

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN**

- ④ Date de publication du fascicule du brevet : **15.12.82** ⑤ Int. Cl.³ : **D 21 C 9/10**
⑥ Numéro de dépôt : **80200450.7**
⑦ Date de dépôt : **14.05.80**

⑧ **Procédé pour la défilgnification et le blanchiment de pâtes celluloliques chimiques et semi-chimiques.**

⑨ **Priorité : 25.05.79 FR 7913554**

⑩ **Date de publication de la demande : 10.12.80 (Bulletin 80/25)**

⑪ **Mention de la délivrance du brevet : 15.12.82 Bulletin 82/50**

⑫ **Etats contractants désignés : AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑬ **Documents cités : DE A 2 040 763
FR A 2 265 908**

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

⑭ **Titulaire : INTEROX Société anonyme dite:
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles (BE)**

⑮ **Inventeur : Papageorges, Georges
Avenue du Québec 11
B-1330 Rixensart (BE)
Inventeur : Ledoux, Pierre
Avenue des Dix Arpents 100
B-1200 Bruxelles (BE)**

⑯ **Mandataire : Elschen, Roland
Solvay & Cie Département de la Propriété Industrielle
Rue de Ransbeek 310
B-1120 Bruxelles (BE)**

EP 0 019 963 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).

Procédé pour la délignification et le blanchiment de pâtes celluloses chimiques et semi-chimiques

La présente invention concerne un procédé séquentiel pour la délignification et le blanchiment de pâtes celluloses chimiques et semi-chimiques par action de l'oxygène comportant en outre un traitement ultérieur de blanchiment au peroxyde.

Le blanchiment des pâtes chimiques et semi-chimiques de cellulose destinées notamment à la fabrication du papier nécessite généralement plusieurs traitements de blanchiment successifs, éventuellement entrecoupés d'étapes de lavage, de dilution et/ou de concentration, pour parvenir au taux de lignine résiduelle et à la blancheur désirés.

Divers types d'agents de blanchiment sont couramment utilisés pour le traitement de pâtes celluloses. On a ainsi proposé de soumettre les pâtes chimiques et semi-chimiques à l'action de l'oxygène ou de l'air en milieu alcalin, et ensuite à des traitements de blanchiment comportant un traitement au peroxyde. Cependant l'élimination de la lignine et le gain de blancheur s'accompagnent de modifications importantes des caractéristiques physiques des pâtes celluloses et plus particulièrement d'une réduction sensible de la viscosité des pâtes ce qui traduit une dépolymérisation des chaînes celluloses. Au niveau industriel le rendement des procédés est réduit. En outre, la résistance des produits finis est amoindrie.

L'invention a pour but de fournir un procédé qui permet de pallier les inconvénients des procédés connus cités ci-dessus et notamment d'éviter une dépolymérisation trop importante de la cellulose dans les pâtes chimiques et semi-chimiques.

Le procédé selon l'invention permet en outre de produire les pâtes à papier avec de bons rendements. Les pâtes obtenues ont par ailleurs un bon degré de blancheur.

L'invention concerne à cet effet un procédé pour la délignification et le blanchiment de pâtes celluloses chimiques et semi-chimiques comportant un traitement à l'oxygène en milieu alcalin et un traitement ultérieur au moyen de peroxydes selon lequel les effluents du traitement au peroxyde sont recyclés au moins partiellement au traitement à l'oxygène.

En général, une partie seulement des effluents du traitement au peroxyde, ne dépassant pas de préférence 80 % de leur poids, est recyclée au traitement à l'oxygène (appelé également ci-après stade O). De bons résultats ont été obtenus, en recyclant au traitement à l'oxygène de 5 à 70 % du poids des effluents du traitement au peroxyde (appelé également ci-après stade P).

Le traitement à l'oxygène est en général réalisé à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène tel que l'oxygène ou l'air. D'autres mélanges de gaz contenant de l'oxygène peuvent également être utilisés. Les pressions partielles d'oxygène peuvent varier dans de larges limites. Elles sont en général comprises entre 100 kPa et 2 MPa. Les

températures sont en général comprises entre 353 et 423 K et de préférence entre 373 et 503 K.

