

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 801 170 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
15.10.1997 Bulletin 1997/42

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

(21) Numéro de dépôt: **97400799.9**

(22) Date de dépôt: **08.04.1997**

(84) Etats contractants désignés:
DE FI SE

- **Lachenal, Dominique**
38130 - Echirolles (FR)
- **LEDON, Henry**
78000 Versailles (FR)

(30) Priorité: **12.04.1996 FR 9604628**
15.10.1996 FR 9612568

(74) Mandataire: **Conan, Philippe Claude et al**
L'Air Liquide
D.S.P.I.
75, quai d'Orsay
F-75321 Paris Cedex 07 (FR)

(71) Demandeur: **CHEMOXAL SA**

F-75007 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **Delagoutte, Thierry**
38000 - Grenoble (FR)

(54) Procédé pour la délimification et/ou le blanchiment d'une pâte à papier

(57) Procédé pour l'amélioration de la sélectivité de la délimification et/ou du blanchiment d'une pâte à papier de préférence chimique au moyen d'un peroxyacide, selon lequel on traite la pâte par une solution aqueuse de ce peroxyacide organique en présence d'au moins

un agent ancillaire de protection de viscosité sélectionné parmi les acides minéraux du phosphore et leurs sels alcalins, de préférence l'acide pyrophosphorique, les pyrophosphates de sodium, ainsi que leurs sels d'ammonium.

Description

L'invention concerne un procédé pour améliorer la sélectivité de la délignification et/ou du blanchiment d'une pâte à papier comportant de la lignine, au moyen d'un peroxyacide organique, dans lequel on traite la pâte à l'aide d'une solution aqueuse de ce peroxyacide organique en présence d'un auxiliaire.

Il est connu d'appliquer aux pâtes à papier en particulier les pâtes à papier chimiques obtenues par cuisson de matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques, une succession d'étapes de traitement délignifiant et/ou blanchissant, au cours desquelles on utilise des produits chimiques oxydants. La première étape d'une séquence de blanchiment de pâte chimique a en général pour but d'améliorer la délignification de la pâte écrue directement issue du stade de cuisson. Cette première étape délignifiante est habituellement réalisée sur la pâte écrue avec du chlore appliquée en milieu acide, du dioxyde de chlore ou par une combinaison des deux de façon à provoquer une réaction avec la lignine résiduelle de la pâte et donner naissance à des produits qui peuvent être extraits de cette pâte par solubilisation, au cours d'une étape de traitement ultérieure.

Pour des raisons liées à l'amélioration de l'environnement, on remplace de plus en plus les réactifs chlorés par des réactifs non chlorés, plus favorables à l'environnement. Par exemple, dans la demande de brevet japonais 55/94811, il est décrit le traitement d'une pâte kraft par délignification à l'oxygène, ce procédé comportant l'utilisation d'une étape à l'acide peracétique en présence d'additifs tels que l'acide diéthylénetriamine-pentaacétique (DTPA).

Selon la demande de brevet européen N° EP-A-578 305, la pâte à papier est traitée avec un peroxyacide en présence d'un agent stabilisant choisi parmi les acides phosphoniques et leurs sels, ce qui a pour effet d'améliorer la sélectivité de la délignification.

De manière générale, la présence d'un agent chelatant et/ou stabilisant dans l'étape de délignification permet d'éviter une dégradation importante des chaînes de cellulose de la pâte, cette dégradation étant responsable d'une diminution de sa viscosité. Bien que l'effet de ces agents de protection soit indéniable, il n'atteint pas un niveau suffisant notamment pour la production de pâte de haute qualité.

Après l'étape délignifiante, les pâtes sont habituellement blanchies au moyen d'une ou plusieurs substances oxydantes choisies notamment parmi le dioxyde de chlore, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'acide peracétique. Ces opérations de blanchiment se font généralement en présence d'agents protecteurs de cellulose, afin d'éviter la dégradation de celle-ci, comme par exemple le sulfate de magnésium.

Cependant, les procédés décrits dans l'état de la technique ne permettent pas d'obtenir des pâtes à papier de suffisamment haute qualité, à cause d'un taux de dégradation de la cellulose encore trop élevé.

La Demanderesse a donc cherché à remédier à cet inconvénient.

La présente invention a pour objet un procédé de délignification et/ou de blanchiment d'une pâte à papier comportant au moins une étape de traitement au moyen d'un peroxyacide organique caractérisé en ce que ledit traitement s'effectue en présence d'un ou plusieurs agents ancillaires de protection de viscosité de la pâte choisis parmi les acides minéraux du phosphore et leurs sels.

