

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 513 280

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 15844

(54) Procédé de blanchiment de pâte de cellulose par délignification.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). D 21 C 9/16.

(22) Date de dépôt 21 septembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : SE, 21 septembre 1981, n° 81 05 552-7.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 25-3-1983.

(71) Déposant : MO OCH DOMSJO AKTIEBOLAG. — SE.

(72) Invention de : Hans Olof Samuelson.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : M. Lordonnois,
B.P. n° 4, 91230 Montgeron.

La présente invention est relative à un procédé de blanchiment de pâte de cellulose par délignification et, plus particulièrement, elle concerne un tel procédé de blanchiment adapté pour les pâtes produites de manière chimique, telles que les pâtes digérées de manière alcaline. Des exemples de telles pâtes comprennent la pâte sulfatée, la pâte polysulfurée et la pâte sodique. Le terme pâte sodique englobe les pâtes digérées à l'hydrate de sodium résultant de la cuisson chimique en présence de différents additifs. Des exemples d'additifs comprennent les catalyseurs redox, tels que l'anthraquinone. La présente invention peut être également appliquée à d'autres pâtes de cellulose produites de manière chimique, telles que, par exemple, les pâtes sulfurées.

Le prétraitement au moyen d'oxydes d'azote, suivi par une délignification dans un milieu alcalin, en présence ou en l'absence de gaz oxygéné ou de peroxyde, sont des mesures qui ont été appliquées antérieurement en conjonction avec le blanchiment de la pâte de cellulose. CLARK (Paper Trade Journal Tappi Sect. 118, 62 (1944) a trouvé que la pâte de cellulose peut être partiellement délignifiée en la traitant dans une suspension aqueuse pendant une heure à une heure et demie à 90°C, avec du dioxyde ou peroxyde d'azote, traitement suivi par l'extraction à 90°C pendant trente minutes ou 50°C pendant soixante minutes à une consistance de pâte de 7 % et une charge alcaline correspondant à 2 % de NaOH calculée sur le poids à sec de la pâte. Ce traitement provoque un très haut degré de dégradation de la cellulose qui est réfléchie dans la pâte, si bien que la viscosité de celle-ci est extrêmement faible comparée à celle d'une pâte qui a été soumise à une chloration et une extraction alcaline.

BOURIT (dans le brevet français n° 2 158 873) préconise une dépolymérisation au moyen d'un traitement de délignification comprenant le traitement au peroxyde d'azote à faible température, de préférence inférieure à 20°C, pendant une longue période de temps, traitement suivi par une extraction alcaline sous des conditions douces. Cependant, le degré de délignification est très faible et ce procédé ne procure pas une solution valable compte tenu des problèmes courants de l'environnement.

Lorsque le prétraitement au moyen d'oxydes d'azote est suivi par un traitement de blanchiment au gaz oxygéné, il peut être considéré comme convenable de faire en suivant une substitution ou une opération de lavage de la liqueur de cuisson de la pâte provenant du traitement de digestion de bois en utilisant de la liqueur résiduaire dérivée de l'opération au gaz oxygéné, afin de laver la pâte avec le liquide acide de lavage obtenu dans l'opération de lavage après le processus de prétraitement. Dans la mise en oeuvre, lorsque le liquide acide de lavage n'est pas lavé de la

pâte avant le traitement de celle-ci au peroxyde d'azote, le pH du liquide tend à atteindre 2, ce qui correspond à environ 0,01 molécule-gramme d'acide nitrique calculé par kg d'eau présente dans la pâte. Le premier objet du procédé a été d'enlever les composés métalliques nuisibles de la pâte.

5 En traitant la pâte de cellulose avec du NO et/ou du NO₂ d'une manière particulière, c'est-à-dire par une introduction au cours d'une opération d'activation, il a été possible, en suivant les opérations de délignification, d'obtenir un haut degré de délignification tout en maintenant des bonnes propriétés à la pâte (par exemple des propriétés de résistance) ainsi que relativement une haute teneur. Cependant, on a trouvé que de fortes quantités d'oxydes d'azote et de matière de début (ammoniaque) pour la fabrication de ces oxydes sont consommées dans ce traitement.

10 Ce problème est résolu par l'application de la présente invention, qui concerne un procédé de blanchiment de pâte de cellulose par 15 délignification, ce procédé étant remarquable du fait que, en combinaison:

- a) des oxydes d'azote sous forme de NO₂ et/ou NO et/ou sous formes de polymères et de molécules doubles de ceux-ci, tels que N₂O₄ et N₂O₃, sont additionnées à la pâte de cellulose au cours d'une opération d'activation à une consistance de pâte de 15 à 80 %, de manière convenable de 20 à 70 % et, de préférence, de 26 à 45 %, pendant au moins 50 % du temps d'activation ;
- b) de l'oxygène est additionné au cours de l'opération d'activation suivant une quantité d'au moins 0,08, de manière convenable de 0,2 à 2 et, de préférence, de 0,15 à 0,30 moles de O₂ par mole de NO₂ chargé, et au moins 0,60, de manière convenable 0,65 à 3 et, de préférence, 0,70 à 0,85 moles de O₂ par mole de NO chargé ;
- c) de l'acide nitrique est chargé dans la pâte de cellulose conjointement à l'activation de celle-ci suivant une quantité de 0,1 à 1, de manière convenable de 0,15 à 0,80 et, de préférence, de 0,25 à 0,60 molécule-gramme par kg d'eau d'accompagnement de la pâte de cellulose, la température durant l'opération d'activation étant comprise entre 40 et 120°C, de manière convenable entre 50 et 100°C et, de préférence, entre 55 et 90°C, et le temps d'activation étant aux températures comprises entre 40 et 50°C, de 15 à 180 minutes, aux températures comprises entre 50 et 90°C, de 5 à 120 minutes et, aux plus hautes températures, de 1 à 10 minutes ;
- d) la pâte de cellulose est ensuite lavée ; et
- e) la pâte de cellulose est alors délignifiée au cours d'au moins une opération, dans un milieu alcalin en présence ou en l'absence de gaz oxygéné et/ou de peroxyde.