Le traitement à l'oxygène s'effectue en présence d'une solution aqueuse alcaline. Divers types d'alcalis peuvent être utilisés à cet effet. En général, ils sont choisis parmi les hydroxydes, les bicarbonates et les carbonates de métaux alcalins et d'ammonium et leurs mélanges. De bons résultats sont obtenus en mettant en œuvre un alcali contenant de l'hydroxyde de sodium. La quantité d'alcali mise en œuvre peut varier dans de larges limites. Elle est en général comprise entre 0,1 et 20 %, et de préférence entre 1 et 15 % du poids de pâte sèche.

La densité de la pâte mise en œuvre au stade O est en général comprise entre 3 et 50 % et de préférence entre 5 et 40 %.

Divers additifs peuvent être mis en œuvre au stade O, sans que cela soit indispensable, tels que des agents protecteurs de la cellulose, des agents de séquestration, des régulateurs de pH, etc. La teneur totale en additifs divers ne dépasse en général pas 10 % du poids de la pâte sèche.

Les agents protecteurs sont en général choisis parmi les dérivés des métaux alcalino-terreux. Ces dérivés sont le plus souvent des sels de métaux alcalino-terreux et plus particulièrement des sels de magnésium. On peut ainsi mettre en œuvre au cours du traitement à l'oxygène du carbonate, du sulfate, de l'oxyde ou de l'hydroxyde de magnésium.

Le traitement à l'oxygène peut être réalisé dans tout appareil connu en lui-même convenant pour la délignification et capable de résister aux pressions mises en œuvre. On peut ainsi utiliser divers types d'autoclaves.

Après le traitement à l'oxygène, la pâte est dégazée. Elle peut être envoyée telle quelle au traitement de blanchiment subséquent. On peut également soumettre la pâte à une ou plusieurs étapes de lavage ou de dilution, et éventuellement de concentration, avant de l'envoyer au traitement de blanchiment subséquent. Ces diverses étapes peuvent être réalisées dans divers types d'appareils connus en eux-mêmes. Les concentrations peuvent ainsi être réalisées dans divers types d'appareils permettant l'essorage de la pâte tels que des filtres rotatifs ou divers types de presse. Les effluents éventuels de ces étapes de lavage, de dilution et de concentration subséquentes au stade O peuvent être recyclés au stade O et/ou soumis à une incinération de manière à régénérer l'alcali. En général, au moins 10 % du poids de ces effluents sont envoyés aux chaudières de récupération pour y être incinérés.

La pâte obtenue peut ensuite subir éventuellement des traitements de blanchiment intermédiaires avant d'être envoyée au traitement au peroxyde. On peut ainsi soumettre la pâte issue du stade O, éventuellement après les étapes de lavage, dilution ou concentration précitées, à au moins un traitement intermédiaire choisi parmi

les traitements aux peracides carboxyliques et à l'ozone. De tels traitements de blanchiment intermédiaires ne sont cependant pas indispensables. De bons résultats ont été obtenus en envoyant la pâte issue du traitement à l'oxygène, au traitement au peroxyde, sans traitement de blanchiment intermédiaire.

Le traitement au peroxyde s'effectue en présence de composés peroxydés de divers types. On peut ainsi utiliser le peroxyde d'hydrogène, les peroxydes de métaux alcalins, les autres peroxydes inorganiques, et les peroxydes, hydroperoxydes ou peracides organiques. En général, on utilise un composé peroxydé choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de sodium et leur mélange. De bons résultats sont obtenus en utilisant le peroxyde d'hydrogène. La quantité de composés peroxydés mis en œuvre calculée en peroxyde d'hydrogène pur est en général comprise entre 0,1 et 10 % et de préférence entre 0,2 et 5 % du poids de pâte sèche.

Le mélange soumis au stade P est maintenu à un pH basique, en général compris entre 9 et 13 et le plus souvent entre 10 et 12,5. Pour ce faire, on ajoute au mélange des alcalis qui peuvent être de natures très diverses. En général, on ajoute au mélange des hydroxydes ou des carbonates de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux ou d'ammonium et plus particulièrement de l'hydroxyde de sodium. La quantité d'alcali mise en œuvre dépend du type de composé peroxydé mis en œuvre et plus particulièrement de son caractère alcalin éventuel. Lorsque le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, on ajoute en général de 0,2 à 15 % en poids d'alcali par rapport au poids de pâte sèche. De bons résultats sont obtenus en utilisant de 0,5 à 10 % d'alcali. Ces quantités sont réduites lorsque le composé peroxydé contient du peroxyde de sodium.

