



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104254497 B

(45)授权公告日 2017.07.14

(21)申请号 201380013426.4

(22)申请日 2013.03.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104254497 A

(43)申请公布日 2014.12.31

(30)优先权数据
1252415 2012.03.16 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/055453 2013.03.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/135885 FR 2013.09.19

(73)专利权人 罗地亚运作公司
地址 法国巴黎

(72)发明人 L.加雷尔 B.萨捷

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 黄念 林森

(51)Int.Cl.
C02F 1/52(2006.01)
C02F 1/72(2006.01)
C02F 11/10(2006.01)
C02F 101/10(2006.01)
C02F 103/36(2006.01)

(56)对比文件
CN 102126777 A,2011.07.20,
DE 2629081 A1,1978.01.12,
JP 2004507577 A,2004.03.11,
JP 2006169146 A,2006.06.29,

审查员 夏宏彩

权利要求书3页 说明书10页

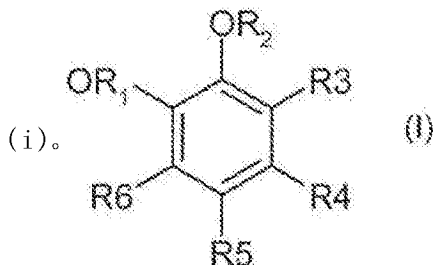
(54)发明名称

处理来自生产衍生自二羟基苯的芳香族化合物的流出物的方法

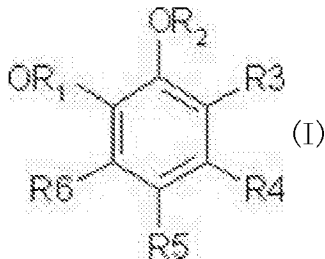
(57)摘要

本发明涉及一种用于处理水溶液(A)的方法,该水溶液来自生产具有化学式(I)的化合物的方法中:(I)其中R1和R2是相同或不同的并且是选自氢和C1-C5烷基中,其中R1与R2一起形成一个亚甲基基团;并且其中R3、R4、R5和R6是独立地相同或不同,都选自下组中:氢原子,羟基基团(-OH),烷氧基基团(-OR),醇基基团(-ROH),醛基基团(-CHO),酮基基团(-C(=O)R),羧酸基团(-COOH),腈基基团(-CN),C1-C6烷基链、直链或支链、饱和或不饱、可能包括一个或多个在一个末端或侧位的取代基或一个或多个在所述烷基链中的官能团;R是C1-C5烷基;其特征在于该水溶液(A)包括在用于生产化合物(I)的方法过程中形成的至少一种可溶性的硫酸根SO₄²⁻的盐(S)和至少一种芳香族有机化合物(O),并且其特征在于该方法包括至少一个与该水溶液(A)分开地以

至少部分无水形式回收固体硫酸盐(S)的步骤



1. 一种用于处理水溶液A的方法,该水溶液A来自用于生产式 (I) 的化合物的方法中:



其中R1和R2是相同或不同的并且选自氢和C1-C5烷基,或R1与R2一起形成亚甲基基团;并且其中R3、R4、R5和R6相同或不同,独立地选自:氢原子,羟基基团(-OH),烷氧基基团(-OR),醇基团(-ROH),醛基团(-CHO),酮基团(-C(=O)R),酸基团(-COOH),腈基团(-CN),直链或支链、饱和或不饱和C1-C6烷基链,该烷基链任选地包括一个或多个在末端位置或侧位的取代基或一个或多个在所述烷基链中的官能团,其中R是C1-C5烷基,其特征在于该水溶液A包括在用于生产式(I)的化合物的方法过程中形成的至少一种溶解的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐和至少一种芳香族有机化合物(O),并且该方法包括至少一个与该水溶液A分开地回收呈至少部分无水形式的固体硫酸盐的步骤(i),并且包括至少一个从该水溶液A中分离或去除这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii),所述方法包括在顺序上独立地实施所述步骤(i)和所述步骤(ii)各至少一次,以便从该水溶液A中至少部分地分离这些芳香族有机化合物(O)和该硫酸根 SO_4^{2-} 的盐。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于该回收呈至少部分无水形式的固体硫酸盐的步骤(i)包括通过从该水溶液A中去除或分离至少一部分水来使在所述水溶液A中的硫酸根离子浓缩,所述浓缩在高于在该水溶液A中的该硫酸盐的溶解度极限温度的温度下进行。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于该水溶液A的温度是在处理之前的温度,被称为生产结束时的温度,该温度大于 40°C ;并且所述浓缩是在生产结束时的温度 $\pm 20^\circ\text{C}$ 、但是在大于 40°C 的温度下进行实施。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于回收呈至少部分无水形式的固体硫酸盐的步骤(i)包括:(ia) 浓缩在该水溶液A中的该硫酸根离子,(ib) 结晶/沉淀出呈至少部分无水形式的固体硫酸盐,(ic) 从该水溶液A中分离该至少部分无水的固体硫酸盐,和(id) 回收该至少部分无水的固体硫酸盐,所述步骤(ia)、(ib)和(ic)在高于在该水溶液A中的该硫酸盐的溶解度极限温度的温度下进行实施。

5. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于它包括:

- 至少一个回收呈至少部分无水形式的固体硫酸盐以与该水溶液A分开地回收该固体硫酸盐的步骤(i),所述步骤(i)包括从该水溶液A中至少部分地分离出呈至少部分无水的固体盐形式的硫酸盐离子的步骤,

- 回收已经经历该至少部分分离该硫酸根离子步骤的溶液(A-S),

- 至少一个从该水溶液A中去除或分离芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)以从该水溶液A中去除或分离这些芳香族有机化合物(O),并且

- 回收已经经历至少部分分离或去除这些芳香族有机化合物的步骤(ii)的溶液A-O,

所述方法包括在顺序上独立地实施所述步骤(i)和所述步骤(ii)各至少一次,以

便最终回收水溶液A-0-S,其中该硫酸盐和芳香族有机化合物(O)已经至少部分被去除或分离。

6.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)是在回收呈至少部分无水形式的固体硫酸盐的步骤(i)之前进行实施。

7.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)是在回收呈至少部分无水形式的固体硫酸盐的步骤(i)之后进行。

8.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于步骤(i)和步骤(ii)在单一的步骤中进行。

9.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于去除或分离芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)包括在氧化剂的存在下使这些芳香族有机化合物(O)转化为非芳香族有机化合物(NA)的氧化处理。

10.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)包括生物处理,该生物处理通过使这些芳香族有机化合物(O)与降解所述芳香族有机化合物(O)的细菌接触进行实施。

11.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)包括这些芳香族有机化合物(O)在基底上的吸附步骤。

12.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于该方法包括调节该水溶液A的pH至小于7的值的步骤。

13.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于它包括:

a1) 任选地,调节包括至少一种溶解的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐和至少一种芳香族有机化合物的水溶液A的pH至小于7的值,

b1) 通过在氧化剂的存在下使这些芳香族有机化合物(O)转化为非芳香族有机化合物(NA)的至少一个氧化处理,或通过在基底上的至少一个吸附处理,来去除或分离这些芳香族有机化合物(O),以获得溶液A-0,

c1) 浓缩在来自步骤b1)的溶液A-0中的硫酸根离子,在高于在该水溶液A-0中的该硫酸盐的溶解度极限温度的温度下结晶/沉淀出呈至少部分无水形式的固体硫酸盐,分离并回收该至少部分无水的固体硫酸盐,并且回收溶液A-0-S,

d1) 任选地,通过生物处理去除或分离在来自步骤c1)的水溶液A-0-S中的残留的芳香族有机化合物(O),该生物处理通过使这些残留的芳香族有机化合物(O)与降解所述芳香族有机化合物(O)的细菌接触进行实施,或通过至少一个氧化处理去除或分离在来自步骤c1)的水溶液A-0-S中的残留的芳香族有机化合物(O),该氧化处理在氧化剂的存在下把这些芳香族有机化合物(O)氧化成非芳香族有机化合物(NA),

e1) 任选地,调节来自步骤c1)、任选地d1)的水溶液A-0-S的pH至6-8的值。

14.如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于它包括:

a2) 任选地,调节包括至少一种溶解的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐和至少一种芳香族有机化合物的水溶液A的pH至酸性、碱性或中性的pH值,

