

2

Eg. SŁUŻBOWY

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68717

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.V.1968 (P 126 792)

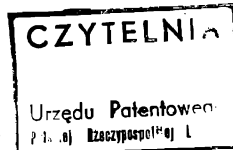
Pierwszeństwo. _____

Opublikowano: 15.XI.1973

Kl. 12i,21/24

MKP C01b 21/24

UKD

Współtwórcy wynalazku: James Michael Barr, William Charles Perry,
Vladimir HaenselWłaściciel patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób odzyskiwania tlenków azotu z mieszanin gazowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu odzyskiwania tlenków azotu z mieszanin gazowych zawierających tlen, wodę i tlenki azotu, przy czym mieszaninę gazów kontaktuje się ze stałym złożem krystalicznego glinokrzemianu, działającym katalitycznie i odpornym na kwasy. Na złożu tym podczas cyklu adsorpcyjnego zachodzi utlenienie co najmniej części tlenków azotu, a jednocześnie adsorpcja wody, kwasu azotowego i tlenków azotu. Po cyklu adsorpcyjnym następuje z kolei regeneracja, podczas której zaadsorbowane składniki zostają usunięte z glinokrzemianu przez odpędzenie w podwyższonej temperaturze. Takim katalitycznym adsorbentem jest przede wszystkim mordenit.

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie problemem zanieczyszczenia atmosfery i w związku z tym nabrał dużego znaczenia problem zmniejszenia zanieczyszczenia atmosfery tlenkami azotu pochodzącymi z takich źródeł jak procesy spalania w wysokiej temperaturze (kotłownie, silniki samochodowe), produkcja kwasu siarkowego. Reaktywne tlenki azotu stanowią w wielu miastach jeden z największych czynników zanieczyszczenia atmosfery. W przypadku fabryk kwasu azotowego, strata tlenków azotu stanowi nie tylko problem zanieczyszczenia atmosfery lecz również powoduje obniżenie wydajności produktu. W typowej fabryce kwasu azotowego 4% produktu uchodzi przez komin w postaci tlenków azotu o stężeniu 5000 ppm.

2

Kwas azotowy otrzymuje się na ogół przez utlenienie amoniaku na tlenek azotu, który następnie utlenia się na dwutlenek azotu. Dwutlenek azotu reaguje następnie z wodą tworząc kwas azotowy. Ten ostatni stopień reakcji przeprowadza się powszechnie w wieży absorpcyjnej stosując w obiegu kwas azotowy.

Strumień gazu opuszczający wieżę absorpcyjną, często zwany „gazem końcowym” lub „gazem odlotowym”, zawiera jeszcze znaczną ilość tlenków azotu, które nie dają się w sposób ekonomiczny odzyskać normalnymi technicznymi metodami absorpcji. Jeżeli wprowadzić te gazy bezpośrednio do atmosfery pojawia się zaraz niepożądany brązowy pióropusz dymu. Obecnie wprowadza się do gazu odlotowego i miesza z nim metan, po czym powstała mieszanina gazów przechodzi przez katalizatora wskutek czego zachodzi częściowa redukcja NO_2 na azot i NO. Powoduje to w efekcie zniknięcie brązowego pióropuszu lecz nie rozwiązuje zadawalająco problemu zanieczyszczenia atmosfery. Byłoby z pewnością bardzo pożądane całkowite usunięcie tlenków azotu z gazu odlotowego jak również odzyskanie tlenków azotu stosowanych w produkcji kwasu azotowego.

Proponowano również stosowanie węgla jako odpowiedniego adsorbentu do adsorpcji tlenków azotu. Ponieważ w gazie odlotowym jest nadmiar tlenu, spodziewano się skonwertować NO na NO_2 w czasie adsorpcji tlenków azotu. Jednakże zauwa-

żono, że przy usuwaniu zaadsorbowanego NO_2 parą, azotem i powietrzem przy małych szybkościach przepływu gazu w celu zateżenia NO_2 do wyższej zawartości, zachodzi jednocześnie znaczne utlenienie węgla.

