation efficace de l'acide et/ou du séquestrant et, dans le même temps pas trop élevée pour ne pas dégrader la cellulose et ne pas grever le coût énergétique des moyens de chauffage mis en oeuvre dans ladite étape. En pratique, une température d'au moins 40 °C et, de préférence, d'au moins 50 °C convient bien. De même, il est avantageux que la température ne dépasse pas 100 °C et, de préférence pas 95 °C. Les meilleurs résultats ont été obtenus à 50-55 °C.

La durée de l'étape Q doit être suffisante pour assurer une réaction complète. Bien que des durées plus longues soient sans influence sur le taux de délignification de la pâte ainsi que sur ses qualités de résistance intrinsèques, il n'est pas conseillé de prolonger la durée de la réaction au-delà de celle nécessaire à l'achèvement de la réaction de façon à limiter les coûts d'investissement et les coûts énergétiques de chauffage de la pâte. En pratique, 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. Des durées d'au moins 10 minutes et, de préférence, d'au moins 15 minutes sont en général suffisantes. De même, les durées de prétraitement ne dépassent généralement pas 90 minutes et, de préférence pas 60 minutes. Une durée d'environ 30 minutes a donné d'excellents résultats.

L'étape Q s'effectue généralement à une consistance en pâte d'au moins 2 % de matières sèches et, de préférence, d'au moins 2,5 % de matières sèches. Le plus souvent, cette consistance ne dépasse pas 15 % et, de préférence pas 10 %. La consistance d'environ 3 % de matières sèches a donné d'excellents résultats.

Selon l'invention, la séquence préférée est une séquence QPAP. Dans cette séquence, les symboles P désignent des étapes au peroxyde d'hydrogène alcalin. La nature de l'alcali doit être telle que celui-ci présente une bonne efficacité d'extraction de la lignine oxydée en même temps qu'une bonne solubilité. Un exemple d'un tel alcali est l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse. La quantité d'alcali à mettre en oeuvre doit être suffisante pour maintenir le pH à une valeur d'au moins 10 et, de préférence d'au moins 11. La quantité d'alcali doit aussi être ajustée pour assurer une consommation suffisante du peroxyde à la fin de la réaction. En pratique, lorsque l'étape P est effectuée en l'absence de stabilisant, ou lorsque du silicate de sodium est présent à titre de stabilisant, des quantités d'alcali d'au moins 1 et d'au plus 3 g d'alcali pour 100 g de pâte sèche conviennent bien. Dans le cas où un stabilisant donnant lieu à une réaction acide en solution aqueuse est employé, on augmentera les quantités d'alcali pour maintenir un pH d'au moins 10. Dans ce cas, des quantités d'alcali pouvant aller jusqu'au plus 8 g/100 g pâte sèche peuvent être employées.

On utilisera, en plus de ces quantités d'alcali une quantité de peroxyde d'hydrogène d'au moins 0,3 g H_2O_2 /100 g de pâte sèche et, de préférence, d'au moins 0,5 g/100 g de pâte sèche. Il convient aussi généralement que les quantités de peroxyde d'hydrogène ne dépassent pas 5,0 g H_2O_2 /100 g de pâte sèche et, de préférence, ne dépassent pas 4,0 g/100 g de pâte sèche.

La température des étapes P doit être ajustée de façon à rester au moins égale à 50 °C et, de préférence à 70 °C. Elle doit aussi ne pas dépasser 150 °C et, de préférence, ne pas dépasser 135 °C. Une température de 90 °C a donné d'excellents résultats.

Selon l'invention au moins une des étapes P de la séquence à une température supérieure à 100 °C. La température de cette étape P est de préférence d'au moins 110 °C. Elle ne dépasse généralement pas 140 °C et, de préférence, pas 135 °C.

La durée des étapes P doit être suffisante pour que la réaction de blanchiment soit aussi complète que possible. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire une rétrogradation de la blancheur de la pâte. En pratique, elle sera fixée à une valeur d'au moins 60 minutes et, de préférence, d'au moins 90 minutes. Elle devra aussi le plus souvent ne pas dépasser 600 et, de préférence, 500 minutes.