b2) 浓缩在该水溶液A中的硫酸根离子,在高于在该水溶液A中的该硫酸盐的溶解度极限温度的温度下结晶/沉淀出呈至少部分无水形式的固体硫酸盐,分离并回收该至少部分

无水的固体硫酸盐,并且回收溶液(A-S),

c2) 通过在氧化剂存在下将芳香族有机化合物(O)转化为非芳香族有机化合物的至少一个氧化处理,或通过在基底上的至少一个吸附处理,来去除或分离来自步骤b2) 的该溶液(A-S)的芳香族有机化合物(O),并且回收溶液A-O-S,并且

d2) 任选地,调节来自步骤c2) 的该水溶液A-O-S的pH至6-8的值。

15. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于它包括:

a3) 任选地,调节包括至少一种溶解的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐和至少一种芳香族有机化合物(O)的该水溶液A的pH至酸性、碱性或中性的pH值,

b3) 浓缩在该水溶液A中的硫酸根离子,在高于在该水溶液A中的该硫酸盐的溶解度极限温度的温度下结晶/沉淀出呈至少部分无水形式的固体硫酸盐,

c3) 回收包括呈至少部分无水形式的固体硫酸盐的水溶液,

d3) 在 250°C 以上的温度下焚烧或热处理来自步骤c3) 的水溶液,以去除该水溶液A的水且至少部分地去除芳香族有机化合物(O),并且回收呈无水形式的固体硫酸根 SO_4^{2-} 的盐。

处理来自生产衍生自二羟基苯的芳香族化合物的流出物的方法

[0001] 本发明涉及一种用于处理水溶液(A)的方法,该水溶液(A)来自用于生产衍生自二羟基苯的芳香族化合物的方法。本发明具体地涉及一种用于处理水溶液(A)的方法,该水溶液(A)来自用于生产香荜醛、乙基香荜醛、或其衍生物的方法。本发明更具体地涉及所述水溶液(A)的处理,该水溶液(A)包括在生产衍生自二羟基苯,并且特别是香荜醛或乙基香荜醛或其衍生物的芳香族化合物过程中形成的至少一种溶解的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐(S)和至少一种芳香族有机化合物(O),其中与该水溶液(A)分开地回收呈至少部分无水的形式的固体硫酸盐(S),特别是将该固体硫酸盐升级。

现有技术

[0002] 一种用于工业生产二羟基苯衍生物,并且特别是香荜醛、乙基香荜醛或其衍生物的方法产生了特定数量的流出物,尤其包括水性流出物,这些水性流出物包括至少一种芳香族有机化合物和至少一种硫酸盐。

[0003] 来自一种用于生产二羟基苯衍生物,并且特别是香荜醛或乙基香荜醛或其衍生物的方法中的这些水性流出物可通过沉淀这种或这些硫酸盐来纯化,例如通过降低温度来使这种或这些硫酸盐结晶且从这些流出物中分离这种或这些硫酸盐。

[0004] 目前,这些硫酸盐通常不被回收。这些工业流出物仍然通常包含从2%至15%的硫酸盐。这些现有的方法从生态和经济的观点上需要改进。

[0005] 发明目的

[0006] 因此,本发明的主要目的是提供一种更生态和更经济的用于处理水性流出物的工业方法,这些水性流出物来自用于生产二羟基苯衍生物,并且特别是香荜醛、乙基香荜醛或其衍生物的方法中。

[0007] 本发明的一个目的尤其是提供一种获得水溶液的方法,该水溶液包括按重量计小于2%并且更优选小于1%的硫酸盐。

[0008] 例如,来自这样一个方法中的这些流出物可通过以常规的方式简单地沉淀这种或这些硫酸盐来处理,即通过降低硫酸盐的稀释水溶液的温度直到该盐以固体的形式沉淀出来。然而,当该盐来自二羟基苯衍生物,并且特别是香荜醛、乙基香荜醛或其衍生物的工业生产时,这些杂质、尤其是芳香族有机类型的杂质,阻止了在没有进一步纯化处理情况下硫酸盐的商业化并且阻止符合现行的标准的一种水性流出物的排放,这在本发明中是希望避免的。