Les densités des pâtes soumises au traitement au peroxyde sont en général comprises entre 2 et 25 %. Les températures sont en général comprises entre la température ambiante et la température d'ébullition du mélange. De bons résultats sont obtenus à des températures comprises entre 333 et 353 K.

Divers additifs peuvent être mis en œuvre au stade O, sans que cela soit indispensable, tels que des stabilisants organiques ou inorganiques, des agents tensioactifs, des agents complexants, des agents régulateurs de pH, etc.

Comme stabilisants, on utilise en général des composés choisis parmi les sels de magnésium tels que le sulfate de magnésium et les silicates tels que le verre soluble.

Comme agents complexants, on utilise en général des agents choisis parmi les composés organiques contenant de l'azote et/ou du phosphore tels que les acides nitrilotriacétique, éthylène-diamine-tétraacétique, diéthylènetriamine-pentaacétique et leurs sels, les acides polyhydroxycarboxyliques et leurs sels tels que le poly-alpha-hydroxyacrylate de sodium et les acides hydroxycarboxyliques et leurs sels tels que le gluconate de sodium.

Le traitement au peroxyde peut avoir lieu dans divers types d'appareils connus en eux-mêmes tels que des tours ou des piles.

La pâte issue du traitement au peroxyde est ensuite soumise à une ou plusieurs étapes de concentration, éventuellement après une ou plusieurs dilutions préalables.

La concentration peut se faire selon diverses techniques connues en elles-mêmes telles que l'essorage dans un filtre rotatif ou dans divers types de presse. Cette concentration amène la pâte à une densité en général supérieure à 10 %.

Les effluents issus des étapes de concentration faisant suite au traitement au peroxyde sont recyclés au moins en partie au stade O selon l'invention. Ils peuvent être renvoyés directement dans l'appareil où est réalisé le traitement à l'oxygène, ou encore être mélangés aux effluents du stade O destinés à y être recyclés.

La partie des effluents du stade P qui n'est pas recyclée au stade O est avantageusement recyclée au stade P ou encore utilisée pour diluer la pâte issue du stade P avant sa concentration.

Un procédé particulièrement adéquat consiste à diluer la pâte issue du traitement au peroxyde, à la concentrer sur un ou plusieurs appareils convenant pour l'essorage, à recueillir les effluents de ces essorages qui constituent les effluents du procédé selon l'invention, à utiliser de 30 à 95 % de ces effluents pour l'étape de dilution de la pâte issue du traitement au peroxyde et à recycler le solde de ces effluents au traitement à l'oxygène.

Les appareils utilisés pour l'essorage de la pâte issue du traitement au peroxyde peuvent être également alimentés en une petite quantité d'eau fraîche ou d'une solution aqueuse. Dans ce cas, la quantité d'eau ou de solution aqueuse mise en œuvre est sensiblement égale à la quantité d'effluents du traitement à l'oxygène envoyés aux chaudières de récupération.

Le stade P du procédé selon l'invention peut, selon le degré de blancheur désiré, être soumis à un ou plusieurs traitements de blanchiment supplémentaires. Ceux-ci sont choisis en général parmi les traitements au peroxyde, au dioxyde de chlore (appelés également stades D), à l'hypochlorite (appelés également stades H), aux peracides carboxyliques (appelés également stade P_A) et au chlore (appelés également stades C) ou les extractions alcalines (appelées également stade E). Certaines séquences particulières de traitements ultérieurs ont donné de bons résultats : il s'agit des séquences CED, CEH, CHH, CPD, CPH, DED, DHD et DPD.

Afin d'illustrer l'invention, on donne ci-après un exemple pratique de réalisation. L'exemple 2 a été réalisé à titre de comparaison en l'absence de recyclage.

Exemple 1 : Blanchiment d'une pâte kraft de pin

Une pâte kraft de pin (blancheur initiale 27,6 °ISO, indice kappa 39,6) a été soumise à un traitement en cinq étapes comportant un premier

traitement à l'oxygène et un deuxième traitement au peroxyde avec recyclage de l'effluent de l'étape au peroxyde à l'étape à l'oxygène. Les conditions opératoires sont données ci-après. Les pourcentages des réactifs sont donnés par rapport à la pâte sèche.

1^{re} étape

réactifs : O₂, 800 kPa
NaOH, 4 %
MgSO₄ · 7H₂O, 0,5 %
température : 393 K
densité de pâte : 15 %
durée : 1 h.

