

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 180 171 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

08.10.2003 Bulletin 2003/41

(21) Numéro de dépôt: **99916998.0**

(22) Date de dépôt: **06.05.1999**

(51) Int Cl.7: **D21C 3/20, D21C 5/00**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR99/01071

(87) Numéro de publication internationale:
WO 00/068494 (16.11.2000 Gazette 2000/46)

(54) **PROCEDE DE PRODUCTION DE PATE A PAPIER, LIGNINES, SUCRES ET ACIDE ACETIQUE
PAR FRACTIONNEMENT DE MATIERE VEGETALE LIGNOCELLULOSIQUE EN MILIEU ACIDE
FORMIQUE/ACIDE ACETIQUE**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZELLSTOFF, LIGNIN, ZUCKER UND ESSIGSÄURE
DURCH FRAKTIONIERUNG DES LIGNOCELLULOSE MATERIALS MITTELS AMEISENSÄURE
UND ESSIGSÄURE

METHOD FOR PRODUCING PAPER PULP, LIGNINS, SUGARS AND ACETIC ACID BY
FRACTIONATION OF LIGNOCELLULOSIC VEGETABLE MATERIAL IN FORMIC/ACETIC ACID
MEDIUM

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
NL PT SE**

(43) Date de publication de la demande:
20.02.2002 Bulletin 2002/08

(73) Titulaire: **COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA
MATIERE VEGETALE
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:

• **AVIGNON, Gérard
F-47310 Estillac (FR)**

• **DELMAS, Michel**

F-31320 Auzeville Tolosane (FR)

(74) Mandataire: **Kohn, Philippe et al
Cabinet Philippe Kohn,
30, rue Hoche
93500 Pantin (FR)**

(56) Documents cités:

EP-A- 0 584 675

WO-A-95/21960

DE-A- 19 516 151

FR-A- 2 770 543

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

[0001] L'invention concerne un procédé de production de pâte à papier, lignines, sucres et acide acétique à partir de matière végétale lignocellulosique constituant l'essentiel des plantes annuelles et perennes.

[0002] On entend dans ce qui suit par plante annuelle toute plante ayant une vie végétative de l'ordre d'une année (céréales, graminées diverses, coton, chanvre, lin, sorgho, canne à sucre, roseaux,...) et par plante perenne des plantes dont le développement s'étend sur une période plus longue, (bambous, bois feuillus, bois résineux...)

[0003] Les matières ligno-cellulosiques de l'invention sont les plantes entières ou des parties de ces plantes (tiges, écorces,...) ou des co-produits de filière industrielle de production à finalité alimentaire (paille de blé, riz, orge); bagasse de canne à sucre, bagasse de sorgho sucrier...).

[0004] Les pâtes à papier produites à partir de plantes annuelles ou perennes peuvent être classées selon la technologie utilisée, leur qualité papetière et le rendement massique d'obtention par rapport à la matière végétale initiale.

[0005] La qualité papetière d'une pâte se définit par rapport au procédé de séparation des fibres cellulose ou défilage et par rapport à une série de paramètres physico-chimiques dont les plus importants sont la longueur de rupture qui traduit la résistance à la traction, l'indice de déchirure et l'indice d'éclatement. Plus ces caractéristiques seront élevées, meilleure sera la qualité de la pâte produite.

[0006] On considère donc :

- les pâtes de basse qualité, dites mécaniques ou thermomécaniques, qui sont obtenues avec un rendement de l'ordre de 80 à 90 % par des procédés mécaniques ou thermomécaniques,
- les pâtes chimicothermomécaniques ou mi-chimiques de qualité moyenne, qui sont obtenues avec un rendement de l'ordre de 60 à 80 % par des procédés chimicothermomécaniques ou mi-chimiques,
- les pâtes chimiques de qualité supérieure qui sont obtenues avec un rendement de l'ordre de 40 à 50 % par des procédés chimiques.

[0007] Dans le cas des plantes annuelles, la nature particulière de la matière lignocellulosique ne permet pas toujours d'atteindre, même avec les procédés chimiques, des valeurs convenables de longueur de rupture (supérieures à 4000 mètres).

[0008] Il faut rappeler que la longueur de rupture, caractéristique essentielle de la pâte à papier et du papier correspond à la longueur d'une bande uniforme de largeur quelconque supposée suspendue par une de ses extrémités se rompant sous l'effet de son propre poids. Cette longueur de rupture se calcule par la formule 106.

RT/15 G.g dans laquelle :

- RT est la résistance à la rupture par traction exprimée en newton par mètre (norme NFQ 03 002)
- G est le grammage de la bande de papier exprimée en g/m².
- g est l'accélération de la pesanteur (9.81 m/s²).

