

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 692 917**

⑫ N° d'enregistrement national :

**92 08007**

⑤① Int Cl<sup>5</sup> : D 21 C 9/153

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑫② Date de dépôt : 30.06.92.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la demande : 31.12.93 Bulletin 93/52.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude — FR et DEGREMONT (Société Anonyme) — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *Lachenal Dominique, Coste Christian, Chirat Christine et Zumbrunn Jean-Pierre.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ Procédé de blanchiment d'une pâte papetière chimique.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de blanchiment d'une pâte papetière chimique selon lequel on soumet successivement ladite pâte à un traitement à l'ozone, à un traitement par un borohydrure alcalin puis à un traitement complémentaire de blanchiment.

**FR 2 692 917 - A1**



## PROCEDE DE BLANCHIMENT D'UNE PATE PAPETIERE CHIMIQUE

La présente invention concerne un procédé de blanchiment d'une pâte papetière chimique mettant en oeuvre un traitement à l'ozone.

En vue du blanchiment des pâtes papetières chimiques, on utilise habituellement des composés chlorés, principalement le chlore et le bioxyde de chlore. Cependant, ces composés génèrent des composés organiques chlorés dont certains sont toxiques. Le rejet d'effluents susceptibles de contenir ces composés est réglementé de manière de plus en plus sévère dans plusieurs des grands pays producteurs de pâte papetière. Par ailleurs, ces composés organiques chlorés se retrouvent dans les papiers préparés à partir de ces pâtes papetières chimiques. Or de plus en plus fréquemment les papetiers se voient imposés de ne fabriquer que des papiers exempts de ce type de composé.

Ces considérations expliquent les efforts dépensés pour mettre au point des procédés n'utilisant ni chlore, ni bioxyde de chlore.

On a ainsi proposé des procédés de blanchiment de pâtes papetières chimiques utilisant de l'ozone. Celui-ci est effectivement un agent de blanchiment très efficace. Cependant, son potentiel d'oxydation est tel que la cellulose constitutive de la pâte papetière est partiellement dégradée, essentiellement en raison d'une oxydation et d'une dépolymérisation, ce qui conduit à une baisse de qualité notable de ladite pâte. Ceci explique que l'ozone n'ait pas été utilisé jusqu'à présent pour blanchir les pâtes papetières chimiques.

Pour pallier ces inconvénients, on a également proposé des procédés où l'ozone est utilisé en quantité réduite, pour un blanchiment partiel de la pâte, un blanchiment complémentaire étant ensuite généralement effectué en milieu alcalin, au moyen d'oxygène et/ou de peroxyde d'hydrogène.

L'un de ces procédés les plus performants, consiste à traiter la pâte à l'oxygène (O) puis à l'ozone (Z) et enfin au peroxyde d'hydrogène (P). Une telle séquence permet d'atteindre des niveaux de blancheur élevés, de l'ordre de 85 %.

Cependant, il apparaît que bien que le peroxyde d'hydrogène ne soit pas un agent dégradant pour la cellulose, lorsqu'il est utilisé après un traitement à l'ozone, la cellulose est encore fortement dégradée, quand bien même l'ozone lui-même ne la dégrade plus. Il a été constaté qu'en fait, tout traitement en milieu alcalin succédant à un traitement à l'ozone dégrade la cellulose de façon inacceptable.

La présente invention a pour objet un procédé de blanchiment mettant en oeuvre un traitement Z et ne dégradant pas la cellulose, même lorsque ce traitement Z est ultérieurement suivi d'un traitement complémentaire de blanchiment en milieu alcalin ou comportant une étape effectuée en milieu alcalin.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de blanchiment non dégradant de la cellulose et conduisent à un niveau de blancheur élevé.

Un troisième objet de l'invention consiste en un procédé de blanchiment nécessitant pas la mise en oeuvre d'un composé chloré.

La présente invention consiste alors en un procédé de blanchiment d'une pâte papetière chimique mettant en oeuvre un traitement à l'ozone caractérisé en ce qu'on soumet successivement ladite pâte à un traitement à l'ozone, à un traitement par au moins un borohydrure alcalin puis à un traitement complémentaire de blanchiment.

Le borohydrure alcalin peut être le borohydrure de potassium ou de préférence, le borohydrure de sodium.

Lors du traitement à l'ozone (Z), la concentration de ce gaz peut être comprise entre 0,1 et 3% en poids par rapport à ladite pâte. Habituellement l'ozone mis en contact avec la pâte est en mélange avec un gaz vecteur tels l'air, l'oxygène, l'azote ou leurs mélanges.

