

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 906 987 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.04.1999 Bulletin 1999/14

(51) Int Cl.⁶: **D21C 9/14**, D21C 9/147,
D21C 9/10

(21) Numéro de dépôt: **98402178.2**

(22) Date de dépôt: **03.09.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **03.10.1997 FR 9712367**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)

(72) Inventeurs:
• **Briois, Laurence**
92300 Levallois Perret (FR)
• **Suty, Hervé**
94500 Champigny sur Marne (FR)

(54) **Procédé de blanchiment de pâtes à papier chimiques**

(57) La présente invention concerne un procédé de blanchiment de pâtes à papier chimiques suivant lequel

les pâtes, après cuisson et éventuellement préblanchiment, sont soumises à au moins un traitement au dioxyde de chlore en présence d'oxygène.

EP 0 906 987 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de blanchiment de pâtes à papier chimiques. Plus particulièrement, elle a pour objet un procédé de blanchiment de pâtes à papier chimiques comportant au moins une étape de traitement par le dioxyde de chlore.

[0002] Les pâtes à papier chimiques ou pâtes chimiques sont celles obtenues par cuisson avec un ou plusieurs agents chimiques de matières lignocellulosiques notamment du bois. C'est ainsi que parmi les pâtes chimiques on distingue par exemple :

- les pâtes Kraft ou au sulfate,
- les pâtes au sulfite ou au bisulfite,
- les pâtes semi-chimiques ou au sulfite neutre,
- les pâtes après cuisson avec un solvant comme,

celles obtenues par le procédé ORGANOSOLV, (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A.18, 1991, pages 568 et 569).

[0003] Tous les types de bois conviennent :

- les bois de résineux comme les diverses espèces de pins et sapins,
- les bois de feuillus comme par exemple le bouleau, le peuplier, le hêtre et l'eucalyptus.

[0004] La plupart des pâtes chimiques obtenues par cuisson sont soumises à plusieurs étapes de traitements déli-
gnifiants et/ou blanchiment.

[0005] Les premières étapes consistent à parfaire la délignification résultant de la cuisson. Les étapes suivantes sont des étapes de blanchiment.

[0006] Les premières étapes délignifiantes sont habituellement effectuées par des traitements avec du Chlore gazeux, du Dioxyde de chlore ou de l'oxygène.

[0007] L'étape classique de traitement au dioxyde de chlore consiste d'une manière générale à faire réagir la pâte avec une solution aqueuse de dioxyde de chlore à la pression atmosphérique et à pH acide. Le pH se situe entre 2 et 3 pour les étapes en début de séquence et il est compris entre 4 et 5 pour celles en fin de séquence.

[0008] Des conditions opératoires différentes de celles utilisées pour l'étape classique ont fait l'objet de nombreux travaux. Ainsi le brevet US 5 474 654 divulgue un procédé dans lequel la pâte après cuisson est soumise à l'action d'un mélange gazeux comprenant du dioxyde de chlore, de l'oxygène et de la vapeur d'eau à une température comprise entre 40 et 90°C, le pH du milieu acide étant compris entre 1 et 6.

[0009] Dans le brevet US 3 655 505 est décrit un procédé de blanchiment en deux étapes successives suivant lequel la pâte, ayant une consistance comprise entre 20 et 60 %, est d'abord soumise à l'action du dioxyde de chlore gazeux, dilué dans un gaz inerte tel que l'air, la vapeur d'eau, pendant 20 secondes à 60 minutes à une température comprise entre 15 et 100°C, puis lavée et ensuite traitée par du peroxyde d'hydrogène.

[0010] Par ailleurs, le procédé décrit dans le brevet SE 93 03037 comporte au moins une étape de traitement par le dioxyde de chlore, ledit traitement étant effectué sous une pression de 0,1 à 10 bars à une température comprise entre 90 et 100°C. Il n'y a aucune indication sur la nature du gaz diluant ni le pH du milieu.

[0011] Pour limiter le rejet de sous produits chlorés dans l'environnement, il a été proposé de remplacer les réactifs chlorés par d'autres agents oxydants. L'article de C.L Forber "Chlorine and chlorine dioxide replacements in kraft pulp bleaching : Emerging technologies or Laboratory curiosities", TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia 1993, conclue qu'il existe plusieurs composés ayant une capacité de blanchiment suffisante pour remplacer le chlore pour la délignification mais que le remplacement du dioxyde de chlore pour le blanchiment ne semble pas réalisable, car aucun réactif ne présente l'efficacité, la sélectivité et le coût avantageux du dioxyde de chlore.

[0012] Bien que la simple substitution du chlore par le dioxyde de chlore dans les séquences de blanchiment ait conduit à une réduction considérable de dérivés organochlorés (AOX : Adsorbable Organic Halogen) dans les effluents de l'industrie papetière, elle reste toutefois insuffisante pour répondre aux exigences écologiques.