On a trouvé que la combinaison des oxydes d'azote mentionnés précédemment et l'addition d'acide nitrique en concentration spéciale fournit un effet d'activation qui procure une délignification grandement améliorée après le traitement alcalin. Ainsi, l'effet obtenu conformément à la présente invention avec 2 % de NO₂, calculés sur le poids à sec de la pâte, est approximativement le même que celui obtenu avec deux fois la quantité de NO₂ si l'on n'ajoute pas d'acide nitrique ou si celui-ci est renvoyé à l'opération d'activation. Ceci est surprenant du fait que le traitement de la pâte avec de l'acide nitrique ayant une concentration comprise à l'intérieur de la gamme en question, avant le traitement alcalin sans aucune addition de NO₂ et/ou de NO, n'a pas d'effet appréciable sur la délignification. L'effet d'activation est obtenu sans tenir compte de la présence ou non d'oxygène ou de peroxyde dans le traitement alcalin.

Il est également totalement surprenant que lorsqu'une quantité convenable d'acide nitrique est présente pendant l'opération d'activation, la dépolymérisation des hydrates de carbone, primitivement la cellulose, est abaissée lentement dans le traitement alcalin et, dans n'importe quel cas, lorsque le traitement alcalin comprend un blanchiment au gaz oxygéné. Ainsi, sous des conditions optimisées on obtient, en dépit d'une certaine dépolymérisation (perte de viscosité) au cours de l'opération d'activation, une pâte dont la viscosité après le traitement au gaz oxygéné, en comparaison non seulement à la même teneur en lignine (indice kappa) de la pâte, mais également en comparaison au même temps de réaction dans le traitement au gaz oxygéné, est beaucoup plus marquée que celle de la pâte traitée dans une expérimentation comparative où l'on n'additionnait pas d'acide nitrique dans le même temps de réaction. Evidemment, lorsqu'une quantité optimale d'acide nitrique est présente, l'activation provoque une certaine réaction chimique qui interdit fortement la dégradation de la cellulose dans le traitement suivant de blanchiment au gaz oxygéné.

Pour mesurer la dégradation des molécules de cellulose, on utilise ici les changements de la viscosité intrinsèque de la pâte de cellulose, déterminée en conformité avec les règles de la normalisation scandinave (SCAN). Dans le cas de pâtes à papier complètement blanchies, la viscosité ne peut pas être normalement inférieure à 900 dm³/kg. Toutes les valeurs données ci-après ont été déterminées sans que la lignine et l'hémicellulose aient été enlevées, ce qui est le procédé le plus reproductible dans le cas de pâtes ayant des teneurs modérées en lignine. Cependant, on peut remarquer que la lignine et l'hémicellulose contribuent seulement légèrement à la viscosité par rapport à la même quantité en poids de

molécules de cellulose et que le blanchiment est réalisé pour diminuer la teneur en lignine et provoquer également une dissolution de l'hémicellulose, tandis que la perte de cellulose pure est très faible dans les conditions utilisées. En conséquence, dans quelques cas où la dépolymérisation de la cellulose est négligeable, la viscosité intrinsèque peut augmenter. Dans le cas de pâtes de pin sulfatées du type utilisé dans la majorité des exemples fournis dans la présente description, une diminution de l'indice kappa de dix unités provoque une augmentation de la viscosité d'environ 50 dm³/kg dans les conditions où la dépolymérisation de la cellulose peut être ignorée, tandis qu'une augmentation correspondante, dans le cas de pâte sulfurée et de pâte sulfatée de bois dur, est plus marquée du fait que plus d'hémicellulose est perdue.

Le peroxyde d'azote est alimenté aussi bien sous forme de NO₂ sensiblement pur, que sous forme d'oxyde nitrique et d'oxygène chargés dans le réacteur. Du NO₂ plus du NO peuvent être également alimentés. Du N₂O₄ et d'autres formes de polymères sont considérés comme étant inclus dans le terme de peroxyde d'azote (NO₂). Une mole de N₂O₄ est considérée comme équivalent à deux moles de NO₂. Des produits d'addition dans lesquels de l'oxyde nitreux est présent sont considérés de la même manière que de l'oxyde nitreux. Ainsi, du N₂O₃ est considéré comme équivalent à une mole d'oxyde nitreux et une mole de NO₂. Des produits d'addition dans lesquels de l'oxygène est présent produisent probablement des produits intermédiaires.

La quantité d'oxydes d'azote chargée est adaptée à la teneur en lignine, au degré désiré de délignification et à l'attaque tolérable des hydrates de carbone. Calculée en tant que monomères, la quantité est normalement de 0,1 à 4, convenablement de 0,3 à 2 et, de préférence, de 0,5 à 1,2 moles-kilogrammes pour 100 kg de lignine présente dans la pâte pénétrant dans l'opération d'activation.

Une certaine quantité de gaz oxygéné doit être alimentée dans l'opération d'activation, alors qu'à la fois du NO₂ et du NO sont chargés. Le gaz contenant de l'oxygène peut être de l'air.

En vue d'obtenir le meilleur résultat possible au moyen d'un appareil le plus simple possible, il est cependant souhaitable d'aimenter de l'oxygène, à l'opération d'activation, sous forme d'un gaz oxygéné sensiblement pur. De l'oxygène liquide peut être également alimenté et vaporisé, c'est-à-dire lors de son introduction dans le réacteur où le processus d'activation est réalisé. L'utilisation d'oxygène sensiblement pur nécessite une plus faible quantité de NO et de NO₂ dans la phase gazeuse que lorsque de l'air est utilisé. Cela signifie également que

seulement une quantité mineure de gaz inerte devra être enlevée du réacteur et éventuellement traitée afin de rendre les gaz résiduels inoffensifs.

La quantité d'oxygène chargée pour l'opération d'activation 5 est adaptée conformément à la quantité d'oxydes d'azote chargée, si bien que la charge par mole chargée de NO_2 doit atteindre au moins 0,08, convenablement 0,1 à 2 et, de préférence, 0,15 à 0,30 moles de O_2 .