La concentration en ozone dans le gaz vecteur peut être comprise entre 2 à 20% en volume, plus généralement entre 5 et 10 % en volume. Le traitement Z peut être effectué à la température ambiante ou à une température proche de celle-ci, soit généralement une température comprise entre 15 et 50°C, sur une pâte dont la consistance peut être comprise entre 3 et 40%. La durée du traitement Z varie notamment en fonction de la concentration en ozone désirée, mais est généralement inférieur à 60 minutes et plus généralement compris entre 1 et 40 minutes.

Après le traitement Z, la pâte peut être lavée à l'eau, puis soumise au traitement au borohydrure alcalin (B). Ce traitement B est de préférence réalisé à une température comprise entre 50 à 100°C,

pendant une durée de 10 minutes à 2 heures, la consistance de la pâte pouvant être comprise entre 8 et 16 %.

La concentration en borohydrure alcalin peut être comprise entre 0,01 et 3%, de préférence comprise entre 0,01 et 1% en poids par rapport à la pâte. Une concentration supérieure à 3% peut être mise en oeuvre de façon efficace mais augmente le coût du procédé. Il peut être avantageux d'effectuer le traitement B en milieu alcalin, de préférence à un pH compris entre 7,5 et 12, plus préférentiellement entre 8 et 11, notamment lorsque le borohydrure alcalin est mis en oeuvre en de faibles concentrations. Pour effectuer un traitement en milieu alcalin, on peut ajouter à la pâte, de la soude en une concentration pouvant être comprise entre 0,1 et 3% en poids par rapport à ladite pâte.

Après ce traitement B, qui conduit à un blanchiment de la pâte, celle-ci est soumise, après lavage ou non, à un traitement complémentaire de blanchiment pouvant être réalisé au moyen de peroxyde d'hydrogène (P), d'oxygène (O) ou de peroxyde d'hydrogène et d'oxygène (OP). Le traitement complémentaire de blanchiment, notamment quand il consiste en un traitement O, P ou OP, peut être réalisé en milieu alcalin, de préférence à un pH compris entre 9 et 12.

Le pH de la pâte peut être rendu alcalin au moyen de soude, dont la concentration dans la pâte peut alors être comprise entre 0,5 et 3% en poids par rapport à ladite pâte.

Lorsque le traitement complémentaire de blanchiment est un traitement P, on peut utiliser le peroxyde d'hydrogène en une concentration entre 0,1 et 3% en poids par rapport à la pâte, à une température comprise entre 50 et 100°C, pendant une durée de 30 minutes à 3 heures.

Le traitement complémentaire de blanchiment est généralement effectué sur une pâte dont la consistance peut être comprise entre 10 et 30 %.

Il est généralement possible de soumettre la pâte à un traitement en milieu alcalin, telle une extraction alcaline, effectuée postérieurement au traitement B, mais antérieurement au traitement complémentaire de blanchiment. Un tel traitement est de préférence effectué à un pH de 9 à 12.

Selon un autre aspect de l'invention, il peut être avantageux de procéder à un traitement classique de la pâte, à l'oxygène ou au

peroxyde d'hydrogène (P), préalablement au traitement Z décrit ci-dessus.

Par ailleurs, il peut être intéressant dans certains cas, notamment lorsque la pâte à traiter est riche en cations métalliques, d'éliminer ou de séquestrer ces derniers.

Une telle opération peut être effectuée préalablement au traitement Z et/ou après le traitement B décrit ci-dessus, notamment au moyen d'un agent séquestrant tel l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA).

Une telle opération peut être réalisée à une température inférieure à 100°C de préférence comprise entre 20°C et 95°C, avec une concentration en agent séquestrant pouvant être comprise entre 0,1 et 1% en poids par rapport à ladite pâte.

De manière surprenante, le procédé de blanchiment selon l'invention permet d'effectuer un traitement Z non dégradant vis-à-vis de la cellulose de la pâte, même lorsque celle-ci est ultérieurement soumise à pH alcalin, notamment lors d'un blanchiment complémentaire P, O ou OP.

Il a aussi été constaté que la blancheur de la pâte est plus élevée lorsque le traitement B est effectué que lorsqu'il ne l'est pas, toute chose étant égale par ailleurs, et que de plus la stabilité de la blancheur est considérablement améliorée.

Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer la présente invention.