La consistance des étapes P est généralement choisie inférieure ou égale à 50 % en poids de matières sèches et, de préférence, à 40 % de matières sèches. Elle ne sera souvent pas inférieure à 5 % et, de préférence, pas inférieure à 8 %. Une consistance de 10 % a donné de bons résultats.

La consistance de la dernière étape P peut, en variante, être avantageusement choisie parmi les valeurs élevées d'au moins 25 % en poids de matières sèches et, de préférence de 30 % ou plus. Dans cette variante, la consistance des autres étapes P seront généralement au plus de 20 %. Il conviendra aussi, le plus souvent, que la consistance des autres étapes P soient d'au moins 8 %.

Selon l'invention, l'étape A est une étape de traitement avec un acide non peroxygéné. Par acide non peroxygéné, on entend désigner tout acide inorganique ou organique dont la molécule ne contient pas le groupe peroxy -O-O-. Tous les acides inorganiques ou organiques usuels utilisés en solution aqueuse, seuls ou en mélange conviennent. Les acides forts inorganiques tels que, par exemple, l'acide sulfurique, phosphorique, nitrique ou l'acide chlorhydrique conviennent bien. L'acide sulfurique, en solution aqueuse a donné d'excellents résultats.

Les conditions opératoires de l'étape A doivent être déterminées dans chaque cas particulier en fonction du type de pâte à papier et de l'essence de bois utilisés. 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 substantiellement 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 2,5 et d'au plus environ 5,5. La température et la pression ne sont pas critiques, la pression atmosphérique et des températures d'au moins 10 °C à au plus 100 °C convenant 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 30 minutes environ à plusieurs heures.

Dans l'étape A, on peut introduire, en plus de l'acide un sel de magnésium soluble en milieu acide aqueux. Généralement la quantité de magnésium que l'on peut ajouter ne dépasse pas 0,4 g de magnésium pour 100 g de pâte sèche et, de préférence, 0,1 g / 100 g pâte sèche. Lorsqu'un sel de Mg est introduit, sa quantité est d'au moins 0,005 g/100 g de pâte sèche.

Selon une autre variante de l'invention, l'étape A peut consister en un simple lavage de la pâte au moyen d'une solution aqueuse acide. Dans le cas d'une séquence QPAP, ce lavage acide peut être intercalé entre les deux étapes P.

Une autre variante du procédé selon l'invention consiste à répéter une deuxième fois les étapes P et A de façon à réaliser la séquence complète Q P A P A P.

Dans une autre variante au procédé selon l'invention, on peut faire précéder la séquence par une étape à l'oxygène (étape O). Cette étape à l'oxygène s'effectue par mise en contact de la pâte avec de l'oxygène gazeux sous une pression d'au moins 20 kPa et d'au plus 1000 kPa en présence d'un composé alcalin en quantité telle que le poids de composé alcalin par rapport au poids de pâte sèche soit d'au moins 0,5 et d'au plus 5 %.

Une forme de réalisation particulière du procédé consiste à recycler tout ou partie des effluents de la deuxième et/ou de la troisième étape P vers une étape P située plus tôt dans la séquence. Un recyclage analogue des effluents de la deuxième étape acide, lorsqu'elle est présente, vers la première étape acide de la séquence peut aussi être réalisé. On peut aussi combiner dans une même séquence les recyclages des effluents des étapes P vers une étape P qui précède et celui des effluents d'une étape acide vers une étape acide qui précède. Ces recyclages présentent l'avantage d'économiser les produits chimiques mis en oeuvre via la récupération du réactif non consommé.

La température de l'étape à l'oxygène doit généralement être de 70 °C ou plus et, de préférence, d'au moins 80 °C. Il convient aussi que cette température ne dépasse pas 130 °C et, de préférence, ne dépasse pas 120 °C.