Si du NO ou un mélange de NO et de NO_2 est utilisé, la charge de gaz oxygéné est faite de façon que la quantité d'oxygène chargée 10 atteigne au moins 0,60, convenablement 0,65 à 3 et, de préférence, 0,70 à 0,85 moles de O_2 par mole de NO chargée. Lorsque du NO est utilisé, la charge est faite de préférence par doses ou continuellement, de manière que l'oxygène soit alimenté en parties ou continuellement avant que l'alimentation du NO soit terminée. Par ce moyen, l'activation est plus uniforme que lorsque du gaz oxygéné n'est pas alimenté tant que la charge complète de NO n'a pas été chargée dans le réacteur, ce dernier pouvant être conçu pour admettre un chargement par doses aussi bien qu'un chargement en continu, ainsi que pour permettre une admission, un déplacement et une évacuation en continu de la pâte de cellulose, de même qu'une alimentation 15 des gaz à l'intérieur.

De l'acide nitrique peut être chargé pour l'opération d'activation lorsque l'activation au moyen des oxydes d'azote et des gaz oxygénés est achevée, par exemple de façon que la pâte de cellulose soit lavée à l'acide nitrique dans le récipient du réacteur d'activation ou dans 20 une zone de celui-ci. L'acide peut être également alimenté alors que le traitement aux gaz mentionnés précédemment est fait. Cependant, on a trouvé plus convenable, par rapport à la délimification, d'alimenter l'acide dans la pâte avant que celle-ci soit mise en contact avec les oxydes d'azote. L'imprégnation avec un surplus d'acide et l'enlèvement de ce surplus, par exemple par filtrage et/ou par pressage, est un mode de réalisation préféré. Indépendamment de la manière par laquelle l'acide est chargé, il est convenable de soumettre la pâte contenant l'acide nitrique à une activation avec des oxydes d'azote et des gaz oxygénés, à une consistance de 15 à 80 %, convenablement de 20 à 70 % et, de préférence, de 26 à 30 plus, par exemple par filtrage et/ou par pressage, est un mode de réalisation préféré. Indépendamment de la manière par laquelle l'acide est chargé, il est convenable de soumettre la pâte contenant l'acide nitrique à une activation avec des oxydes d'azote et des gaz oxygénés, à une consistance de 15 à 80 %, convenablement de 20 à 70 % et, de préférence, de 26 à 35 45 %. Il est également convenable que ces consistances mentionnées soient maintenues pendant au moins 50 % du temps d'activation. Ces consistances peuvent être maintenues avec un grand avantage au-dessus du temps complet d'activation. Lorsque l'alimentation des gaz pour l'opération d'activation est sensiblement achevée, une dilution avec de l'eau ou, de préférence, 40 avec de l'acide nitrique peut être faite, ce qui peut procurer des

avantages accrus au moins dans le cas de certains types de pâtes.

Une caractéristique spécifique du procédé conforme à l'invention réside dans le fait que plus d'oxyde nitreux et de peroxyde d'azote sont obtenus dans la phase gazeuse que lorsqu'il n'y a pas d'acide nitrique, et ceci avec la même charge d'oxydes d'azote et de gaz oxygéné, les paramètres de la réaction sous d'autres rapports étant égaux. Parmi ceux-ci, une consistance de pâte augmentée et une température élevée provoquent une augmentation de la teneur en gaz résiduels. Des essais ont montré que la teneur en humidité de la pâte, la température au cours de l'opération d'activation et la charge d'acide nitrique, d'oxydes d'azote et de gaz oxygéné, doivent être adaptées de façon que, pendant la moitié du temps d'activation, la quantité de NO et de NO_2 dans la phase gazeuse atteigne au moins 0,05 mmole par litre de gaz mesuré sous pression atmosphérique et à une température de 25°C. Lors de la production de pâtes désignées à un haut degré, cette teneur en NO et NO_2 de la phase gazeuse doit être au moins de 0,1 et, de préférence, au moins 0,15 mmole par litre de gaz. On a trouvé que la majeure partie des oxydes d'azote chargés est consommée très rapidement lorsqu'il existe un surplus de gaz oxygéné dans le récipient du réacteur, mais que le taux de consommation est très faible vers la fin de la période d'activation. On a trouvé également que ceci est dû au fait que l'oxyde nitreux est divisé de la pâte de cellulose suite à une réaction quelconque inconnue. Cette réaction inconnue est favorisée en quelque sorte par l'acide nitrique présent et tend à expliquer les effets techniques surprenants obtenus par l'invention. La présence de gaz oxygéné est une nécessité préalable à l'obtention de ces effets.

Il est particulièrement souhaitable de charger du NO_2 et/ou du NO dans le voisinage ou à proximité de l'extrémité d'admission du réacteur lors d'une opération d'activation en continu. Il est également convenable dans ce cas, plus particulièrement lorsque l'on utilise du NO, de charger une quantité donnée de gaz oxygéné au cours de l'opération d'activation, afin d'obtenir une chute de pression dans les diverses réactions chimiques en phase gazeuse et avec la pâte. En vue d'obtenir la meilleure activation possible et l'utilisation des oxydes d'azote alimentés et le moins possible d'effluent gazeux, ainsi qu'une difficulté la plus faible possible par suite de l'extraction du NO_2 et du NO non consommés mais inoffensifs, il est convenable, dans le cas d'une opération d'activation en continu, d'alimenter le gaz oxygéné, de préférence la majeure partie de ce gaz alimenté, vers une ou plusieurs zones situées à proximité de l'extrémité d'évacuation du réacteur. De manière convenable, le gaz oxygéné est alimenté vers une zone qui est située de façon que le temps de

rétention de la pâte en circulation soit compris entre 70 et 100 %, convenablement entre 80 et 100 % et, de préférence, entre 90 et 100 % du temps total de rétention dans l'opération d'activation.