[0009] Les procédés de production de pâtes à papier de qualité, susceptibles d'obtenir avec la plupart des végétaux des longueurs de rupture convenables, sont de nature essentiellement chimique dans lesquels les fibres cellulose de la matière végétale lignocellulosique sont débarrassées du ciment végétal, qui les lie dans les végétaux, constitué par des hémicelluloses (polymères de sucres à 5 ou 6 carbones) et de lignines (polymères de phénols allyliques substitués) par une action chimique d'hydrolyse en milieu aqueux basique ou acide concentré, souvent en présence de soufre à différents états d'oxydation.

[0010] Ces procédés sont aujourd'hui mis en oeuvre dans l'essentiel des unités industrielles existant de par le monde.

[0011] Ils ont comme inconvénient majeur d'exiger des quantités considérables (environ 20 % en poids) de produits chimiques minéraux lors de la cuisson des végétaux pour faire la pâte à papier. Ces produits chimiques minéraux sont nécessairement, mais difficilement recyclés, et ils sont souvent à l'origine, à cause de la présence de soufre, d'odeurs nauséabondes.

[0012] De plus, ces usines requièrent, pour répondre à des normes d'environnement simplement acceptables, d'énormes investissements et elles ne sont donc rentables que pour une taille critique élevée de l'ordre de 100 à 200 000 tonnes de pâte produite par an.

[0013] Une amélioration technologique a été obtenue en remplaçant tout ou partie l'eau, par un solvant organique du genre alcools, cétones, esters, qui permet de s'affranchir de l'usage du soufre, mais pas des réactifs basiques et donc des problèmes de recyclage de ces réactifs. Ces technologies dites "organosolubles" qui exigent pressions élevées et entraînent des coûts de fonctionnement élevés ne se sont pas, pour ces raisons, encore développées industriellement.

[0014] Dans cet ordre d'idée, d'autres technologies du même type utilisant des acides organiques pour à la fois hydrolyser les hémicelluloses et les lignines et pour libérer les fibres de cellulose ont été développées à l'échelle d'unités pilotes. Ces technologies permettent de s'affranchir totalement des réactifs minéraux ce qui est un avantage considérable.

[0015] L'acide formique (B. BUCHOLZ et RK. JORDAN Pulp and Paper, p.102 - 104, 1983 ; MN. ERISMANN et al., Bioresource Technology, Vol. 47, p. 247 - 256, 1994) peut être utilisé et il permet de faire des pâtes à papier acceptables sans pression. Cette technologie permet de plus de conserver la silice contenue dans le végétal dans les pâtes à papier, ce qui est un avantage

important quand on utilise les plantes annuelles comme matière première car la silice perturbe considérablement, dans les procédés industriels actuels en milieu basique, la récupération des réactifs minéraux.

[0016] Une variante du procédé comme sous le nom de procédé MILOX procède par des cuissons à l'acide formique en plusieurs stades en présence d'eau oxygénée qui améliore la délignification (K. POPPIUS - LEVLIN et al. Tappi Journal, Vol. 80, N° 9, p.215 - 221, 1997).

[0017] L'acide acétique peut être utilisé dans le même but sous pression à plus haute température (160 à 180°C) à des concentrations dans l'eau de 50 à 90 % (R. A. YOUNG et J.L. DAVIS, Holzforshung, Vol. 40, p. 99-108, 1986).

[0018] La délignification est correcte mais le procédé exige un lavage de la pâte à l'acétone pour éliminer les lignines précipitées sur la pâte.

[0019] Une variante de ce procédé permet, avec l'oxygène sous pression, de réduire les temps de cuisson et d'améliorer la délignification (C.P. NETO et A. ROBERT, Holzforshung, Vol.46, p. 233-240, 1993), mais il est à l'origine d'une dépolymérisation partielle de la cellulose par l'action conjointe du pH et de l'oxygène.

[0020] Une variante du procédé MILOX utilisant en deux stades de cuisson, l'acide acétique et l'eau oxygénée, a aussi été proposée à 160-170° C (K. POPPIUS - LEVLIN et al., Paper and Timber, Vol. 73 p. 154-158, 1991), mais elle n'apporte pas d'amélioration considérable.

[0021] L'acidité limitée de l'acide acétique a conduit à renforcer sa capacité d'hydrolyse par addition d'acide chlorhydrique (J.C. PARAJO et al, Holz als Roh und Werkstoff, Vol. 54, p. 119 -125, 1996) à 115°-130°C. L'abaissement de la température de réaction est la principale amélioration de la méthode qui a comme inconvénient majeur d'introduire des ions chlore dans le procédé (G. VASQUES al. Holzforshung, Vol. 49, n° 1, p. 69-73, 1995).

