

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 728 239 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

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

13.08.1997 Bulletin 1997/33

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

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR94/01286

(21) Numéro de dépôt: **95900797.2**

WO 95/13421 (18.05.1995 Gazette 1995/21)

(22) Date de dépôt: **07.11.1994**

(54) **PROCEDE DE BLANCHIMENT PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE D'UNE PATE A PAPIER A
HAUT RENDEMENT**

VERFAHREN ZUM WASSERSTOFFPEROXYDBLEICHEN VON EINEM
HOCHAUSBEUTE-ZELLSTOFF

METHOD OF HIGH YIELD PAPER PULP BLEACHING USING HYDROGEN PEROXIDE

(84) Etats contractants désignés:
AT DE FR

(30) Priorité: **10.11.1993 FR 9313446**

(43) Date de publication de la demande:
28.08.1996 Bulletin 1996/35

(73) Titulaire: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur: **DEVIC, Michel**
F-69110 Sainte-Foy-les-Lyon (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-93/19245

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9215, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F09, AN 92-120628 & JP,A,4 065 592 (NIPPON KAMI PULP) 2 Mars 1992**
- **ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol.50, no.1, Juillet 1979, APPLETON US page 71 YAMASHINA, H. ET AL. 'Bleaching of wood. A soaking method using common bleaching agents.'**
- **ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol.50, no.1, Juillet 1979, APPLETON US page 71 YAMASHINA, H. ET AL. 'Bleaching of wood. A soaking method using common bleaching agents.' Abstract no. 482**

EP 0 728 239 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

La présente invention concerne le blanchiment des pâtes à papier à haut rendement par le peroxyde d'hydrogène. Pour obtenir une pâte, on soumet des copeaux de bois à des actions séparées ou associées d'origine mécanique,

chimique ou thermique. Les pâtes chimiques sont obtenues par défilage chimique du bois. Leur rendement est, en général, inférieur à 50 %.

Par rendement, on entend le poids de la pâte à l'état sec rapporté au poids de la matière lignocellulosique de départ à l'état sec par exemple des copeaux de bois à l'état sec.

Les pâtes de type mécanique sont fabriquées par défilage mécanique des copeaux de bois, par exemple dans un défibreux à meule ou bien un défibreux ou raffineur à disques. Le rendement est généralement égal ou supérieur à 85 %. Cependant, les caractéristiques mécaniques de ces pâtes, notamment la résistance à la rupture, à la déchirure et à l'éclatement, sont médiocres.

Pour améliorer ces caractéristiques mécaniques, on a fait subir aux copeaux de bois, avant défilage, un traitement thermique par de la vapeur d'eau à une température de 100° à 140°C. Les pâtes ainsi obtenues sont appelées pâtes thermomécaniques (TMP). Elles présentent cependant une blancheur médiocre.

On a aussi traité les copeaux de bois par une solution de sulfite de sodium à pH acide ou basique selon la nature du bois. Les pâtes obtenues, appelées aussi pâtes chimicomécaniques (CMP), présentent de bonnes caractéristiques mécaniques.

On a pu aussi considérablement augmenter la résistance des pâtes mécaniques, en faisant subir, aux copeaux de bois, un traitement à l'aide d'un ou plusieurs agents chimiques combiné à des opérations de chauffage et de défilage mécanique. Ces pâtes sont appelées pâtes chimicothermomécaniques (CTMP).

Ce dernier traitement consiste en une cuisson de la matière lignocellulosique, réalisée à une température égale ou supérieure à 100°C, sous pression de vapeur d'eau saturée, en présence de sulfite de sodium ou de bisulfite de sodium.

L'intérêt de ces pâtes CTMP est que leur résistance mécanique est améliorée, le rendement restant égal ou supérieur à 85 % et le plus souvent, au moins égal à environ 90 % et donc semblable à celui des pâtes d'origine purement mécanique.