Par acides minéraux du phosphore, on désigne les acides ne comportant pas de liaisons carbone-phosphore ; on peut citer par exemple l'acide phosphoreux, l'acide phosphorique, l'acide pyrophosphorique, les acides polyphosphoriques.

Par sel d'un acide minéral du phosphore, on désigne un acide du phosphore dont une ou plusieurs de ces fonctions acides est salifiée, et notamment les sels de métaux alcalins.

Le procédé objet de la présente invention peut être mise en oeuvre avec n'importe quels types de pâtes à papier, qu'il s'agisse de pâtes chimiques, mécaniques ou recyclées, comme par exemple les pâtes dites « kraft ».

Par pâte à papier, on désigne toute matière contenant des fibres cellulosiques qui sont obtenues à partir de bois, que ce soient les essences dites « résineux » comme par exemple les diverses variétés de pin, de sapin, d'épicéa, ou encore les essences dites « feuillus » comme par exemple les diverses variétés de charme, de tremble, de hêtre, de bouleau, de peuplier, de chêne, d'eucalyptus, ou leurs mélanges. On peut également obtenir ces pâtes à papier à partir de divers plantes dites annuelles telles que par exemple les diverses variétés de kénaf, de jute, de bambou, de roseau, ou de parties de plantes telles que par exemple, la paille de céréales comme la paille de blé ou de riz ou la bagasse de cannes à sucre. Les pâtes à papier peuvent être aussi obtenues par retraitement de papiers récupérés tels que les journaux, les magazines, les cartons d'emballage, les papiers impression/écriture et les papiers de photocopies qui forment, entre autres, les déchets de bureaux, les listings informatiques, les « casses » de fabrication de papiers.

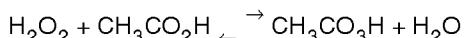
Par peroxyacide organique, on désigne les acides percarboxyliques ou les acides polycarboxyliques dont au moins une fonction carboxy est peroxydée en groupe percarboxylique -C(0)-O-OH. Comme exemple de tels peroxyacides, on peut citer notamment les acides peralcanoïques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, les acides monoperoxyalcanoïques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, les acides monoperoxyalcènedioïques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, les acides diperoxyalcanoïques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, les acides peroxyaryldicarboxyliques ou les acides diperoxyaryldicarboxyliques dans lesquels le groupe aryle représente un radical

phényle ou naphthyle. Comme exemple de tels acides aromatiques, on peut citer l'acide peroxybenzoïque, les acides monoperoxyphthaliques, les acides diperoxyphthaliques ou les acides peroxyphthaliques.

Dans un premier mode préféré de l'invention, l'agent ancillaire de protection de viscosité de la pâte est l'acide pyrophosphorique, le pyrophosphate de sodium, l'acide tripolyphosphorique ou le tripolyphosphate de sodium.

Dans un deuxième mode préféré de l'invention, le peroxyacide organique est choisi parmi l'acide performique, l'acide peracétique, l'acide 1,6-diperoxyhexanedioïque, l'acide 1,4-monoperoxybutènedioïque, l'acide 1,4-monoperoxybutanedioïque, et l'acide perbenzoïque.

Les peroxyacides sont préparés selon les méthodes connues de l'homme du métier. Notamment, l'acide peracétique est soit obtenu par réaction d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène sur l'acide acétique selon l'équilibre :



et on le désigne alors par l'expression acide peracétique "à l'équilibre", soit obtenu par distillation azéotropique sous pression réduite d'un mélange aqueux de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique en présence d'un catalyseur acide ou d'une solution aqueuse d'acide peracétique à l'équilibre.

Le peroxyacide utilisé peut être soit实质iellement pur, soit de préférence en solution aqueuse comportant au moins 4 % en poids de ce peroxyacide, éventuellement en mélange avec l'acide organique correspondant et/ou du peroxyde d'hydrogène. De préférence, on utilise l'acide peracétique en solution aqueuse, soit en mélange à l'équilibre avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique, soit obtenu par distillation azéotropique.

Dans un troisième mode préféré de l'invention, le peroxyacide organique est de l'acide peracétique en solution aqueuse à au moins 4 % en poids dudit peroxyacide et notamment en solution aqueuse à l'équilibre comportant aussi du peroxyde d'hydrogène tel que le rapport pondéral $\text{H}_2\text{O}_2/\text{acide peracétique}$ est supérieur à 0,5 et notamment supérieur à 1.