[0022] Par ailleurs, il faut signaler que l'ensemble des technologies utilisant, en deux ou plusieurs stades, un acide organique et l'eau oxygénée générant in situ des peroxyacides sont détaillées dans la revue (N. LIEBERGOTT Pulp and Paper Canada, Vol. 97, n° 2, p. 45-48, 1996).

[0023] Il faut ajouter que les technologies de blanchiment sans chlore de ces pâtes utilisent l'eau oxygénée en milieu basique, ce qui entraîne le réglage de la silice sous forme de silicate de sodium provoquant des problèmes importants lors de l'égouttage des pâtes et du recyclage des réactifs.

[0024] La présente invention vise à proposer un nouveau procédé de fabrication de pâte à papier à partir de plantes annuelles ou perennes qui conduise à des pâtes chimiques de bonne qualité conservant dans leur structure la silice endogène à la pression atmosphérique.

[0025] Dans le document EP-A-0.584.675, il est enseigné un procédé d'extraction de cellulose à partir de

lignocelluloses, par chauffage pendant 2 h à hautes températures (170°C ou 180°C) et sous pression en présence d'acide acétique aqueux et ajout d'acide formique.

[0026] Le document WO-A-95/21960 décrit un procédé de cuisson de matières lignocellulosiques, en particulier de plantes annuelles) avec un mélange d'acides carboxyliques, mettant en oeuvre une étape obligatoire de pyrolyse.

[0027] L'invention vise un procédé qui permet d'obtenir ces performances quelle que soit la nature des plantes utilisées et qui est donc particulièrement intéressant dans le cas des plantes annuelles pour ouvrir la voie à de nouvelles valorisations, notamment dans le cas des pailles de céréales et de la bagasse de canne à sucre, ou de sorgho sucrier.

[0028] A cet effet le procédé de fabrication de pâte à papier, lignines, sucres, et acide acétique conforme à l'invention se caractérise en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes consistant à :

(i) mettre les plantes annuelles ou pérennes, utilisées en tout ou partie, qui constituent la matière première lignocellulosique de départ, en présence d'un mélange d'acide formique contenant au moins 5 % d'acide acétique en poids qui est porté à une température de réaction comprise entre 50°C et 115°C ;

(ii) séparer ensuite à la pression atmosphérique la fraction solide constituant la pâte à papier de la phase organique, contenant notamment en solution les acides formique et acétique de départ, des sucres monomères et polymères solubilisés, des lignines et de l'acide acétique issus de la matière première végétale initiale ; ledit procédé comportant en outre une étape préalable consistant à

(iii) procéder à une imprégnation préalable de la matière végétale à la pression atmosphérique et à une température inférieure d'au moins 30°C à la température de réaction.

[0029] Le procédé selon l'invention résulte de la constatation surprenante suivante : l'addition d'acide acétique à l'acide formique permet d'augmenter considérablement le pouvoir solvant de la phase organique liquide ainsi définie vis-à-vis des hémicelluloses et lignines sans affecter la capacité d'hydrolyse acide de ces biopolymères par l'acide formique. De cette façon on évite la dégradation des fibres celluloses qui apparaît avec l'acide formique concentré seul dans les conditions habituelles d'utilisation, et on préserve donc la qualité papetière de la pâte à papier obtenue.

[0030] On obtient alors des pâtes résistantes qui se séparent aisément du milieu réactionnel et qui s'égouttent aisément pour cause de non relargage de la silice endogène.

[0031] Cette propriété est particulièrement importante puisqu'elle est le principal facteur limitant de l'utilisa-

tion des pâtes chimiques de pailles notamment dans les machines à papier rapides dont elles ralentissent la vitesse.

[0032] Il faut souligner que les acides acétique et formique sont recyclés. Les pertes dans le procédé n'excèdent pas 1 % en poids par tonne de pâte produite, ce qui est négligeable.

[0033] Les mécanismes par lesquels l'acide formique et l'acide acétique agissent en synergie dans les premiers instants de la cuisson restent difficiles à expliquer.

[0034] Néanmoins on peut avancer comme hypothèse que, dans les conditions de mise en oeuvre conformément au procédé de l'invention, la faible hydratation du milieu liée à l'eau apportée par les matières lignocellulosiques initiales favorise la dissociation de l'acide formique, ce qui entraîne l'hydrolyse contrôlée du complexe hémicelluloses/lignines.