Proponowano również sita molekularne z grupy zeolitów, mających strukturę krystalograficzną dostatecznie porowatą. Jak wiadomo, zeolity stanowią grupę minerałów składających się z uwodnionych glinokrzemianów i krzemianów, przeważnie wapnia i sodu z domieszkami innych metali. Gęstość sieci krystalicznej zeolitu zależy od jego składu chemicznego i innych cech swoistych, przy czym w lukach utworzonych przez szkielety czworościanów SiO_4 i szkielety, w których część centralnego atomu krzemu jest zastąpiona atomem glinu, stykających się ze sobą narożami obsadzonymi atomami tlenu, mieszczą się cząsteczki wody oraz kationy, zwłaszcza K, Na, Ca, Ba.

Tak więc struktura krystalicznych glinokrzemianów składa się ze zbudowanych z atomów tlenu czworościanów, w centrach których znajdują się bądź atomy krzemu bądź glinu. Strukturę tę można sobie wyobrazić jako szereg czworościanów z atomami centralnymi glinu i krzemu regularnie uporządkowanych i usieciovanych trójwymiarowo przez wspólne atomy tlenu, z czego wynika ogólny stosunek molowy $\text{O} : (\text{Al} + \text{Si}) = 2$. Przez ogrzewanie zeolitu woda zostaje usunięta, jednak krystalograficzna sieć przestrzenna praktycznie nie ulega deformacji, wskutek czego powstają „pory”, które tworzą powierzchnię wewnętrzną zeolitu charakteryzującą jego zdolność adsorpcyjną.

Zeolity nie znalazły jednak większego zastosowania, zwłaszcza do usuwania na drodze adsorpcji zanieczyszczeń gazowych, szczególnie gazów reaktywnych, takich jak tlenek azotu ponieważ stwierdzono, że w wyniku adsorpcji tlenków azotu w obecności wilgoci i tlenu atmosferycznego tworzący się kwas azotowy łatwo atakuje tlenek glinu zawarty w siatce krystalograficznej i niszczy jego strukturę. Tak więc sita molekularne w zwykłych odmianach nie są dostosowane do tego by mogły wytrzymać powtarzające się cykle adsorpcji i regeneracji, co musi się praktycznie stosować w procesie wykonywanym w skali przemysłowej.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że niektóre krystaliczne glinokrzemiany nie posiadają tych niekorzystnych właściwości i nadają się do adsorpcji tlenków azotu i odzyskiwania z nich kwasu azotowego. Stwierdzono, także że te glinokrzemiany wykazują równocześnie zdolność katalizowania reakcji utleniania tlenków azotu na dwutlenek azotu.

Krystaliczne glinokrzemiany stosowane w sposób według wynalazku zbudowane są z łańcuchów pierścieni czter- i sześciocłonowych dających sieć przestrzenną o strukturze bardziej otwartej i mniejszej gęstości upakowania jonów tlenu w siatce krystalograficznej, wskutek czego „pory” tworzą otwarte „kanały” o dostatecznym przekroju, aby okłudować cząsteczki gazów, takie jak tlenki azotu i tlen, a także wodę.

Położony w centrum czworościanu atom glinu posiada ładunek plus trzy, jednakże jest on połą-

czony z jedną z dwóch wartościowości każdego z czterech atomów tlenu, przy czym każdy z wymienionych atomów tlenu udziela czworościanowi jednego ładunku ujemnego. Czworościan z glinem, jako atomem centralnym, posiada kation z nim zasocjowany zachowujący równowagę elektryczną. Stąd kation o jednej wartościowości dodatniej będzie zasocjowany z jednym czworościanem glinowym, natomiast kation o wartościowości dwudodatniej będzie zasocjowany z dwoma czworościanami itd.

Tak więc przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania tlenków azotu z mieszaniny gazów odlotowych zawierających tlen, wodę i co najmniej jeden z tlenków azotu NO i NO_2 , przez kontaktowanie mieszaniny gazowej ze stałym adsorbentem w postaci zeolitu i następną desorpcję tlenków azotu prowadzoną przez przedmuchiwanie zeolitu gazem obojętnym wobec HNO_3 w temperaturze wyższej od temperatury adsorpcji, polegający na tym, że jako adsorbent stosuje się mordenit.