La durée du traitement par l'oxygène doit être suffisante pour que la réaction de l'oxygène avec la lignine contenue dans la pâte soit complète. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire des dégradations dans la structure des chaînes cellulose de la pâte. En pratique, elle sera de 30 minutes ou plus et, de préférence, d'au moins 40 minutes. Habituellement, elle ne dépassera pas 120 minutes et, de préférence, ne

dépassera pas 80 minutes.

Le traitement de la pâte par l'oxygène peut aussi se faire en présence d'un agent protecteur de la cellulose tel que les sels solubles de magnésium, les agents séquestrants organiques comme les acides polycarboxyliques ou phosphoniques. Les sels de magnésium sont préférés, en particulier, le sulfate de magnésium heptahydraté employé à raison de 0,02 à 1 % en poids par rapport à la pâte sèche.

La consistance en pâte lors de l'étape 0 n'est généralement pas inférieure à 8 % en poids de matières sèches et, de préférence, pas inférieure à 10 %. Cette consistance ne dépasse habituellement pas 30 % en poids de matières sèches et, de préférence, 25 %.

En variante, l'étape 0 peut aussi être effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène (étape 0p). La quantité de peroxyde d'hydrogène que l'on peut incorporer à l'étape 0 n'est généralement pas inférieure à 0,2 g H₂O₂ pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas inférieure à 0,5 g. De même on ne dépassera habituellement pas 2,5 g H₂O₂ pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas 2 g.

D'une manière analogue, la première étape P peut aussi être renforcée par la présence d'oxygène gazeux (étape Eop). Dans ce cas, la pression d'oxygène mise en oeuvre sera le plus souvent d'au moins 20 kPa et d'au plus 1000 kPa.

Dans une autre variante du procédé selon l'invention, on peut incorporer en un point quelconque de la séquence d'étapes de traitement une étape supplémentaire enzymatique consistant à traiter la pâte avec au moins une enzyme (étape X). Ce traitement enzymatique peut aussi être réalisé avant ou après l'étape de prétraitement à l'oxygène.

Par enzyme, on entend désigner toute enzyme capable de faciliter la délignification, par les étapes de traitement ultérieures à l'étape de traitement avec l'enzyme, d'une pâte à papier chimique écrue provenant de l'opération de cuisson ou d'une pâte à papier chimique ayant déjà été soumise à une étape de traitement par de l'oxygène.

De préférence, on utilisera une enzyme alcalophile, c'est-à-dire une enzyme dont l'efficacité maximale se situe dans la zone de pH alcalins, et tout particulièrement à un pH de 7.5 et plus.

Une catégorie d'enzymes bien adaptées au procédé selon l'invention sont les hémicellulases. Ces enzymes sont aptes à réagir avec les hémicelluloses sur lesquelles est fixée la lignine présente dans la pâte.

De préférence, les hémicellulases mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention sont des xylanases, c'est-à-dire des enzymes hémicellulolytiques capables de couper les liens xylane qui constituent une partie majeure de l'interface entre la lignine et le reste des carbohydrates. Un exemple de xylanase conforme au procédé selon l'invention est la 1,4-β-D-xylane xylanohydrolase, EC 3.2.1.8.

Les xylanases préférées dans les procédés selon l'invention peuvent être d'origines diverses. Elles peuvent en particulier avoir été secrétées par une large gamme de bactéries et de champignons.

Les xylanases d'origine bactérienne sont particulièrement intéressantes. Parmi les xylanases d'origine bactérienne, les xylanases secrétées par les bactéries du genre Bacillus ont donné de bons résultats.

Les xylanases dérivées de bactéries du genre Bacillus et de l'espèce pumilus ont donné d'excellents résultats. Parmi celles-ci, les xylanases provenant de Bacillus pumilus PRL B12 sont tout particulièrement intéressantes.

Les xylanases de Bacillus pumilus PRL B12 conformes à l'invention peuvent provenir directement d'une souche de Bacillus pumilus PRL B12 ou encore d'une souche hôte d'un microorganisme différent qui a préalablement été manipulé génétiquement pour exprimer les gènes codant pour la dégradation des xylnes du Bacillus pumilus PRL B12.