[0035] Dans ces conditions l'acide acétique, préférentiellement sous forme moléculaire, solubilise plus aisément les lignines ainsi libérées. Cet effet permet de limiter le temps de réaction et les possibles formylations des groupes hydroxyles libres de la cellulose qui dégradent les qualités papetières de la pâte.

[0036] La libération progressive d'acide acétique issue des groupes acétyles des hémicelluloses conforte cet effet, mais elle ne permet pas d'obtenir les performances observées dans le procédé par sa trop faible quantité par rapport à l'acide formique initiale.

[0037] Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre à partir de plantes ou parties de plantes du genre :

- paille de céréales (blé, orge, seigle, avoine, triticale, riz,...),
- plantes annuelles (coton, chanvre, lin, roseaux...),
- plantes perennes (bambous, bois feuillus, bois résineux...),
- bagasse de canne à sucre, bagasse de sorgho sucrier.

[0038] Le procédé permet une valorisation particulièrement intéressante des plantes annuelles, notamment des pailles et des bagasses, qui sont considérées dans les procédés de fabrication de pâtes chimiques traditionnelles comme des produits de seconde catégorie sans grand intérêt.

[0039] On veille de préférence à ce que l'humidité de la matière lignocellulosique initiale soit inférieure ou égale à 25% en poids d'eau par rapport à la matière sèche.

[0040] On réalise de préférence un broyage de la matière première lignocellulosique de façon à la réduire en fragments ou copeaux de longueur sensiblement comprise entre 0,5 et 20 cm.

[0041] Selon un premier mode de mise en oeuvre, on procède à une imprégnation préalable de la matière végétale inférieure d'au moins 30°C à la température de réaction. L'imprégnation par immersion est réalisée

pendant une durée de 10 à 30 mn dans le mélange acide formique/acide acétique utilisé pendant la réaction de fractionnement. L'imprégnation et la réaction de fractionnement qui suit sont conduites à la pression atmosphérique.

[0042] On entend ici par fractionnement le processus de réaction connu habituellement sous le nom de cuisson qui, dans les conditions de l'invention, conduit, en plus de la pâte à papier, à des produits aisément séparables, ce qui n'est pas le cas dans la plupart des procédés classiques.

[0043] Selon un autre mode de mise en oeuvre, la réaction de fractionnement est conduite à une température inférieure ou égale à la température de reflux du mélange.

[0044] Le rapport massique liquide/solide sera préférentiellement compris entre 4 et 11.

[0045] La séparation de la pâte à papier de la phase organique en fin de cuisson est effectuée de préférence par pressage.

[0046] Un autre mode de mise en oeuvre préféré prévoit le lavage de la pâte ainsi séparée par un mélange d'acide formique et d'acide acétique ou d'acide acétique pur. La pâte débarrassée de l'essentiel des résidus de lignines et de sucres est ensuite lavée à l'eau chaude.

[0047] Un autre mode de mise en oeuvre préféré procède par une cuisson en au moins deux étapes pour améliorer la délignification, et donc la qualité des pâtes.

[0048] La première étape est effectuée en présence du mélange acide formique/acide acétique. La deuxième étape est effectuée après avoir séparé la pâte produite au premier stade en présence d'acide acétique anhydre. Les lavages de la pâte sont effectués à l'acide acétique.

[0049] Un mode de mise en oeuvre préféré prévoit le contrôle du pH pendant le lavage en milieu acide organique pour que la pâte à papier soit au pH idéal pour le blanchiment par l'ozone en 1 ou 2 séquences, à une siccité de la pâte de l'ordre de 40 à 60 %.

[0050] Un autre mode de mise en oeuvre préféré prévoit la séparation de l'acide formique et de l'acide acétique par évaporation sous vide, la séparation de l'eau entraînée, le recyclage des acides formique et acétique dans les proportions requises, et la récupération de l'acide acétique et de l'eau en excès.

[0051] Un autre mode de mise en oeuvre prévoit le mélange lignines/sucres repris à l'eau, la suspension est filtrée ou centrifugée pour séparer les lignines précipitées de la phase aqueuse sucrée acide. Cette dernière est concentrée par évaporation sous vide pour récupérer les sucres et recycler l'eau de condensation.

[0052] Le procédé de l'invention est illustré par les exemples qui suivent :

Exemple n° 1 :

[0053] 38g de paille de riz à 88 % siccité (33,5g de matière sèche) sont mis en contact à température am-

biante (20°C) avec un mélange contenant 150g d'acide formique pur et 150g d'acide acétique pur dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique central, d'un réfrigérant ouvert et d'un thermomètre. L'agitation mécanique est maintenue pendant 15 mn à la température ambiante qui correspond au temps d'imprégnation.

