

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **234802**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416787**

(22) Data zgłoszenia: **08.04.2016**

(51) Int. Cl.

C01B 17/88 (2006.01)

C01B 17/94 (2006.01)

C01B 21/46 (2006.01)

(54)

Sposób oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.10.2017 BUP 21/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WOJCIECH KRASODOMSKI, Kraków, PL
WOJCIECH MAZELA, Kraków, PL
LESZEK ZIEMIAŃSKI, Kraków, PL
GRAŻYNA ŻAK, Brzeczowice, PL
MICHAŁ PAJDA, Kraków, PL
JOANNA OLESIK, Więckowice, PL
ELŻBIETA BRACISIEWICZ, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Anna Dorskoczyńska-Groyecka

PL 234802 B1

Opis wynalazku

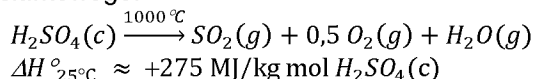
Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego pochodzącego z procesu, w którym związki organiczne traktuje się mieszaniną kwasu azotowego i kwasu siarkowego. Oczyszczony z zanieczyszczeń organicznych i z pozostałości kwasu azotowego kwas siarkowy może znaleźć zastosowanie w licznych gałęziach przemysłu, w szczególności w katalitycznych procesach produkcji paliw, przy wytwarzaniu tworzyw sztucznych lub materiałów wybuchowych.

STAN TECHNIKI

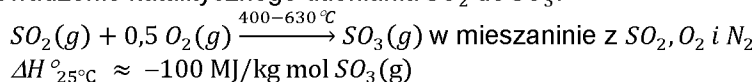
Jednym z ważniejszych procesów w przemyśle chemicznym jest estryfikacja alkoholi i/lub poliałkoholi kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego. Proces ten wykorzystywany jest głównie w syntezie materiałów wybuchowych typu azotanów alkilowych oraz w syntezie dodatków podwyższających liczbę cetanową stosowanych do uszlachetniania oleju napędowego. W wyniku tego procesu, oprócz właściwego produktu, powstają znaczne ilości odpadowego kwasu siarkowego, rozcieńczonego wodą oraz zanieczyszczonego rozpuszczonymi produktami przemiany i utleniania alkoholi alifatycznych, np. 2-etyloheksanolu czy gliceryny. Zanieczyszczenia te utrudniają bądź wręcz uniemożliwiają regenerację i zatężanie pozostającego po procesie estryfikacji kwasu siarkowego, tzw. kwasu ponitracyjnego, poprzez bezpośrednie oddestylowanie wody w podwyższonej temperaturze, ponieważ w tych warunkach ulegają one przekształceniu w związki o intensywnie ciemnej barwie i nieprzyjemnym zapachu. Rodzaj zanieczyszczeń powstających podczas wytwarzania azotanów alkilowych jest inny niż w przypadku odpadowego kwasu siarkowego pochodzącego z technologii produkcji materiałów wybuchowych, w których surowcami są węglowodory aromatyczne. Ponitracyjny kwas siarkowy jest uciążliwym dla środowiska naturalnego odpadem, co związane jest z faktem, że ze względu na rodzaj zanieczyszczeń nie nadaje się do wykorzystania w innych gałęziach przemysłu, jak np. w produkcji nawozów sztucznych. Kwas ten zawiera substancje organiczne, które w trakcie zubożenia wydzielają się nadając produktowi charakterystyczny, nieprzyjemny zapach. W związku z tym konieczne jest poddawanie tego kwasu siarkowego recyklingowi, co jest przedmiotem publikacji w literaturze naukowej i patentowej. Stężony kwas siarkowy jest produktem szeroko wykorzystywanym w przemyśle. Niemal 10% jego ogólnego zużycia jest związane z katalitycznymi procesami produkcji paliw (alkilacja), wytwarzaniem tworzyw sztucznych (np. metakrylany) czy produkcją materiałów wybuchowych. Kwas nie jest w tych procesach zużywany, lecz z czasem efektywność jego działania maleje, co wiąże się z jego rozcieńczaniem i zanieczyszczaniem. Zużyty w tych procesach kwas siarkowy zawiera od ~90 do ~15% (m/m) kwasu siarkowego, wodę (od 3 do 50% (m/m)) oraz węglowodory i inne związki organiczne.

W monografii (Davenport, W.G., King M.J. i Moats M.S.; „**Sulfuric Acid Manufacture. Analysis, Control and Optimization**”, wyd. II. Elsevier Ltd. 2013) omówiono szczegółowo klasyczny sposób regeneracji kwasu siarkowego. Celem regeneracji jest uzyskanie czystego, stężonego kwasu siarkowego, nadającego się do ponownego wykorzystania w dowolnym procesie przemysłowym. Regeneracja jest procesem energochłonnym, wymagającym zastosowania wysokich temperatur. Całość procesu obejmuje następujące etapy:

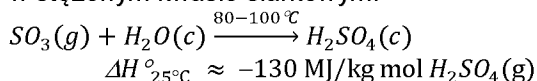
1. Uzyskanie czystego i suchego gazu zawierającego ditlenek siarki – dekompozycja zużytego kwasu siarkowego.



2. Przeprowadzenie katalitycznego utleniania SO_2 do SO_3 .



3. Wytworzenie czystego kwasu siarkowego (VI) w reakcji tritlenku siarki (VI) z wodą obecną w stężonym kwasie siarkowym.



Podstawowym procesem regeneracji zużytego kwasu siarkowego jest jego dekompozycja termiczna w temperaturach przekraczających $1000^\circ C$. W efekcie tego procesu uzyskuje się mieszaninę zawierającą gazy powstałe z cząsteczki kwasu siarkowego: ditlenek siarki, tlen i wodę. Wartość entalpii reakcji

jest równa +275 MJ/kg na mol H_2SO_4 , a energia jest dostarczana przez spalanie paliwa węglowodorowego, odpadowego siarkowodoru a czasem stopionej siarki. Utleniaczem jest powietrze, niekiedy wzbogacane w tlen.

Autorzy monografii podkreślili wagę poszczególnych parametrów procesu wskazując, że temperatura pieca, w którym prowadzona jest dekompozycja nie powinna być niższa niż $\sim 950^\circ\text{C}$, ponieważ w fazie gazowej pozostaje wolny kwas siarkowy, usuwany w etapie przemycania gazu i podwyższający oddziaływanie korozyjne zakwaszonej wody obiegowej. Z kolei wzrost temperatury powyżej $\sim 1050^\circ\text{C}$, grozi zniszczeniem pieca.