De préférence, on utilisera une xylanase purifiée qui ne contient pas d'autres enzymes. En particulier, il est préféré que la xylanase conforme au procédé selon l'invention ne contienne pas de cellulase afin de ne pas détruire les chaînes polymériques de cellulose de la pâte.

Une variante intéressante du procédé selon l'invention consiste à effectuer l'étape enzymatique X en présence d'au moins un séquestrant des ions métalliques. Les séquestrants des ions métalliques peuvent avantageusement être choisis parmi les séquestrants convenant pour l'étape Q qui sont décrits plus haut.

Le procédé conforme à l'invention s'applique au blanchiment de toute espèce de pâte chimique. Il convient bien pour délignifier les pâtes kraft et au sulfite. Il est particulièrement bien adapté au traitement des pâtes kraft.

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

Exemples 1R à 8R (non conformes à l'invention)

Un échantillon de pâte de résineux ayant subi une cuisson kraft (blancheur initiale 27,9 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470-1977(F), indice kappa 26,7 mesuré selon la norme SCAN C1-59 et degré de polymérisation 1680 exprimé en nombre d'unités glucosiques et mesuré selon la norme SCAN C15-62) a été traité suivant une séquence de 2 étapes 0 P dans les conditions suivantes :

1e étape : étape au DTPA (étape Q) :	
teneur en DTPA, g/100g pâte sèche	0,2
température, degrés C	90

EP 0 726 979 B1

(suite)

<u>1e étape</u> : étape au DTPA (étape Q) :	
durée, min	60
consistance, % en poids de matière sèche	4
<u>2e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :	
teneur en H_2O_2 , g/100g pâte sèche	5
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche	4
teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche	0 à 1
teneur en $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, g/100g pâte sèche	0,5
température, degrés C	90 et 120
durée, min	120
consistance, % en poids de matière sèche	10

où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènegosphonique). Les teneurs en DTMPANa₇ et les températures mises en oeuvre dans chacun des exemples 1R à 8R ont été les suivants :

Exemple No.	DTMPANa ₇ g/100g m.s.	Température étape P °C
1R	0	90
2R	0,25	90
3R	0,50	90
4R	1,00	90
5R	0	120
6R	0,25	120
7R	0,50	120
8R	1,00	120

A l'issue de chaque étape de traitement, la pâte a subi un lavage à l'eau déminéralisée à température ambiante. Après traitement, on a déterminé l'indice kappa et la blancheur de la pâte. Les résultats figurent au tableau qui suit.

Exemple No	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final
1R	66,5	11,3
2R	68,2	11,2
3R	68,7	11,2
4R	68,2	11,6
5R	71,2	8,1
6R	77,1	7,6
7R	75,5	7,8
8R	72,9	8,1

On voit que malgré la quantité importante de peroxyde d'hydrogène mise en oeuvre, il n'a pas été possible de dépasser 78 °ISO de blancheur.

Exemple 9 : (conforme à l'invention)

Le même échantillon de pâte qu'aux exemples 1R à 8R a été blanchi selon la séquence Q P A P. Les conditions opératoires réalisées ont été les suivantes :

<u>1e étape</u> : étape au DTPA (étape Q) :	
H_2SO_4 (pour pH 5)	0,54
teneur en DTPA, g/100g pâte sèche	0,2
température, degrés C	90

EP 0 726 979 B1

(suite)

<u>1e étape</u> : étape au DTPA (étape Q) :		
durée, min		60
consistance, % en poids de matière sèche		4
<u>2e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :		
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche		3
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche		4
teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche		0,25
température, degrés C		120
durée, min		120
consistance, % en poids de matière sèche		10
<u>3e étape</u> : étape à l'acide sulfurique (étape A) :		
H ₂ SO ₄ , quantité nécessaire pour atteindre pH		3
température, degrés C		90
durée, min		120
consistance, % en poids de matière sèche		10
<u>4e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :		
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche		2
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche		1,7
teneur en silicate de Na 38 °Bé, g/100g de pâte sèche		3
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche		1
température, degrés C		120
durée, min		180
consistance, % en poids de matière sèche		30