[0054] La suspension est portée à la température de 100°C au moyen d'un bain chauffant thermostaté en 35 mn. Cette température est maintenue en palier pendant 60 mn. La pâte est égouttée et séparée par pressage puis lavée deux fois dans le réacteur par 150 ml d'un mélange acide formique/acide acétique dans les proportions de la réaction initiale pour une durée de 10 mn.

[0055] Les solutions acides de lavage sont séparées de la pâte par filtration et pressage, puis la pâte est lavée à l'eau chaude pour récupérer les traces d'acides résiduels. La pâte est ensuite lavée à l'eau froide jusqu'à neutralité.

[0056] Les caractéristiques mécaniques de la pâte obtenue sont les suivantes :

GR (grammage) : 72,35 g/m² norme NF : Q 03019
Ep (épaisseur) : 0,12 mm norme NF : Q 03053
LR (longueur de rupture) : 4262 m norme NF : Q 03002
ID (indice de déchirure) : 337 mN.m²/g norme NF : Q 03011
RE (indice d'éclatement) : 1,66 kPa norme NF : Q 03053

Exemple n° 2 :

[0057] 38g de paille de riz à 90% de siccité (34,2g de matière sèche) sont mis en contact à température ambiante (20°C) avec un mélange contenant 210g d'acide formique pur et 90g d'acide acétique pur dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique central, d'un réfrigérant ouvert et d'un thermomètre. L'agitation mécanique est maintenue pendant 15 mn à la température ambiante ce qui correspond au temps d'imprégnation.

[0058] La suspension est portée à la température de 85°C au moyen d'un bain chauffant thermostaté en 25 mn. Cette température est maintenue en palier pendant 60 mn. La pâte est égouttée et séparée par pressage puis lavée deux fois dans le réacteur par 150 ml d'un mélange acide formique/acide acétique dans les proportions de la réaction initiale pour une durée de 10 mn.

[0059] Les solutions acides de lavage sont séparées de la pâte par filtration et pressage, puis la pâte est lavée à l'eau chaude puis à l'eau froide.

[0060] Les caractéristiques mécaniques de la pâte obtenue sont les suivantes :

GR (grammage) : 74,17 g/m² norme NF : Q 03019
Ep (épaisseur) : 0,125 mm norme NF : Q 03053
LR (longueur de rupture) : 4517 m norme NF : Q 03002

ID (indice de déchirure) : 329 mN.m²/g norme NF : Q 03011

RE (indice d'éclatement) : 1,83 kPa norme NF : Q 03053

[0061] La pâte obtenue (30g) est ensuite mise en présence dans un réacteur statique fermé permettant la diffusion d'un mélange air/ozone à 1% à travers un fritté sur lequel repose la pâte à un pH de 3 à environ 50 % de siccité.

[0062] Le blanchiment est effectué en deux séquences de contact gaz-solide de 20 mn. Entre chaque séquence un lavage à l'eau est effectué.

[0063] L'indice de blancheur mesuré à l'aide du spectrophotomètre ELREPHO 2000 selon la norme NFQ 03039 passe de 28,1 photovolts pour la pâte brute à 68,2 photovolts pour la pâte blanchie dans ces conditions.

[0064] Le mélange d'acides formique et acétique obtenu par évaporation de la solution de sucres et de lignines contient l'eau apportée par les matières premières lignocellulosiques.

[0065] Cette eau est séparée du mélange d'acides par distillation azéotropique à l'aide d'un tiers corps qui peut être :

acétate d'éthyle, benzène, toluène, n-butylethylether, cyclohexane, etc.

[0066] La séparation de l'acide acétique en excès en provenance des groupes acétyles de la matière lignocellulosique peut alors être effectuée par simple rectification.

[0067] Dans ces conditions, 100g de paille de riz correspondant sensiblement à trois essais identiques dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus apportent environ 10g d'eau au milieu réactionnel. La phase liquide organique contient sensiblement 880g d'acides acétique et formique et 9,5g d'eau. Elle est traitée par 109g d'acétate d'éthyle. L'azéotrope acétate d'éthyle - eau (P. éb. 70,4°C sous 760 mm Hg, concentration en eau : 8,2 % en poids) est extrait en tête de colonne à distiller et condensé.

[0068] L'acétate d'éthyle est séparé de l'eau dans un décanteur et il est recyclé en tête de colonne. Le mélange acide acétique/acide formique déshydraté est extrait en pied de colonne et peut être ensuite distillé dans une colonne de rectification pour récupérer l'acide acétique en excès.

[0069] Les acides formique et acétique sont ensuite recyclés vers la cuisson en proportions convenables.

