

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 118824

Int. Cl. D 21 c 11/04 Kl. 55b-3/20

Patentsøknad nr. 151.263 Inngitt 16.XII 1963

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 16.II 1970

Prioritet begjært fra: 17.XII-62 Sverige,
nr. 13.595/62

Mo Och Domsjö Aktiebolag,
Örnsköldsvik, Sverige.

Oppfinner: Emil Teodor Venemark,
Örnsköldsvik, Sverige.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Frengangsmåte for tilberedning av polysulfidholdig kokevæske
for fremstilling av cellulose ifølge sulfatmetoden.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for tilberedning
av en polysulfidholdig kokevæske for fremstilling av cellulose ifølge
sulfatmetoden.

Metoder til med karbondioksyd å avdrive og gjenvinne
svovelhydrogen fra sulfidholdige oppløsninger er tidligere kjent,
f.eks. fra norsk patent nr. 91.612, og disse har til formål å frem-
stille kokesyre egnet for cellulosefremstilling i henhold til sulfitt-
metoden. Herved forbrennes svovelhydrogen til svoveldioksyd, som
deretter anvendes for fremstilling av natriumbisulfitt- og natrium-
sulfittoppløsninger anvendbare som kokesyrer ved sulfittkokingen.
For regenerering av karbondioksyd fra karbonat- eller hydrokarbonat-
oppløsninger anvendes ved disse fremgangsmåter natriumbisulfitt eller

svoveldioksyd. I en sulfatfabrikk er imidlertid disse metoder ikke anvendbare, da man der arbeider med alkalisk kokevæske inneholdende svovel, hovedsakelig i form av sulfid, hydrogensulfid eller polysulfid. Oksydasjon av svovelhydrogen til svoveldioksyd kan derfor ikke tolereres. I henhold til oppfinnelsen oksyderes svovelhydrogenet til elementært svovel for anvendelse ved tilberedning av polysulfidholdige kokevæsker og karbondioksydbalansen opprettholdes ved avdrivning med damp i avdrivningskolonnen.

Ved fremstilling av sulfatcellulose er det av økonomiske grunner nødvendig å gjenvinne det anvendte alkali. Ved koking med høyt innhold av polysulfid i kokeluten som medfører store fordeler er det nødvendig på en eller annen måte å fjerne en del av den sirkulerende luts sulfid således at en del av den ved svartlutens brenning dannede Na_2S overføres til fritt svovel som igjen anvendes for tilberedning av natriumpolysulfid. Ved kokingen omsettes nemlig den største del av polysulfidsvovelet til sulfid og tiosulfat og gjenfinnes bortsett fra tap hovedsakelig som sulfid i den smelte som fremkommer ved forbrenningen av den inndampede, tilbakeblivende svartlut.

Ved gjenvinning er det funnet hensiktsmessig å bearbeide grønnluten som er den oppløsning av natriumsulfid, natriumkarbonat og mindre mengder andre natriumsalter som fåes ved oppløsning av smelten fra forbrenningen av svartluten. En mulighet er å innlede karbondioksyd i grønnluten idet det fåes svovelhydrogen som deretter overføres til svovel. Selv om man på en eller annen måte anriker sulfiden i den grønnlut som bearbeides medgår det for utdrivningen av H_2S en stor mengde karbondioksyd. En del av denne forbrukes for å overføre karbonatet og sulfidet i oppløsning til natriumhydrogenkarbonat og natriumhydrogensulfid. Denne omsetning kan hvis det anvendes hensiktsmessig apparatur drives meget langt uten at det avgår svovelhydrogen. Ved omsetningen er det funnet spesielt fordelaktig å anvende en karbondioksydgass med høyt karbondioksydinnhold og lav pris. Karbondioksydgassens oksygeninnhold bør også være så lav som mulig, da sulfidoppløsninger lett oksyderes av oksygen og dette skjer med større hastighet jo lavere oppløsningens alkalitet er.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte for tilberedning av en polysulfidholdig kokevæske for fremstilling av cellulose ifølge sulfatmetoden, og fremgangsmåten er karakterisert