#### Exemple 1

Une pâte Kraft d'indice Kappa 30 a été délignifiée de façon classique par l'oxygène en milieu alcalin jusqu'à un indice Kappa, mesuré suivant la norme française NFT 12007 de 15. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose est alors de 1390, calculé à partir d'une mesure de viscosité réalisée suivant la norme TAPPI (calcul donné dans la référence : Paperi Ja Puu vol 4a page 231, 1963) et la blancheur de la pâte, mesurée suivant la norme française NFQ 03039, de 32,6 % ISO. Cette pâte est ensuite traitée par 0,5 % d'EDTA à 90°C pendant 30 minutes afin de lui retirer la plupart des cations métalliques (cations du Fer, du manganèse et du cuivre principalement). La concentration en pâte lors de ce traitement est de 6%. La pâte est ensuite lavée puis traitée par l'ozone en des concentrations variables, dans les conditions suivantes :

- concentration en pâte : 3,0 %
- pH 2,5 (acidification par  $H_2SO_4$ )
- charge en ozone introduite : 1,5 %, 1% et 0,75 %
- température ambiante.

5 L'ozone est introduit en mélange avec de l'oxygène dans la suspension de pâte fortement agitée, pendant un temps suffisant pour appliquer la quantité d'ozone voulue.

Après ces traitements d'ozonation, les indices Kappa de la pâte sont respectivement de 3,5, 7,6 et 9,6 et les DP de la cellulose respectivement de 1220, 1310 et 1330.

10 Cet exemple illustre bien l'effet dégradant de l'ozone sur la cellulose quand sa charge devient importante. Il est à mentionner ici que seulement 60% de l'ozone est effectivement consommé, ce qui donne l'ordre de grandeur des quantités d'ozone qui peuvent devenir dangereuses pour la cellulose. Les blancheurs des pâtes sont respectivement de 65%, 52% et 46%.

Le blanchiment a été poursuivi pour les deux pâtes les plus blanches, par un traitement avec du peroxyde d'hydrogène réalisé dans les conditions suivantes :

- 20 - taux de  $H_2O_2$  : 1% en poids par rapport à la pâte,
- taux de NaOH : 1,5% en poids par rapport à la pâte
- durée : 3 heures
- température : 70°C
- concentration en pâte : 10%

25 Les niveaux de blancheurs obtenus sont de 81% pour la pâte qui possédait un indice Kappa de 3,5 et une blancheur de 65% avant ce traitement P et seulement de 69% pour celle qui possédait un indice kappa de 7,6 et une blancheur de 52%.

30 Les DP sont respectivement descendus à 1020 et 1150. Ceci illustre bien le caractère très dégradant du traitement P et l'impossibilité d'atteindre à la fois une blancheur élevée et un DP acceptable (supérieur à 1100).

#### Exemple 2

35 Dans cet exemple, selon l'invention la même pâte que celle produite par le traitement à l'oxygène de l'exemple 1 a été traitée par 0,5 % d'EDTA par rapport au poids de la pâte, puis par l'ozone dans les conditions de l'exemple 1. Le traitement au borohydrure de sodium a ensuite été réalisé dans les conditions suivantes :

- taux de NaOH : 1% en poids par rapport à la pâte,
- taux de  $\text{NaBH}_4$  : 0,9 % en poids par rapport à la pâte,
- température : 70°C
- durée : 1 heure.

5       Après ce traitement, les blancheurs des deux pâtes ozonées retenues à l'exemple 1 pour être traitées par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont respectivement des niveaux de blancheur de 74,2% et 62,3% ce qui représente un gain de blancheur au cours du traitement au borohydrure de sodium d'environ 10 points.

10       Puis un traitement par le peroxyde d'hydrogène a été réalisé dans les conditions de l'exemple 1. Après celui-ci les pâtes ont des niveaux de blancheur de 84% et 75% respectivement, soit notablement plus élevées qu'à l'exemple 1. Le point le plus remarquable est la valeur des DP qui se situe maintenant à 1210 et 1300 respectivement, pour les  
15       deux pâtes, soit à des niveaux très supérieurs à ceux obtenus précédemment.

#### Exemple 3

20       Dans cet exemple selon l'invention, les conditions de l'exemple 2 ont été répétées excepté la teneur en borohydrure de sodium qui a été réduite à 0,15% en poids par rapport à la pâte et la quantité de soude à 0,5% par rapport à la pâte.

25       La blancheur finale des pâtes est respectivement de 82% et 74% et leur DP est de 1210 et 1290 respectivement, soit des valeurs similaires à celles obtenues à l'exemple 2 où la teneur en borohydrure de sodium était beaucoup plus élevée.

#### Exemple 4

30       Pour montrer que le traitement au borohydrure doit être réalisé immédiatement après le stade à l'ozone, le procédé selon l'invention Z B P décrit à l'exemple 2 a été modifié en inversant les stades B et P pour devenir Z P B, les conditions de traitement restant identiques. Après cette séquence, les DP sont de 1020 et 1150 respectivement soit considérablement plus faibles que dans le cas du procédé selon l'invention.

