

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 535 741 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
08.07.1998 Bulletin 1998/28

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

(21) Numéro de dépôt: **92202952.5**

(22) Date de dépôt: **25.09.1992**

(54) **Procédé pour l'amélioration de la sélectivité de la délignification d'une pâte à papier chimique**

Verfahren zur Verbesserung der Selektivität bei der Delignifizierung von chemischem Zellstoff

Process for improving the selectivity in the delignification of a chemical pulp

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE**

(30) Priorité: **04.10.1991 US 770859**
10.09.1992 US 942838

(43) Date de publication de la demande:
07.04.1993 Bulletin 1993/14

(60) Demande divisionnaire: **97122629.5 / 0 844 328**

(73) Titulaire: **SOLVAY INTEROX, INC.**
Wilmington, Delaware 19805,
(County of Newcastle) (US)

(72) Inventeur: **Hill, Roy T.**
Seabrook, Texas 77586 (US)

(74) Mandataire: **Vande Gucht, Anne et al**
SOLVAY S.A.,
Dép. de la Prop. Industrielle,
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles (BE)

(56) Documents cités:
FR-A- 1 014 536

- **ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY** vol. 53, no. 4, Octobre 1982, APPLETON US page 499 YOTSUYA, M. ET AL. 'Bleaching of pulp with peroxide.
- **Bailey, C.W. et al., "Peroxyacetic acid bleaching of chemical pulps", Tappi** vol. 49, no. 1, janvier 1966, Atlanta, US, pages 9-15.
- **Casey, J.P., "Pulp and paper; chemistry and chemical technology", 3e édition, vol. I, 1980, John Wiley & Sons, New York, pages 669-673.**

EP 0 535 741 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).

Description

L'invention concerne un procédé de délignification d'une pâte à papier chimique. Elle concerne particulièrement un procédé pour améliorer la sélectivité d'une telle opération de délignification.

Il est connu de traiter les pâtes à papier chimiques écruées obtenues par cuisson de matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques au moyen d'une séquence d'étapes de traitement délignifiant et blanchissant impliquant la mise en oeuvre de produits chimiques oxydants. La première étape d'une séquence classique de blanchiment de pâte chimique a pour objectif de parfaire la délignification de la pâte écruée telle qu'elle se présente après l'opération de cuisson. Cette première étape délignifiante est traditionnellement réalisée en traitant la pâte écruée par du chlore en milieu acide ou par une association chlore - dioxyde de chlore, en mélange ou en séquence, de façon à réagir avec la lignine résiduelle de la pâte et donner naissance à des chlorolignines qui pourront être extraites de la pâte par solubilisation de ces chlorolignines en milieu alcalin dans une étape de traitement ultérieure.

Ainsi, selon FR-A-1 014 536 une pâte de bois chimique est traitée d'abord avec un hypochlorite et ensuite avec un peracide à de basses températures.

Pour des raisons diverses, il s'avère utile, dans certaines situations, de pouvoir remplacer cette première étape délignifiante par un traitement qui ne fasse plus appel à un réactif chloré.

Le blanchiment décrit dans FR-A-1 014 536 peut éventuellement être effectué en une seule étape avec le peracide.

On a aussi proposé de traiter les pâtes chimiques par une première étape à l'acide peracétique à des températures supérieures à 50° C et des pH compris entre 3 et 9 (Bailey C.W. et Dence C.W., "Peroxyacetic Acid Bleaching of Chemical Pulps", Tappi, Janvier 1966, Vol. 49, No. 1, pages 9 à 15). Dans ce procédé connu, il apparaît toutefois que le traitement à l'acide peracétique donne lieu à des pâtes de viscosité et de propriétés mécaniques moins bonnes que les pâtes délignifiées par une étape traditionnelle au chlore en milieu acide par suite d'une sélectivité de délignification moins élevée qui se traduit par une attaque plus marquée des chaînes de la cellulose.

JP-A-57 21591 divulgue un procédé de blanchiment dans lequel on effectue une étape Paa, et on ajoute au milieu issu de cette étape de l'hydroxyde de sodium pour activer le peroxyde résiduel, sans effectuer un lavage entre les étapes Paa et Ep.