Drugim, istotnym parametrem dekompozycji jest zawartość tlenu w atmosferze pieca. Przy jego stężeniu poniżej 2,0% (V/V), podczas dekompozycji mogą w fazie gazowej pojawiać się takie produkty jak gazowy H_2S oraz COS. Nadmiar tlenu przekraczający 2,5% (V/V), zwiększa udział powstającego SO_3 , który ulega usunięciu podczas wymywania powstałego gazu wodą.

W skład gazów z dekompozycji zużytego kwasu siarkowego wchodzi (w % (V/V)): ditlenek siarki w ilości od 6 do 14%, tritlenek siarki od 0,1 do 0,3%, tlen od 2 do 3%, woda w fazie gazowej od 25 do 30%, ditlenek węgla $\sim 10\%$, azot $\sim 50\%$, a także cząstki stałe, głównie popiół i sadza (od 0,1 do 1 g/Nm³).

Ochłodzona, bezwodna mieszanina gazów, której istotnym składnikiem jest ditlenek siarki (od 8 do 10% (V/V)), po wzbogaceniu w tlen do zawartości od 10 do 12% (V/V), jest surowcem w procesie egzotermicznego utleniania katalitycznego, prowadzonego w temperaturze od 400 do 630°C .

W omawianej monografii szczegółowo opisano regenerację dwóch rodzajów zużytego kwasu. Pierwszy pochodzi z procesu alkilacji i w jego składzie wskazano na obecność $\sim 6,53\%$ (m/m) węglowodorów, 88,48% (m/m) kwasu siarkowego (VI) i 4,99% (m/m) wody. Drugim był zużyty katalizator otrzymywania metakrylanu metylu, zawierający $\sim 15\%$ (m/m) H_2SO_4 , $\sim 25\%$ (m/m) wody, $\sim 5\%$ (m/m) węglowodorów, $\sim 45\%$ (m/m) wodorosiarczanu amonu, $\sim 5\%$ (m/m) kwasu acetonu-1,3-disulfonowego i $\sim 5\%$ (m/m) substancji smolistych.

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się niskoenergetycznej regeneracji kwasu siarkowego w procesie polegającym na usunięciu zanieczyszczeń organicznych poprzez ich utlenienie/dopalenie i przeprowadzenie w wodę i ditlenek węgla, a następnie zażycie tak oczyszczonego rozcieńczonego kwasu (40–80%) do stężenia pożądanego w danym procesie technologicznym.

Według publikacji Wen-Shing Chena, Chien-Neng Juan, Kuo-Ming Wei „**Recovery of dinitrotoluenes and trinitrotoluene from spent acid of toluene nitration process by solvent extraction**”, Separation and Purification Technology, Volume 43, Issue 1, 15 April 2005, odpadowy kwas siarkowy pochodzący z procesu nitrowania toluenu ($\sim 50\%$ – 60%), zawierający około 10000 ppm zanieczyszczeń organicznych, poddawano ekstrakcji rozpuszczalnikami węglowodorowymi (np. heksan, toluen). W wyniku wielokrotnej ekstrakcji udało się zmniejszyć ilość zanieczyszczeń organicznych do ok. 2000 ppm.

Według publikacji Kai Song, Qingqiang Meng, Fan Shu, Zhengfang Ye „**Recovery of high purity sulfuric acid from the waste acid in toluene nitration process by rectification**”, Chemosphere 90 (2013), odpadowy kwas siarkowy pochodzący z procesu nitrowania toluenu ($\sim 50\%$ – 60%) ogrzewany jest w kolbie zaopatrzonej w kolumnę rektyfikacyjną w temperaturze 100°C do osiągnięcia stanu równowagi. Następnie stopniowo podnoszona jest temperatura, jednorazowo o 10°C . Po każdej zmianie temperatury kontynuowane jest ogrzewanie do osiągnięcia kolejnego stanu równowagi, w czasie nie krótszym niż 0,5 h. W czasie tak prowadzonego, stopniowego ogrzewania do temperatury 320°C , oddestylowuje większość wody, a zanieczyszczenia organiczne obecne w kwasie ulegają w większości rozkładowi. Następnie zażęzony kwas destylowany jest w temp. 220°C pod obniżonym ciśnieniem wynoszącym od 1,2 do 2,0 kPa (90–100 mmHg).

Według publikacji Wen-Shing Chen, Chien-Neng Juan, Kuo-Ming Wei „**Mineralization of dinitrotoluenes and trinitrotoluene of spent acid in toluene nitration process by Fenton oxidation**”, Chemosphere 60 (2005), odpadowy kwas siarkowy ($H_2SO_4:HNO_3:H_2O:TOC = 74.3:2.7:21.85-22.33:0.67-1.15\%$ (m/m)) z procesu nitrowania toluenu poddawany jest działaniu perhydrolu ($\sim 35\%$), naświetlany promieniami UV ($12\times 8\text{W}$; 254 nm) w obecności katalitycznych ilości jonów Fe^{+2} w temperaturze 70°C . Stosunek molowy ilości jonów Fe^{+2} do H_2O_2 wynosi od 0,06 : 1,0 do 4,0 : 1,0. Czynnikiem reagującym z zanieczyszczeniami organicznymi są rodniki $\cdot OH$ lub $\cdot O_2H$. Opisany proces pozwolił na praktycznie całkowite usunięcie związków organicznych z odzyskiwanego kwasu.

Według publikacji Wen-Shing Chen, Chien-Neng Juan, Kuo-Ming Wei „**Decomposition of dinitrotoluene isomers and 2,4,6-trinitrotoluene in spent acid from toluene nitration process by ozonation and photo-ozonation**” Journal of Hazardous Materials 147 (2007) badano proces analogiczny do opisanego powyżej. Odpadowy kwas siarkowy ($H_2SO_4:HNO_3:H_2O:TOC = 74.3:2.7:21.85-22.33:0.67-1.15\%$

(m/m)) z procesu nitrowania toluenu poddawany jest działaniu ozonu, naświetlany promieniami UV ($12 \times 8W$; 254 nm) w obecności katalitycznych ilości jonów Fe^{2+} w temperaturach od ok. 300 do 370 K. Stwierdzono znikomy wpływ katalizatora na przebieg procesu. Opisany proces pozwolił na zmniejszenie ilości związków organicznych w oczyszczanym kwasie, co stwierdzono na podstawie obniżenia się TOC z wartości około 5000 ppm do ok. 100 ppm.