A l'issue de chaque étape de traitement, la pâte a subi un lavage à l'eau déminéralisée à température ambiante. En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa et la blancheur de la pâte. Les résultats obtenus ont été :

Exemple No	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final
9	84,4	4,4

Exemple 10R : (non conforme à l'invention)

Le même échantillon de pâte qu'aux exemples 1R à 9 a été blanchi selon la séquence 0 Q P P. Les conditions opératoires réalisées ont été les suivantes :

<u>1e étape</u> : étape à l'oxygène (étape O) :		
pression, bar		6
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche		4
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche		0,5
température, degrés C		120
durée, min		60
consistance, % en poids de matière sèche		12
<u>2e étape</u> : étape au DTPA (étape Q) :		
teneur en DTPA, g/100g pâte sèche		0,12
température, degrés C		55
durée, min		30
consistance, % en poids de matière sèche		3

EP 0 726 979 B1

(suite)

5

10

<u>3e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :	
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche	3
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche	4
teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche	0,25
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche	1
température, degrés C	120
durée, min	120
consistance, % en poids de matière sèche	10

où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylène phosphonique).

15

20

<u>4e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :	
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche	1
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche	1,5
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche	1
température, degrés C	120
durée, min	180
consistance, % en poids de matière sèche	30

25

A l'issue de chaque étape de traitement, la pâte a subi un lavage à l'eau déminéralisée à température ambiante. En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa et la blancheur de la pâte. Les résultats obtenus ont été les suivants :

30

Exemple No	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final
10R	82,6	5,1

Exemples 11 à 14 : (conformes à l'invention)

35

Le même échantillon de pâte qu'aux exemples 1R à 10R a été blanchi selon la séquence O Q P A P. Les conditions opératoires réalisées ont été les suivantes :

40

45

50

55

<u>1e étape</u> : étape à l'oxygène (étape O) :	
pression, bar	6
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche	4
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche	0,5
température, degrés C	120
durée, min	60
consistance, % en poids de matière sèche	12
<u>2e étape</u> : étape au DTPA (étape Q) :	
teneur en DTPA, g/100g pâte sèche	0,12
température, degrés C	55
durée, min	30
consistance, % en poids de matière sèche	3
<u>3e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :	
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche	3
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche	4
teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche	0,25
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche	1

EP 0 726 979 B1

(suite)

<u>3e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :	
température, degrés C	120
durée, min	120
consistance, % en poids de matière sèche	10

où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènéphosphonique).

<u>4e étape</u> : étape avec un acide (étape A) :	
teneur en H ₂ SO ₄ , g/100g pâte sèche	Ex. 11 : 1,08 (pH 3) Ex. 12 : 0,52 (pH 5) Ex. 13 et 14 : 0
teneur en SO ₂ , g/100g pâte sèche	Ex. 11 et 12 : 0 Ex. 13 : 1,06 (pH 3) Ex. 14 : 0,45 (pH 5)
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g de pâte sèche	1
température, degrés C	90
durée, min	120
consistance, % en poids de matière sèche	10
<u>5e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :	
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche	1
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche	1,5
teneur en silicate de Na 38 °Bé, g/100g de pâte sèche	3
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche	1
température, degrés C	120
durée, min	180
consistance, % en poids de matière sèche	30

A l'issue de chaque étape de traitement, la pâte a subi un lavage à l'eau déminéralisée à température ambiante. En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa et la blancheur de la pâte. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final
11	87,5	3,6
12	86,4	4,6
13	87,8	3,4
14	86,1	4,7

Exemples 15 et 16 : (conformes à l'invention)