Sposób według wynalazku umożliwia podwyższenie odzysku kwasu azotowego i zmniejszenie stopnia zanieczyszczenia powietrza przez fabryki kwasu azotowego, a także umożliwia katalityczne utlenianie tlenku azotu na dwutlenek azotu przez poddawanie powtarzającym się cykлом adsorpcji i regeneracji tlenków azotu i wody z mieszaniny gazów i odzyskiwanie z nich kwasu azotowego.

Jak już wspomniano, mordenit zalicza się do grupy zeolitów o wyżej opisanej strukturze i ma ograniczone zastosowanie w przemyśle i tylko głównie jako wymiennicz jonowy, zwłaszcza jako zmiękcacz wody, w znany sposób. Jako zeolit, zaliczany jest do grupy glinokrzemianów ulegających deformacji struktury pod wpływem działania kwasów, a zwłaszcza kwasu azotowego.

Mordenit stosowany w sposobie według wynalazku może być otrzymywany ze źródeł pochodzenia naturalnego lub wytwarzany syntetycznie. Najkorzystniej stosuje się odmianę syntetyczną, gdyż zawiera mniej zanieczyszczeń powodujących deformację struktury krystalicznej.

Mordenit otrzymuje się syntetycznie przez reakcję roztworu krzemionki z roztworem tlenku glinu w odpowiednich warunkach, można go również otrzymać w sposób niżej opisany, znany jako „metoda proszkowa”. Najbardziej odpowiednie są cząstki mordenitu nie zawierające spoiwa, albowiem większość spoiw zawiera znaczne ilości tlenku glinu, który ulega rozkładowi przy ciągłym kontakcie z kwasem azotowym.

Jedną z metod otrzymywania mordenitu jest tak zwana „metoda proszkowa”, polegająca na wytrącaniu drobnych kryształków z roztworu. Proszki te są zbyt drobne aby mogły mieć zastosowanie przemysłowe, aglomeruje się je więc na ogół z dodatkiem spoiw. Zazwyczaj tego rodzaju spoiwami są różne glinki będące bezpostaciowymi mieszaninami tlenków krzemu i glinu. Stwierdzono, że kwas azotowy atakuje te spoiwa i powoduje, że cząstki mordenitu tracą swoją rozdrobnioną postać, tworząc stosunkowo nieprzepuszczalną masę i z tego względu najkorzystniej stosuje się mordenit nie zawierający spoiwa.

W pewnych przypadkach mordenit zawierający spoiwo można z korzyścią stosować w procesach według wynalazku, o ile spoiwo to nie zawiera znaczniejszej ilości tlenku glinu. Stosowanie spoiwa jest konieczne, zwłaszcza przy wytwarzaniu glinokrzemianów syntetycznych o drobnym uziarnieniu, w celu uzyskania odpowiednich aglomeratów pierwotnych cząstek. W tym celu mordenit krystaliczny miesza się ze środkiem wiążącym w ilości 5—40% wagowych w stosunku do mieszaniny, po czym sprasowuje na większe cząstki, korzystnie kuliste o średnicy 1—5 mm.

Jako środek wiążący stosuje się zazwyczaj różne glinki, stanowiące bezpostaciowe związki zawierające krzemionkę i tlenek glinu, w małej proporcji, najkorzystniej jednak krzemionkę osadzoną jako spoiwo na mordenicie syntetycznym.

Stwierdzono, że mordenit o cząstkach kulistych jest najbardziej korzystny ze względu na powodowanie minimalnego spadku ciśnienia, brak tendencji do tworzenia kanałów, minimalną ścieralność, co zostało stwierdzone doświadczalnie.

Stwierdzono również, że mordenit wzmaga proces utlenienia tlenku azotu na dwutlenek azotu nawet w obecności pary wodnej, przy czym mordenit użyty do procesu po obróbce wodorem przez nasycenie jest szczególnie skuteczny w katalizowaniu tej reakcji.

Katalizowanie reakcji utleniania tlenku azotu na dwutlenek azotu jest pożądane z tego względu, że dwutlenek azotu adsorbuje się łatwiej, szczególnie w obecności wody.

W celach porównawczych przeprowadzono próby właściwości mordenitu i dwóch adsorbentów znanych jako sita molekularne kwasoodporne pod nazwą Adsorbent 700 i AW — 300, pod względem przydatności w sposobie według wynalazku. Adsorbent 700 poddany działaniu 70% kwasu azotowego uległ zabarwieniu na kolor żółty a następnie rozpadł się na brązowy proszek. Adsorbent ten poddany działaniu 58% kwasu azotowego uległ destrukcyjnemu działaniu w temperaturze pokojowej po upływie 25 minut.