On a trouvé également avantageux d'abaisser à la température la plus basse la pâte de cellulose durant la dernière phase, par exemple lorsque 80 % du temps total d'activation se sont écoulés. Cet abaissement de la température peut avantageusement être effectué de manière que la température de la pâte soit inférieure à 40°C, par exemple située à l'intérieur d'une gamme de 10 à 35°C, convenablement de 20 à 30°C et que le temps de rétention à une température inférieure à 40°C soit, par exemple, compris entre 10 et 120 minutes et, de préférence, entre 15 et 60 minutes. Le temps pendant lequel la température est inférieure à 40°C n'est pas inclus dans les temps énoncés dans le paragraphe c) de la revendication 1. Le refroidissement peut être effectué indirectement, par exemple, en refroidissant la phase gazeuse ou en introduisant de l'oxygène froid, par exemple de l'oxygène liquide, pendant l'opération d'activation. De l'eau peut être également évaporée en abaissant la pression.

Lorsque l'activation est effectuée en continu, l'admission de gaz inerte dans le réacteur et la décharge de gaz de ce dernier peuvent effectivement être empêchées. Ceci peut être réalisé en prévoyant des vannes à gaz connues pour la pâte à l'extrémité d'admission et à l'extrémité d'évacuation du récipient du réacteur. La pression totale dans le réacteur est maintenue convenablement dans la zone de la pression atmosphérique, de préférence à un vide compris, par exemple entre 0,001 et 0,01 MPa. On a trouvé particulièrement adapté de décharger la pâte de cellulose de l'opération de réaction en la fluidisant avec de l'eau et/ou une solution aqueuse. En conformité avec un mode de mise en oeuvre préféré, on utilise sous ce rapport de la liqueur résiduelle récupérée du traitement et contenant de l'acide nitrique et une substance organique. La majeure partie des oxydes d'azote alimentés conformément au procédé selon la présente invention donne une augmentation d'acide nitrique. Dans un mode de mise en œuvre, l'acide nitrique utilisé dans l'opération d'activation est récupéré complètement ou partiellement de la pâte déchargée après avoir subi cette opération. L'acide nitrique peut être récupéré de manière connue, par exemple par lavage et/ou par traitements de substitution. L'acide peut être également récupéré par pressage de la pâte, de préférence après dilution à l'eau et/ou en utilisant une solution aqueuse. Avantageusement, la récupération de l'acide est effectuée en utilisant le principe du contre-courant, c'est-à-dire qu'après l'opération d'activation, la pâte est mise en contact avec de la liqueur résiduelle de cette opération en diminuant la concentration par rapport à l'acide nitrique. Selon un autre mode de

mise en oeuvre qui a été trouvé pour fournir un meilleur résultat que lorsque de l'acide nitrique pur est chargé pour l'opération d'activation, la liqueur résiduelle contenant de l'acide nitrique récupéré de cette opération est utilisée pour imprégner la pâte de cellulose chargée pour subir 5 cette opération. Sous ce rapport, l'imprégnation de la pâte est convenablement effectuée lorsque l'on fait passer la pâte à contre-courant de la liqueur résiduelle et ainsi, la pâte est mise progressivement en contact avec cette liqueur d'augmentation de la concentration d'acide nitrique. L'imprégnation à contre-courant de la pâte de cellulose est, de préférence, 10 réalisée lorsque sensiblement toute la liqueur de cuisson initiale, provenant de la digestion des matières brutes cellulosiques, a été lavée ou substituée de la pâte. Conformément à un mode de mise en oeuvre, la liqueur de cuisson présente dans la pâte est lavée ou substituée de celle-ci avec la liqueur résiduelle obtenue de l'opération alcaline, cette liqueur 15 résiduelle étant sensiblement enlevée lorsque la pâte est imprégnée avec la liqueur résiduelle provenant de l'opération d'activation.

Lorsque de l'ammoniaque est utilisé pour de l'oxyde nitreux et/ou du peroxyde d'azote, l'acide nitrique est formé comme un sous-produit. Cet acide peut être utilisé avantageusement dans le traitement d'activation, de préférence mélangé à la liqueur résiduelle récupérée de ce traitement. La préparation du NO et de l'acide nitrique sur le site procure une réaction très uniforme au cours du traitement d'activation, réaction qui peut être efficacement pilotée par une alimentation contrôlée successive de NO et d'oxygène, si bien que la totalité de la pâte de cellulose vient en contact effectif avec les gaz et que la surchauffe locale à l'intérieur du réacteur est évitée.

Le procédé conforme à la présente invention permet l'enlèvement d'au moins les trois quarts de la lignine restant dans la pâte après la cuisson, tout en maintenant de bonnes propriétés à la pâte. Pour 30 enlever la quantité résiduelle de lignine, la pâte est traitée avantageusement conformément à des techniques connues de blanchiment final, par exemple en utilisant des agents de blanchiment tels que le peroxyde de chlore, l'hypochlorite et, de manière optionnelle, du chlore.

Un certain nombre d'avantages sont obtenus en traitant la 35 pâte de cellulose conformément au procédé selon l'invention. Le plus important de ces avantages est que le coût des produits chimiques nécessaires à l'opération d'activation est grandement réduit par rapport à celui des produits utilisés dans les techniques précédemment connues. Cette économie de produits chimiques s'explique de différentes façons, en ce sens 40 que l'on utilise soit des oxydes d'azote du commerce (le peroxyde d'azote

peut être considéré comme un produit commercialisé), soit des oxydes d'azote produits en une seule fois à partir d'ammoniaque.

Ainsi, lorsqu'on met en oeuvre le procédé selon la présente invention et que du peroxyde d'azote du commerce est utilisé, la quantité requise est seulement la moitié de ce qui est nécessaire par ailleurs. L'acide nitrique nécessaire est obtenu plus ou moins librement, puisqu'il est engendré pendant l'opération d'activation et peut être récupéré après l'achèvement de cette opération. Il peut être nécessaire de fournir de l'acide nitrique frais, mais la quantité demandée ne peut pas influencer le coût du traitement.

Si de l'oxyde nitreux et/ou du peroxyde d'azote sont produits en une seule fois à partir d'ammoniaque pris comme produit chimique initial, une quantité considérable d'acide nitrique est formée en même temps. Du fait de la présente invention, il existe une utilisation pour cet acide nitrique, dont il peut être difficile, par ailleurs, de se défaire. Ainsi, la mise en place d'une installation destinée à produire des oxydes d'azote en liaison avec une installation de blanchiment est une proposition possible, qui pourrait réduire les coûts des produits chimiques d'activation à un minimum.