Pour la suite une pâte à papier à haut rendement est défini comme étant une pâte ayant été obtenue par défilage du bois et traitements divers avec un rendement égal ou supérieur à 85 %.

Ces pâtes hauts rendements ont souvent une blancheur considérée comme insuffisante pour être utilisables pour la fabrication de papier à haut niveau de blancheur.

Il est connu de procéder au blanchiment de ces pâtes par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux alcalin en présence de complexants des métaux comme le DTPA (Diéthylène tétramine pentacétate de sodium) et de stabilisant de H₂O₂ comme le silicate de sodium. Ce type de procédé de blanchiment comporte des inconvénients.

Le silicate de sodium entraîne souvent des dépôts dans les appareillages. La consistance (poids de matière sèche par rapport au poids total de la pâte) du milieu de blanchiment doit être relativement élevée de 15 à 20 % et même de 30 % pour obtenir un blanchiment efficace.

Cette consistance élevée conduit à un milieu épais qui n'est pas transportable par pompage. De plus, la température de blanchiment doit être comprise généralement entre 60°C et 80°C.

Cette température entraîne une forte dépense énergétique, donc augmente le coût du blanchiment. A la fin du blanchiment, se pose le problème des rejets d'effluents aqueux.

WO-A-93 19245 décrit un procédé de blanchiment d'une pâte à papier à haut rendement par une solution aqueuse contenant du peroxyde d'hydrogène, du carbonate de sodium ainsi que des agents chélatants.

JP-A-4 065 592 divulgue un procédé de désencrage du papier selon lequel le papier à recycler ou la pâte à papier est soumis à un traitement par une solution alcoolique-alcaline contenant du peroxyde d'hydrogène. Après élimination de l'encre la pâte est blanchie à l'aide d'une solution d'hydrosulfite.

La présente invention permet d'éviter les inconvénients énoncés ci-dessous ou au moins certains d'entre eux.

Elle consiste plus précisément en un procédé de blanchiment d'une pâte à papier à haut rendement par le peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce qu'on forme un milieu réactionnel hétérogène contenant la pâte, un alcool et du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse, le rapport en poids de l'eau totale du milieu sur l'alcool étant de 0,001 à 0,5.

De préférence ledit rapport est de 0,01 à 0,1. La mise en oeuvre d'un tel milieu réactionnel permet d'effectuer le blanchiment sans silicate de sodium.

De même le blanchiment peut être réalisé sans complexant de métaux tel le DTPA.

Lorsque le milieu contient très peu d'eau, le liquide résiduel de blanchiment récupérable par filtration de la pâte, peut être purifié par distillation et le résidu de cette distillation peut être incinéré facilement. Ce traitement du liquide résiduel évite le rejet d'effluent aqueux de blanchiment.

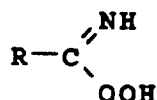
Avantageusement, le rapport en poids de l'alcool sur le poids de la pâte considérée à l'état sec est de 1 à environ

50. Ainsi la consistance peut varier entre des limites très grandes allant de 50 % à environs 2 %.

A ces faibles consistances de 2 à 3 %, le blanchiment reste très efficace. Cela permet une mise en oeuvre facile, et le transport par pompage.

De préférence l'alcool est choisi parmi le méthanol et l'éthanol. Ces deux alcools sont disponibles industriellement en grande quantité et facilement évaporables ou distillables pour leur récupération.

Avantageusement, on ajoute au milieu réactionnel, lors de sa formation ou en cours de réaction, un activateur du peroxyde d'hydrogène apte à être oxydé dans le milieu en un peroxydant. Cet activateur peut être un nitrile de formule générale R-CN dans laquelle R est un groupe alkyle ou aryle. Il est supposé que ce nitrile conduit à un iminoperacide de formule générale:



Le groupe alkyle est de préférence, un alkyle inférieur choisi parmi méthyle, éthyle et propyle.

Le groupe aryle est de préférence un phényle.