[0013] Le but de la présente invention est de fournir un procédé de blanchiment d'une pâte chimique comportant au moins une étape de traitement par le dioxyde de chlore et permettant d'obtenir une pâte fortement blanchie tout en préservant l'environnement.

[0014] Ce but est atteint selon la présente invention par un procédé de blanchiment d'une pâte à papier chimique suivant lequel on soumet la pâte à une séquence d'étapes de traitements comportant au moins une étape dans laquelle on forme un milieu réactionnel où la pâte subit un traitement avec une solution de dioxyde de chlore caractérisé en ce que le milieu réactionnel est maintenu sous une pression d'oxygène.

[0015] La demanderesse a découvert de façon surprenante que le fait d'opérer sous pression d'oxygène permet à

la fois de réduire la consommation du dioxyde de chlore et d'améliorer le degré de blancheur de la pâte chimique.

[0016] L'étape de traitement selon la présente invention peut être utilisée à n'importe quel stade d'une séquence de blanchiment d'une pâte chimique. Elle est de préférence située en fin de séquence.

[0017] Bien que cette étape puisse s'insérer dans une séquence conventionnelle au chlore moléculaire CEDED, on préfère le plus souvent l'utiliser dans les procédés du blanchiment ECF (Elementary Chlorine Free) dans lesquels le chlore est totalement substitué par le dioxyde de chlore.

[0018] Selon la présente invention, le pH du milieu réactionnel est en général compris entre 1 et 10, de préférence compris entre 7 et 10 et avantageusement compris entre 7 et 9.

[0019] La pression d'oxygène peut varier dans des larges limites, en général elle est comprise entre 0,1 et 100 bars et de préférence comprise entre 3 et 10 bars.

[0020] L'oxygène présent peut être de l'oxygène pur ou apporté par de l'air.

[0021] La température réactionnelle est en général comprise entre 25 et 150°C et de préférence comprise entre 40 et 90°C.

[0022] Le traitement au dioxyde de chlore a une durée de 2 minutes à 5 heures. Cette durée est de préférence comprise entre 30 minutes et 2 heures.

[0023] La consistance de la pâte est exprimée en pour cent en poids de matière sèche par rapport au poids total de la pâte. Lors du traitement au dioxyde de chlore, elle est en général comprise entre 1 et 30 % et de préférence comprise entre 5 et 15 %.

[0024] Le dioxyde de chlore est en général utilisé à raison de 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids de la matière sèche de la pâte. Avantageusement, il est utilisé à raison de 0,2 à 3 % en poids par rapport au poids de la matière sèche de la pâte. Le dioxyde de chlore est de préférence utilisé sous forme d'une solution aqueuse avec une concentration avantageusement comprise entre 7 et 15 g/l.

[0025] L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants.

[0026] Dans ce qui suit, on indique par D, une étape de traitement classique au dioxyde de chlore et par E, une étape d'extraction à la soude. Le dioxyde de chlore est exprimé en pour cent en poids par rapport au poids de la matière sèche de la pâte.

PARTIE EXPERIMENTALE

[0027] La concentration de la solution aqueuse du dioxyde de chlore est de 7 g/l.

[0028] La blancheur est mesurée suivant la norme NF T12030.

[0029] Le degré de polymérisation DP est mesuré suivant la norme Tappi 230om-89.

MODE OPERATOIRE GENERAL

[0030] Dans un autoclave agité et thermostaté, de capacité 1,5 litres, dont l'intérieur est téflonné, on introduit la pâte, puis on ferme l'autoclave hermétiquement. Tout en malaxant on ajoute un peu d'eau pour obtenir la consistance souhaitée et on ajuste le pH du milieu à l'aide d'une solution tampon (acétique, phosphate et borate) si nécessaire. On porte alors la température du milieu réactionnel à 55°C. Par l'intermédiaire d'une ampoule à brome fermée, on introduit ensuite la solution du dioxyde de chlore puis on pressurise le réacteur avec de l'oxygène ou de l'azote. Au bout de 30 minutes de réaction, on arrête le chauffage. On dégaze ensuite l'autoclave et on sépare la liqueur de blanchiment de la pâte. Puis on dose, par iodométrie la quantité de dioxyde de chlore restant dans la liqueur de blanchiment. Enfin la pâte est lavée plusieurs fois avec de l'eau permutée avant d'effectuer les différentes mesures (blancheur, degré de polymérisation).

EXEMPLES 1-9

[0031] Les exemples 1 à 9, qui figurent dans le Tableau 1, ont été effectués en utilisant une pâte de résineux qui a été préalablement soumise à une cuisson KRAFT prolongée (après cuisson indice Kappa IK = 24,1 DP = 1530, blancheur 29,1 %) et un préblanchiment par une séquence DEDE, et qui présente un degré de polymérisation de 1370 et une blancheur ISO de 69,9 %.