Adsorbent AW — 300 w powyższych warunkach nie uległ destrukcji, jednak roztwór przyjął intensywne żółte zabarwienie. Dalsze próby prowadzono w sposób jak opisano w niżej podanym przykładzie I.

Przeprowadzono 3 cykle adsorpcji i desorpcji i chociaż badany adsorbent adsorbował tlenki azotu, to jednak regeneracja złoża wymagała temperatury powyżej 316°C w czasie powyżej 150 minut, przy czym zdolność adsorpcji tlenków azotu wynosiła 2,65% wagowych w stosunku do wagi użytego adsorbentu, a więc była kilkakrotnie niższa od zdolności adsorpcyjnej mordenitu, wynoszącej 8% wagowych adsorpcji tlenków azotu i od zdolności adsorpcyjnej węgla aktywowanego, wynoszącej 7,5% wagowych.

Węgiel aktywowany po kilku cyklach adsorpcji i desorpcji uległ znacznej destrukcji i nie nadawał się do dalszego stosowania i jak stwierdzono, ulegał utlenieniu w cyklu regeneracji. Przebieg prób z mordenitem opisano w przykładach I i II.

Wysoka kwasoodporność mordenitu, duża zdolność adsorpcji tlenków azotu, trwałość w warunkach powtarzających się cykli adsorpcji i regeneracji oraz możliwość jego regeneracji w stosunkowo niskiej temperaturze potwierdza jego wyjątkową przydatność w procesie będącym przedmiotem wynalazku.

W typowej fabryce kwasu azotowego, 50% tlenków azotu kierowanych do odzyskania występuje w postaci tlenków NO_x , gdzie $x = 1$ i tlenki takie trudno ulegają adsorpcji bez uprzedniego ich utlenienia na NO_2 .

Sposób według wynalazku jest pokazany na rysunku, ilustrującym jedną z zalecanych metod postępowania. Rysunek przedstawia układ adsorpcyjny, zawierający dwa złoża mordenitu pracujące na przemian w ten sposób, że na jednym złożu prowadzi się proces adsorpcji, a na drugim złożu desorpcję, przy czym przez odpowiednią manipulację zaworami zmienia się układ przepływu gazu adsorbowanego i gazu odpędowego stosowanego do desorpcji. Oczywiście taki układ nie wyklucza stosowania więcej komór adsorpcyjnych wypełnionych złożem stanowiącym mordenit.

Gaz odlotowy zawierający tlenki azotu, wodę, tlen i możliwie nieco kwasu azotowego doprowadza się przewodem 1, i poprzez przewód 2 i zawór 3 do komory 4 wypełnionej cząsteczkami mordenitu 5. Gaz odlotowy przenika przez mordenit, który adsorbuje tlenki azotu, wodę i kwas azotowy oraz katalizuje reakcję utlenienia tlenku azotu. Niezaadsorbowane składniki gazu odlotowego opuszczają komorę 4 przewodem 6, zaworem 8 i przewodem 10.

Gaz odpędowy stosowany do desorpcji i regeneracji adsorbentu wprowadza się przewodem 17, skąd przechodzi przewodem 18 przez zawór 19 i przewodem 15 do komory 13 wypierając składniki poprzednio zaadsorbowane na cząstkach mordenitu 14. Objętościowe natężenie przepływu gazu odpędowego powinno być korzystnie o wiele mniejsze od natężenia przepływu gazu odlotowego, w celu otrzymania stężonego strumienia tlenków azotu i kwasu azotowego, które zostały wyparte z cząstek 14. Szczególnie zaleca się utrzymanie natężenia przepływu gazu odpędowego w granicach 2—10% objętościowych natężenia przepływu gazu odlotowego. Komora 13, przedstawiona na rysunku podczas cyklu desorpcji i regeneracji złoża, utrzymywana jest w temperaturze wyższej niż komora 4, będąca w tym czasie w cyklu adsorpcyjnym.