L'activateur peut être également un acide minéral ou organique ou un de ses sels, apte à être oxydé dans le milieu en un peracide ou un de ses sels.

L'acide est de préférence choisi parmi l'acide acétique, l'acide borique et l'anhydride borique (B₂O₃).

De préférence, le milieu réactionnel contient de plus un agent alcalin. En effet, le blanchiment est plus efficace en présence d'un tel agent.

Avantageusement, cet agent est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium.

De préférence, on maintient le milieu réactionnel à une température de 20°C à 80°C.

La gamme de température la plus préférée est de 50 à 60°C.

A la fin de la réaction de blanchiment qui habituellement peut être comprise entre 15 minutes et 6 heures, on filtre le milieu réactionnel formé pour obtenir un solide et un filtrat, puis le solide ainsi recueilli est lavé à l'eau pour donner une pâte humide blanchie.

De préférence, la pâte à papier à haut rendement est au préalable lavée avec l'alcool pour diminuer voir éliminer une grande partie de sa teneur en eau avant d'utiliser cette pâte ainsi lavée pour former le milieu réactionnel de blanchiment.

Partie expérimentale

D'une manière générale le peroxyde d'hydrogène mis en oeuvre est une solution de H₂O₂ pur dans l'eau à une teneur allant de 10 à 70 % en poids.

Sauf si autrement indiqué, toutes les quantités de réactifs sont exprimés en % en poids de réactif pur par rapport à la pâte à papier considéré à l'état sec.

La solution de soude dans l'eau peut contenir de 40 g à 700 g de NaOH pur par litre.

L'activateur est généralement mis en oeuvre en une quantité de 1 à 50 %.

La soude peut être ajoutée en une 1 seule fois avec les autres réactifs ou bien ajoutée peu à peu pendant le blanchiment de manière à maintenir le pH constant.

Le pH apparent est mesuré avec un pH-mètre CHEMTRIX muni d'une électrode en verre INGOLD ref. 9823.

La présente invention sera encore mieux comprise à l'aide des exemples suivants.

Exemple 1

21,5 g de pâte TMP de résineux d'une blancheur initiale de 60° ISO, contenant 4 g de matière sèche, sont lavés successivement deux fois avec 50 ml de méthanol. Cette pâte, dont la teneur en eau a fortement diminuée, est mise en suspension dans 150 g de méthanol. On ajoute en tant qu'activateur 0,6 g de benzonitrile, 0,6 ml d'une solution molaire d'H₂NaPO₄, puis 0,176 ml d'une solution d'H₂O₂ à 70 %, soit l'équivalent de 0,16 g de H₂O₂ à 100%.

On ajoute 5 ml d'une solution NaOH molaire (soit 0,2 g de NaOH à 100 %). Le pH apparent du milieu est de 10. Le milieu réactionnel est alors chauffé sous agitation pendant 4 heures à une température de 50°C.

On filtre la pâte et on la lave avec de l'eau. Les filtrats sont réunis et on dose le peroxyde d'hydrogène résiduel pour en déterminer la quantité en poids rapportée à la quantité en poids de pâte initiale considérée à l'état sec: 1,4 %.

La pâte lavée est neutralisée par de l'anhydride sulfureux à un pH égal à 5,5 et on mesure la blancheur de la pâte

EP 0 728 239 B1

selon la norme ISO, soit 75° ISO.

Le tableau suivant rapporte d'autres exemples pratiqués de manière analogue à l'exemple 1, et classés selon les quantités croissantes de H_2O_2 consommée. Dans chacun de ces exemples, on met en oeuvre 21,5 g de cette même pâte TMP (4 g de matière sèche) à 60° ISO.