2^e étape

réactifs : H₂O₂, 0,8 %
NaOH, 1,5 %
poly-alpha-hydroxyacrylate
de sodium, 1,0 %
température : 343 K
densité de pâte : 12 %
durée : 2 h.

3^e étape

réactifs : ClO₂, 2,0 % de chlore actif
température : 343 K
densité de pâte : 10 %
durée : 3 h.

4^e étape

réactif : NaOH, 1,5 %
température : 333 K
densité de pâte : 10 %
durée : 2 h.

5^e étape

réactif : ClO₂, 1,5 % de chlore actif
température : 343 K
densité de pâte : 10 %
durée : 2 h.

La viscosité finale de la pâte issue de la dernière étape mesurée selon la norme TAPPI T 230 est de 12,0 mPa.s.

Exemple 2 : Blanchiment d'une pâte kraft de pin

La même pâte kraft de pin que celle utilisée pour la réalisation de l'essai 1 a été soumise à un traitement en cinq étapes comportant un premier traitement à l'oxygène et un deuxième traitement au peroxyde sans recyclage de l'effluent de l'étape au peroxyde à l'étape à l'oxygène. Les autres conditions opératoires sont identiques à celles de l'essai 1.

La viscosité finale de la pâte à l'issue de la dernière étape est de 10,8 mPa.s. La pâte cellulosique a donc subi une dépolymérisation plus importante que lors de l'utilisation du procédé

selon l'invention.

Revendications

- 5 1. Procédé pour la délignification et le blanchiment de pâtes cellulosiques chimiques et semi-chimiques par un traitement à l'oxygène en milieu alcalin comportant en outre un traitement ultérieur de blanchiment au moyen de peroxydes caractérisé en ce que les effluents du traitement au peroxyde sont recyclés au moins partiellement au traitement à l'oxygène.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion des effluents du traitement au peroxyde recyclés au traitement à l'oxygène est comprise entre 5 et 70 % de leur poids total.
- 15 3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le traitement à l'oxygène s'effectue sous une pression partielle d'oxygène comprise entre 100 kPa et 2 MPa.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lors du traitement à l'oxygène, on ajoute de 1 à 15 % d'alcali par rapport au poids de la pâte sèche.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alcali mis en œuvre au traitement à l'oxygène est de l'hydroxyde de sodium.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le traitement à l'oxygène est réalisé sur une pâte dont la densité est comprise entre 5 et 40 %.
- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lors du traitement au peroxyde, on ajoute de 0,2 à 5 % d'un composé peroxydé calculé en peroxyde d'hydrogène à 100 %.
- 40 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le peroxyde mis en œuvre au traitement au peroxyde est choisi parmi le peroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène.
- 45 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que lors du traitement au peroxyde, on maintient le pH à une valeur comprise entre 9 et 13.
- 50 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le traitement au peroxyde est réalisé sur une pâte dont la densité est comprise entre 2 et 25 %.
- 55 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les effluents du traitement au peroxyde sont mélangés aux effluents du traitement à l'oxygène avant d'être recyclés au traitement à l'oxygène.
- 60 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la pâte est soumise à un traitement à l'oxygène en milieu alcalin et ensuite à un traitement au peroxyde sans traitement de blanchiment intermédiaire.
- 65 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la pâte est soumise à un traitement à l'oxygène en milieu

alcalin et ensuite à une séquence de traitements comportant au moins un traitement intermédiaire choisi parmi les traitements aux peracides carboxyliques et à l'ozone, et ensuite un traitement au peroxyde.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la pâte est soumise, après le traitement au peroxyde, à au moins un traitement supplémentaire choisi parmi les traitements au peroxyde, au dioxyde de chlore, à l'hypochlorite, aux peracides carboxyliques et au chlore et les extractions alcalines.

Claims

1. Process for the delignification and bleaching of chemical and semi-chemical cellulose pulps by an oxygen treatment in an alkaline medium, also comprising a subsequent bleaching treatment by means of peroxides, characterised in that at least part of the effluents from the peroxide treatment is recycled to the oxygen treatment.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the proportion of the effluents from the peroxide treatment recycled to the oxygen treatment is between 5 and 70 % of their total weight.

3. Process according to one or other of Claims 1 and 2, characterised in that the oxygen treatment is carried out under an oxygen partial pressure of between 100 kPa and 2 MPa.