Według publikacji Wen Shing Chen, Jing-Song Liang „**Electrochemical destruction of dinitrotoluene isomers and 2,4,6-trinitrotoluene in spent acid from toluene nitration process**” Journal of Hazardous Materials 161 (2009), odpadowy kwas siarkowy z procesu nitrowania toluenu poddawany jest elektrolizie w warunkach, w których na katodzie tworzy się in situ nadtlenek wodoru i ograniczony jest udział reakcji wydzielania wodoru, a na anodzie wydziela się tlen. Proces prowadzono przy różnicy potencjałów 4–8V przez 16 do 30 h. Dodatkowo wprowadzenie tlenu do elektrolizera poprawiło wydajność procesu.

Według opisu patentowego DE 2338438 „**Verfahren zur Aufarbeitung von durch Nitrierungsprodukte verunreinigter Salpetersäure**” („Process for working up nitric acid contaminated by nitration products, to produce pure nitric acid”), 1975, BASF, kwas azotowy zanieczyszczony produktami nitrowania wprowadza się do 80–100%-wego kwasu siarkowego o temperaturze od 200 do 300°C. W tym samym czasie ten kwas siarkowy miesza się z kwasem siarkowym innego pochodzenia, zawierającym tlenki azotu oraz związki kompleksowe zawierające ligand nitrozyłowy (NO). Związki organiczne zawarte w kwasie azotowym częściowo utleniają się do wody, ditlenku węgla i/lub tlenku węgla. Otrzymany destylat to kwas azotowy, wolny od zanieczyszczeń organicznych i nadający się do ponownego wykorzystania w procesie nitrowania. Po zateżeniu pozostaje kwas siarkowy zawierający niewielkie ilości zanieczyszczeń.

Opis patentowy US 5275701: „**Process for Purification and Concentration of Sulfuric Acid**”, 1994, dotyczy sposobu oczyszczania zużytego kwasu siarkowego (min. 65%) z zanieczyszczeń organicznych oraz pozostałości kwasu azotowego. Wstępny proces prowadzony jest w warunkach strippingu przegrzaną parą wodną. Dalszy proces oczyszczania prowadzony jest metodą termiczną w czasie zagęszczania kwasu do stężenia 85%. Opisane rozwiązanie polega na tym, że odpadowy kwas siarkowy, pochodzący z procesu nitrowania związków aromatycznych wprowadza się do kolumny destylacyjnej, gdzie produkty zawierające azot i produkty organiczne usuwane są metodą przeciwprądową przez przepuszczanie przegrzanej pary wodnej lub gorących gazów, a następnie zateżą się tak oczyszczony kwas siarkowy w instalacji próżniowej. Opisany w zgłoszeniu patentowym US5275701 proces jest typowy dla wstępnego oczyszczania kwasu siarkowego i usunięcia z niego resztek kwasu azotowego, przy czym jest on stanowczo niewystarczający do skutecznego usunięcia zanieczyszczeń organicznych; w opisie wynalazku nie zdefiniowano jakości oczyszczania kwasu siarkowego. Oczyszczony kwas siarkowy może być ponownie użyty w mieszaninie nitrującej do nitrowania związków aromatycznych.

Opisy patentowe EP 0931015 oraz US 6332949 „**Method for Upgrading Used Sulfuric Acid**”, 2001, dotyczą sposobu zagęszczania odpadowego kwasu siarkowego, szczególnie kwasu pochodzącego z procesu nitrowania węglowodorów. Odpadowy kwas podawany jest do wyparki, podgrzewany do temperatury wystarczającej do odparowania wody pod obniżonym ciśnieniem.

Opis patentowy EP 2011566A1 „**Apparatus for cleaning waste sulphuric acid**”, 2009; PLINKE GMBH, odnosi się do urządzenia do oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego, w którym usunięcie zanieczyszczeń organicznych prowadzone jest na drodze obróbki wysokotemperaturowej w obecności środków utleniających. Zaproponowano konstrukcję takiego wymiennika oraz materiały o odpowiedniej odporności chemicznej, m.in. wymiennik ciepła wykonany ze staliwa zawierającego krzem, pompa zbudowana jest z materiałów odpornych na korozję takich jak staliwo, stal zawierająca krzem lub fluorowane polimery.

Ogólne warunki ujawnionych w opisie wynalazku EP 2011566A1 procesów:

Stosowane utleniacze: HNO_3 , nadtlenek wodoru.

Warunki procesu: $T = 190\text{--}290^\circ\text{C}$, ciśnienie do 40 bar, stęż. H_2SO_4 od 60 do 98%.

Opis patentowy DE 2404613, również jako US 3856673; „**Purification of Spent Sulfuric Acid**”, 1974, DE La AIR PROD & CHEM, dotyczy sposobu usuwania ze zużytego kwasu siarkowego (min. 60%), nielotnych zanieczyszczeń organicznych, przy pomocy utleniaczy takich jak: ozon, nadtlenek wodoru, chloran (V) potasu, nadtlenosiarczany potasu i sodu ($K_2S_2O_8$). Jest to proces wsadowy, a stosowany kwas siarkowy ma stężenie od 60 do 85%.

Opis patentowy **US 4157381 „Process for Regeneration of Sulfuric Acid”**, 1979, dotyczy sposobu regeneracji rozcieńczonego kwasu siarkowego (~20%) zanieczyszczonego związkami organicznymi i solami nieorganicznymi. W pierwszym etapie rozcieńczony kwas jest zatężany, w drugim etapie poddawany strippingowi parą wodną. W przypadku, gdy rozcieńczony kwas zawiera substancje organiczne, dodaje się w co najmniej jednym z etapów procesu utleniacz, którym może być kwas azotowy (V) lub nadtlenek wodoru lub kwas Caro. W procesie można stosować również utlenianie – elektrochemiczne. Utlenianie prowadzone jest w temperaturze 290–300°C, przy udziale pary wodnej o temperaturze 600–700°C. Po zatężeniu pod obniżonym ciśnieniem otrzymuje się kwas siarkowy o stężeniu powyżej 90%.

Opis patentowy **US 5547655: „Recovery and Regeneration of Sulfuric Acid”**, 1996, dotyczy usuwania wody oraz związków organicznych z odpadowego kwasu siarkowego, stosowanego jako katalizator alkilowania olefin i alkanów. Rozwiązanie zakłada usunięcie ponad 90% wody oraz 95% związków organicznych w procesie przebiegającym w łagodnych warunkach, tj. pod ciśnieniem poniżej 20 atm i w temperaturze od -50°C do 250°C. Utleniacze to nadtlenek wodoru, kwas nadchlorowy.