L'invention vise à remédier aux inconvénients des procédés connus en fournissant un procédé qui réalise une délignification efficace de la pâte chimique écruée assortie d'une sélectivité élevée qui permette l'obtention de pâtes présentant de hautes qualités intrinsèques.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour l'amélioration de la sélectivité de la délignification d'une pâte à papier chimique selon lequel on soumet la pâte écruée provenant de l'opération de cuisson à un traitement par une solution aqueuse d'un peroxyacide organique à une température comprise entre 2 et 47° C, puis à un lavage à l'eau que l'on fait suivre par une étape supplémentaire de traitement consistant en une extraction alcaline en présence de peroxyde d'hydrogène.

Selon l'invention, par pâte à papier chimique, on entend désigner les pâtes ayant subi un traitement délignifiant en présence de réactifs chimiques tels que le sulfure de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate), l'anhydride sulfureux ou un sel métallique de l'acide sulfureux en milieu acide (cuisson au sulfite). Les pâtes semi-chimiques telles que celles où la cuisson a été réalisée à l'aide d'un sel de l'acide sulfureux en milieu neutre (cuisson au sulfite neutre encore appelée cuisson NSSC) ou encore celles obtenues par traitement à la soude caustique à froid suivi d'un défilage mécanique peuvent aussi être blanchies et/ou délignifiées par le procédé selon l'invention.

Celle-ci s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une cuisson kraft et dont la teneur en lignine résiduelle après cuisson se situe dans la plage d'indices kappa compris entre 8 et 40 (ou encore ayant un nombre permanganate compris entre 5 et 30) selon le type d'essence de bois dont elles proviennent et l'efficacité du processus de cuisson. Tous les types de bois utilisés pour la production de pâtes chimiques conviennent pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention et, en particulier ceux utilisés pour les pâtes kraft, à savoir les bois résineux comme, par exemple, les diverses espèces de pins et de sapins et les bois feuillus comme, par exemple, l'eucalyptus, le hêtre, le chêne et le charme.

Selon l'invention, le peroxyacide organique est sélectionné parmi les peroxyacides aliphatiques carboxyliques comportant un seul groupement percarboxylique et une chaîne alkyle saturée linéaire ou ramifiée de moins de 11 atomes de carbone. Les peroxyacides carboxyliques aliphatiques à chaîne alkyle saturée linéaire comportant moins de 6 atomes de carbone sont préférés. Des exemples de tels peroxyacides sont l'acide performique, l'acide peracétique, l'acide perpropanoïque, l'acide n-perbutanoïque et l'acide n-perpentanoïque. L'acide peracétique est particulièrement préféré en raison de son efficacité et de ses bonnes propriétés biodégradables.

Dans une variante au procédé selon l'invention, le peroxyacide organique est sélectionné parmi les diperoxyacides carboxyliques comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de moins de 16 atomes de carbone et deux groupements percarboxyliques substitués sur des atomes de carbone situés en position alpha-omega l'un par rapport à l'autre. Des exemples de tels peroxyacides sont l'acide 1,6-diperoxyhexanedioïque, l'acide 1,8-diperoxyoctanedioïque et l'acide 1,10-diperoxydécanedioïque, et l'acide 1,12-diperoxydodécanedioïque.

Dans une autre variante au procédé selon l'invention, le peroxyacide organique est sélectionné parmi les peroxyacides aromatiques comportant au moins un groupement percarboxylique par noyau benzénique. De préférence, on choisira les peroxyacides aromatiques qui ne comportent qu'un seul groupement percarboxylique par noyau benzénique. Un exemple d'un tel acide est l'acide peroxybenzoïque.

Une autre variante au procédé selon l'invention consiste à choisir un peroxyacide organique substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par tout autre substituant fonctionnel organique. Par tout autre substituant fonctionnel organique, on entend désigner un groupement fonctionnel tel que le groupement carbonyle (cétone, aldéhyde ou acide carboxylique), le groupement alcool, les groupements contenant de l'azote tels que les groupements nitrile, nitro, amine et amide, les groupements contenant du soufre tels que les groupements sulfo et mercapto.

Le peroxyacide peut indifféremment être mis en oeuvre à l'état d'une solution aqueuse de peroxyacide ou encore sous forme d'un sel d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux de ce peroxyacide.