Wyższą temperaturę osiąga się przez ogrzewanie gazu odpędowego i/lub komory będącej w cyklu regeneracji. Stężony strumień gazu wychodzi z komory 13 przewodem 11, przewodem 7, zaworem 21 i przewodem 23, którym jest odprowadzany do dalszej przeróbki w celu odzyskania zregenerowanych składników. Należy zwrócić uwagę, że zawory 3, 8, 19 i 21 są otwarte, podczas gdy zawory 12, 16, 20 i 24 są zamknięte podczas powyższego przebiegu procesu. Operację kontynuuje się jak opisano wyżej co najmniej tak długo, aż się zregenerują cząstki mordenitu w komorze 13. W celu zmiany układu adsorpcji i desorpcji obydwu ko-

mór, należy zamknąć zawory 3, 8, 9 i 21, otwierając przedtem odpowiednio zawory 12, 16, 20 i 24. Przystawienie zaworów w powyższy sposób włącza komorę 13 w cykl adsorpcji, natomiast komorę 4 w cykl desorpcji i regeneracji. Gaz odlotowy odprowadza się wówczas przewodem 1, 11 i zaworem 12 do komory 13. Niezaadsorbowane składniki gazu odlotowego opuszczają komorę 13 przewodem 15, zaworem 16 i przewodem 10.

Gaz odpędowy wprowadzany jest w tym przypadku przewodem 17, 9, zaworem 20, przewodem 6 do komory 4. Stężony strumień zaadsorbowanych składników jest odprowadzany z komory 4 przewodem 2, 25, zaworem 24 i przewodem 23. Przy ciągłym dopływie gazu odlotowego i periodycznym przełączaniu złoża uzyskuje się ciągły strumień stężonego gazu zawierającego kwas azotowy i tlenki azotu. Jeśli gaz odlotowy pochodzi ze skrubera fabryki kwasu azotowego, stężony kwas zawraca się do miejsca wlotu gazów na skruber, zwiększając przez to ogólny uzysk kwasu azotowego.

W procesie adsorpcji i desorpcji opisanym wyżej jest oczywiste, że czas potrzebny na regenerację musi być krótszy niż czas potrzebny do pełnego nasycenia złoża w cyklu adsorpcyjnym, w przeciwnym razie tlenki azotu nie uległyby całkowitej adsorpcji i byłyby odprowadzane przewodem 10.

Inny sposób polega na stosowaniu więcej niż dwóch złożów w cyklu adsorpcji przy jednoczesnym cyklu desorpcji co najmniej jednego złoża. W procesie dwuzłożowym opisanym wyżej, złoże regenerowane utrzymuje się w wyższej temperaturze w stosunku do złoża będącego w cyklu adsorpcyjnym, jak również potrzebny jest dodatkowy czas do ochłodzenia złoża przed włączeniem go w cykl adsorpcyjny.

Czas trwania procesu regeneracji jest funkcją różnicy temperatury pomiędzy cyklem regeneracji a cyklem adsorpcji oraz ilości użytego gazu odpędowego i może wynosić dla cyklu adsorpcji i regeneracji od około kilku minut do kilku, korzystnie 1—24 godzin. Cykl adsorpcji prowadzi się w temperaturze otoczenia, która podwyższa się w wyniku wydzielania się ciepła adsorpcji, przy czym nie dopuszcza się do przekroczenia temperatury 66°C.

Cykl regeneracji prowadzi się w temperaturze powyżej 149°C, jednak nie przekraczając 427°C, ponieważ stosowanie wyższej temperatury powoduje deformację struktury krystalograficznej. Korzystnymi warunkami temperatury adsorpcji jest temperatura 21—38°C, a desorpcji temperatura 177—204°C.

Ilość gazu odpędowego stosowanego do regeneracji złoża może zmieniać się w szerokich granicach, poczynawszy od około 1% objętościowo w stosunku do ilości gazu poddawanego adsorpcji i praktycznie jest ograniczona jedynie względami technicznymi i ekonomicznymi, przy czym korzystnie wynosi 2—10% objętościowych gazu poddawanego adsorpcji, zwłaszcza 5% objętościowych.

Gazem odpędowym może być jakikolwiek odpowiedni gaz przepływający obojętny na kwas azotowy, korzystnie powietrze, przy czym mogą być

również stosowane inne gazy obojętne, np. azot i różne mieszaniny azotu z tlenem.