[0070] Après évaporation des acides organiques, le mélange sucres et lignines est traité avec l'eau récupérée lors du lavage de la pâte.

[0071] Les lignines précipitent et sont séparées par filtration puis séchées. 11,2g de lignines sont ainsi récupérées. La solution sucrée est ensuite évaporée ce qui permet la récupération finale du mélange de sucres

contenant majoritairement des sucres à cinq atomes/carbones. La quantité de sucres récupérée est de 19,1g.

Exemple n° 3 :

[0072] 38g de bagasse de sorgho à 88 % de siccité (33,5g de matière sèche) sont mis en contact à température ambiante (20°C) avec un mélange contenant 220g d'acide formique pur et 90g d'acide acétique pur dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique central, d'un réfrigérant ouvert et d'un thermomètre. L'agitation mécanique est maintenue pendant 30 mn à la température ambiante qui correspond au temps d'imprégnation.

[0073] La suspension est portée à la température de 100°C au moyen d'un bain chauffant thermostaté en 30 mn. Cette température est maintenue en palier pendant 60 mn. La pâte est égouttée et séparée par pressage puis lavée deux fois dans le réacteur par 150 ml d'un mélange acide formique/acide acétique dans les proportions de la réaction initiale pour une durée de 10 mn.

[0074] Les solutions acides de lavage sont séparées de la pâte par filtration et pressage, puis la pâte est lavée à l'eau chaude pour récupérer les traces d'acides résiduels. La pâte est ensuite lavée à l'eau froide jusqu'à neutralité.

[0075] La pâte à papier obtenue est caractérisée par son degré de polymérisation moyen viscosimétrique (DPv). La mesure est effectuée à l'aide d'un viscosimètre à capillaire du type "Commission de la Cellulose" qui sert à déterminer la viscosité (en mPa.s) intrinsèque de la cellulose naturelle ou régénérée (NF T 12-005). La valeur observée est liée au degré de polymérisation par la relation $DPv = (0,75 (954 \log v - 325))^{1,105}$ dans laquelle v est la viscosité mesurée, soit donc pour la pâte de bagasse de sorgho sucrier obtenue dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus un $DPv = 1680$ caractéristique d'une pâte de bonne qualité.

Exemple n° 4 :

[0076] 38g de paille de riz à 88 % de siccité (33,5g de matière sèche) sont mis en contact à température ambiante (20°C) avec un mélange contenant 220g d'acide formique pur et 90g d'acide acétique pur dans un réacteur de 2 litres équipé d'un agitateur mécanique central, d'un réfrigérant ouvert et d'un thermomètre. L'agitation mécanique est maintenue pendant 15 mn à la température ambiante qui correspond au temps d'imprégnation.

[0077] La suspension est portée à la température de 100°C au moyen d'un bain chauffant thermostaté en 30 mn. Cette température est maintenue en palier pendant 60 mn. La pâte est égouttée et séparée par pressage. La pâte subit une deuxième cuisson par l'acide acétique glacial (150 ml) à une température de 90°C pendant 30 mn.

[0078] La nouvelle pâte obtenue est égouttée, sépa-

rée par pressage et lavée trois fois à l'acide acétique (150 ml) pendant 15 mn pour chaque lavage à une température de 95°C.

[0079] Les solutions acides de lavage sont séparées de la pâte par filtration et pressage, puis la pâte est lavée à l'eau chaude pour récupérer les traces d'acides résiduels. La pâte est ensuite lavée à l'eau froide jusqu'à neutralité.

[0080] Le degré de polymérisation de la pâte de sorgho sucrier mesuré dans les conditions de l'exemple n° 3 a une valeur : $DPv = 2360$ particulièrement élevée, caractéristique d'une pâte à papier de qualité supérieure.

Revendications

1. Procédé de production de pâte à papier, lignines, sucres et acide acétique **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes successives suivantes consistant à :

(i) mettre les plantes annuelles ou pérennes, utilisées en tout ou partie, qui constituent la matière première lignocellulosique de départ, en présence d'un mélange d'acide formique contenant au moins 5 % d'acide acétique en poids qui est porté à une température de réaction comprise entre 50°C et 115°C ;

(ii) séparer ensuite à la pression atmosphérique la fraction solide constituant la pâte à papier de la phase organique, contenant notamment en solution les acides formique et acétique de départ, des sucres monomères et polymères solubilisés, des lignines et de l'acide acétique issus de la matière première végétale initiale ; ledit procédé comportant en outre une étape préalable consistant à