Opis patentowy **US5888920: „Integrated Process using in situ Regenerated Sulfuric Acid as Catalyst”**, 1999, dotyczy zintegrowanego procesu alkilowania olefin i regeneracji odpadowego kwasu siarkowego. Kwas siarkowy używany jako katalizator, absorbent lub odpadowy kwas jest regenerowany in situ i zawracany do procesu alkilowania olefin, nitrowania toluenu lub wykorzystywany do procesu produkcji chloru i alkaliów. Proces regeneracji kwasu prowadzony jest elektrochemicznie w temperaturze od -50 do 250°C i pod ciśnieniem od 1 do 20 atm. W opisie patentowym **US5888920** przytoczono wyżej omówiony sposób regeneracji odpadowego kwasu siarkowego, znany z opisu patentowego **US 5547655**.

Opis patentowy **US 3972987 „Process for Regenerating Sulfuric Acid”**, 1976, dotyczy sposobu regeneracji kwasu siarkowego (~70%) zanieczyszczonego związkami organicznymi (ok. 2% C) i solami metali. Wstępnie oczyszczony na sorbencie (np. ziemia bieląca) kwas odpadowy zatężany jest, pod obniżonym ciśnieniem (od 5 do 12 mmHg) w temperaturze do 200°C, w czasie destylacji stosuje się dodatek utleniacza pozwalający na obniżenie ilości zanieczyszczeń organicznych, utleniacze – kwas azotowy (V), nadtlenek wodoru.

Opis patentowy **US 4010240 „Process for the Regeneration of Sulfuric Acid”**, 1977, dotyczy sposobu regeneracji kwasu siarkowego o stężeniu od 65 do 95%, zanieczyszczonego związkami organicznymi (ok. 2% C) i solami metali. Wstępnie oczyszczony na sorbencie (np. węgiel aktywny/krzemionka) kwas odpadowy zatężany jest pod obniżonym ciśnieniem (od 5 do 12 mmHg) w temperaturze do 200°C; w czasie destylacji stosuje się dodatek utleniacza pozwalający na obniżenie ilości zanieczyszczeń organicznych; utleniacze – wanadan (VII) amonu, dichromian (VI) sodu.

Opis patentowy **EP 0460745 „Process for Regenerating, by Means of Hydrogen Peroxide, Spent Sulphuric Acid from Nitration Reaction”**, 1991 dotyczy procesu, w którym odpadowy kwas siarkowy z reakcji nitrowania jest poddawany ekstrakcji *ciecz/ciecz* rozpuszczalnikiem organicznym niemieszanym się z kwasem siarkowym, w celu usunięcia kwasu azotowego (V) i azotowego (III), jak również pozostałości po nitrowaniu, a następnie kwas poddawany jest zatężaniu do 90% wag., a potem utlenianiu z zastosowaniem nadtlenku wodoru w temperaturze od 80 do 190°C. Oczyszczony kwas siarkowy jest zawracany do procesu nitrowania jako klarowna, bezbarwna ciecz.

Zgłoszenie patentowe **US 4329492 „Process for Production of Methacrylic Acid Esters”** dotyczy ciągłego procesu wytwarzania estrów kwasu metakrylowego z niższymi alkoholami, posiadającymi od 1 do 3 atomów węgla w cząsteczce, przy czym estryfikacja prowadzona jest w obecności kwasu siarkowego, jako katalizatora i hydrofobowego rozpuszczalnika organicznego, nierozpuszczalnego w wodzie, nie tworzącego azeotropu z wytwarzanym estrem, ułatwiającego wytworzenie heterogenicznej mieszaniny reakcyjnej. Przykład takiego rozpuszczalnika stanowią m.in. heksan, heptan, pentan, cykloheksan, ksylen. Proces obejmuje ponowne zatężanie i ponowne użycie kwasu siarkowego. Układ reakcyjny obejmuje co najmniej dwie strefy reakcyjne, połączone szeregowo. Zgłoszenie patentowe **US4329492** dotyczy syntezy metakrylanów, w czasie której zawracany jest do reakcji katalizator – kwas siarkowy. Kwas siarkowy jest oczyszczany przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi i zatężany jedynie do poziomu niezbędnego do zawrócenia do procesu. Korzystnie kwas siarkowy z pierwszej strefy reakcji zatęża się do poziomu 50%–80% (m/m) i zawraca się do końcowej strefy reakcji. Przed zatężaniem kwas siarkowy poddaje się ekstrakcji, korzystnie tym samym rozpuszczalnikiem organicznym, jaki jest użyty do ułatwienia wytworzenia heterogenicznej mieszaniny reakcyjnej. W taki sposób ekstrahuje się i oddziela niewielkie ilości kwasu metakrylowego i jego estrów rozpuszczonych w kwasie

siarkowym. Następnie oddziela się stosując stripping, rozpuszczone w kwasie siarkowym alkohol i wodę.

Rozwiązanie przedstawione w opisie zgłoszenia EP 0117986 „**Verfahren Und Einrichtung zum Konzentrieren Und Reinigen von organische Verunreinigungen enthaltender Schwefelsaure**” dotyczy ciągłego procesu oczyszczania kwasu siarkowego, poprzez stopniowe jego odparowywanie i zatężanie w kolumnie destylacyjnej, do której wprowadzany jest odpadowy kwas siarkowy z wprowadzonym do niego tuż przed odparowywaczem utleniaczem. Utleniacz jest podawany w fazie ciekłej, w formie roztworu w kwasie. W metodzie według zgłoszenia EP 0117986 nie wykorzystuje się w ogóle przedmuchu parą wodną która ogranicza ilość powstających produktów smolistych i jest powszechnie stosowana.

Rozwiązanie przedstawione w opisie zgłoszenia EP 0117986 dotyczy zatężania i oczyszczania kwasu siarkowego z zanieczyszczeń organicznych poprzez ciągłe ogrzewanie i prowadzenie procesu odparowywania i destylacji celem zatężenia i charakteryzuje się tym, że przeznaczony do zatężenia (oczyszczenia) kwas, do którego dodano utleniacz jest łączony z partią kwasu już zatężonego i taki połączony strumień kwasu siarkowego przepuszczany jest przez nagrzewnicę i wprowadzany do odparowywacza w odpowiednim odstępie od miejsca rozdziału powstających podczas procesu par i gazów od fazy ciekłej tj. zatężonego kwasu siarkowego. Ponad odparowywaczem umieszczona jest kolumna rektyfikacyjna, łącząca się ze strefą oparów odparowywacza. Z góry kolumny rektyfikacyjnej odprowadzane są opary. Przewodem odprowadzającym oczyszczony kwas siarkowy ze strefy koncentratu odparowywacza część oczyszczonego kwasu, zasilana wodą podawana jest w formie refluksu do strefy usuwania oparów w górze kolumny rektyfikacyjnej.

