

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

⑫

N° 80 07170

Se référant : au brevet d'invention n° 79 09642 du 17 avril 1979.

⑤4 Procédé de délignification de pâte à papier chimique écrue.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). D 21 C 3/02, 3/22, 9/10.

⑫2 Date de dépôt..... 31 mars 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

⑦1 Déposant : Groupement d'intérêt économique dit : GROUPEMENT EUROPEEN DE LA CELLULOSE, résidant en France.

⑦2 Invention de : Jacques Carles et Henri Lemoyne.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Procédé de délignification de pâte à papier chimique écrue.

La fabrication de pâte à papier dite "chimique" comporte deux phases essentielles, à savoir :

- une phase de cuisson de matériaux lignocellulosiques à l'aide de réactifs chimiques (tels que soude caustique, bisulfite de calcium, mélange sulfure de sodium-soude caustique, etc.), destinée à dissoudre la plus grande partie de la lignine et à libérer les fibres de cellulose, conduisant à une pâte écrue et à des liqueurs résiduelles de cuisson, qui sont généralement récupérées et brûlées;
- une phase de blanchiment de la pâte écrue comprenant généralement plusieurs étapes de traitement permettant d'éclaircir la pâte et d'éliminer la lignine résiduelle laissée dans la pâte écrue après la cuisson. La première étape du blanchiment consiste, de façon classique, en un traitement à l'aide d'un réactif chloré : chlore, bioxyde de chlore, hypochlorite de sodium, etc. Ce type de traitement présente cependant certains inconvénients; notamment, il conduit à des effluents pollués par des chlorures corrosifs qu'il n'est pas possible de recycler dans le circuit de récupération des produits chimiques utilisés pour la mise en pâte du bois (cuisson), du fait des risques élevés associés à la présence de chlorures.

En vue de limiter la pollution, on a proposé récemment un procédé de blanchiment consistant à traiter la pâte chimique à blanchir par l'oxygène sous pression et en milieu alcalin. Ce dernier procédé conduit à un effluent, compatible avec le circuit de récupération de l'atelier de cuisson, qui est éliminé par combustion. Un tel procédé requiert cependant des investissements lourds.

Par ailleurs, on a également proposé récemment les peroxydes comme agents de blanchiment conduisant aussi à un effluent récupérable.

Toutefois, le mécanisme de l'action de blanchiment aux peroxydes est entièrement différent des mécanismes des agents de blanchiment discutés ci-dessus.

Les peroxydes sont des agents de blanchiment dits à préservation de lignine, c'est-à-dire qu'ils permettent d'obtenir un éclaircissement de la pâte sans réduction de poids de matière, en oxydant les groupes chromophores rattachés aux grosses molécules de

lignine, mais ils n'attaquent pas la structure principale de la lignine elle-même.

De ce fait, on réserve les peroxydes au blanchiment des pâtes à papier (pâtes mécaniques, thermomécaniques, mi-chimiques) dites
5 à haute teneur en lignine ou à haut rendement (rendement $> 65\%$), pour lesquelles on ne recherche pas une délignification, mais un éclaircissement sans réduction de poids de matière.

Dans la demande de brevet principal n° 7 909 642 déposée le 17 avril 1979 pour "procédé de délignification de pâte à
10 papier chimique", les inventeurs ont montré qu'il était possible de réaliser une délignification des pâtes chimiques écrues [c'est-à-dire des pâtes à bas rendement ($< 65\%$) et à faible teneur en lignine] à l'aide des peroxydes (peroxyde d'hydrogène, peroxyde de sodium et autres peroxydes alcalins) dont les propriétés délignifiantes ne sont
15 pas connues à ce jour, en adaptant la quantité de peroxyde employée à la teneur en lignine de la pâte écrue à traiter, en conduisant le traitement par un peroxyde en milieu alcalin, en combinant ledit traitement avec un pressage mécanique à haute densité et en recyclant les effluents de ce pressage vers l'amont et vers l'aval dudit
20 traitement au peroxyde, avant ledit pressage mécanique.