ved en kombinasjon av i og for seg kjente trekk; at karbondioksyd anvendes for avdrivning av svovelhydrogen fra en natriumsulfidholdig grønnlut som er tilberedt gjennom oppløsning av en smelte som er dannet ved forbrenning av svartlut fra sulfatprosessen, for oppnåelse av en avdrevet gassblanding inneholdende svovelhydrogen og karbondioksyd, at størstedelen av svovelhydrogenet i den avdrevne gassblanding partielt oksyderes til elementært svovel med anvendelse av luft som oksydasjonsmiddel for dannelselse av en blanding inneholdende elementært svovel, karbondioksyd og svovelhydrogen, at det elementære svovel separeres fra gassblandingen, at den for elementært svovel befridde gassblanding behandles med absorpsjonsmiddel for karbondioksyd for fjerning av karbondioksyd fra gassblandingen og oppnåelse av en restgassblanding hovedsakelig inneholdende resten av svovelhydrogenet og små mengder karbondioksyd, at resten av svovelhydrogenet eventuelt fjernes ved vasking med en oppløsning inneholdende natriumsulfid, eller på annen kjent måte, før restgassene slippes ut, at karbondioksydet gjenvinnes ved separering fra absorpsjonsmidlet, at minst en del av den gjenvunne karbondioksyd tilbakeføres for avdrivning av svovelhydrogen fra grønnluten, at det utvunne elementære svovel oppløses i en sulfidoppløsning under dannelselse av polysulfider og at disse polysulfider anvendes for tilberedning av en polysulfidholdig kokevæske for sulfatprosessen.

Den partielle oksydasjon utføres hensiktsmessig med underskudd av luft således at karbondioksydet får et lavt innhold av oksygen eller andre forbrenningsunderholdende gasser. Det svovelhydrogen som ikke er reagert tilbakeføres hensiktsmessig til avdriveren eller en spesiell anordning for forbehandling ved karbonatisering.

Luftoksydasjonen utføres hensiktsmessig i to eller flere trinn med lufttilsetningen oppdelt på trinnene og avkjøling av gassen mellom trinnene.

Ved en omtrent fullstendig avdrivning av svovelhydrogen fra en sulfidoppløsning med en karbondioksyd fåes en gass hovedsakelig bestående av karbondioksyd med vanligvis mindre enn 40 volumprosent svovelhydrogen. Gassen kan på kjent måte i en Claus-ovn forbrennes partielt til vann og svovel. I henhold til oppfinnelsen behandles avdrivningsgassen etter en partiell forbrenning med luft i en Claus-ovn og adskillelse av det derved dannede svovel med kullsyreabsorberende stoffer som en oppløsning av alkalikarbonat

eller etanolamin, hvoretter den vaskes med en natriumsulfidholdig oppløsning således at eventuelt tilbakeværende svovelhydrogen absorberes i den Na_2S -holdige oppløsning. Den absorberte kullsyre som også inneholder små mengder svovelhydrogen avdrives fra absorpsjonsoppløsningen som karbondioksyd omtrent fri for andre oksygenholdige forbindelser hvoretter absorpsjonsoppløsningen på nytt får absorbere karbondioksyd. Den avdrevne karbondioksyd tilfører svovelhydrogen avdriveren for avdrivning av nytt svovelhydrogen og utblandes ved behov med dette således at det fås en for oksydasjonen hensiktsmessig konsentrasjon.

Ved hjelp av den her beskrevne behandling av forbrenningsgassen fra Claus-ovnen kan forbrenningen gjøres med svovelhydrogenoverskudd således at det fås en forbrenningsgass med meget lavt innhold av andre oksygenholdige gasser enn karbondioksyd. Svovelhydrogenet absorberer delvis av oppløsningsmidlet for kullsyre og det ved CO_2 -avdrivningen medfølgende svovelhydrogen absorberes av grønnluten når den CO_2 -holdige gass innledes heri. Nærvær av andre oksygenholdige gasser i CO_2 -gassen gir komplikasjoner. Således absorberes f.eks. svoveldioksyd irreversibelt av absorpsjonsoppløsning, således at denne i dette tilfelle må erstattes eller renses.