(iii) procéder à une imprégnation préalable de la matière végétale à la pression atmosphérique et à une température inférieure d'au moins 30°C à la température de réaction.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pâte à papier obtenue subit ensuite une ou plusieurs mises en contact supplémentaires avec l'acide acétique entre 50°C et 115°C.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'humidité de la matière lignocellulosique initiale est inférieure ou égale à 25% en poids d'eau par rapport à la matière sèche.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on réalise un broyage de la matière première lignocellulosique de façon à la réduire en fragments ou copeaux de longueur sensiblement comprise entre 0,5 et 20 cm.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'imprégnation par immersion est réalisée pendant une durée de 10 à 30 min dans le mélange acide formique/ acide acétique utilisé pendant la réaction de fractionnement. 5
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la réaction de fractionnement est conduite à une température inférieure ou égale à la température de reflux du mélange. 10
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le rapport massique : liquide/solide est compris entre 4 et 11. 15
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le temps de contact entre la matière végétale, les acides formique et acétique est compris entre 1 h et 2 h. 20
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la phase solide constituant pâte à papier est séparée de la phase liquide organique par pressage. 25
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la pâte à papier est lavée par un mélange d'acide formique et acétique dans les proportions de la réaction. 30
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le lavage est effectué à l'acide acétique anhydre. 35
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la pâte à papier obtenue est lavée à l'eau chaude. 40
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le passage après lavage est effectué de façon à conserver à la pâte à papier à une siccité comprise entre 40 et 60% un pH permettant un blanchiment optimal à l'ozone en une ou plusieurs séquences. 45
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** l'acide formique et l'acide acétique sont séparés des pâtes, des lignines et des sucres par évaporation sous vide. 50
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** le mélange acide formique/acide acétique/eau est traité de façon à permettre le recyclage du mélange acide acétique/ acide formique à la concentration voulue, la récupération de l'acide acétique issu de la matière cellulosique de départ et la séparation de l'eau en ex-

cès.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** le mélange liquide/ sucres est repris à l'eau puis filtré pour séparer les lignines précipitées de la phase aqueuse liquide acide.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** les sucres dissous dans la phase aqueuse sont séparés de ladite phase aqueuse par évaporation de l'eau sous vide.

15 Patentansprüche

1. Verfahren zu Herstellung von Zellstoff, Lignin, Zucker und Essigsäure, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte aufweist, umfassend:

(i) das Zusammenbringen der einjährigen oder perennierenden, ganz oder teilweise verwendeten Pflanzen, die das Holzzellulose-Ausgangsmaterial bilden, mit einem Ameisensäuregemisch mit einem Anteil von mindestens 5 Gew.-% Essigsäure, das auf eine Reaktionstemperatur zwischen 50 °C und 115 °C erwärmt wird;

(ii) das anschließende Trennen der festen Fraktion, welche die Zellulose bildet, unter atmosphärischem Druck von der organischen Phase, die insbesondere die Ameisensäure und Ausgangs-Essigsäure in Lösung, monomere Zucker und solubilisierete Polymere, Lignine und Essigsäure enthält, die aus dem ursprünglichen pflanzlichen Ausgangsmaterial stammen; wobei das Verfahren des weiteren einen vorgeschalteten Schritt aufweist, umfassend

(iii) das Vornehmen einer vorherigen Imprägnierung des pflanzlichen Materials unter atmosphärischem Druck und bei einer Temperatur, die mindestens 30 °C unter der Reaktionstemperatur liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erhaltene Zellstoff anschließend einem oder mehreren weiteren Kontakten mit der Essigsäure zwischen 50 °C und 115 °C ausgesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Feuchtigkeit des Holzzellulose-Ausgangsmaterials im Vergleich zur Trockensubstanz einen Wasseranteil von weniger oder

gleich 25 Gew.-% aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Feinzerkleinern des Holzzellulose-Ausgangsmaterials so durchgeführt wird, dass es in Bruchstücke oder Späne einer Länge zerkleinert wird, die im wesentlichen zwischen 0.5 und 20 cm liegt. 5
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Imprägnierung während einer Zeitspanne von 10 bis 30 Minuten durch Eintauchen in das Gemisch aus Ameisensäure/Essigsäure erfolgt, das während der Fraktionierungsreaktion verwendet wird. 10 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fraktionierungsreaktion bei einer Temperatur ausgeführt wird, die niedriger oder gleich der Rückströmtemperatur des Gemisches ist. 20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis : Flüssigkeit/Feststoff zwischen 4 und 11 liegt. 25
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kontaktzeit zwischen pflanzlichem Material, Ameisensäure und Essigsäure zwischen 1 Stunde und 2 Stunden beträgt. 30
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Feststoffphase, die den Zellstoff bildet, durch Pressen von der flüssigen organischen Phase getrennt wird. 35
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zellstoff in einem Gemisch aus Ameisensäure und Essigsäure in den Reaktionsverhältnissen gewaschen wird. 40
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Waschen in wasserfreier Essigsäure erfolgt. 45
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erhaltene Zellstoff in heißem Wasser gewaschen wird. 50
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Weiterleiten nach dem Waschen so erfolgt, dass der Zellstoff eine Trockenheit zwischen 40 und 50% beibehält, wobei ein pH-Wert ein optimales Ozonbleichen in einer oder mehreren Abfolgen ermöglicht. 55