5 Dans ce tableau:

- l'expression " H_2O_2 chargée" représente en % le rapport de poids de H_2O_2 considérée à l'état pur (100%) sur le poids de la pâte initiale considérée à l'état sec,
- 10 - l'expression "Agent alcalin chargé" représente en % le rapport du poids de l'agent alcalin (soude ou carbonate de sodium) considéré à l'état pur (100 %) sur le poids de la pâte considérée à l'état sec,
- l'expression " H_2O_2 consommée" représente en % le rapport du poids de H_2O_2 consommée sur le poids de la pâte initiale considérée à l'état sec.

15 Ce tableau montre que la consommation de H_2O_2 augmente dans le même sens que le pH apparent mesuré. La consommation varie également en fonction de la quantité d' H_2O_2 chargée.

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU

Exemple N°	H ₂ O ₂ Chargée %	ALCOOL		ACTIVATEUR		H ₂ NaPO ₄ Sol 1 M cm ³	Agent Alcalin chargé %	pH	Temp. °C	Durée h	H ₂ O ₂ consom- mée %	Blancheur finale °ISO
		nature	quantité g	nature	quantité g							
2	1	CH ₃ OH	16	acétonitrile	0,24	0,3	0	6	50	5	0,08	62,4
3	4	CH ₃ OH	150	B ₂ O ₃	0,25	0,6	0	5	65	5	0,1	64,0
4	15	CH ₃ OH	150	acétonitrile	0,9	0,6	0	5,4	65	4	0,1	65,7
5	4	CH ₃ OH	16	acétonitrile	0,24	0,6	NaOH 1,5	7	50	6	0,1	66,0
6	1	CH ₃ OH	16	acétonitrile	0,24	0,3	Na ₂ CO ₃ 1	7,5	50	5	0,3	69,3
1	4	CH ₃ OH	150	benzonitrile	0,6	0,6	NaOH 5	10	50	4	1,4	75,0
7	4	CH ₃ OH	150	-	0	0	NaOH 2	10	50	4	1,8	71,0
8	4	CH ₃ OH	150	benzonitrile	2,26	0,6	NaOH 5	10	50	4	3,0	76,9
9	15	CH ₃ OH	150	-	0	0	NaOH 5	10,4	50	4	3,5	80,3
10	15	CH ₃ OH	150	benzonitrile	2,26	0,6	NaOH 5	9,6	20	4	4,3	74,8
11	15	CH ₃ OH	150	benzonitrile	2,26	0,6	NaOH 5	10	50	4	4,7	82,0

Revendications

- 5 1. Procédé de blanchiment d'une pâte à papier à haut rendement par le peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce qu'on forme un milieu réactionnel hétérogène contenant la pâte, un alcool et du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse, le rapport en poids de l'eau totale du milieu sur l'alcool étant de 0,001 à 0,5.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport est de 0,01 à 0,1.
- 10 3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le rapport en poids de l'alcool sur le poids de la pâte considérée à l'état sec est de 1 à 50.
4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alcool est choisi parmi le méthanol et l'éthanol.
- 15 5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on ajoute au milieu réactionnel, lors de sa formation ou en cours de réaction, un activateur du peroxyde d'hydrogène apte à être oxydé dans le milieu en un peroxydant.
- 20 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'activateur est un nitrile de formule générale R-CN dans laquelle R est un groupe alkyle ou aryle.
7. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'activateur est un acide minéral ou organique.
- 25 8. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le groupe R est choisi parmi méthyle, éthyle et phényle.
9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le milieu réactionnel contient de plus un agent alcalin.
- 30 10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que l'agent alcalin est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium.
11. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on maintient le milieu réactionnel à une température de 20 à 80°C.
- 35 12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la température est de 50 à 60°C.
13. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le milieu réactionnel formé est filtré pour conduire à un solide et un filtrat, puis le solide ainsi recueilli est lavé à l'eau pour donner une pâte humide blanchie.
- 40 14. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la pâte à papier à haut rendement est au préalable lavée avec l'alcool pour diminuer voir éliminer une grande partie de sa teneur en eau avant d'utiliser cette pâte ainsi lavée pour former le milieu réactionnel de blanchiment.