Jakkolwiek gaz odpędowy może być nasycony parą wodną, to jednak sama nasycona para wodna nie może być stosowana jako środek regenerujący, ponieważ regeneracja mordenitu polega także na usunięciu z porów zaadsorbowanej wody.

W celu zmniejszenia zabarwienia kwasu azotowego zaleca się gaz otrzymywany z cyklu regeneracji bezpośrednio traktować wodą zanim ulegnie on znacznieszemu ochłodzeniu. Stwierdzono, że jeśli się nie zastosuje dodatku wody, występuje silne zabarwienie kwasu azotowego otrzymanego przez kondensację gorącego gazu z cyklu regeneracji.

Z uwagi na to, że ilość gazu odpędowego jest mała, mordenit regeneruje się najkorzystniej metodą pośredniej wymiany ciepła. Tak więc poprzez złoże mordenitu w komorze można przeprowadzić wiązkę rur, w których utrzymuje się w obiegu medium ogrzewające lub chłodzące wymienione złoże. Stąd, jeśli komora pracuje w cyklu regeneracyjnym, gorące medium przepływa przez rury, podgrzewając złoże mordenitu do temperatury co najmniej 177°C, jednak nie powyżej granicznej temperatury 427°C, to jest temperatury powodującej deformację siatki krystalicznej, natomiast gdy złoże zostało zregenerowane, przepływa przez rury medium chłodzące obniżając temperaturę złoża.

Inny sposób rozwiązania polega na tym, że złoże mordenitu umieszcza się w rurach, a medium ogrzewające względnie chłodzące przepływa w płaszczu zewnętrznym. Para wodna nadaje się dobrze jako medium ogrzewające do ogrzewania złoża oraz woda jako medium chłodzące złoże. Oczywiście każdy inny odpowiedni materiał, który tylko daje się wprowadzić w obieg, można zastosować jako medium wymiany ciepła.

Ciśnienie stosowane w układzie nie jest istotne i zazwyczaj jest uwarunkowane natężeniem przepływu doprowadzanego gazu.

W fabrykach kwasu azotowego gaz z cyklu regeneracyjnego najkorzystniej zawracany jest na skruber kwasu azotowego wraz z gazem pochodzącym z utlenienia amoniaku. Zaleca się bezpośrednio kierowanie gazu z cyklu regeneracyjnego na skruber bez stosowania kompresora i dlatego gaz odpędowy w cyklu regeneracyjnym złoża stosuje się pod odpowiednim ciśnieniem umożliwiającym bezpośredni przepływ gazu z regeneracji na skruber, zazwyczaj 1,36—13,6 atn, korzystnie 3,4—8,15 atn. W tych warunkach złoże w cyklu regeneracyjnym jest utrzymywane pod nieco większym ciśnieniem niż złoże w cyklu adsorpcyjnym, przy czym ta niewielka różnica odpowiada spadkowi ciśnienia w skruberze kwasu azotowego.

Niżej podane przykłady objaśniają sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Kolumnę adsorpcyjną zbudowano z rury ze stali kwasoodpornej o długości 100 cm i średnicy 5 cm. Kolumnę umieszczono w płaszczu wykonanym ze zwykłej rury żelaznej o średnicy nominalnej 7,5 cm. Kolumnę adsorpcyjną załadowano 1058 g syntetycznego mordenitu poddanego

obróbce wodorem, otrzymując stałe złożo wysokości 85 cm. Gaz odlotowy wprowadzono od dołu do stałego złoża z szybkością objętościową około 0,136 m³/min. Gaz niezaadsorbowany odbierano górną. Złożo adsorpcyjne utrzymywano pod ciśnieniem 5,4 atm i w temperaturze wlotu około 21°C. Skład gazu odlotowego, nasyconego parą wodną, wynosił w procentach objętościowych około: 0,5 NO; 2,5 O₂ i 97,0 N₂.

Gaz odlotowy przepływał poprzez złożo adsorpcyjne mordenitu w ciągu około 50 minut, a wypływający gaz niezaadsorbowany był analizowany spektrofotometrycznie na zawartość NO₂. Podczas tego okresu czasu analizator ciągły nie wykazywał żadnej wykrywalnej zawartości NO₂ w gazie wylotowym z kolumny adsorpcyjnej.