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ameisensäure und die Essigsäure von den breiartigen Massen, den Ligninen und Zuckern durch Verdunstung unter Vakuum getrennt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch aus Ameisensäure/Essigsäure/Wasser so behandelt wird, dass ein Rückführen des Gemisches von Essigsäure/Ameisensäure auf die gewünschte Konzentration, das Wiedergewinnen der Essigsäure, die aus dem Zellulose-Ausgangsmaterial stammt, und die Trennung des überschüssigen Wassers ermöglicht wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch aus Flüssigkeit/Zuckern aus dem Wasser wieder aufgenommen und anschließend gefiltert wird, um die ausgefallenen Lignine von der wässrigen flüssigen sauren Phase zu trennen.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in der wässrigen Phase gelösten Zucker von der wässrigen Phase durch Verdunsten des Wassers unter Vakuum getrennt werden.

Claims

1. Process for producing paper pulp, lignins, sugars and acetic acid, **characterized in that** it comprises the following successive steps consisting in:

(i) placing the annual or perennial plants, used partially or totally, which constitute the lignocellulose-based starting raw material, in contact with a mixture of formic acid containing at least 5% of acetic acid by weight, which is brought to a reaction temperature of between 50°C and 115°C;

(ii) next, separating at atmospheric pressure the solid fraction constituting the paper pulp from the organic phase, especially containing in solution the starting formic acid and acetic acid, solubilized monomeric and polymeric sugars, lignins and acetic acid derived from the initial plant raw material; the said process also involving a preliminary step consisting in

(iii) preimpregnating the plant material at atmospheric pressure and at a temperature at least 30°C below the reaction temperature.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the paper pulp obtained then undergoes one or more additional phases of being placed in contact

with acetic acid at between 50°C and 115°C.

3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the moisture content of the initial lignocellulose-based material is less than or equal to 25% by weight of water relative to the solids. 5
4. Process according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the lignocellulose-based raw material is ground so as to reduce it to fragments or chips substantially of between 0.5 and 20 cm in length. 10
5. Process according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the impregnation by immersion is performed for a period of from 10 to 30 minutes in the formic acid/acetic acid mixture used during the fractionation reaction. 15
6. Process according to any one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the fractionation reaction is performed at a temperature below or equal to the reflux temperature of the mixture. 20
7. Process according to any one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the liquid/solid mass ratio is between 4 and 11. 25
8. Process according to any one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the contact time between the plant material, the formic acid and the acetic acid is between 1 hour and 2 hours. 30
9. Process according to any one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the solid phase constituting the paper pulp is separated from the organic liquid phase by pressing. 35
10. Process according to any one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the paper pulp is washed with a mixture of formic acid and acetic acid in the reaction proportions. 40
11. Process according to any one of Claims 1 to 10, **characterized in that** the washing is performed using anhydrous acetic acid. 45
12. Process according to any one of Claims 1 to 11, **characterized in that** the paper pulp obtained is washed with hot water. 50
13. Process according to any one of Claims 1 to 12, **characterized in that** the treatment after washing is performed so as to maintain the paper pulp, at a dryness of between 40% and 60%, at a pH allowing optimum bleaching with ozone in one or more sequences. 55

14. Process according to any one of Claims 1 to 13, **characterized in that** the formic acid and the acetic acid are separated from the pulps, the lignins and the sugars by evaporation under vacuum.

15. Process according to any one of Claims 1 to 14, **characterized in that** the formic acid/acetic acid/water mixture is treated so as to allow the recycling of the acetic acid/formic acid mixture at the desired concentration, the recovery of the acetic acid obtained from the starting cellulose-based material, and the separation of the excess water.

16. Process according to any one of Claims 1 to 15, **characterized in that** the liquid/sugars mixture is taken up in water and then filtered to separate the precipitated lignins from the acidic liquid aqueous phase.

17. Process according to any one of Claims 1 to 16, **characterized in that** the sugars dissolved in the aqueous phase are separated from the said aqueous phase by evaporation of the water under vacuum.