De préférence, le traitement avec le peroxyacide organique s'effectue à une température comprise entre 35 et 45° C. Généralement, on effectue le traitement avec le peroxyacide organique à pression atmosphérique. La durée de ce traitement dépend de la température et de l'essence du bois ayant servi à préparer la pâte, ainsi que de l'efficacité de la cuisson qui a précédé. Des durées d'environ 120 minutes à environ 240 minutes conviennent bien, et il est même possible de dépasser cette limite d'environ 100 % sans risquer de dégradation substantielle des propriétés de résistance mécanique de la pâte. Lorsque la température du traitement est élevée, c'est-à-dire supérieure à 45° C, il est possible d'utiliser des durées plus courtes comprises entre environ 45 minutes à environ 120 minutes. Le traitement selon l'invention peut se faire dans tout type d'appareillage approprié pour le traitement de pâte à papier au moyen de réactifs acides. La cuve de rétention de la pâte écrue présente dans toutes les installations de blanchiment et jouant le rôle de réservoir tampon entre l'unité de cuisson du bois et l'unité de blanchiment de la pâte convient particulièrement bien pour la réalisation du procédé selon l'invention. La pâte peut ainsi y être traitée pendant son stockage sans nécessiter l'investissement d'un appareil spécifique onéreux. La faculté de pouvoir dépasser sans danger la durée normale du traitement est particulièrement bien adaptée au rôle de tampon de stockage de la cuve de rétention.

La consistance de l'étape de traitement par le peroxyacide organique sera généralement choisie entre 2 et 40 % de matières sèches et, le plus souvent, entre 10 et 40 %. On préfère les consistances élevées, par exemple celles comprises entre 20 et 40 %.

Dans le procédé selon l'invention, la quantité de peroxyacide organique utilisée est choisie en fonction du taux de lignine résiduelle dans la pâte ainsi que de la durée moyenne du traitement. Généralement, des quantités comprises entre 0,5 et 4 X en poids de peroxyacide par rapport à la pâte sèche conviennent bien. Le plus souvent, on utilisera une quantité de peroxyacide ne dépassant pas 3 % en poids par rapport à la pâte sèche et supérieure à 1 % de ce poids.

Il peut être intéressant, en variante, de faire précéder le traitement par le peroxyacide organique par une étape de prétraitement décontaminant au moyen d'une solution aqueuse acide. Cette étape a pour but d'extraire de la pâte les impuretés présentes sous forme d'ions métalliques qui sont nuisibles au bon déroulement des opérations de blanchiment et/ou de délignification. Tous les acides inorganiques ou organiques utilisés en solution aqueuse, seuls ou en mélange conviennent. Les acides forts inorganiques tels que, par exemple, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique conviennent bien.

Il est avantageux que le prétraitement décontaminant acide soit en outre réalisé en présence d'un agent complexant des ions métalliques. A cette fin, des mélanges des acides forts inorganiques cités plus haut avec des acides organiques de la classe des acides aminopolycarboxyliques ou aminopolyphosphoniques ou leurs sels de métaux alcalins conviennent particulièrement bien. Des exemples d'acides aminopolycarboxyliques adéquats sont l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'acide cyclohexanediaminetétraacétique et l'acide nitrilotriacétique. L'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) est préféré. Des exemples d'acides aminopolyphosphoniques sont l'acide diéthylènetriaminepentaméthylèneposphonique (DTMPA), l'acide éthylènediaminetétra(méthylèneposphonique), l'acide cyclohexanediaminetétraméthylèneposphonique (CDTMPA) et l'acide nitrilotri(méthylèneposphonique). Le DTMPA est préféré.

Les conditions opératoires du prétraitement décontaminant acide ne sont pas critiques. Elles doivent être déterminées dans chaque cas particulier en fonction du type de pâte à papier et de l'appareillage dans lequel s'effectue le traitement. D'une manière générale, il convient de fixer le choix de l'acide et la quantité mise en oeuvre pour imposer au milieu un pH inférieur à 7, par exemple compris entre environ 1 et environ 6,5. Des pH spécialement avantageux sont ceux compris entre environ 2,0 et environ 5,0. La température et la pression ne sont pas critiques, la température ambiante et la pression atmosphérique convenant généralement bien. La durée du prétraitement peut varier dans de larges proportions selon le type d'équipement utilisé, le choix de l'acide, la température et la pression, par exemple de 15 minutes environ à plusieurs heures.

On peut aussi remplacer le prétraitement décontaminant par l'incorporation dans l'étape de délignification au peroxyacide elle-même d'un ou plusieurs agents complexants des ions métalliques. Ces derniers sont choisis parmi les mêmes agents complexants que ceux décrits plus haut pour l'étape de prétraitement décontaminant.