Nie jest znany sposób oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego pochodzącego z procesu estryfikacji alkoholi i/lub polialkoholi alifatycznych kwasem azotowym prowadzonego w obecności kwasu siarkowego. Taki odpadowy kwas wymaga usunięcia nieprzereagowanego kwasu azotowego i zanieczyszczeń organicznych, aby mógł być ponownie stosowany.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego pochodzącego z procesu estryfikacji alkoholi i/lub polialkoholi alifatycznych kwasem azotowym prowadzonego w obecności kwasu siarkowego, który umożliwiłby uzyskanie kwasu siarkowego o dużej czystości.

ISTOTA WYNALAZKU

Sposób ciągły, termiczny oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego, pochodzącego z procesu, w którym związki organiczne traktuje się mieszaniną kwasu azotowego i kwasu siarkowego, polegający na poddawaniu tego odpadowego kwasu działaniu czynnika utleniającego w reaktorze, z którego po zakończeniu procesu oczyszczania odbierany jest oczyszczony kwas siarkowy i odprowadzane są gazy poreakcyjne charakteryzuje się tym, że poddawany oczyszczaniu odpadowy kwas siarkowy jest produktem odpadowym procesu estryfikacji alkoholi i/lub polialkoholi alifatycznych kwasem azotowym, prowadzonego w obecności kwasu siarkowego i że oczyszczany odpadowy kwas siarkowy kontaktuje się, w zakresie temperatur od 130°C do 210°C z czynnikiem utleniającym, którym jest co najmniej jeden środek wybrany z grupy obejmującej nadtlenek wodoru, ozon, tlen i powietrze, który to środek utleniający podaje się do reaktora w strumieniu przegrzanej pary wodnej przeciwnieprądowo względem wprowadzanego do reaktora odpadowego kwasu siarkowego, przy czym poddawany oczyszczaniu odpadowy kwas siarkowy zawiera:

- od 40% (m/m) do 90% (m/m) kwasu siarkowego,
- od 1% (m/m) do 10% (m/m) kwasu azotowego,
- od 0,05% (m/m) do 3% (m/m) zanieczyszczeń organicznych co odpowiada wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen od 1500 mg O_2/l do 100000 mg O_2/l
- i wodę w ilości dopełniającej do 100% (m/m), natomiast odbierany oczyszczony kwas siarkowy ma stężenie od 40% (m/m) do 90% (m/m), a zawartość zanieczyszczeń organicznych, oznaczona jako chemiczne, zapotrzebowanie na tlen jest nie wyższa niż 300 mg O_2/l .

Korzystnie jako reaktor stosuje się kolumnę, korzystnie wypełnioną szklanymi lub teflonowymi pierścieniami Raschiga, do której od góry wprowadza się poddawany oczyszczaniu odpadowy kwas siarkowy, a środek utleniający razem z przegrzaną parą wodną wprowadza się od dołu, natomiast gazy poreakcyjne odprowadza się ze szczytu kolumny, a oczyszczony kwas siarkowy odbiera się z kuba kolumny.

Według opcjonalnego wariantu realizacji sposobu według wynalazku od 5% (V/V) do 35% (V/V) wypełnienia kolumny zastępuje się katalizatorem platynowym, najlepiej umieszczonym na nośniku ceramicznym.

Korzystnie oczyszczanie prowadzi się w zakresie temperatur od 150°C do 200°C.

Według preferowanego wariantu realizacji sposobu według wynalazku w kubie kolumny, skąd odbiera się oczyszczony kwas siarkowy, temperatura wynosi od 100°C do 160°C, korzystnie od 110°C do 150°C, a na szczycie kolumny, skąd odprowadza się gazy poreakcyjne temperatura wynosi od 80°C do 150°C, korzystnie od 90°C do 125°C.

Ze szczytu kolumny odprowadzane są gazy, w skład których wchodzi: para wodna, tlenki azotu, produkty utleniania zanieczyszczeń organicznych.

Korzystnie odbierany oczyszczony kwas siarkowy ma stężenie od 60% (m/m) do 80% (m/m), a zawartość zanieczyszczeń organicznych, oznaczona jako ChZT jest nie wyższa niż 100 mg O_2/l .

Uzyskany oczyszczony kwas siarkowy po opuszczeniu kolumny zawiera nie więcej niż 0,01% zanieczyszczeń organicznych, co odpowiada chemicznemu zapotrzebowaniu na tlen – ChZT wyrażane w mg O_2/l – nie wyższemu niż 300 mg/l, korzystnie nie wyższemu niż 100 mg O_2/l oraz wodę, natomiast praktycznie nie zawiera kwasu azotowego.

Korzystnie czas kontaktu czynnika utleniającego z odpadowym kwasem siarkowym wynosi od 0,20 h do 3 h, korzystnie od 0,5 do 2,0 h, przy zachowaniu stosunku wagowego czynnika utleniającego do odpadowego kwasu siarkowego od 1÷1000 do 1÷10, korzystnie do 1÷500 do 1÷30.

Korzystnie przegrzaną parę wodną wprowadza się pod ciśnieniem od 1 do 6 bar, korzystnie od 1,5 do 5 bar, przy zachowaniu stosunku wagowego pary do odpadowego kwasu siarkowego od 0,05:1 do 5:1, korzystnie od 0,15:1 do 4:1.

W masie pary nie jest uwzględniony czynnik utleniający.

Korzystnie działanie środka utleniającego inicjuje się termicznie lub czynnikiem inicjującym takim jak promieniowanie UV i/lub promieniowanie mikrofalowe i/lub katalizator platynowy.

Jako reaktor preferowana jest kolumna wykonana z materiałów o wysokiej odporności na działanie silnych kwasów i temperatur do 230°C, korzystnie ze szkła lub ze stali krzemowej lub posiada wyłożenie teflonowe.

Odpadowy kwas siarkowy, po usunięciu zanieczyszczeń organicznych w kolumnie, może być bezpośrednio wykorzystany do innych procesów technologicznych lub skierowany do zatężenia celem ponownego zastosowania w procesie estryfikacji.

Najbliższy stan techniki dla niniejszego wynalazku stanowią przytoczone i omówione powyżej pozycje literatury patentowej: US 5275701, US 4329492 oraz EP 0117986.