Patentansprüche

- 50 1. Verfahren zum Bleichen eines in hoher Ausbeute erhaltenen Papierzellstoffs mit Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß ein heterogenes Reaktionsmedium erzeugt wird, das den Zellstoff, einen Alkohol und Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung enthält, wobei das Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge an Wasser des Mediums zum Alkohol 0,001 bis 0,5 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis 0,01 bis 0,1 beträgt.
- 55 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Gewichts des Alkohols zum Gewicht des trockenen Zellstoffs 1 bis 50 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol unter Methanol und Ethanol ausgewählt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem Reaktionsmedium während seiner Erzeugung oder während der Reaktion ein Aktivierungsmittel von Wasserstoffperoxid gegeben wird, das in dem Medium zu einem Peroxid oxidiert werden kann.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Aktivierungsmittel ein Nitril der allgemeinen Formel $R-CN$ ist, in der R eine Alkyl- oder Arylgruppe darstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Aktivierungsmittel eine anorganische oder organische Säure ist.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R unter Methyl, Ethyl und Phenyl ausgewählt wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsmedium außerdem ein alkalisches Mittel enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das alkalische Mittel unter Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat ausgewählt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Reaktionsmediums bei 20 bis 80 °C gehalten wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 50 bis 60 °C beträgt.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Reaktionsmedium filtriert wird, um einen Feststoff und ein Filtrat zu erhalten, wonach der so gewonnene Feststoff unter Erhalt eines feuchten, gebleichten Zellstoffs mit Wasser gewaschen wird.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der in hoher Ausbeute erhaltene Papierzellstoff vorab mit einem Alkohol gewaschen wird, um seinen Wassergehalt größtenteils zu verringern oder das Wasser sogar zu entfernen, bevor dieser so gewaschene Zellstoff bei der Erzeugung des Bleichreaktionsmediums verwendet wird.

35 Claims

1. Process for bleaching a high yield paper pulp using hydrogen peroxide, characterized in that a heterogeneous reaction medium containing the pulp, an alcohol and hydrogen peroxide in aqueous solution is formed, the weight ratio of all of the water of the medium to the alcohol being from 0.001 to 0.5.
- 40 2. Process according to Claim 1, characterized in that the said ratio is from 0.01 to 0.1.
3. Process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the weight ratio of the alcohol to the weight of the pulp considered in the dry state is from 1 to 50.
- 45 4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the alcohol is chosen from methanol and ethanol.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that, during its formation or in the course of the reaction, a hydrogen peroxide activator capable of being oxidized in the medium to a peroxidizing agent is added to this reaction medium.
- 50 6. Process according to Claim 5, characterized in that the activator is a nitrile of general formula $R-CN$ in which R is an alkyl or aryl group.
- 55 7. Process according to Claim 5, characterized in that the activator is an inorganic or organic acid.
8. Process according to Claim 6, characterized in that the group R is chosen from methyl, ethyl and phenyl.

EP 0 728 239 B1

9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterized in that the reaction medium also contains an alkaline agent.
10. Process according to Claim 9, characterized in that the alkaline agent is chosen from sodium hydroxide, sodium carbonate and potassium carbonate.
- 5 11. Process according to one of Claims 1 to 10, characterized in that the reaction medium is maintained at a temperature of 20 to 80°C.
- 10 12. Process according to Claim 11, characterized in that the temperature is from 50 to 60°C.
13. Process according to one of Claims 1 to 12, characterized in that the reaction medium formed is filtered in order to give a solid and a filtrate, and the solid thus collected is then washed with water to give a bleached wet pulp.
- 15 14. Process according to one of Claims 1 to 13, characterized in that the high yield paper pulp is pre-washed with the alcohol in order to decrease, or even to remove altogether, a large part of its water content before using this pulp thus washed to form the bleaching reaction medium.

20

25

30

35

40

45

50

55