Le même échantillon de pâte qu'aux exemples 1R à 14 a été blanchi au moyen de la séquence O X Q P A P en mettant en oeuvre à l'étape X une quantité de xylanase dérivée de *Bacillus pumilus* PRL B12 correspondant à 10 XU/ g de pâte sèche. L'unité XU (Xylanase Unit) est définie comme étant la quantité de xylanase qui, dans les conditions de l'essai, catalyse la libération de sucres réducteurs équivalant, en pouvoir réducteur, à 1 micromole de glucose par minute.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

<u>1e étape</u> : étape à l'oxygène (étape O) :	
pression, bar	6
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche	4
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche	0,5

EP 0 726 979 B1

(suite)

<u>1e étape</u> : étape à l'oxygène (étape O) :		
température, degrés C		120
durée, min		60
consistance, % en poids de matière sèche		12
<u>2e étape</u> : étape à l'enzyme (étape X) :		
H ₂ SO ₄ pour pH		7
teneur en xylanase, XU/g pâte sèche		10
température, degrés C		50
durée, min		120
consistance, % en poids de matière sèche		3
<u>3e étape</u> : étape à l'EDTA (étape Q) :		
H ₂ SO ₄ pour pH		5
teneur en EDTA, g/100g pâte sèche		0,4
température, degrés C		50
durée, min		30
consistance, % en poids de matière sèche		3
<u>4e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :		
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche		4
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche		4
teneur en DTMPANa ₇ , g/100g de pâte sèche		0,25
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche		1
température, degrés C		120
durée, min		120
consistance, % en poids de matière sèche		10

où DTMPANa₇ représente le sel heptasodique de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènegosphonique).

<u>4e étape</u> : étape à l'acide sulfurique (étape A) :		
H ₂ SO ₄ ,		pour pH 3
température, degrés C		90
durée, min		120
consistance, % en poids de matière sèche		10
<u>5e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :		
teneur en H ₂ O ₂ , g/100g pâte sèche		1 (Ex. 15) et 2 (Ex. 16)
teneur en NaOH, g/100g pâte sèche		1,5
teneur en silicate de Na 38 °Bé, g/100g de pâte sèche		3
teneur en MgSO ₄ .7H ₂ O, g/100g pâte sèche		1
température, degrés C		120
durée, min		180
consistance, % en poids de matière sèche		30

A l'issue de chaque étape de traitement, la pâte a subi un lavage à l'eau déminéralisée à température ambiante, excepté entre les étapes X et Q qui ont été effectuées par simple acidification à pH 5 au moyen d'acide sulfurique et par incorporation d'EDTA à la pâte récoltée à l'issue de l'étape X, sans dilution ni reconcentration.

En fin de séquence, après traitement, on a déterminé l'indice kappa et la blancheur de la pâte.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final
15	89,6	3,0
16	91,7	2,6

Revendications

1. Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement comprenant au moins les étapes suivantes, effectuées dans l'ordre
Q P A où le sigle Q représente une étape de décontamination de la pâte en ses métaux de transition, le sigle A représente une étape avec un acide non peroxygéné et le sigle P représente une étape avec du peroxyde d'hydrogène alcalin réalisée à une température supérieure à 100°C.
2. Procédé pour le blanchiment d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes selon la revendication 1, caractérisé en ce que les étapes de traitement sont exemptes de réactifs chlorés et la séquence comprend les étapes suivantes, effectuées dans l'ordre :
Q P A P
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape Q consiste en un traitement par un acide exempt d'un séquestrant, suivi d'une addition de sel soluble de magnésium en quantité telle que le rapport pondéral de la quantité de Mg à celle de Mn présentes dans la pâte soit d'au moins 30.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape Q consiste en un traitement par un agent séquestrant.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'une étape à l'oxygène gazeux précède la séquence.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que la dernière étape P est réalisée à une consistance en pâte d'au moins 25 % en poids de matières sèches.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que les deux dernières étapes A P sont répétées une deuxième fois à la fin de la séquence.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que l'étape A est un simple lavage acide séparant les étapes P.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que l'on recycle tout ou partie des effluents d'au moins une étape P ou A vers une étape mettant en oeuvre le même réactif et qui est située plus tôt dans la séquence.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on incorpore une étape supplémentaire avec une enzyme en un point quelconque de la séquence.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la première étape P est renforcée par de l'oxygène.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen eines chemischen Papierzellstoffs mittels einer Folge von Behandlungsschritten, die wenigstens die folgenden Schritte umfaßt, die in der Reihenfolge
Q P A ausgeführt werden, worin das Zeichen Q einen Schritt zur Dekontaminierung des Zellstoffs von seinen Übergangsmetallen darstellt, das Zeichen A einen Schritt mit einer Säure, die keine Peroxysäure ist, darstellt und das Zeichen P einen Schritt mit alkalischem Wasserstoffperoxid, der bei einer Temperatur höher 100 °C ausgeführt wird, darstellt.