Przytoczone zgłoszenie patentowe US 5275701 dotyczy oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego, pochodzącego z procesu nitrowania związków aromatycznych, a nie z procesu estryfikacji związków alifatycznych kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego. W tym przypadku ma się do czynienia z innymi, niż w przypadku niniejszego zgłoszenia, związkami zanieczyszczającymi kwas (głównie nitropochodne aromatyczne). W opisanym zgłoszeniu patentowym US 5275701 procesie stosuje się wprawdzie rozwiązanie polegające na przeciwprądowym kontaktowaniu odpadowego kwasu siarkowego z parą wodną co jest standardowo wykorzystywane w instalacjach oczyszczania kwasu siarkowego, jednakże jest to rozwiązanie niewystarczające aby osiągnąć wysoki stopień oczyszczenia kwasu. Przedstawione w niniejszym zgłoszeniu rozwiązanie pozwala na osiągnięcie stopnia oczyszczenia kwasu na poziomie chemicznego zapotrzebowania na tlen < 100 mg O_2/l .

Sposób oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego ujawniony w zgłoszeniu patentowym US 5275701 jest zdecydowanie różny od sposobu zaproponowanego przez autorów niniejszego zgłoszenia; w procesie opisanym w w/w opisie zgłoszenia patentowego nie stosuje się w ogóle czynnika utleniającego w celu skutecznego usunięcia zanieczyszczeń organicznych. Jak wynika z przykładu nr 1 zamieszczonego w niniejszym opisie wynalazku, prowadzenie procesu oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego bez użycia czynnika utleniającego dało w wyniku otrzymanie oczyszczonego kwasu o wartości ChZT dużo wyższej od zadanej. Opisany w zgłoszeniu patentowym US 5275701 proces jest typowy dla wstępnego oczyszczania kwasu siarkowego i usunięcia z niego resztek kwasu azotowego, przy czym jest on stanowczo niewystarczający do skutecznego usunięcia zanieczyszczeń organicznych; w opisie wynalazku nie ma zdefiniowania jakości oczyszczania kwasu siarkowego. Oczyszczony kwas siarkowy może być ponownie użyty w mieszaninie nitrującej do nitrowania związków aromatycznych.

Sposób według zgłoszenia US 5275701 nie stanowi wskazówki do opracowania niniejszego wynalazku.

Metoda oczyszczania zanieczyszczonego związkami organicznymi kwasu siarkowego zaprezentowana w zgłoszeniu patentowym US 4329492 zdecydowanie różni się od sposobu zaproponowanego w niniejszym zgłoszeniu, tak pod względem rodzaju usuwanych zanieczyszczeń, jak i pod względem sposobu prowadzenia oczyszczania. Nie stanowi ona wskazówki do opracowania sposobu według niniejszego wynalazku.

Zgłoszenie patentowe EP 0117986 nie dotyczy kwasów odpadowych z procesu estryfikacji alkoholi i/lub polialkoholi kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, a wyłącznie kwasu siarkowego zanieczyszczonego związkami organicznymi.

W zgłoszeniu EP 0117986 nie są podane rodzaje związków organicznych i technologii, z których pochodzić może oczyszczany kwas.

W metodzie według zgłoszenia EP 0117986 czynnik utleniający podawany jest w fazie ciekłej do kwasu odpadowego – reakcja przebiega w fazie ciekłej, a nie w układzie para–ciecz w przeciwnym reaktorze, będącym kolumną.

W metodzie według zgłoszenia EP 0117986 oczyszczany kwas przepuszczany jest przez nagrzewnicę, a nie ogrzewany bezprzeponowo parą wodną. W opisie patentowym EP 0117986 nie zdefiniowano jakości oczyszczania kwasu.

Możliwość opracowania wynalazku ujętego w niniejszym zgłoszeniu patentowym nie wynika w sposób oczywisty z istniejącego stanu techniki, a więc niniejszy wynalazek posiada wymagany poziom wynalazczy, jak również jest nowy. Przytoczone poniżej przykłady dowodzą że niniejszy wynalazek nadaje się do przemysłowego stosowania.

Niniejszy wynalazek zilustrowano przykładami wykonania od 1 do 9, objaśniającymi sposób prowadzenia procesu oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego oraz ocenę wybranych właściwości użytkowych oczyszczonego kwasu. Jednakże nie można tych przykładów traktować jako ograniczenia istoty wynalazku, ponieważ mają one jedynie ilustracyjny charakter.

P R Z Y K Ł A D Y

P r z y k ł a d 1 (porównawczy)

Proces prowadzono w modelowej instalacji składającej się z generatora pary, przegrzewacza, kolby (będącej odpowiednikiem kuba kolumny) połączonej kolumną Hempla z wypełnieniem (szklane pierścienie Raschiga), zaopatrzoną w chłodnicę. Na górę ogrzanej do 190°C kolumny wprowadzono strumień odpadowego kwasu siarkowego, o ChZT 13200 mg O_2/l , pochodzącego z procesu estryfikacji 2-etyloheksanolu kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, z prędkością ok. 1 ml/min. Równocześnie na dół kolumny wprowadzono przegrzaną parę wodną o temp. 190°C pod ciśnieniem 1,2 bar, z prędkością 5 g/mm. Procesowi poddano 100 ml kwasu odpadowego. Do kolby będącej odpowiednikiem kuba kolumny, odbierano oczyszczony kwas o ChZT 1800 mg O_2/l i gęstości 1,5563 g/cm³ (66% m/m). Otrzymany kwas był brunatną cieczą ciemniejącą w czasie ogrzewania.

P r z y k ł a d 2

Proces prowadzono w modelowej instalacji składającej się z generatora pary, przegrzewacza, kolumny Hempla z wypełnieniem (szklane pierścienie Raschiga), zaopatrzonej w chłodnicę. Na górę ogrzanej do 190°C kolumny wprowadzono strumień odpadowego kwasu siarkowego, o ChZT 13200 mg O_2/l , pochodzącego z procesu estryfikacji 2-etyloheksanolu kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, z prędkością ok. 1 ml/min. Równocześnie na dół kolumny wprowadzono przegrzaną parę wodną o temp. 190°C pod ciśnieniem 1,2 bar, z prędkością 10 g/min wraz z utleniaczem – perhydrol (0,2 ml/min). Procesowi poddano 100 ml kwasu odpadowego. Do kolby, będącej odpowiednikiem kuba kolumny, odbierano oczyszczony kwas o ChZT 40 mg O_2/l i gęstości 1,5017 g/cm³ (60% m/m). Otrzymany kwas był bezbarwną cieczą niezmieniającą zabarwienia w wyniku ogrzania do 180°C w czasie co najmniej 1 godziny.