On décrira maintenant, à titre d'exemples de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, plusieurs essais dont les résultats sont consignés ci-après.

Exemple 1

Une pâte de pin sulfatée ayant un indice kappa de 33,5 et une viscosité intrinsèque de $1\ 185\ dm^3/kg$ a été pressée pour obtenir une teneur à sec de 39 %. La pâte a été ensuite imprégnée avec de l'acide nitrique par mélange pendant 10 minutes à température ambiante, à raison de 0,4 mole-gramme d'acide nitrique par kg d'eau présente dans la pâte. Comme résultat, la consistance de la pâte s'est trouvée abaissée à 30 %. La pâte a été alors chargée dans un réacteur rotatif, qui a été ensuite purgé. Le réacteur a été chauffé à une température de 58°C. Le temps pour le chauffage de ce réacteur a été de 10 minutes. 2 % de NO_2 , calculés sur le poids à sec de la pâte, ont été chargés dans le réacteur, de manière telle que le liquide N_2O_4 soit vaporisé dans le réacteur purgé. Ensuite, du gaz oxygéné a été chargé dans le réacteur, en trois parties pendant une période supérieure à 2 minutes, afin d'atteindre la pression atmosphérique. La température a été abaissée à 50°C après 5 minutes, comptées depuis le moment où la charge du NO_2 a commencé. Cette température a été maintenue pendant 55 minutes, après quoi le réacteur a été refroidi à 30°C pendant une période supérieure à 15 minutes. Ensuite, le traitement a été

interrompu en fluidifiant la pâte provenant du réacteur avec de l'eau froide. Le temps total pris pour le traitement a été ainsi de 75 minutes, y compris le temps de refroidissement du réacteur.

La pâte a été ensuite lavée à l'eau froide et soumise à un 5 traitement de blanchiment au gaz oxygéné, à une consistance de pâte de 26 % pendant une période de 60 minutes et à une température de 106°C. Du gaz oxygéné pur a été utilisé et la pression partielle est montée à 0,11 MPa, mesurée à 106°C. L'alcali sous forme d'hydrate de sodium pur a été chargé suivant des quantités de 1, 1,5, 2,5 et 4 % en poids respective- 10 ment, calculées sur le poids à sec de la pâte non blanchie. De plus, dans tous les essais, un complexe de magnésium a été chargé accompagné de li- queur de blanchiment usée suivant une quantité correspondant à 0,2 % de Mg, calculée de la même manière que ci-dessus. Ces essais sont indiqués par 1, 2, 3, 4 dans le tableau 1 ci-après.

15 En vue d'estimer facilement la dégradation des hydrates de carbone et la formation de lignine soluble pendant l'opération d'activa- tion, des échantillons de pâte ont été prélevés après le traitement défini précédemment et lavés avec une solution de NaHCO₃ à raison de 0,2 M à tem- pérature ambiante et, ensuite, avec de l'eau. Les échantillons ont été en- 20 suite séchés rapidement dans un courant d'air à 35°C. Ces essais sont in- diqués par 0 dans le tableau 1. La raison du traitement des échantillons de pâte avec 0,2 M de NaHCO₃ et ensuite avec de l'eau est de stopper le processus d'activation et de permettre, si possible, l'emmagasinage de ces échantillons pour les analyser après que tous les essais ont été réalisés.

25 Quatre essais complémentaires ont été faits en conformité avec le procédé selon la présente invention et sont indiqués par 5, 6, 7, 8 dans le tableau 1.

Quatre essais de référence, indiqués par a, b, c, d, ont été faits en appliquant les mêmes conditions que celles appliquées pour 30 les essais 5 à 8, mais à l'exception toutefois que de l'eau a été addi- tionnée à la pâte avant l'opération d'activation, à la place de l'acide nitrique.

35 Comme moyens de comparaison, des essais ont été également faits avec une charge de 4 % de NO₂ sans addition d'acide nitrique. Les mêmes conditions que celles des autres essais ont été appliquées après l'o- pération d'activation. Dans la série d'essais e à h, la charge totale a été faite dans une période supérieure à 2 minutes, puis du gaz oxygéné a été chargé en trois parties pendant 2 minutes pour obtenir la pression at- mosphérique. La température a été maintenue constante à 50°C pendant 75 40 minutes. Dans une autre série d'essais, indiqués de i à l, la charge a été

de 2 % de NO à une température de 65°C. Après 5 minutes, la pâte a été refroidie à 50°C et; ensuite, une autre charge de 2 % de NO₂ a été faite. Après 15 minutes, calculées à partir du moment auquel la charge de NO₂ a été commencée, du O₂ a été chargé en trois parties pendant 2 minutes pour 5 atteindre la pression atmosphérique. Après un temps total d'activation de 60 minutes, la pâte a été refroidie à 30°C. Après un temps total de 75 minutes, le processus d'activation a été interrompu de la même manière que précédemment.

Le tableau 1 ci-après indique les paramètres les plus importants dans l'opération d'activation et les propriétés des pâtes réalisées au cours de ces essais, lesquels ont été faits chacun pendant un temps total de 75 minutes.

Tableau 1

5	Essais	Quantités chargées de		Température la plus élevée °C	Teneur en NO ₂ (1) dans la phase gazeuse mmole/l	Pâte blanchie au gaz oxygéné et produite avec diverses charges de NaOH		
		NO ₂ %	HNO ₃ moleg/kg H ₂ O			NaOH %	Indice kappa	Viscosité dm ³ /kg
10	0	2	0,4	58	0,12	0	22,3	1 100
	1					1,0	13,2	1 038
	2					1,5	10,8	1 031
	3					2,5	9,1	1 014
	4					4,0	8,2	936
15	0	2	0,4	50	0,19	0	22,7	1 098
	5					1,0	13,9	1 034
	6					1,5	11,7	1 040
	7					2,5	9,3	1 011
	8					4,0	8,5	941
20	0	2	0	50	0,02	0	27,9	1 181
	a					1,0	21,0	1 076
	b					1,5	15,0	1 068
	c					2,5	12,4	990
	d					4,0	10,4	845
25	0	4	0	50	0,18	0	23,0	1 124
	e					1,0	15,3	1 045
	f					1,5	12,7	1 055
	g					2,5	10,4	1 034
	h					4,0	8,6	953
30	0	4	0	65	0,09	0	25,0	1 127
	i					1,0	16,1	1 050
	j					1,5	12,9	1 057
	k					2,5	10,8	1 038
	l					4,0	9,8	935

40 (1) mesuré à la fin du traitement.