#### Exemple 5

35       Dans cet exemple selon l'invention, les conditions de l'exemple 2 ont été reproduites en supprimant l'addition de soude dans le traitement par le borohydrure de sodium. La pâte ayant donné à l'exemple 2 une blancheur de 84 % donne maintenant une blancheur de

84,5% et un DP de 1260 respectivement. Cet exemple montre que lorsque le taux de borohydrure est suffisamment élevé, il n'est pas nécessaire de rendre alcalin le traitement au borohydrure par addition de soude.

Exemple 6

5 Deux pâtes blanchies ont été préparées, l'une suivant le procédé selon l'invention avec 0,15 % de  $\text{NaBH}_4$  et l'autre dans les mêmes conditions hormis que pour cette deuxième pâte le traitement au borohydrure de sodium a été supprimé. Ces deux pâtes ont été soumises à un vieillissement à la chaleur à 105°C pendant 12 h. La pâte blanchie  
10 selon l'invention perd 2,1 points de blancheur alors que celle n'ayant pas eu le traitement pour le borohydrure de sodium perd 4,2 points de blancheur.

15

20

25

30



## REVENDEICATIONS

1. Procédé de blanchiment d'une pâte papetière chimique mettant en oeuvre un traitement à l'ozone, caractérisé en ce qu'on soumet successivement ladite pâte à un traitement à l'ozone, à un traitement par au moins un borohydrure alcalin, puis à un traitement complémentaire de blanchiment.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le borohydrure alcalin est le borohydrure de sodium ou le borohydrure de potassium.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on réalise le traitement complémentaire de blanchiment au moyen de peroxyde d'hydrogène et/ou d'oxygène.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise le traitement complémentaire de blanchiment en milieu alcalin, de préférence à un pH comprise entre 9 et 12.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que postérieurement au traitement au borohydrure alcalin et antérieurement au traitement complémentaire de blanchiment, on soumet la pâte à un traitement en milieu alcalin, telle une extraction alcaline.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en ozone est comprise entre 0,1 et 3 % en poids par rapport à ladite pâte.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement à l'ozone à une température comprise entre 15 et 50°C.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en borohydrure alcalin est comprise entre 0,01 et 3 %, de préférence comprise entre 0,01 et 1 % en poids par rapport à ladite pâte.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement au borohydrure alcalin à une température comprise entre 50 et 100°C, pendant une durée de 10 minutes à 2 heures.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on effectue le traitement au borohydrure alcalin en milieu alcalin de préférence à un pH comprise entre 7,5 et 12, plus préférentiellement compris entre 8 et 11.

5 11. Procédé selon l'une des revendications 9 à 10, caractérisé en ce que la concentration en peroxyde d'hydrogène au cours du traitement complémentaire de blanchiment est comprise entre 0,1 et 3 % par rapport au poids de ladite pâte.

10 12. Procédé selon l'une des revendications 3 à 11, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement complémentaire de blanchiment au moyen de peroxyde d'hydrogène à une température de 50 à 100°C, pendant une durée de 30 minutes à 3 heures.

15 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en que préalablement au traitement à l'ozone, on blanchit ladite pâte par l'oxygène et/ou par le peroxyde d'hydrogène.

20 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en que préalablement audit traitement à l'ozone et/ou après ledit traitement au borohydrure de sodium, on traite ladite pâte de sorte à éliminer ou séquestrer les cations métalliques, notamment au moyen d'un agent séquestrant tel l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA).

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la consistance de la pâte papetière chimique est comprise entre 3 et 40 %.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9208007  
FA 478284

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PAPIER, DAS. vol. 41, no. 7, 1987, DARMSTADT DE pages 340 - 351 KORDSACHIA ET AL. 'Untersuchungen zum Aufschluss von Buche nach dem ASAM-Verfahren und zur Bleiche der Zellstoffe in unterschiedlichen Sequenzen.' * page 346, colonne de droite, alinéa 2 - page 350, colonne de gauche *	1-3,6,8, 11,13,15
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER SCIENCE AND TECHNOLOGY vol. 61, no. 8, Février 1991, ATLANTA US page 846 KORDSACHIA ET AL. 'Studies on the use of sodium borohydride in chlorine-free pulp bleaching.' * abrégé no. 8285 *	1,2,5
-----		
		<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (int. Cl.5)</b>
		D21C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
19 FEVRIER 1993		BERNARDO NORIEGA F.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un  autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication  ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure  à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date  de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)