P r z y k ł a d 3

Proces prowadzono w modelowej instalacji składającej się z generatora pary, przegrzewacza, kolumny Hempla z wypełnieniem (szklane pierścienie Raschiga), zaopatrzonej w chłodnicę. Na górę ogrzanej do 180°C kolumny wprowadzono strumień odpadowego kwasu siarkowego, o ChZT 13200 mg O_2/l pochodzącego z procesu estryfikacji 2-etyloheksanolu kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego z prędkością ok. 2 ml/min. Równocześnie na dół kolumny wprowadzono przegrzaną parę wodną o temp. 190°C pod ciśnieniem 1,2 bar, z prędkością 15 g/min wraz z utleniaczem – perhydrol (0,2 ml/min). Procesowi poddano 100 ml kwasu odpadowego. Do kolby, będącej odpowiednikiem

kuba kolumny, odbierano oczyszczony kwas o ChZT 72 mg O_2/l i gęstości 1,6017 g/cm³ (69% m/m). Otrzymany kwas był bezbarwną cieczą niezmieniającą zabarwienia w wyniku ogrzania do 180°C w czasie co najmniej 1 godziny.

Przykład 4

Proces prowadzono w modelowej instalacji składającej się z generatora pary, przegrzewacza, kolumny Hempla z wypełnieniem (szklane pierścienie Raschiga), zaopatrzonej w chłodnicę. Na górę ogrzanej do 170°C kolumny wprowadzono strumień odpadowego kwasu siarkowego, o ChZT 16500 mg O_2/l , pochodzącego z procesów estryfikacji 2-etyloheksanolu i glikolu etylenowego kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, z prędkością ok. 2 ml/min. Równocześnie na dół kolumny wprowadzono przegrzaną parę wodną o temp. 190°C pod ciśnieniem 1,2 bar, z prędkością 15 g/min wraz z utleniaczem – perhydrol (0,2 ml/min). Procesowi poddano 100 ml kwasu odpadowego. Do kolby, będącej odpowiednikiem kuba kolumny, odbierano oczyszczony kwas o ChZT 80 mg O_2/l i gęstości 1,5437 g/cm³ (55 m/m). Otrzymany kwas był bezbarwną cieczą niezmieniającą zabarwienia w wyniku ogrzania do 180°C w czasie co najmniej 1 godziny.

Przykład 5

Proces prowadzono w modelowej instalacji składającej się z generatora pary, przegrzewacza, kolumny Hempla z wypełnieniem (szklane pierścienie Raschiga), zaopatrzonej w chłodnicę. Na górę ogrzanej do 190°C kolumny wprowadzono strumień odpadowego kwasu siarkowego, o ChZT 13200 mg O_2/l , pochodzącego z procesu estryfikacji 2-etyloheksanolu kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, z prędkością ok. 2 ml/min. Równocześnie na dół kolumny wprowadzono przegrzaną parę wodną o temp. 190°C pod ciśnieniem 1,2 bar, z prędkością 15 g/min wraz z utleniaczem – tlen (~1,4 g/min). Procesowi poddano 100 ml kwasu odpadowego. Do kolby, będącej odpowiednikiem kuba kolumny, odbierano oczyszczony kwas o ChZT 264 mg O_2/l i gęstości 1,5765 g/cm³ (67% m/m). Otrzymany kwas był bezbarwną cieczą w wyniku ogrzania do 180°C pojawiało się lekkie żółtawe zabarwienie.

Przykład 6

Proces prowadzono w modelowej instalacji składającej się z generatora pary, przegrzewacza, kolumny Hempla z wypełnieniem (szklane pierścienie Raschiga), zaopatrzonej w chłodnicę. Na górę ogrzanej do 190°C kolumny wprowadzono strumień odpadowego kwasu siarkowego, o ChZT 10400 mg O_2/l , pochodzącego z procesu estryfikacji 2-etyloheksanolu kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, z prędkością ok. 2 ml/min. Równocześnie na dół kolumny wprowadzono przegrzaną parę wodną o temp. 190°C pod ciśnieniem 1,2 bar, z prędkością 10 g/min wraz z utleniaczem – ozon w gazie nośnym – powietrzu (0,1 O_3 g/min). Procesowi poddano 100 ml kwasu odpadowego. Do kolby, będącej odpowiednikiem kuba kolumny, odbierano oczyszczony kwas o ChZT 160 mg O_2/l i gęstości 1,6124 g/cm³ (70% m/m). Otrzymany kwas był bezbarwną cieczą, w wyniku ogrzania do 180°C pojawiało się lekkie żółtawe zabarwienie.

Przykład 7

Proces prowadzono w modelowej instalacji składającej się z generatora pary, przegrzewacza, kolumny Hempla z wypełnieniem (szklane pierścienie Raschiga), zaopatrzonej w chłodnicę. Na górę ogrzanej do 190°C kolumny wprowadzono strumień odpadowego kwasu siarkowego, o ChZT 10400 mg O_2/l , pochodzącego z procesu estryfikacji 2-etyloheksanolu kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, z prędkością ok. 2 ml/min. Równocześnie na dół kolumny wprowadzono przegrzaną parę wodną o temp. 190°C pod ciśnieniem 1,2 bar, z prędkością 15 g/min wraz z utleniaczem – ozon w gazie nośnym – powietrzu (0,3 O_3 g/min).

Procesowi poddano 100 ml kwasu odpadowego. Do kolby, będącej odpowiednikiem kuba kolumny, odbierano oczyszczony kwas o ChZT 40 mg O_2/l i gęstości 1,5894 g/cm³ (68% m/m). Otrzymany kwas był bezbarwną cieczą niezmieniającą zabarwienia w wyniku ogrzania do 180°C w czasie co najmniej 1 godziny.

Przykład 8

Proces prowadzono w modelowej instalacji składającej się z generatora pary, przegrzewacza, kolumny Hempla z wypełnieniem (szklane pierścienie Raschiga) oraz warstwą katalizatora platynowego osadzonego na tlenku krzemu (ok. 1/5 wypełnienia), zaopatrzonej w chłodnicę. Na górę ogrzanej do 160°C kolumny wprowadzono strumień odpadowego kwasu siarkowego, o ChZT 10400 mg O_2/l , pochodzącego z procesu estryfikacji 2-etyloheksanolu kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, z prędkością ok. 2 ml/min. Równocześnie na dół kolumny wprowadzono przegrzaną parę wodną o temp. 190°C pod ciśnieniem 1,2 bar, z prędkością 5 g/min wraz z utleniaczem – perhydrolem (0,2 ml/min).