De telles solutions qui sont disponibles dans le commerce contiennent par exemple en poids :

Acide peracétique	6,2 %	4,2 %	15,2 %	5,2 %	15,6 %	16,5 %	4,4 %
Peroxyde d'hydrogène	22 %	28,5 %	23 %	14,1 %	14,6 %	10 %	37 %

Ce peroxyacide peut aussi être engendré *in situ*.

Les solutions de peroxyacide pourront contenir au moins 0,1 % en poids d'acide fort tels que par exemple l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide méthanesulfonique ou un mélange de ces acides et au plus environ 3 % en poids. Le peroxyacide peut aussi être préparé par contact d'un mélange H_2O_2 et acide sur un catalyseur acide hétérogène, par exemple un polystyrène sulfoné.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on ajoute à la pâte à papier du silicate de sodium et/ou des sels de magnésium ou des composés de magnésium tels que la magnésie, le carbonate de magnésium, le sulfate de magnésium ou le chlorure de magnésium.

Le traitement avec ce peroxyacide sera de préférence effectué dans une gamme de température comprise entre 20°C et 140°C notamment entre 50 à 120°C et de préférence entre 70° et 90°C, mais également sous pression, de préférence inférieure ou égale à environ 10 bars, et notamment inférieure à 5 bars. On peut en particulier pressuriser le réacteur avec de l'air ou avec un gaz contenant plus de 21 % d'oxygène, et notamment au moins 80 % d'oxygène.

Le pH de l'étape de traitement avec le peroxyacide peut être acide, neutre ou alcalin mais de préférence on choisira un pH compris entre 5 et 9 et plus préférentiellement entre 7 et 8,5. La durée du traitement sera inférieure à 4 heures, de préférence, inférieure à 2 heures et, notamment inférieure à 60 minutes. Dans une variante préférée de l'invention, le traitement au peroxyacide est effectué d'abord à un pH compris entre 2 et 7, notamment entre 4 et 6, pendant moins de 4 heures, notamment moins de deux heures, et préférentiellement d'une heure ou moins, à une température comprise entre 40 et 100°C, puis la pâte est alcalinisée sans lavage intermédiaire jusqu'à un pH compris entre 8 et 12, notamment entre 9,5 et 12 et laissée moins de 4 heures à une température comprise entre 60 et 120°C.

Généralement des quantités d'eau au moins 3 kg de peroxyacide par tonne de pâte exprimée en matière sèche et, de préférence, d'eau au moins 8 kg par tonne de pâte à papier exprimée en matière sèche seront utilisées.

Le traitement pourra être effectué en présence d'agents protecteurs de cellulose tels que les sels de magnésium et les silicates alcalins et alcalino-terreux.

En général, il n'est pas nécessaire de faire précéder le traitement par le peroxyacide organique, par un lavage ou une étape de prétraitement décontaminant au moyen d'une solution aqueuse acide. Ce lavage ou cette étape ayant pour but d'extraire de la pâte les impuretés présentes sous forme d'ions métalliques qui sont habituellement nuisibles au bon déroulement des opérations de blanchiment et/ou de délimification.

La délimification selon l'invention à l'aide d'un peroxyacide vient en général en complément des étapes habituelles

de délignification et/ou de blanchiment d'une pâte à papier telle que par exemple, la délignification oxygène à l'ozone ou au dioxyde de chlore. Il est également possible d'utiliser l'acide peracétique présent dans la liqueur de blanchiment (résiduel de peroxyacide) pour un traitement en amont du blanchiment par exemple une étape de délignification.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, le peroxyacide provient d'une solution de lavage d'une

5 étape ultérieure du procédé de traitement de la pâte à papier.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisations suivants, donnés à titre non limitatif.

Exemple 1

10 Une pâte « Kraft » d'indice kappa initial de 24,2 et de viscosité exprimée en degré de polymérisation (Dp) de 1480 est traitée avec de l'acide peracétique à l'équilibre. Les charges en acide peracétique et en peroxyde d'hydrogène sont égales à 3 % en poids par rapport à la pâte sèche ; la pâte est laissée en présence de 0,5 % en poids par rapport à la pâte d'agent ancillaire de protection de viscosité pendant 2 heures à 90°C. A la suite de ce traitement, la pâte est lavée à l'eau puis traitée en milieu basique 1 heure à 90° en présence de 3 % par rapport à la pâte sèche de soude, et finalement relavée à l'eau. Les valeurs des indices de la pâte ainsi obtenue sont les suivantes :

Tableau 1

Complexant	IK	Dp (degré de polymérisation)
-	13,8	1016
EDTA	16,1	1009
DTPA	14,5	1055
DEQUEST 2010	13,4	1350
pyrophosphate	12,9	1300

1) On constate que le pyrophosphate de sodium permet une meilleure délignification de la pâte par comparaison avec l'essai témoin, sans perte notable des propriétés physiques de la pâte exprimée en Dp.