La revendication 1 de ladite demande principale a pour objet un procédé de délignification de pâte à papier dite "chimique" écrue comportant la combinaison des étapes suivantes :

- a) une étape d'oxydation de la pâte écrue par un peroxyde, en milieu
25 alcalin, suivie de
- b) une étape de pressage mécanique de la pâte oxydée, avec recyclage des effluents d'extraction de l'étape de pressage - en partie vers l'amont de l'étape d'oxydation - en partie en aval de cette étape d'oxydation, en vue d'assurer une dilution préalable de la pâte
30 oxydée avant le pressage-et, éventuellement, en partie vers le lavage de la pâte écrue et/ou à la récupération.

Dans l'étape a) d'oxydation de la pâte écrue, on emploie une quantité de peroxyde adaptée au taux de lignine de la pâte à traiter, de façon à avoir un rapport en % de peroxyde/pâte par rapport à l'indice Kappa de la pâte à traiter compris entre 0,01 et 0,1
35 (autrement dit, le rapport pondéral peroxyde/pâte exprimé en % et divisé par l'indice Kappa de la pâte doit être compris entre 0,01 et 0,1).

De plus, le milieu alcalin (soude notamment) employé dans cette étape d'oxydation doit être en quantité suffisante pour maintenir le pH de la pâte à traiter à une valeur de 9 à 12, de préférence de 10 à 11, afin de provoquer un gonflement des fibres de cellulose de la pâte et rendre la lignine adsorbée sur la surface desdites fibres de cellulose ou emprisonnée dans les pores de ces fibres plus accessible à l'action des peroxydes, action qui se traduit par une oxydation et par une fragmentation de la lignine en molécules plus petites qui peuvent être éliminées du système par solubilisation.

Les avantages que confère le présent procédé sont multiples : les matières dissoutes contenues dans les effluents de recyclage étant constituées en partie de sels d'acides carboxyliques (lignine oxydée) ayant un effet tampon, il n'est donc plus nécessaire d'utiliser des tampons inorganiques et/ou des protecteurs de la cellulose (pas de silicate de sodium ni de sulfate de magnésium en particulier) dans l'étape d'oxydation au peroxyde. De plus, le pressage mécanique permet une meilleure extraction et une meilleure élimination des lignines oxydées et autres matières dissoutes et, de ce fait, il est possible d'obtenir une réduction de la pollution rejetée lors des phases de blanchiment finales bien supérieure à la réduction qu'on peut attendre d'une simple délignification au peroxyde.

Il est préférable de ne pas presser la pâte tout de suite après l'addition des réactifs, mais plutôt de laisser agir les réactifs et d'effectuer le pressage en fin d'oxydation après la rétention; le pressage de la pâte à haute densité en vue d'obtenir une extraction en fin d'oxydation par le peroxyde alcalin conduit à des résultats nettement supérieurs à ceux obtenus avec un simple essorage destiné à faciliter l'imprégnation et permet une réduction sensible de la pollution rejetée.

Le pressage peut être réalisé au moyen de tout matériel connu pour autant que l'on obtienne une concentration en pâte élevée, si possible de l'ordre de 30% ou plus, par exemple au moyen de presses ou de presses-laveuses.

Un tel procédé s'applique aux pâtes chimiques en général, qu'elles soient produites par un procédé alcalin (exemple procédé Kraft) ou par un procédé acide (procédés bisulfiteux).