Dans une autre variante au procédé selon l'invention, on peut, si l'on désire obtenir de hauts niveaux de blancheur,

faire suivre le traitement avec un peroxyacide et l'extraction en présence de peroxyde d'hydrogène, par une séquence d'étapes de blanchiment traditionnelles impliquant ou non des réactifs chlorés. Des exemples de telles étapes sont les suivantes : étapes à l'oxygène gazeux ou à l'ozone, étapes au peroxyde d'hydrogène alcalin en présence ou non d'oxygène gazeux, étapes au dioxyde de chlore ou à l'hypochlorite de sodium, extractions alcalines à la soude caustique.

Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention, sans pour autant en limiter sa portée.

Exemples :

Les mesures effectuées dans les exemples décrits ci-après ont été effectuées selon les normes qui suivent :

- Indice kappa : TAPPI Method T236, CM85.
- Viscosité : TAPPI Method T230, OM89.

Un échantillon de pâte kraft de pin Ponderosa d'indice kappa de 28,4 et de viscosité de 32,1 mPs a été soumis à une étape de délignification au moyen d'une solution aqueuse d'acide peracétique suivie d'une étape d'extraction alcaline en présence de peroxyde d'hydrogène (séquence Paa Ep).

Quatre essais ont été réalisés, deux dans les conditions de température et durée de l'art antérieur, notés exemples 1R et 2R, et deux dans les conditions de l'invention (notés exemples 3 et 4). L'exemple 1R, contrairement aux trois autres exemples, n'a pas comporté de lavage à l'eau de la pâte entre l'étape de traitement à l'acide peracétique et l'étape d'extraction alcaline. Le peroxyde d'hydrogène présent dans l'étape d'extraction alcaline de l'exemple 1R provient par ailleurs du peroxyde d'hydrogène résiduaire de l'étape à l'acide peracétique qui a précédé. Dans l'exemple 4, on a, selon l'invention, fait précéder l'étape à l'acide peracétique par un prétraitement acide au moyen d'acide diéthylènetriaminepentaacétique ou DTPA (étape Q).

Dans chacun de ces essais, on a mis en oeuvre 2,0 g d'acide peracétique pour 100 g de pâte sèche. L'acide peracétique employé était une solution aqueuse de qualité commerciale et contenait du peroxyde d'hydrogène à l'équilibre avec l'acide peracétique (2,6 g d'H₂O₂ pour 100 g de pâte sèche).

Les conditions opératoires et les résultats obtenus figurent au tableau qui suit.

Ex. No	Etape	Réactifs chimiques, %				Durée min	Température °C	Indice kappa	Viscosité mPs
		PAA	H ₂ O ₂	NaOH	DTPA				
1R	Paa	2,0	2,6			60	70	24,0	
	Ep		2,0	5,4		60	60	17,8	19,5
2R	Paa	2,0	2,6			60	70	24,0	
	Ep		0,5	3,0		60	75	16,5	19,4
3	Paa	2,0	2,6			240	38	22,9	
	Ep		0,5	3,0		60	75	16,4	24,4
4	Q				0,3	15	45		
	Paa	2,0	2,6			120	45	25,3	
	Ep		0,5	2,0		60	75	15,2	29,3

Par rapport à la pâte écrue, les résultats de délignification et de perte de viscosité après l'étape d'extraction alcaline sont les suivants :

Exemple	Délignification, %	Perte de viscosité, %
1R	37,3	39,2
2R	41,9	39,6
3	42,2	24,0
4	46,5	8,7