4. Process according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that from 1 to 15 % of alkali, relative to the weight of the dry pulp, is added during the oxygen treatment.

5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the alkali used in the oxygen treatment is sodium hydroxide.

6. Process according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that the oxygen treatment is carried out on a pulp having a density of between 5 and 40 %.

7. Process according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that from 0.2 to 5 % of a peroxide compound, calculated as 100 % strength hydrogen peroxide, is added during the peroxide treatment.

8. Process according to any one of Claims 1 to 7, characterised in that the peroxide used in the peroxide treatment is chosen from sodium peroxide and hydrogen peroxide.

9. Process according to any one of Claims 1 to 8, characterised in that the pH is kept at a value of between 9 and 13 during the peroxide treatment.

10. Process according to any one of Claims 1 to 9, characterised in that the peroxide treatment is carried out on a pulp having a density of between 2 and 25 %.

11. Process according to any one of Claims 1 to 10, characterised in that the effluents from the peroxide treatment are mixed with the effluents from the oxygen treatment before being recycled to the oxygen treatment.

12. Process according to any one of Claims 1

to 11, characterised in that the pulp is subjected to an oxygen treatment in an alkaline medium and then to a peroxide treatment, without intermediate bleaching treatment.

13. Process according to any one of Claims 1 to 11, characterised in that the pulp is subjected to an oxygen treatment in an alkaline medium and then to a series of treatments comprising at least one intermediate treatment chosen from amongst treatments with percarboxylic acids and with ozone, and then a peroxide treatment.

14. Process according to Claim 12 or 13, characterised in that, after the peroxide treatment, the pulp is subjected to at least one additional treatment chosen from amongst treatments with peroxide, with chlorine dioxide, with hypochlorite, with percarboxylic acids and with chlorine, and alkaline extractions.

Ansprüche

1. Verfahren zur Delignifizierung und zum Bleichen von chemischen und halbchemischen Zellstoffen durch eine Behandlung mit Sauerstoff in alkalischem Milieu, ausserdem umfassend eine spätere Bleichbehandlung mittels Peroxiden, dadurch gekennzeichnet, dass die von der Peroxidbehandlung abströmenden Flüssigkeiten wenigstens teilweise in die Sauerstoffbehandlung rückgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der von der Peroxidbehandlung abströmenden, in die Sauerstoffbehandlung rückgeführten Flüssigkeiten zwischen 5 und 70 % ihres Gesamtgewichtes beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Sauerstoffbehandlung unter einem Sauerstoffpartialdruck zwischen 100 kPa und 2 MPa erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Sauerstoffbehandlung 1 bis 15 % Alkali, bezogen auf das Gewicht des trockenen Zellstoffes, zuführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Sauerstoffbehandlung eingesetzte Alkali Natriumhydroxid ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Sauerstoffbehandlung mit einem Zellstoff durchgeführt wird, dessen Dichte zwischen 5 und 40 % beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Peroxidbehandlung 0,2 bis 5 % einer Peroxidverbindung, berechnet als 100 %iges Wasserstoffperoxid, zuführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Peroxidbehandlung eingesetzte Peroxid unter Natriumperoxid und Wasserstoffperoxid ausgewählt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis

8, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Peroxidbehandlung einen pH-Wert zwischen 9 und 13 aufrechterhält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Peroxidbehandlung mit einem Zellstoff ausgeführt wird, dessen Dichte zwischen 2 und 25 % beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die von der Peroxidbehandlung abströmenden Flüssigkeiten mit den von der Sauerstoffbehandlung abströmenden Flüssigkeiten vermischt werden, bevor sie in die Sauerstoffbehandlung rückgeführt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff einer Sauerstoffbehandlung in alkalischem Milieu

und sodann einer Peroxidbehandlung ohne zwischenzeitige Bleichung unterworfen wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff einer Sauerstoffbehandlung in alkalischem Milieu und sodann einer Aufeinanderfolge von Behandlungen unterworfen wird, umfassend mindestens eine zwischenzeitige Behandlung, ausgewählt unter Behandlungen mit Percarbonsäuren und mit Ozon, und sodann einer Peroxidbehandlung.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff, nach der Peroxidbehandlung, mindestens einer zusätzlichen Behandlung unterworfen wird, ausgewählt unter den Behandlungen mit Peroxid, mit Chlordioxid, mit Hypochlorit, mit Percarbonsäuren und mit Chlor und alkalischen Extraktionen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

6