C'est également un procédé conservateur d'énergie
5 thermique et le pressage de la pâte permet de récupérer, non seulement une grande quantité de filtrats, mais aussi les thermies de ces filtrats. L'excédent de filtrats peut ainsi non seulement être recyclé à la phase d'oxydation, mais aussi être utilisé pour le lavage de la pâte en amont de l'oxydation, c'est-à-dire après la
10 cuisson. Ceci constitue un avantage supplémentaire sur les procédés conventionnels, dans lesquels la pâte issue du traitement au peroxyde est simplement lavée à l'eau et les effluents, dilués, sont directement soumis à une évaporation et à une concentration des matières dissoutes avant d'être brûlés. L'absence de pressage ne permet donc
15 pas, dans un tel cas, d'obtenir le gain optimal d'extraction et de pollution; l'absence de recyclage ne permet pas une protection de la pâte et une économie de produits chimiques et de thermies.

Selon la revendication 2 de ladite demande principale, le pressage mécanique est effectué de façon à obtenir un exprimage
20 de la pâte oxydée correspondant à une concentration (ou densité) de la pâte de 10 à 60%, de préférence de 30 à 40%.

Selon la revendication 3, la dilution préalable de la pâte oxydée avant le pressage est réglée de façon à avoir une concentration en pâte de 1 à 5%, immédiatement avant pressage.

25 Selon la revendication 4, le recyclage en partie des effluents d'extraction de l'étape de pressage vers l'amont de l'étape d'oxydation est réglé de façon à obtenir un taux de matières dissoutes de 0,5 à 5% en poids par rapport à la pâte.

Selon la revendication 5, les jus contenus dans la
30 pâte sont de préférence déplacés par une liqueur de lavage, immédiatement après le pressage.

Selon la revendication 6, l'étape d'oxydation de la pâte écrue peut être conduite par du peroxyde d'hydrogène en présence de soude.

35 Selon la revendication 7, la durée de l'étape d'oxydation est comprise entre 10 min et 5 h et, de préférence, entre 20 min et 3 h.

Selon la revendication 8, la température dans l'étape d'oxydation est comprise entre 40 et 95°C, de préférence entre 70 et 90°C.

5 Selon la revendication 13, la pâte oxydée, pressée et, éventuellement, lavée peut être soumise à une séquence d'opérations ulétrieures de blanchiment.

Le présent additif a pour objet un perfectionnement au procédé de délignification de pâte chimique écrue décrit au brevet principal. Ce perfectionnement est basé sur le fait que, lors de
10 l'étape d'oxydation au peroxyde, les inventeurs ont constaté que, lorsque cette oxydation est conduite dans une enceinte fermée (réacteur d'oxydation fermé, c'est-à-dire non ouvert à l'atmosphère), il se développe une légère surpression dans la colonne de pâte par rapport à la tension de vapeur de l'eau de la phase liquide de la pâte,
15 probablement du fait de la formation d'oxygène naissant très actif par décomposition du peroxyde et que, dans ces conditions, le taux de délignification de la pâte est amélioré de façon significative.

Ainsi, le perfectionnement selon l'invention consiste à maintenir, dans l'étape d'oxydation au peroxyde, une légère surpres-
20 sion dans la colonne de pâte par rapport à la pression atmosphérique et par rapport à la tension de vapeur d'eau de la phase liquide de la pâte à traiter.

Une telle surpression est limitée à une valeur inférieure ou égale à 2 kg/cm^2 et, de préférence, à une valeur comprise
25 entre 100 et 500 g/cm^2 .

Cette surpression peut être maintenue dans la colonne de pâte avantageusement par la fermeture du réacteur et par la pression hydraulique de la colonne de pâte dans le cas d'un écoulement ascendant.

30 Pour la mise en oeuvre de ce perfectionnement de l'invention, on conduit l'étape d'oxydation au peroxyde dans un réacteur fermé, dans lequel la progression de la pâte se fait soit dans le sens descendant, soit dans le sens ascendant.

Dans le cas de l'écoulement descendant de la pâte, on
35 peut utiliser une tour descendante comprenant un réacteur d'oxydation fermé surmontant une zone de dilution et maintenu en communication avec ladite zone de dilution.