2) On constate également que les agents chelatans des cations métalliques possédant une structure amino carboxylique et classiquement utilisés dans les traitements au peroxyde d'hydrogène tels que l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique), le DTPA (acide diéthylénetriamine pentaacétique) ont un effet défavorable sur la délignification.

3) On constate finalement que le pyrophosphate de sodium peut être avantageusement utilisé à la place d'une solution à 40 % d'acide 1-hydroxyéthylidèneamino-1-diméthylénephosphonique HEDP (tel que par exemple le produit vendu sous la dénomination commerciale DEQUEST 2010).

Exemples 2 à 5

40 Dans les exemples ci-après, on a utilisé les différents polyphosphates minéraux suivants :

- Polyphosphate de sodium, acide pyrophosphorique, Tripolyphosphate pentasodique, et Hexamétaphosphate de sodium.

45 La pâte traitée présente la caractéristique suivante:

- Indice Kappa : 24,2
- Degré de polymérisation : 1510.

50 Le traitement a été réalisé de la manière suivante avec la solution suivante :

- 3 % en poids d'acide peracétique,
- 3,4 % en poids de peroxyde d'hydrogène.

55 Cette solution est portée à une température de 90°C, le traitement ayant lieu pendant 3 heures avec une consistance de pâte de 10 %. Le tableau 2 ci-dessous récapitule les différentes valeurs obtenues en fonction du pourcentage d'agent ancillaire de protection de viscosité en volume de l'indice kappa, du degré de polymérisation, du pourcentage de peroxyde d'hydrogène consommé, et du pourcentage d'acide peracétique consommé.

Tableau 2

	Additif	% agent ancillaire	I. Kappa	DPv	% H ₂ O ₂ cons.	% APA cons.
5	Témoin	0	10,1	504	1,7	3
	Exemple 2 Pyrophosphate Na	0,1	10,3	984	1,6	3
	Pyrophosphate Na	0,2	10,4	1228	1,1	3
10	Pyrophosphate Na	0,4	10,6	1367	0,9	3
	Pyrophosphate Na	0,5	10,6	1324	1,2	3
	Pyrophosphate Na	0,7	10,3	1318	1,1	3
15	Exemple 3 Acide pyrophosphorique	0,5	9,1	1165	1,4	3
	Exemple 4 Tripolyphosphate Na	0,5	10,5	1327	1	3
	Exemple 5 Hexamétaphosphate Na	0,5	9	1240	1,2	3

Exemple 6

20 On réalise un traitement dont les conditions sont résumées dans le tableau 3 ci-dessous. Le traitement est réalisé avec une charge de 3 % en poids d'acide peracétique et 3,3 % de peroxyde d'hydrogène par rapport à la pâte sèche.

Tableau 3

Conditions	Traitement avec 0,5 % pyrophosphate Na		Contrôle (sans pyrophosphate)	
	I. Kappa	Dpv	I. Kappa	Dpv
90°, 3 heures	10,3	1324	10,1	504
90°, 2 heures	12,8	1300	13,8	1000
110°, 1 heure	14,9	1224	15,6	1127

Des exemples représentés ci-dessus, on remarquera que tous les polyphosphates testés et qui sont solubles dans la solution de blanchiment donnent de bons résultats. Concernant le pyrophosphate de sodium, la quantité optimale de ce produit se situe entre 0,2 % et 0,5 % en poids par rapport à la pâte sèche.

Exemple 7

40 Une pâte chimique d'indice Kappa (IK) initial égal à 24 et de degré de polymérisation (DP) égal à 1510 est traitée à 90°C pendant 1 heure à pH=4 en présence de pyrophosphate de sodium, avec une solution aqueuse à l'équilibre d'acide peracétique et de peroxyde d'hydrogène, les charges en acide peracétique et en peroxyde d'hydrogène, sont respectivement égales à 3 % et 3,3 % en poids par rapport à la pâte sèche ; la charge en pyrophosphate de sodium est de 0,5 %.

La pâte est ensuite divisée en deux portions.

45 La première portion est traitée par environ 5 % de soude de façon à ce que le pH augmente jusqu'à 10,5, puis la réaction est poursuivie 2 heures.

La seconde portion (témoin) est lavée à l'eau puis traitée 1 heure à 90°C avec de la soude.