2. Verfahren zum Bleichen eines chemischen Papierzellstoffs mittels einer Folge von Schritten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsschritte frei von chlorhaltigen Reagenzien sind und die Folge die folgenden Schritte umfaßt, die in der Reihenfolge:
Q P A P ausgeführt werden.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt Q aus einer Behandlung durch eine Säure, die frei von einem Sequestrierungsmittel ist, und einer anschließenden Zugabe von löslichem Magnesiumsalz in einer solchen Menge, daß das Gewichtsverhältnis der Menge an Mg zu derjenigen an Mn, die in dem Zellstoff vorhanden sind, wenigstens 30 ist, besteht.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt Q aus einer Behandlung durch ein Sequestrierungsmittel besteht.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Folge ein Schritt mit gasförmigem Sauerstoff vorausgeht.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der letzte Schritt P bei einer Stoffdichte an Zellstoff von wenigstens 25 Gew.-% Trockenmasse durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden letzten Schritte A P am Ende der Folge ein zweites Mal wiederholt werden.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt A ein einfaches saures Waschen ist, das die Schritte P trennt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abwässer von wenigstens einem Schritt P oder A ganz oder teilweise in einen Schritt zurückführt, der das gleiche Reagenz verwendet und der in der Folge vorher liegt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man an einem beliebigen Punkt der Folge einen zusätzlichen Schritt mit einem Enzym einfügt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Schritt P durch Sauerstoff verstärkt wird.

Claims

1. Process for bleaching a chemical paper pulp using a sequence of processing steps comprising at least the following steps, carried out in the order:

Q P A where the abbreviation Q represents a step of decontamination of the pulp in respect of its transition metals, the abbreviation A represents a step with a non-peroxygenated acid and the abbreviation P represents a step with alkaline hydrogen peroxide performed at a temperature superior to 100 °C.

2. Process for bleaching a chemical paper pulp using a sequence of steps according to Claim 1, characterized in that the processing steps are free of chloro reactants and the sequence comprises the following steps, carried out in the order:

Q P A P

3. Process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that step Q consists of a treatment with an acid free of a sequestering agent, followed by an addition of soluble magnesium salt in an amount such that the weight ratio of the amount of Mg to that of Mn present in the pulp is at least 30.

4. Process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that step Q consists of a treatment with a sequestering agent.

5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that a step using oxygen gas precedes the sequence.

EP 0 726 979 B1

6. Process according to any one of Claims 2 to 5, characterized in that the final step P is performed at a pulp consistency of at least 25 % solids content by weight.
7. Process according to any one of Claims 2 to 6, characterized in that the final two steps A P are repeated a second time at the end of the sequence.
8. Process according to any one of Claims 2 to 7, characterized in that step A is a simple acidic washing which separates the steps P.
9. Process according to any one of Claims 2 to 8, characterized in that all or some of the effluents of at least one step P or A is recycled into a step using the same reactant and which is situated earlier in the sequence.
10. Process according to any one of Claims 1 to 9, characterized in that an additional step with an enzyme is incorporated at any point in the sequence.
11. Process according to any one of Claims 1 to 10, characterized in that the first step P is reinforced with oxygen.