La pâte écrue, lavée, contenant les réactifs d'oxydation et une partie de l'effluent de pressage recyclé est alimentée à la partie supérieure du réacteur d'oxydation fermé, progresse de haut en bas à travers ledit réacteur, pénètre ensuite dans la zone de dilution où elle est diluée par une autre partie de l'effluent de pressage recyclé et sort finalement du bas de la zone de dilution pour être envoyée dans l'étape de pressage mécanique.

Dans le cas de l'écoulement ascendant de la pâte, on peut utiliser une tour ascendante comprenant un réacteur d'oxydation fermé, dans laquelle la pâte écrue, lavée, contenant les réactifs d'oxydation et une partie de l'effluent de pressage est alimentée à la partie inférieure du réacteur, progresse de bas en haut à travers ledit réacteur et quitte celui-ci à sa partie supérieure pour être envoyée dans la zone de dilution où elle est diluée par une autre partie de l'effluent de pressage recyclé et sort finalement de la zone de dilution pour être envoyée dans l'étape de pressage mécanique.

On illustre l'invention par les exemples non limitatifs qui suivent.

La mise en oeuvre du procédé perfectionné selon l'invention peut être faite dans une installation représentée schématiquement à la figure 1 ou 2 du dessin.

EXEMPLE 1

Une pâte (écrue) Kraft de feuillus divers (hêtre, chêne, etc.) d'indice Kappa 20,5 est oxydée par le peroxyde d'hydrogène :

- d'une part, selon le procédé de l'invention, en tour descendante avec réacteur fermé,
- d'autre part, à titre de comparaison, selon le procédé d'oxydation au moyen du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, en tour descendante avec réacteur ouvert.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre dans l'installation représentée schématiquement à la figure 1 du dessin.

LAVAGE :

La pâte écrue provenant de la cuisson et contenant de la liqueur résiduaire est introduite par la conduite 1 dans la dernière zone de lavage 2 alimentée par un mélange d'eau amenée par

la conduite 3 et d'une partie de l'effluent de pressage amenée par la conduite 4, via la conduite d'alimentation 5. L'eau et l'effluent de pressage sont à une température de 95°C. Un effluent de lavage est envoyé au premier stade de lavage et/ou à la récupération
5 (combustion) par la conduite 6.

OXYDATION :

La pâte lavée sortant de la zone de lavage par la conduite 7 et contenant un mélange d'eau et d'effluent de pressage reçoit simultanément :

- 10 - d'une part, les réactifs d'oxydation peroxyde d'hydrogène et soude et leur eau de dilution provenant de la conduite 8,
- d'autre part, une autre partie de l'effluent de pressage amenée par la conduite 9.

Le mélange pâte-réactifs-effluent de pressage pénètre
15 dans une tour descendante, à la partie supérieure d'un réacteur d'oxydation 10a du type fermé, pour y subir une réaction d'oxydation. Ledit mélange progresse de haut en bas à l'intérieur dudit réacteur. Une légère surpression de 300 g/cm² est maintenue dans la colonne de pâte.

20 DILUTION :

Le mélange oxydé passe ensuite dans une zone de dilution 11a ménagée dans le prolongement de la partie inférieure du réacteur 10a pour y recevoir une autre partie de l'effluent de pressage amenée par la conduite 12.

- 25 L'ensemble réacteur-zone de dilution constitue une tour descendante à réacteur fermé. Elle est probablement due à la formation d'oxygène naissant par décomposition du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de mise en oeuvre du procédé.

PRESSAGE :

- 30 La pâte oxydée et diluée sortant de la partie inférieure de la zone de dilution par la conduite 13 et contenant un mélange d'eau et d'effluent de pressage est envoyée dans une presse 14 et exprimée à une concentration de pâte de 33%. On obtient, à la sortie de la presse, la pâte délignifiée à 33% de concentration par
35 la conduite 15.