On obtient les résultats suivants :

Tableau 4

	Pâte avant traitement	1ère portion (essai) après traitement	2ème portion (témoin) après traitement
IK	24	6,2	14,4
DP	1510	1124	1487

Exemple 8

55 En opérant de manière analogue à l'exemple 7, et en modifiant l'étape de traitement de la première partie (essai)

par l'ajout supplémentaire de 0,2 % de sulfate de magnésium on obtient les résultats suivants :

Tableau 5

	Pâte avant traitement	1ère portion (essai) après traitement	2ème portion (essai) après traitement
IK	24,8	8,6	16,7
DP	1450	1195	1409

Les résultats des exemples 7 et 8 démontrent l'avantage supplémentaire qu'il y a à traiter au peroxyacide d'abord à pH acide puis à faire monter le pH sans lavage intermédiaire. Ceci augmente la délignification tout en conservant un degré de polymérisation acceptable.

Revendications

1. Procédé de délignification et/ou de blanchiment d'une pâte à papier comportant au moins une étape de traitement au moyen d'un peroxyacide organique caractérisé en ce que ledit traitement s'effectue en présence d'un ou plusieurs agents ancillaires de protection de viscosité de la pâte choisis parmi les acides minéraux du phosphore et leurs sels.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'agent ancillaire de protection de viscosité de la pâte est l'acide pyrophosphorique, le pyrophosphate de sodium, l'acide tripolyphosphorique ou le tripolyphosphate de sodium.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le peroxyacide organique est choisi parmi l'acide permanganique, l'acide peracétique, l'acide 1,6-dperoxyhexanedioïque, l'acide 1,4-monoperoxybutènedioïque, l'acide 1,4-monoperoxybutanedioïque, et l'acide perbenzoïque.
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel, le peroxyacide organique est de l'acide peracétique en solution aqueuse à au moins 4 % en poids dudit peroxyacide et notamment en solution aqueuse à l'équilibre comportant aussi du peroxyde d'hydrogène tel que le rapport pondéral $H_2O_2/\text{acide peracétique}$ est supérieur à 0,5 et notamment supérieur à 1.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel on ajoute à la pâte à papier lors de ladite étape de traitement du silicate de sodium et/ou des sels de magnésium ou des composés de magnésium tels que la magnésie, le carbonate de magnésium, le sulfate de magnésium ou le chlorure de magnésium
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 mis en oeuvre à une température comprise entre 20°C et 140°C et notamment entre 50°C et 120°C et, de préférence, entre 70°C et 90°C.
7. Procédé selon la revendication 6 mis en oeuvre à une pression inférieure ou égale à 10 bars et, de préférence, inférieure à 5 bars.
8. Procédé selon la revendication 7 mis en oeuvre dans un réacteur pressurisé avec de l'air ou avec un gaz contenant plus de 21 % d'oxygène et notamment au moins 80 % d'oxygène.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8 mis en oeuvre à pH compris entre 5 et 9 et notamment entre 7 et 8,5.
10. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8 dans lequel le traitement au peroxyacide est effectué d'abord à un pH compris entre 2 et 7, notamment entre 4 et 6, pendant moins de 4 heures, notamment moins de deux heures, et préférentiellement d'une heure ou moins, à une température comprise entre 40 et 100°C, puis la pâte est alcalinisée, sans lavage intermédiaire, jusqu'à un pH compris entre 8 et 12 et notamment entre 9,5 et 12 et laissée moins de 4 heures à une température comprise entre 60 et 120°C.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le peroxyacide provient d'une solution de lavage d'une étape ultérieure du procédé de traitement de la pâte à papier.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 0799

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.6)
X	FR 1 553 704 A (FMC CORPORATION) 17 Janvier 1969 * page 1, colonne de droite, ligne 35 - page 2, colonne de gauche, ligne 2 *	1-3,5-7, 9	D21C9/16 D21C9/10
Y	---	1-7,9,10	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F09, AN 96-258044 XP002033276 & RU 2 046 869 C (CELLULOSE PAPER IND RES) , 27 Octobre 1995 * abrégé *	1-3	
Y	FR 860 112 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS & COMPANY INC.) 7 Janvier 1941 * le document en entier *	1-4	
Y	---	1-4	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 017 (C-1016), 13 Janvier 1993 & JP 04 243861 A (NIPPON PEROXIDE CO LTD), 31 Août 1992, * abrégé *	1-4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
D,Y	EP 0 578 305 A (SOLVAY INTEROX) 12 Janvier 1994 * le document en entier *	1-7,9,10	D21C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	15 Juillet 1997	Bernardo Noriega, F	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		