- Comme on peut le remarquer dans ce tableau, dans le cas de pâte lavée avec du carbonate hydrogéné, on a obtenu un abaissement insignifiant de la viscosité intrinsèque dans l'essai de référence à 2 % de NO₂, sans additionner de l'acide nitrique avant le traitement avec du NO₂/O₂. En outre, on a obtenu une teneur plus basse de NO₂ dans la phase gazeuse que dans les essais réalisés conformément à la présente invention. Dans les essais réalisés conformément à la présente invention, la viscosité a été abaissée de manière marquante, ce qui peut être considéré comme un inconvenient, comme également la plus haute teneur en gaz résiduels.
- 10 Une augmentation dans la formation de lignine soluble facilement est indiquée par l'indice kappa le plus bas des pâtes lavées au carbonate hydrogéné, ces pâtes ayant été activées en présence d'acide nitrique au lieu d'eau comme dans l'essai de référence.

Une forte augmentation du degré de délignification, par rapport aux essais de référence faits avec du NO₂, a été obtenue après le traitement au gaz oxygéné, plus particulièrement dans le cas des charges de NaOH les plus basses pour les pâtes qui ont été imprégnées avec de l'acide nitrique avant de faire le chargement de peroxyde d'azote. L'effet a été aussi grand que la sélectivité, définie en tant que viscosité par un indice kappa donné, et a été beaucoup plus élevé dans les essais réalisés conformément à la présente invention que dans les essais de référence dans lesquels l'acide nitrique n'a pas été utilisé. Il est particulièrement intéressant de noter que dans le cas des essais dans lesquels de fortes quantités d'hydrate de sodium ont été chargées à raison de 2,5 à 4 %, la viscosité des pâtes blanchies au gaz oxygéné, en dépit de l'abaissement marqué de la viscosité pendant l'opération d'activation et alors que cette opération a été réalisée après addition d'acide nitrique, a été appréciablement plus forte après une période de temps constante et également sous d'autres conditions constantes respectives dans l'opération de blanchiment au gaz oxygéné. Les essais montrent en premier lieu que, conformément à la présente invention, on obtient une délignification améliorée et, en second lieu, que les conditions spéciales pendant l'opération d'activation provoquent un fort retard de la dépolymérisation des hydrates de carbone, principalement de la dépolymérisation de la cellulose, pendant le traitement suivant de blanchiment au gaz oxygéné.

Une sélectivité quelque peu plus forte et un indice kappa plus faible, avec la même charge d'alcali, ont été obtenus conformément à la présente invention lorsque la température la plus élevée était de 58°C et la température abaissée pendant l'opération d'activation (essais 1 à 4) que lorsque l'opération complète d'activation était réalisée à une

température de 50°C (essais 5 à 8). De plus, on a obtenu beaucoup moins de peroxyde d'azote dans la phase gazeuse à la fin de la période d'activation, ce qui représente un avantage appréciable pour l'environnement. Les essais séparés ont montré qu'un autre abaissement de la température à 22°C 5 et un temps de contact augmenté entre la phase gazeuse et la pâte à une basse température, dans la phase finale de l'opération d'activation (après traitement), provoquaient un autre abaissement de la teneur en gaz résiduaire.

Comme on l'a expliqué, on a obtenu dans les essais de référence e à 1, réalisés avec 4 % de NO₂, un beaucoup plus fort degré de délignification que lorsqu'on utilisait 2 % de NO₂. Cependant, l'indice kappa était constamment plus élevé que celui atteint après le même processus de traitement dans l'opération alcaline, lorsque le prétraitement était réalisé conformément à la présente invention avec moitié de la quantité du 15 NO₂ chargé. La viscosité comparée au même indice kappa différait très significativement entre les essais de référence utilisant 4 % de NO₂ et les essais réalisés conformément à la présente invention utilisant 2 % de NO₂. Etant donné que l'acide nitrique est formé par le peroxyde d'azote chargé et qu'il peut être récupéré pour être utilisé dans le traitement, la présente 20 invention prévoit que la charge de produits chimiques pour l'opération d'activation peut être réduite d'environ 50 % par rapport aux techniques connues antérieurement.

Dans une autre série d'essais de référence, la pâte a été imprégnée avec de l'acide chlorhydrique au lieu d'acide nitrique, de façon 25 que la concentration soit de 0,4 molegramme par kg d'eau dans la pâte imprégnée. Sous d'autres rapports, les essais ont été réalisés de la même manière que les essais 5 à 8. Après lavage avec du bicarbonate, l'indice kappa était seulement de 1,2 unités plus bas que dans les essais de référence réalisés avec de l'eau, c'est-à-dire nettement plus haut que dans 30 les essais utilisant de l'acide nitrique, tandis que la viscosité était de 22 unités plus basse que dans les essais correspondants utilisant de l'acide nitrique. Après blanchiment de la pâte au gaz oxygéné, l'indice kappa différait en moyenne de moins de 5 % de l'essai de comparaison utilisant de l'eau, c'est-à-dire une différence qui n'a aucune signification, tandis 35 que la forte dégradation de la cellulose était apparente dans les valeurs de viscosité, qui étaient de 60 à 80 unités plus faibles que dans les essais correspondants utilisant de l'eau. Ainsi, la sélectivité était encore plus mauvaise que celle qui était obtenue dans les essais de référence sans aucun acide présent. En conséquence, l'acide nitrique ne peut pas 40 être remplacé par de l'acide chlorhydrique ou un quelconque autre acide.