RECYCLAGE :

Par ailleurs, on recycle un effluent de pressage par la conduite 16 :

- d'une part, à l'entrée du réacteur d'oxydation (par la conduite 9),
- 5 - d'autre part, dans la zone de dilution (par la conduite 12),
- et également dans la zone de lavage (par la conduite 4).

L'eau de lavage peut également être introduite à la sortie de la presse par la conduite 17 (au lieu de la conduite 4 à l'entrée de la zone de lavage 2).

- 10 Les résultats des essais sont groupés dans le tableau I ci-après. Ils montrent que, dans les conditions préconisées selon l'invention (oxydation au peroxyde d'hydroxène en tour descendante avec réacteur fermé, avec une légère surpression de 300 g/cm^2), on a obtenu un taux de délignification correspondant à un indice Kappa
- 15 final de 9,6, contre un indice Kappa final de 12,1 . lorsqu'on opère en réacteur ouvert (pression atmosphérique), soit une amélioration significative de ce taux de délignification.

T A B L E A U IPâte Kraft (feuillus)

20	Indice Kappa de la pâte écrue	20,5	
	% matières dissoutes recyclées/pâte	8	
	Oxydation : température, °C	95	
	Durée, min	120	
25	% H_2O_2 /pâte	1,5	
	% NaOH/pâte	1,8	
	pH final	11	
	% concentration de pâte après essorage	33	
30	Pression développée	0 réacteur ouvert	300 g/cm^2 réacteur fermé
	Indice Kappa final	12,1	9,6

EXEMPLE 2

Le procédé de l'invention est mis en oeuvre dans l'installation représentée à la figure 2. Une telle installation comporte une tour ascendante avec réacteur fermé 10b et zone de dilution
5 séparée 11b. Le reste de l'installation est identique à celle représentée à la figure 1.

La pâte écrue à traiter est une pâte Kraft de bois résineux ayant un indice Kappa de 19.

OXYDATION :

10 La pâte écrue lavée sortant de la zone de lavage par la conduite 7 et contenant :
- d'une part, les réactifs d'oxydation (peroxyde d'hydrogène et soude) amenés par la conduite 8,
- et, d'autre part, une partie de l'effluent de pressage amenée par la
15 conduite 9
est introduite à la partie inférieure d'un réacteur ascendant fermé 10b pour y subir une réaction d'oxydation. Le mélange remonte de bas en haut à l'intérieur du réacteur à mesure que progresse la réaction d'oxydation. Une légère surpression de 100 g/cm^2 est maintenue dans
20 la colonne de pâte.

DILUTION :

Le mélange oxydé sort par la partie supérieure du réacteur, par la conduite 18, et passe ensuite dans la zone de dilution 11b pour y recevoir une autre partie de l'effluent de pressage amenée
25 par la conduite 12.

Le pressage de la pâte oxydée et diluée et le recyclage de l'effluent de pressage se font comme décrit pour l'installation de la figure 1.

Un essai témoin est également conduit en réacteur ouvert.

30 Les résultats des essais sont groupés dans le tableau II ci-après. Ils montrent que, dans les conditions préconisées selon l'invention (oxydation en tour ascendante avec réacteur fermé, avec une légère surpression de 100 g/cm^2), on a obtenu une amélioration significative du taux de délignification de la pâte : en effet,
35 l'indice Kappa final de la pâte obtenue est de 13,1 contre un indice Kappa de 15,1 pour l'essai témoin conduit en réacteur ouvert.