Próbki gazu wylotowego pobierane podczas tego okresu czasu analizowano na zawartość NO_x metodą z kwasem fenolodwusulfonowym i stwierdzono zawartość NO_x poniżej 25 ppm.

Po zakończeniu cyklu adsorpcji zamknięto dopływ gazu poddawanego adsorpcji i wprowadzano górną część kolumny poprzez złożo adsorpcyjne powietrze, jako gaz odpędowy o temperaturze otoczenia, z szybkością objętościową około 0,0053 m³/min. i jednocześnie do płaszcza kolumny wprowadzano pary dowthermu jako medium grzejne, ogrzewając stopniowo złożo aż do uzyskania temperatury złoża około 316°C, po czym w tych warunkach prowadzono cykl regeneracji w ciągu około 50 minut, i gaz wylotowy zawierający gaz odpędowy, tlenki azotu i kwas azotowy analizowano spektrofotometrycznie w sposób ciągły na zawartość NO₂, po uprzednim wycechowaniu spektrofotometru na stężenie NO₂ przewyższające o około 10% rzeczywiste stężenie NO₂. Po ekstrapolacji wyników analizy stwierdzono w gazach odlotowych średnie stężenie NO₂ 18% objętościowych.

Po zakończeniu cyklu regeneracji złożo adsorpcyjne ochłodzono, po czym przerwano dopływ powietrza odpędowego i rozpoczęto ponownie cykl adsorpcji gazu odlotowego. Po kilku cyklach adsorpcji i regeneracji złoża nie stwierdzono żadnych objawów rozkładu mordenitu.

Przeprowadzono szereg cykli, w których temperaturę cyklu regeneracji obniżono do 260°C, nie zmieniając pozostałych parametrów. Następująca potem adsorpcja wykazała, że temperatura 260°C była również skuteczna do regeneracji adsorbentu w trakcie cyklu regeneracyjnego.

W celu zastąpienia dowthermu jako medium grzejnego zastosowano parę wodną, przystosowując odpowiednio aparaturę. Parę wprowadzano do płaszcza kolumny pod ciśnieniem 10,2 atm, uzyskując w czasie cyklu regeneracyjnego temperaturę złoża 177°C. Po 5 kolejnych cyklach adsorpcji i regeneracji prowadzonych w jednakowych warunkach cyklu stwierdzono, że adsorbent całkowicie zachował zdolność adsorpcji z gazu odlotowego tlenków azotu i ulegał regeneracji gazem odpędowym w temperaturze 177°C.

Uzyskane wyniki wykazały, że mordenit ma właściwość utleniania NO na NO₂ i jednocześnie udolność adsorpcji NO_x i H₂O oraz desorpcji tlen-

ków azotu i kwasu azotowego przy użyciu gazu odpędowego w ilości około 5% objętościowych w stosunku do ilości gazów poddawanych procesowi adsorpcji.

Po każdym powtórzonym cyklu adsorpcji i regeneracji pobierano do badań próbkę złoża. Uzyskane wyniki nie wykazały żadnych widocznych cech rozkładu ani istotnej zmiany ciężaru w stosunku do próby porównawczej. Na podstawie przeprowadzonych prób stwierdzono, że cząstki mordenitu wytrzymują długotrwały kontakt z kwasem azotowym nawet w podwyższonych temperaturach.

Gaz wylotowy z procesu regeneracji, odprowadzano z dolnej części komory adsorpcyjnej do górnej części kondensora i poprzez chłodnicę do komina wentylacyjnego, a skroplony ciekły produkt odprowadzano do zbiornika kondensatu. Ciecz zebrana z każdego cyklu stanowiła stężony kwas azotowy o wyraźnym zabarwieniu, od barwy żółtej przez zieloną do brązowej, trudnej do usunięcia. Stwierdzono, że można uzyskać regenerowany kwas azotowy prawie bezbarwny, przepuszczając gorący gaz, odprowadzany z dolnej części komory podczas cyklu regeneracji, do zbiornika z wodą.