Les essais montrent que la délignification la plus effective est obtenue en présence d'acide nitrique à des concentrations déterminées et ne dépend pas d'une hydrolyse acide des liaisons de lignine.

Exemple 2

5 Une pâte sulfatée de bois tendre, principalement du pin, ayant un indice kappa de 30,7 et une viscosité intrinsèque de 1 225 dm³/kg a été pressée pour obtenir une teneur à sec de 31 %. La masse a été ensuite traitée dans un réacteur en verre avec 4 % de NO₂ (calculés sur le poids à sec de la pâte) à une température de 57°C. Le réacteur a été purgé
10 et chauffé à 57°C pour le chargement du NO₂, le peroxyde d'azote étant chargé par vaporisation de N₂O₄ liquide. La charge de NO₂ a été faite en trois minutes. Du gaz oxygéné a été chargé dans le réacteur par petites doses pendant un temps supérieur à deux minutes, jusqu'à obtenir la pression atmosphérique et le réacteur a été mis en rotation jusqu'à ce qu'un
15 temps total de réaction de 15 minutes soit atteint.

Le processus d'activation a été poursuivi en diluant la pâte (sans lavage préalable) avec de l'acide nitrique à des concentrations diverses afin qu'une teneur à sec de 8 % soit obtenue. La pâte a été ensuite mise à réagir avec l'acide nitrique chargé sous diverses températures et des temps différents. L'acide nitrique a été ensuite filtré et la pâte a été lavée à l'eau froide.

La pâte a été ensuite soumise à une opération de délignification, sous forme d'un traitement à l'alcali chaud, en l'absence d'air ou de gaz oxygéné, à une consistance de 24 %. La charge d'alcali comprenait
25 5 % de NaOH, calculés sur le poids à sec de la pâte neuve. La température était de 106°C et le temps de 45 minutes. Après le traitement à l'alcali chaud, la pâte a été lavée à l'eau et analysée.

Les différents paramètres pendant l'opération d'activation et les propriétés de la pâte obtenue sont consignés dans le tableau 2 suivant.

Tableau 2

5	Essais	Charges de HNO ₃ en moleg/kg H ₂ O	Température °C	Temps en minutes	Analyse de la pâte traitée à l'alcali chaud	
					Indice kappa	Viscosité dm ³ /kg
	9	0,2	40	60	12,2	1 185
	10	0,2	60	60	9,1	1 127
10	11	0,4	40	60	10,9	1 200
	12	0,4	60	30	10,0	1 168
	13	0,4	60	60	7,8	1 094
	14	0,4	60	120	6,8	1 046
15	m	0	40	60	12,7	1 208
	n	0	60	60	12,4	1 176
	o	-	-	-	12,5	1 214

Les essais de référence m et n, dans lesquels la pâte, après avoir été traitée avec du N₂O₂, a été diluée à l'eau à une consistance de 8 % et la suspension a été maintenue à 40°C et 60°C respectivement pendant 60 minutes, ne montrent pas de changements appréciables dans l'indice kappa, bien qu'un abaissement insignifiant de la viscosité puisse être relevé par rapport à l'essai o, dans lequel la pâte a été lavée à l'eau froide et soumise à un processus de traitement à l'alcali chaud immédiatement après avoir été traitée avec du N₂O₂ pendant 15 minutes à une consistance de 31 %.

Dans les essais 10 à 14, qui ont été réalisés en conformité avec la présente invention, un abaissement significatif de l'indice kappa a été obtenu. L'effet a été plus grand à 60°C qu'à 40°C. A 60°C, on a obtenu un effet marqué avec 0,2 M d'acide nitrique, tandis que l'effet a été moindre à 40°C à cette concentration. Une augmentation de la concentration et du temps de traitement a provoqué une amélioration de la délimification, mais, en même temps, une diminution de la viscosité qui, cependant, dans les essais indiqués sur le tableau 2, a été modérée par rapport à la diminution obtenue de l'indice kappa. Normalement, une viscosité de 900 est considérée comme un minimum pour une pâte à papier blanchie de haute qualité. Lorsque la concentration d'acide nitrique a été plus élevée que 1 molegramme par kg d'eau, la viscosité a diminué en dessous de cette valeur. Sous ces conditions en ce qui concerne le temps et la température, on

obtient un effet significatif de la délignification réalisée du fait de la présence d'acide nitrique. Ainsi, lorsque la concentration d'acide nitrique était de 1,1 mole-gramme par kg d'eau, la température d'activation de 56°C et le temps de traitement de 30 minutes, la viscosité intrinsèque 5 était de 849 dm³/kg.

Le traitement réalisé conformément à l'essai 14 provoque une dissolution significative de l'hémicellulose, qui est avantageuse dans le cas de pâtes spéciales, c'est-à-dire dans le cas de papier spécial devant être particulièrement résistant au vieillissement, tandis qu'un traitement de 120 minutes avec de l'acide nitrique (0,4 mole-gramme par kg d'eau) à 60°C est, en général, beaucoup plus long pour obtenir un effet optimal.

Exemple 3

Une pâte sulfatée produite en utilisant 50 % de spruce, 15 40 % de pin et 10 % de tremble, ayant un indice kappa de 34,8 et une viscosité intrinsèque de 1 196 dm³/kg, a été activée avec du NO₂/O₂ en présence d'acide nitrique au début de l'opération d'activation. La température a été maintenue constante à 55°C pendant 30 minutes comptées à partir du début de la charge de NO₂, jusqu'au moment auquel le processus d'activation a été interrompu par l'introduction d'eau. Sous d'autres rapports, 20 les essais ont été réalisés de la même manière que ceux présentés dans l'exemple 1, à l'exception toutefois que, dans les essais réalisés conformément à la présente invention, la concentration d'acide nitrique dans les essais 15 à 18 était de 0,3 mole-gramme par kg d'eau. Dans ces essais, la 25 délignification a été quelque peu plus faible que lorsque la concentration d'acide était de 0,4 mole-gramme par kg d'eau (essais 19 à 22). D'un autre côté, la viscosité était quelque peu plus forte à une concentration d'acide plus basse par rapport à la même charge d'alcali pendant l'opération de blanchiment suivante au gaz oxygéné.