T A B L E A U II

Pâte Kraft (résineux)

5	Indice Kappa de la pâte écrue	19	
	% matières dissoutes recyclées/ pâte	0,5	
	Température, °C	90	
	Durée, min	120	
	% H ₂ O ₂ /pâte	1	
	% NaOH/pâte	2	
	pH final	12	
10	Pression développée	0 réacteur ouvert	100 g/cm ² réacteur fermé
	Indice Kappa	15,1	13,1

REVENDICATIONS

- 1 - Perfectionnement au procédé de délignification de
pâte à papier chimique écrue selon la revendication 1 de la demande
de brevet principal, ledit procédé comportant la combinaison des
5 étapes suivantes :
- a) une étape d'oxydation de la pâte écrue par un peroxyde, en milieu
alcalin, avec un rapport en % de peroxyde/pâte par rapport à
l'indice Kappa de la pâte à traiter compris entre 0,01 et 0,1 et
à un pH maintenu entre 9 et 12,
- 10 b) une étape de pressage mécanique de la pâte oxydée,
avec recyclage des effluents d'extraction de l'étape de pressage,
- en partie vers l'amont de l'étape d'oxydation,
- en partie en aval de cette étape d'oxydation,
en vue d'assurer une dilution préalable de la pâte oxydée avant le
15 pressage,
- et, éventuellement, en partie vers le lavage de la pâte écrue,
ledit perfectionnement étant caractérisé en ce que, dans l'étape
d'oxydation, on maintient une légère surpression dans la colonne de
pâte par rapport à la pression atmosphérique et par rapport à la
20 tension de vapeur d'eau de la phase liquide de la pâte à traiter,
ladite surpression étant limitée à une valeur inférieure ou égale
à 2 kg/cm^2 .
- 2 - Perfectionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la surpression est limitée à une valeur comprise
25 entre 100 et 500 g/cm^2 .
- 3 - Perfectionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est conduite dans un réacteur
fermé, dans lequel la progression de la pâte se fait dans le sens
descendant.
- 30 4 - Perfectionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est conduite dans un réacteur
fermé dans lequel la progression de la pâte se fait dans le sens
ascendant.