Przykład II. Podobne doświadczenie przeprowadzono z sitem molekularnym typu A jako adsorbentem na aparaturze opisanej w przykładzie I, i w tych samych podanych tamże warunkach procesu. Adsorbent posiadał pory o wymiarach nominalnych 5 Å i miał postać perelek o średnicy nominalnej 3,1 mm.

Podczas pierwszego cyklu proces adsorpcji trwał w ciągu 60 minut od momentu wprowadzenia gazu odlotowego do złoża adsorpcyjnego, przy czym nie stwierdzono objawów przebiecia NO_x do wylotu.

Pierwszą regenerację przeprowadzono w temperaturze 204°C. Przeprowadzono cztery cykle adsorpcji i regeneracji na sicie molekularnym 5 A jako adsorbencie. W trzecim cyklu adsorpcji nastąpiło przebiecie NO_x do gazu wylotowego po 4 minutach od momentu doprowadzenia świeżego gazu odlotowego do złoża adsorpcyjnego. W czwartym cyklu przebiecie nastąpiło po około 3 minutach.

Świeży wsad sita molekularnego 5 A załadowano do aparatu i wprowadzono świeży gaz odlotowy do złoża adsorpcyjnego. Pierwszy cykl adsorpcji trwał 82 minuty do momentu przebiecia NO_x do gazu wylotowego i około 90 minut do momentu wzrostu stężenia NO₂ do 1000 ppm w odprowadzanym gazie. Sito molekularne regenerowano następnie pod próżnią w temperaturze 385°C. Rozpoczęto wtedy drugi cykl adsorpcji, przy czym stężenie NO₂ w gazie wylotowym wynoszące z początku około 1000 ppm wzrosło szybko do około 5000 ppm.

Wykonano dalszy szereg cykli stosując sito molekularne 4 A w podobnych warunkach. Pierwsze sześć cykli prowadzono stosując temperaturę regeneracji około 204°C. Czas do momentu przebiecia NO_x w czasie adsorpcji zmalał z około 40 minut w pierwszym cyklu do około 13 minut w szóstym cyklu.

Inny cykl przeprowadzono stosując w tych samych warunkach sita molekularne 3 A. Podczas pierwszego cyklu adsorpcji analiza gazu wylotowego wykazała stężenie NO_x przekraczające za-

Wyniki te wykazują, że sita molekularne typu A są całkowicie nieprzydatne do stosowania w systemie regeneracji polegającym na adsorpcji i odzysku NO_x z gazu odlotowego.

1. Sposób odzyskiwania tlenków azotu z mieszaniny gazów odlotowych zawierającej tlen, wodę i co najmniej jeden z tlenków azotu NO i NO₂, przez kontaktowanie mieszaniny gazowej ze stałym adsorbentem w postaci zeolitu i następną desorpcję tlenków azotu prowadzoną przez przedmuchiwanie zeolitu gazem obojętnym wobec HNO₃ w temperaturze wyższej od temperatury adsorpcji, **znamienny tym**, że jako adsorbent stosuje się mor-denit.

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że gaz uzyskany w procesie regeneracji mordenitu traktuje się wodą w celu otrzymania kwasu azotowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamierny tym**, że jako adsorbent stosuje się syntetyczny mordenit zawierający jako spoiwo krzemionkę w ilości 5—40% wagowych mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako adsorbent stosuje się mieszaninę syntetycznego mordenitu zawierającego jako spoiwo glinki krzemionkowe, sprasowane i ukształtowane na ziarna kuliste o średnicy 1—5 mm.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz odpędowy w procesie regeneracji adsorbentu stosuje się powietrze o natężeniu przepływu 2—10% objętościowych w stosunku do natężenia przepływu mieszaniny gazów poddawanych adsorpcji.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że proces adsorpcji prowadzi się w temperaturze 21°C — 38°C , a proces płukania adsorbentu gazem odpadowym w temperaturze 177°C — 427°C .

7. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że proces odzyskiwania tlenków azotu prowadzi się w sposób cykliczny naprzemian w dwóch komorach zawierających adsorbent, przy czym gdy w jednej komorze następuje adsorpcja doprowadzanej mieszaniny gazów, z drugiej komory w tym samym czasie odpędza się zaadsorbowane składniki, stosując zmienną cykl adsorpcji na cykl desorpcji po upływie 1—24 godzin.