Revendications

1. Procédé pour l'amélioration de la sélectivité de la délignification d'une pâte à papier chimique selon lequel on soumet la pâte écrue provenant de l'opération de cuisson à un traitement par une solution aqueuse d'un peroxyacide organique, à une température comprise entre 2 et 47° C, puis à un lavage à l'eau que l'on fait suivre par une étape supplémentaire de traitement consistant en une extraction alcaline en présence de peroxyde d'hydrogène.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température du traitement au peroxyacide organique est comprise entre 35 et 45° C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le peroxyacide organique est sélectionné parmi les peroxyacides aliphatiques carboxyliques comportant un seul groupement percarboxylique et une chaîne alkyle saturée linéaire ou ramifiée de moins de 11 atomes de carbone.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le peroxyacide organique est sélectionné parmi les diperoxyacides carboxyliques comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de moins de 16 atomes de carbone et deux groupements percarboxyliques substitués sur des atomes de carbone situés en position alpha-omega l'un par rapport à l'autre.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le peroxyacide organique est sélectionné parmi les peroxyacides aromatiques comportant un groupement percarboxylique par noyau benzénique.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le peroxyacide organique est mis en oeuvre sous la forme d'un de ses sels d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, mis en oeuvre dans la cuve de rétention de la pâte écrue qui alimente l'unité de blanchiment.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on fait précéder le traitement par le peroxyacide organique par une étape de prétraitement décontaminant au moyen d'une solution aqueuse acide.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la solution aqueuse acide contient au moins un composé séquestrant des ions métalliques.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on incorpore au traitement au peroxyacide un composé séquestrant des ions métalliques.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Selektivität bei der Delignifizierung eines chemischen Zellstoffs, gemäß dem man den rohen Zellstoff, der aus dem Kochvorgang hervorgeht, einer Behandlung mit einer wäßrigen Lösung einer organischen Peroxysäure bei einer Temperatur zwischen 2 und 47 °C, dann einer Wäsche mit Wasser unterzieht, der man einen zusätzlichen Schritt zur Behandlung, die aus einer alkalischen Extraktion in Gegenwart von Wasserstoffperoxid besteht, folgen läßt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Temperatur der Behandlung mit der organischen Peroxysäure zwischen 35 und 45 °C liegt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, gemäß dem die organische Peroxysäure ausgewählt ist unter den aliphatischen Peroxycarbonsäuren, die eine einzige Percarboxygruppe und eine lineare oder verzweigte gesättigte Alkylkette mit weniger als 11 Kohlenstoffatomen umfassen.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die organische Peroxysäure ausgewählt ist unter den Diperoxycarbonsäuren, die eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit weniger als 16 Kohlenstoffatomen und zwei Percarboxygruppen, die an Kohlenstoffatomen, die aufeinander bezogen in alpha-omega-Position liegen, substituiert sind, umfassen.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die organische Peroxysäure ausgewählt ist unter den aromatischen Peroxysäuren, die eine Percarboxygruppe pro Benzolkern umfassen.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die organische Peroxysäure in der Form eines ihrer Ammonium-, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze verwendet wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, das in dem Rückhaltebecken für den rohen Zellstoff, das die Bleicheinheit speist, eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem man der Behandlung mit der organischen Peroxysäure einen Schritt zur dekontaminierenden Vorbehandlung mittels einer sauren wäßrigen Lösung vorausgehen läßt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, bei dem die saure wäßrige Lösung wenigstens eine Metallionen sequestrierende Verbindung enthält.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem man bei der Behandlung mit der Peroxysäure eine Metallionen sequestrierende Verbindung zusetzt.

Claims

1. Process for improving the selectivity of the delignification of a chemical paper pulp according to which the unbleached pulp originating from the cooking operation is submitted to a treatment with an aqueous solution of an organic peroxy acid, at a temperature of between 2 and 47 °C, then to a washing with water which is followed by a supplemental treatment consisting of an alkaline extraction in the presence of hydrogen peroxide.
2. Process according to Claim 1, in which the temperature of the organic peroxy acid treatment is between 35 and 45 °C.
3. Process according to Claim 1 or 2, in which the organic peroxy acid is selected from aliphatic peroxycarboxylic acids containing a single percarboxyl group and a saturated linear or branched alkyl chain of less than 11 carbon atoms.
4. Process according to Claim 1 or 2, in which the organic peroxy acid is selected from diperoxycarboxylic acids containing a linear or branched alkyl chain of less than 16 carbon atoms and two percarboxyl groups substituted on carbon atoms located at the alpha,omega-position with respect to one another.
5. Process according to Claim 1 or 2, in which the organic peroxy acid is selected from aromatic peroxy acids containing one percarboxyl group per benzene ring.
6. Process according to any one of Claims 1 to 5, in which the organic peroxy acid is employed in the form of one of its ammonium, alkali metal or alkaline earth metal salts.
7. Process according to any one of Claims 1 to 6, carried out in the storage chest for the unbleached pulp which feeds the bleaching unit.
8. Process according to any one of Claims 1 to 7, in which the treatment with the organic peroxy acid is preceded by a step of decontaminating pretreatment by means of an acidic aqueous solution.
9. Process according to Claim 8, in which the acidic aqueous solution contains at least one compound which sequesters metal ions.
10. Process according to any one of Claims 1 to 7, in which a compound which sequesters metal ions is incorporated with the peroxy acid treatment.