1/2

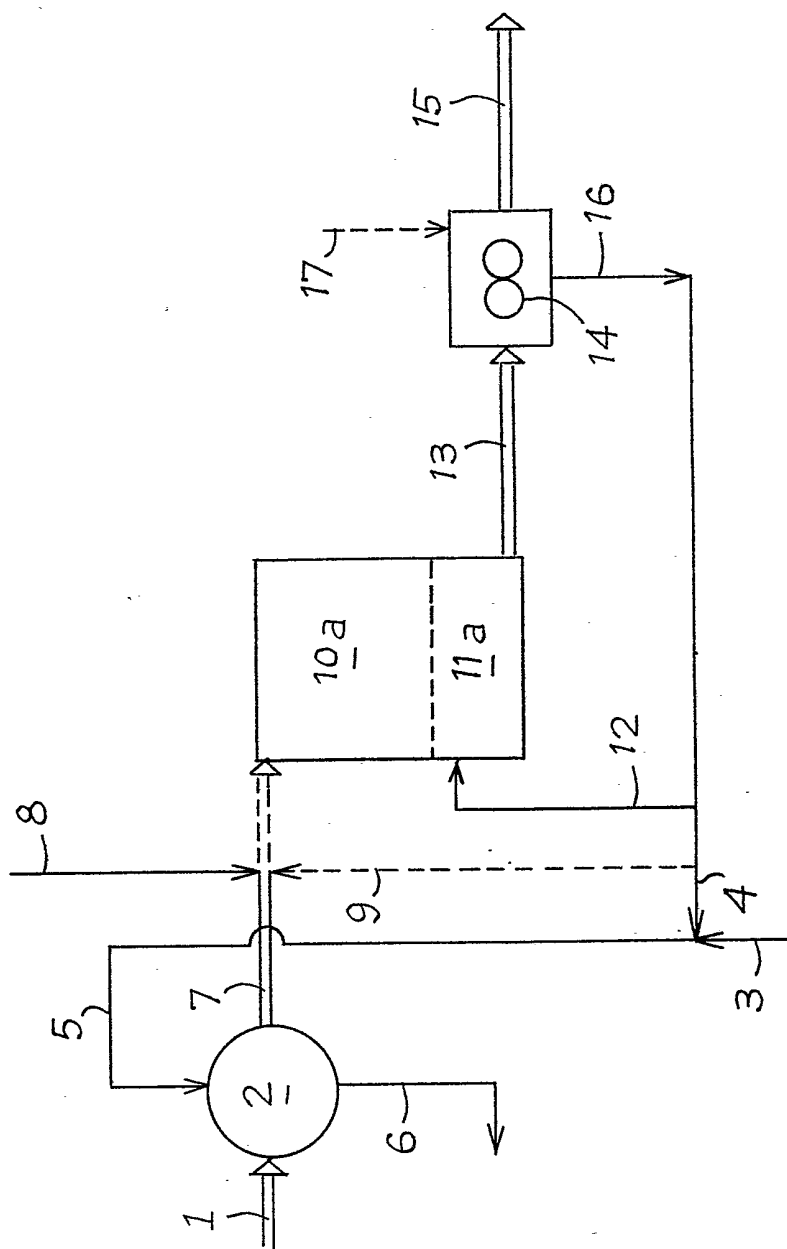


Fig-1

2/2

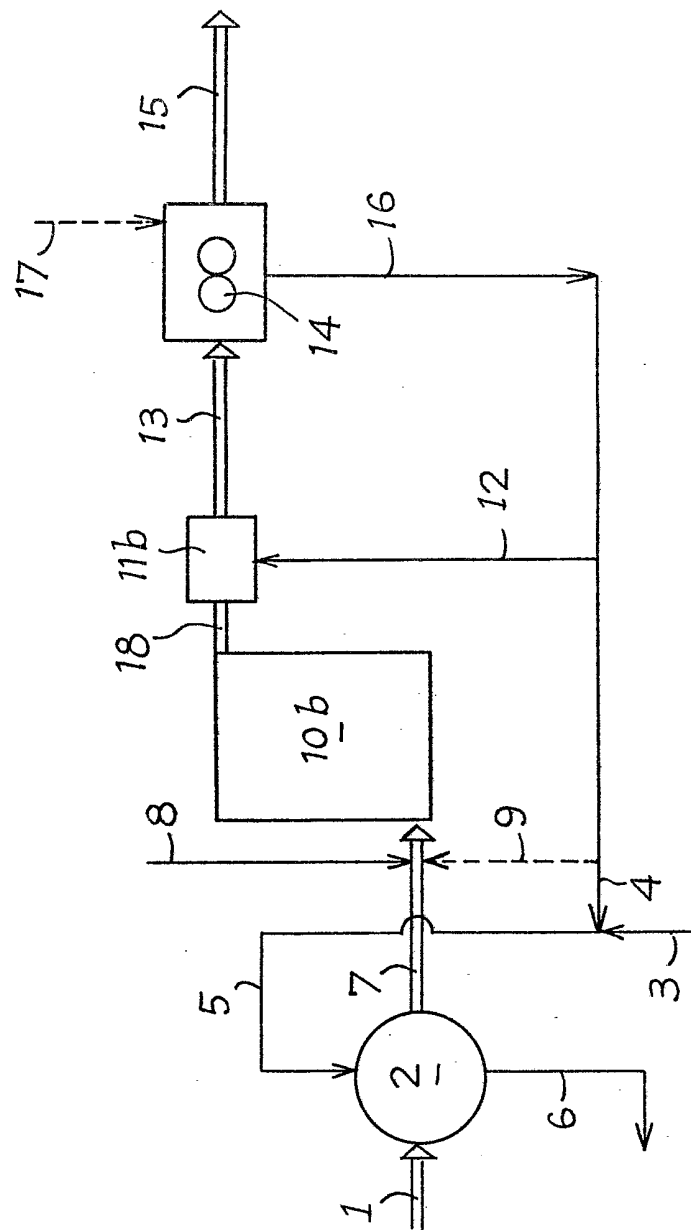


Fig-2