30 Pour faire une comparaison, les essais ont été faits avec de l'eau au lieu d'acide nitrique (essais p et q) et avec 0,08 mole-gramme d'acide nitrique par kg d'eau (essais r et s).

Les paramètres les plus importants de l'opération d'activation et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3 suivant.

Tableau 3

5	Essais	Quantité chargée de		Teneur en NO ₂ dans la phase gazeuse	Pâte blanchie au gaz oxygéné produite sous diverses charges de NaOH		
		NO ₂ %	HNO ₃ moleg/kg H ₂ O		NaOH %	Indice kappa	Viscosité dm ³ /kg
10	15	2,0	0,3	0,23	1,0	16,8	1 126
	16				1,5	13,7	1 089
	17				2,5	11,3	1 061
	18				4,0	10,1	984
15	19	2,0	0,4	0,32	1,0	14,3	1 069
	20				1,5	12,0	1 042
	21				2,5	10,0	994
	22				4,0	8,8	972
20	p	2,0	0	0,03	1,5	17,4	1 040
	q				4,0	12,2	928
	r	2,0	0,08	0,04	1,5	17,5	1 047
	s				4,0	12,0	926
25	t	0	0,4	< 0,01	1,5	22,3	998
	u			.	4,0	14,1	992
	x	0	0	0	1,5	22,1	991
	y				4,0	14,4	931

Comme on l'indique dans le tableau 3, la délignification a été plus faible dans les essais p,q,r,s par rapport aux essais réalisés conformément à la présente invention. Dans les essais mentionnés en premier lieu, la concentration de peroxyde d'azote dans la phase gazeuse a été plus faible que dans les essais conformes à la présente invention. Si l'on considère les analyses de gaz indiquées dans le tableau 1, on voit qu'elles indiquent que l'acide nitrique chargé, dans les essais conformes à la présente invention, contribue d'une manière inconnue à l'augmentation de la teneur des composants dans la phase gazeuse qui engendre le processus d'activation. Les essais de référence t et u montrent que l'introduction d'acide nitrique sans addition de peroxyde d'azote a un effet insignifiant sur la délignification dans les conditions utilisées conformément à

la présente invention. Les résultats diffèrent de manière insignifiante de ceux obtenus avec les essais de référence x et y, où la pâte sulfatée était blanchie directement au gaz oxygéné sans aucune activation préalable.

RE VEN D I C A T I O N S

- 1.- Procédé de blanchiment de pâte de cellulose par délignification, caractérisé par le fait qu'il comporte les phases suivantes :
- a) des oxydes d'azote sous forme de NO_2 et/ou NO et/ou sous formes de polymères et de molécules doubles de ceux-ci, tels que N_2O_4 et N_2O_3 , sont additionnées à la pâte de cellulose au cours d'une opération d'activation à une consistance de pâte de 15 à 80 %, de manière convenable de 20 à 70 % et, de préférence, de 26 à 45 %, pendant au moins 50 % du temps d'activation ;
- b) de l'oxygène est additionné au cours de l'opération d'activation suivant une quantité d'au moins 0,08, de manière convenable de 0,2 à 2 et, de préférence, de 0,15 à 0,30 moles de O_2 par mole de NO_2 chargé, et au moins 0,60, de manière convenable 0,65 à 3 et, de préférence, 0,70 à 0,85 moles de O_2 par mole de NO chargé ;
- c) de l'acide nitrique est chargé dans la pâte de cellulose conjointement à l'activation de celle-ci suivant une quantité de 0,1 à 1, de manière convenable de 0,15 à 0,80 et, de préférence, de 0,25 à 0,60 molécule-gramme par kg d'eau d'accompagnement de la pâte de cellulose, la température durant l'opération d'activation étant comprise entre 40 et 120°C, de manière convenable entre 50 et 100°C et, de préférence, entre 55 et 90°C, et le temps d'activation étant aux températures comprises entre 40 et 50°C, de 15 à 180 minutes, aux températures comprises entre 50 et 90°C, de 5 à 120 minutes et, aux plus hautes températures, de 1 à 10 minutes ;
- d) la pâte de cellulose est ensuite lavée ; et
- e) la pâte de cellulose est alors délignifiée au cours d'au moins une opération, dans un milieu alcalin en présence ou en l'absence de gaz oxygéné et/ou de peroxyde.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'acide nitrique est alimenté dans la pâte de cellulose avant que les oxydes d'azote soient à leur tour alimentés dans cette pâte.
- 3.- Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que la charge d'oxydes d'azote, calculés en tant que monomères, est comprise entre 0,1 et 4, convenablement entre 0,3 et 2 et, de préférence, entre 0,5 et 1,2 moles-kilogrammes calculés par 100 kg de lignine présente dans la pâte introduite dans l'opération d'activation.
- 4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le gaz oxygéné, de préférence la majeure partie de celui-ci, introduit dans une opération d'activation en continu,

est chargé dans une zone qui est localisée de façon que le temps de rétention de la pâte en déplacement soit compris entre 70 et 100, convenablement entre 80 et 100 et, de préférence, entre 90 et 100 % du temps total de rétention dans l'opération d'activation.

5 5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la teneur en humidité de la pâte chargée pour l'opération d'activation, la température à laquelle s'effectue cette opération et la charge d'acide nitrique, d'oxydes d'azote et de gaz oxygéné sont adaptées de façon que, lorsque la moitié du temps d'activation est écoulée, la concentration de $\text{NO} + \text{NO}_2$ dans la phase gazeuse ne soit pas plus faible que 0,05, convenablement pas plus faible que 0,1 et, de préférence, pas plus faible que 0,15 mmole par litre.

10 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la pâte de cellulose est refroidie pendant la 15 phase terminale de l'opération d'activation.

15 7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la pâte de cellulose, lorsqu'elle est évacuée de l'opération d'activation, est lavée au moyen d'eau et/ou d'une solution aqueuse.

20 8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'acide nitrique est récupéré, soit complètement, soit partiellement, à partir de la pâte sortant de l'opération d'activation, par exemple par lavage et/ou par substitution.