[0032] Les conditions opératoires de la première étape D effectuée à pression atmosphérique sont les suivantes :

Consistance de la pâte = 10 %

Température du milieu réactionnel = 55 °C

pH du milieu réactionnel = 2,5

Quantité de dioxyde de chlore = 2 %

Durée de traitement = 1 heure

EP 0 906 987 A1

[0033] La deuxième étape D du préblanchiment a été effectuée dans les mêmes conditions que la première sauf que la quantité du dioxyde de chlore employée a été réduite à 1 %.

[0034] A l'issue de l'étape D, la pâte est essorée puis soumise à l'étape E. Les conditions opératoires de l'étape E sont les suivantes :

Consistance de la pâte = 10 %
Température du milieu réactionnel = 70 °C
Quantité de NaOH = 2 %
Pression atmosphérique
Durée de traitement = 1 heure

[0035] Dans les exemples 1 à 9, on a opéré avec une consistance de pâte de 10 %, en présence de 0,5 % de dioxyde de chlore.

[0036] Les exemples 1 à 3 ont été effectués à pression atmosphérique.

EXEMPLES 10-13

[0037] Les exemples 10 à 13, qui figurent dans le Tableau 1, ont été effectués en utilisant une pâte Kraft de résineux qui a été préalablement soumise à une cuisson prolongée (indice Kappa IK après cuisson = 24,1) et un préblanchiment par une séquence DE, et qui présente un degré de polymérisation de 1420, une blancheur ISO de 43,1 % et un indice Kappa de 5,7. Les conditions opératoires du préblanchiment sont les mêmes que celles des deux premières étapes de la séquence utilisées pour les exemples 1 à 9.

[0038] On a opéré avec une consistance de pâte de 10 % (exemples 10 à 13) en présence de 1 % (exemples 10, 12) et 1,6 % (exemples 11,13) de dioxyde de chlore.

TABLEAU 1

EXEMPLE	PRESSION (bar)	NATURE DU GAZ	pH	% ClO ₂ CONSOMME	BLANCHEUR (% ISO)
1	1	AIR	4,5	83,5	82,1
2	1	AIR	7	71,0	82,1
3	1	AIR	9	54,0	81,6
4	5	OXYGENE	4,5	82,0	82,6
5	5	OXYGENE	7	73,5	83,3
6	5	OXYGENE	9	59,0	83,0
7	5	AZOTE	4,5	85,0	82,6
8	5	AZOTE	7	70,0	82,9
9	5	AZOTE	9	59,0	81,4
10	1	AIR	3	99,7	65,9
11	1	AIR	3	99,8	65,5
12	3	OXYGENE	3	99,4	66,8
13	3	OXYGENE	3	98,6	68,0

Revendications

- Procédé de blanchiment d'une pâte à papier chimique suivant lequel on soumet la pâte à une séquence d'étapes de traitement comportant au moins une étape dans laquelle on forme un milieu réactionnel ou la pâte subit un traitement avec une solution de dioxyde de chlore caractérisé en ce que le milieu réactionnel est maintenu sous une pression d'oxygène.
- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le pH du milieu est compris entre 1 et 10.
- Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le pH est compris entre 7 et 10.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la pression d'oxygène est comprise entre 3 et 10 bars.

EP 0 906 987 A1

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le dioxyde de chlore est engagé à raison de 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids de la matière sèche de la pâte.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la température du milieu réactionnel est comprise entre 40 et 90°C.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la consistance de la pâte est comprise entre 5 et 15 %.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2178

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	WO 93 04231 A (OLIN CORP) 4 mars 1993 * page 5, ligne 15 - page 6, ligne 4 * * page 9, ligne 14 - ligne 24; exemples * ---	1,2,5,6	D21C9/14 D21C9/147 D21C9/10
A	US 2 706 673 A (BURLING ET AL.) 19 avril 1955 * le document en entier * ---	1,5-7	
A	WO 96 15317 A (OLIN CORP) 23 mai 1996 * page 11, ligne 14 - ligne 21; exemples * -----	1,2,5,6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			D21C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 décembre 1998	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			

EPO FORM 1503 03.92 (P4C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 2178

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-12-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9304231 A	04-03-1993	AU 655842 B	12-01-1995
		AU 2472092 A	16-03-1993
		BR 9206366 A	22-11-1994
		CA 2116014 A	04-03-1993
		DE 69223997 D	12-02-1998
		DE 69223997 T	07-05-1998
		DK 651832 T	11-05-1998
		EP 0651832 A	10-05-1995
		FI 940832 A	22-02-1994
		RU 2097461 C	27-11-1997
		US 5474654 A	12-12-1995
		ZA 9205702 A	05-03-1993
US 2706673 A	19-04-1955	AUCUN	
WO 9615317 A	23-05-1996	AU 4006795 A	06-06-1996
		ZA 9509569 A	28-05-1996

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82