Procesowi poddano 100 ml kwasu odpadowego. Do kolby, będącej odpowiednikiem kuba kolumny, odbierano oczyszczony kwas o ChZT 192 mg O_2/l i gęstości 1,5551 g/cm³ (65% m/m). Otrzymany kwas był bezbarwną cieczą w wyniku ogrzania do 180°C pojawiało się lekkie żółtawe zabarwienie.

Przykład 9

Proces prowadzono w modelowej instalacji składającej się z generatora pary, przegrzewacza, kolumny Hempla z wypełnieniem (szklane pierścienie Raschiga) oraz warstwą katalizatora platynowego osadzonego na tlenku krzemu (ok. 1/5 wypełnienia), zaopatrzonej w chłodnicę. Na górę ogrzanej do 180°C kolumny wprowadzono strumień odpadowego kwasu siarkowego, o ChZT 10400 mg O_2/l , pochodzącego z procesu estryfikacji 2-etyloheksanolu kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, z prędkością ok. 2 ml/min. Równocześnie na dół kolumny wprowadzono przegrzaną parę wodną o temp. 190°C pod ciśnieniem 1,2 bar, z prędkością 5 g/min wraz z utleniaczem – perhydrolem (0,2 ml/min). Procesowi poddano 100 ml kwasu odpadowego. Do kolby, będącej odpowiednikiem kuba kolumny, odbierano oczyszczony kwas o ChZT 56 mg O_2/l i gęstości 1,5821 g/cm³ (67% m/m). Otrzymany kwas był bezbarwną cieczą niezmieniającą zabarwienia w wyniku ogrzania do 180°C w czasie co najmniej 1 godziny.

Powyższe przykłady wykazały, że sposób oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego, pochodzącego z procesu, w którym związki organiczne traktuje się mieszaniną kwasu azotowego i kwasu siarkowego, będący przedmiotem niniejszego wynalazku, nadaje się do przemysłowego stosowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągły, termiczny oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego, pochodzącego z procesu, w którym związki organiczne traktuje się mieszaniną kwasu azotowego i kwasu siarkowego, obejmujący poddawanie tego odpadowego kwasu siarkowego działaniu środka utleniającego oraz kontaktowanie odpadowego kwasu siarkowego z parą wodną, podawaną przeciwnie do przepływu odpadowego kwasu siarkowego, które to czynniki wprowadzane są do reaktora, z którego po zakończeniu oczyszczania odbierany jest oczyszczony kwas siarkowy i odprowadzane są gazy poreakcyjne, **znamienny tym**, że poddawany oczyszczaniu odpadowy kwas siarkowy jest produktem odpadowym procesu estryfikacji alkoholi i/lub polialkoholów alifatycznych kwasem azotowym, prowadzonego w obecności kwasu siarkowego i że oczyszczany odpadowy kwas siarkowy kontaktuje się, w zakresie temperatur od 130°C do 210°C, ze środkiem utleniającym, którym jest co najmniej jeden środek wybrany z grupy obejmującej nadtlenek wodoru, ozon, tlen i powietrze, który to środek utleniający podaje się do reaktora w strumieniu podawanej przeciwnie do przepływu odpadowego kwasu siarkowego przegrzanej pary wodnej, przy czym poddawany oczyszczaniu odpadowy kwas siarkowy zawiera:
 - od 40% (m/m) do 90% (m/m) kwasu siarkowego,
 - od 1% (m/m) do 10% (m/m) kwasu azotowego,
 - od 0,05% (m/m) do 3% (m/m) zanieczyszczeń organicznych co odpowiada wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen od 1500 mg O_2/l do 100000 mg O_2/l
 - i wodę w ilości dopełniającej do 100% (m/m), natomiast odbierany oczyszczony kwas siarkowy ma stężenie od 40% (m/m) do 90% (m/m), a zawartość zanieczyszczeń organicznych, oznaczona jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen jest, nie wyższa niż 300 mg O_2/l .
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktor stosuje się kolumnę, korzystnie wypełnioną szklanymi lub teflonowymi pierścieniami Raschiga, do której od góry wprowadza się poddawany oczyszczaniu odpadowy kwas siarkowy, a środek utleniający razem z przegrzaną parą wodną wprowadza się od dołu, natomiast gazy poreakcyjne odprowadza się ze szczytu kolumny, a oczyszczony kwas siarkowy odbiera się z kuba kolumny.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że od 5% (V/V) do 35% (V/V) wypełnienia kolumny zastępuje się katalizatorem platynowym, korzystnie umieszczonym na nośniku ceramicznym.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oczyszczanie prowadzi się w zakresie temperatur od 150°C do 200°C.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w kubie kolumny, skąd odbiera się oczyszczony kwas siarkowy, temperatura wynosi od 100°C do 160°C, korzystnie od 110°C do 150°C, a na

- szczyście kolumny, skąd odprowadza się gazy poreakcyjne, temperatura wynosi od 80°C do 150°C, korzystnie od 90°C do 125°C.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odbierany oczyszczony kwas siarkowy ma stężenie od 60% (m/m) do 80% (m/m), a zawartość zanieczyszczeń organicznych, oznaczona jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen jest nie wyższa niż 100 mg O_2 /l.
 7. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że czas kontaktu środka utleniającego z odpadowym kwasem siarkowym wynosi od 0,20 h do 3 h, korzystnie od 0,5 do 2,0 h, przy zachowaniu stosunku wagowego środka utleniającego do odpadowego kwasu siarkowego od $1 \div 1000$ do $1 \div 10$, korzystnie do $1 \div 500$ do $1 \div 30$.
 8. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że przegrzaną parę wodną wprowadza się pod ciśnieniem od 1 do 6 bar, korzystnie od 1,5 do 5 bar, przy zachowaniu stosunku wagowego pary do odpadowego kwasu siarkowego od 0,05:1 do 5:1, korzystnie od 0,15:1 do 4:1.
 9. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że działanie środka utleniającego inicjuje się termicznie lub czynnikiem inicjującym takim jak promieniowanie UV i/lub promieniowanie mikrofalowe i/lub katalizator platynowy.
 10. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kolumna wykonana jest z materiałów o wysokiej odporności na działanie silnych kwasów i temperatur do 230°C, korzystnie ze szkła lub ze stali krzemowej lub posiada wyłożenie teflonowe.