Fordelen av å oppbevare kullsyren fra den partielle oksydasjon av svovelhydrogen består ikke bare i at man kan drive oksydasjonen med luftunderskudd, men også i at denne gass har vesentlig høyere karbondioksydinnhold enn andre ved en sulfatfabrikk tilgjengelige gasser. Hvis Claus-ovnen tilføres en gass bestående av 90 volumdeler kullsyre og 10 volumdeler svovelhydrogen, kreves det for forbrenningen 50 deler luft og det fås en avgående gass som inneholder 60% CO_2 . Denne behandles hensiktsmessig i motstrøm med absorpsjonsmidlet. Temperatur- og/eller trykkforskjeller kan anvendes for utførelse av absorpsjonen og avdrivningen.

Den etter absorpsjonen oppnådde restgass' svovelhydrogeninnhold er så lavt, at denne, før gassen slippes ut, kan fjernes på annen måte, f.eks. ved forbrenning eller med Ferrox-prosessen eller ved hjelp av gassrensningsmasse.

Eksempel.

En fabrikk fremstillet pr. time 20 tonn sulfatmasse kokt med lut inneholdende 70 kg polysulfidsvovel pr. tonn masse og eventuell annen sulfatmasse. Den ved oppløsning av smelte fra svartlutforbrenningen dannede grønnlut forbehandles først i en beholder med en karbondioksydholdig restgass, oppnådd på en måte

som er beskrevet nedenfor. Restgassen ble derved befridd for svovelhydrogen og hoveddelen av karbondioksyd og fikk deretter avgå til fri luft. Den behandlede grønnlut inneholdt 60 g Na_2O som natriumhydrogensulfid og 60 g Na_2O som natriumhydrogenkarbonat samt 10 g Na_2O og andre natriumsalter alt pr. liter oppløsning og hadde en temperatur på 70°C . Den behandlede oppløsning ble ført til en kolonne der den trinnvis ble behandlet i motstrøm med en gass som er oppnådd på nedenfor angitte måte og som besto av ca. 1 volumprosent svovelhydrogen, ca. 98 volumprosent karbondioksyd og ca. 1 volumprosent indifferente gasser. $0,8 \text{ m}^3$ pr. minutt av oppløsningen ble behandlet. Den fra kolonnen utgående oppløsning hadde etterat karbondioksyd var avdrevet med damp en bruttosammensetning tilsvarende 10 g Na_2O som natriumhydrogensulfid, 40 g Na_2O som natriumhydrogenkarbonat og 70 g Na_2O som natriumkarbonat samt 10 g Na_2O som andre salter, alt pr. liter, samt en temperatur på 100°C , oppnådd ved oppvarming i forbindelse med avdrivningen. Fra den til kolonnen inngående oppløsning ble det pr. minutt avdrevet 22kg svovelhydrogen, idet den avgående gass var omtrent mettet med vannedamp. Gassen ble avkjølt således at hoveddelen av vanninnholdet ble adskilt og blandet med på nedenfor angitte måte oppnådd gass fra karbondioksydrensningen, således at det fåes en for oksydasjon hensiktsmessig konsentrasjon. Etter oppvarmingen ble svovelhydrogenet forbrent i to trinn med luft, idet luften ble holdt i underskudd således at den avgående gass inneholdt ca. 72% karbondioksyd og 1% svovelhydrogen, men var omtrent fri for svoveloksyder. Små mengder karbonoksydsulfid kan derimot tillates. Etter at svovel er blitt adskilt på vanlig måte og gassen nedkjølt til 40°C , hvorved størstedelen av vannet samt eventuelt dannede svoveloksyder adskilles, vaskes den i en vasker med kald natriumkarbonatoppløsning, hvorved karbondioksydet og en del av svovelhydrogenet absorberes. Resterende gass anvendes ved forbehandlingen av grønnluten på ovenfor angitt måte. Natriumbikarbonatoppløsningen ble oppvarmet til 100°C og møtte i en vasker en svak strøm av damp som avga størstedelen av bikarbonatkullsyren og svovelhydrogenet. Den oppnådde karbondioksyd ble tilført svovelhydrogen avdriveren og som fortynningsgass Claus-ovnen, mens karbonatoppløsningen ble avkjølt først med en bikarbonatoppløsning som skulle oppvarmes og deretter med vann og ble tilført karbondioksydabsorpsjonen. Hvis svoveldioksyd finnes i gassen, bindes denne som sulfid og etter reaksjonen med svovelhydrogen som tiosulfat, idet forbindelsen ikke kan spaltes ved den

118824

beskrevne oppvarmning og avdrivning. En hensiktsmessig mengde natriumkarbonatopløsning må derfor utstøtes hvilket hensiktsmessig gjøres med den fra svovelhydrogenavdriveren utgående karbonatopløsning.

I stedet for natriumkarbonatopløsningen kan man anvende kaliumkarbonatopløsning, hvilke kan utstøtes på samme måte eller en etanolaminopløsning hvis utstøtte mengde må regenereres ved destillasjon i kjemikalier. Økonomien med disse mere effektive, men dyrere oppløsninger beror på i hvilken grad innholdet av svoveldioksyd kan holdes nede i gassen fra Claus-ovnene.

Oksydasjonen av svovelhydrogenet kan utføres i to eller flere trinn med lufttilsetning oppdelt på trinn og avkjøling mellom dem. Den her beskrevne arbeidsmåte er ikke begrenset til oksydasjon i Claus-ovn, men andre måter til å overføre svovelhydrogenet til svovel kan anvendes.

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåte for tilberedning av en polysulfidholdig kokevæske for fremstilling av cellulose ifølge sulfatmetoden, k a r a k t e r i s e r t ved en kombinasjon av i og for seg kjente trekk; at karbondioksyd anvendes for avdrivning av svovelhydrogen fra en natriumsulfidholdig grønnlut som er tilberedt gjennom oppløsning av en smelte som er dannet ved forbrenning av svartlut fra sulfatprosessen, for oppnåelse av en avdrevet gassblanding inneholdende svovelhydrogen og karbondioksyd, at størstedelen av svovelhydrogenet i den avdrevne gassblanding partielt oksyderes til elementært svovel med anvendelse av luft som oksydasjonsmiddel for dannelselse av en blanding inneholdende elementært svovel, karbondioksyd og svovelhydrogen, at det elementære svovel separeres fra gassblanding, at den for elementært svovel befridd gassblanding behandles med absorpsjonsmiddel for karbondioksyd for fjerning av karbondioksyd fra gassblanding og oppnåelse av en restgassblanding hovedsakelig inneholdende resten av svovelhydrogenet og små mengder karbondioksyd, at resten av svovelhydrogenet eventuelt fjernes ved vasking med en oppløsning inneholdende natriumsulfid, eller på annen kjent måte, før restgassene slippes ut, at karbondioksydet gjenvinnes ved separering fra absorpsjonsmidlet, at minst en del av den gjenvinne karbondioksyd tilbakeføres for avdrivning av svovelhydrogen fra grønnluten, at det utvinne elementære svovel oppløses i en sulfidopløsning under dannelselse av polysulfider og at disse poly-

sulfider anvendes for tilberedning av en polysulfidholdig kokevæske for sulfatprosessen.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 90.975, 91.612, 94.102

Fransk patent nr. 1.132.692

Tysk patent nr. 835.592, 1.069.590

R.Bethier: Contribution a l'etude polysulfure de Sodnium s. 149-50
Bordeaux 1951