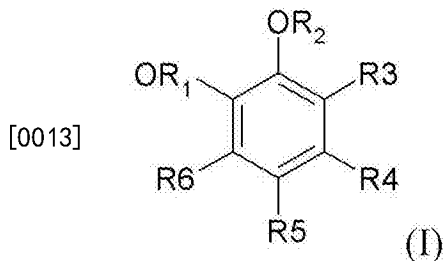
[0009] 因此,本发明针对的是改进这种或这些盐的升级,尤其通过减少这些杂质。

[0010] 发明概述

[0011] 诸位发明人已经证实了存在于这些流出物(来自用于合成二羟基苯衍生物,并且特别是香荜醛、乙基香荜醛或其衍生物的方法)中的这些硫酸盐能够以改进的方式被升级,通过直接地回收至少一种呈部分无水形式、并且优选完全无水形式的固体硫酸盐。

[0012] 事实上,诸位发明人已经发现,在用于生产二羟基苯衍生物,并且特别是香荜醛、

乙基香苻醛或其衍生物的方法中,在没有获得呈部分无水形式的固体硫酸盐的情况下,这些硫酸盐不能正确地升级,因为该盐否则包括特别难去除的有机杂质。具体地,避免生产该硫酸盐的含水形式,并且确切地避免该硫酸钠盐的十水合物形式是希望的。本发明涉及一种用于处理水溶液(A)的方法,该水溶液(A)来自用于生产具有化学式(I)的化合物的方法中:



[0014] 其中R1和R2是相同或不同的并且选自氢和C1-C5烷基,或R1与R2一起形成亚甲基基团;并且其中R3、R4、R5和R6可能相同或不同,独立地选自:氢原子,羟基基团(-OH),烷氧基基团(-OR),醇基团(-ROH),醛基团(-CHO),酮基团(-C(=O)R),酸基团(-COOH),腈基团(-CN),直链或支链、饱和或不饱C1-C6烷基链、任选地包括一个或多个在末端或侧位的取代基或一个或多个在所述烷基链中的官能团,R是一个C1-C5烷基,其特征在于该水溶液(A)包括在用于生产化合物(I)的方法中形成的至少一种溶解的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐(S)和至少一种芳香族有机化合物(O),并且其特征在于该方法包括至少一个与该水溶液(A)分开地回收呈至少部分无水的形式的固体硫酸盐(S)的步骤(i)。

[0015] 优选地,R3、R4、R5和R6不同时是氢原子。

[0016] 作为一个烷基链R3、R4、R5和/或R6的取代基,可以提及羟基基团(-OH)、烷氧基基团(-OR)、醇基团(-ROH)、醛基团(-CHO)、酮基团(-C(=O)R)、酸基团(-COOH)和腈基团(-CN)。

[0017] 作为在一个链R3、R4、R5和/或R6中的官能团,意指包含在该链R3中的一个官能团;可以提及以下官能团:醚、酮、酯、胺、酰胺、偶氮、腈、硫醚、二硫化物和硫酮。

[0018] 香苻醛、乙基香苻醛和其衍生物满足以上描述的化学式(I)。

[0019] 出于本发明的目的,还有可能的是提到一种用于纯化呈固体形式的硫酸盐的方法;一种用于纯化流出物的方法,这些流出物来自用于制备二羟基苯衍生物,并且特别是香苻醛、乙基香苻醛或具有化学式(I)的衍生物的方法中;或者可替代地一种用于升级硫酸盐的方法,尤其来自用于制备二羟基苯衍生物,并且特别是香苻醛、乙基香苻醛或具有化学式(I)的衍生物的工业方法中。因此,当引用一种处理方法时,本发明也独立地涵盖这些不同类型的方法。

[0020] 发明详述

[0021] 本发明具体地涉及一种用于处理水溶液的方法,该水溶液来自用于生产具有化学式(I)的化合物并且特别是香苻醛、乙基香苻醛或衍生物的方法中,所述溶液包括至少一种溶解的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐和至少一种芳香族有机化合物,以便最终回收水溶液并且以便升级所获得的呈至少部分无水并且优选完全无水形式的固体硫酸盐,其中该水溶液中的该硫酸盐和这些芳香族有机化合物已经被去除。

[0022] 根据一个变体,R1和R2是氢原子。

[0023] 根据另一个变体, R1是氢原子并且R2是烷基, 并且特别是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或戊基。

[0024] 根据另一个变体, R2是氢原子并且R1是烷基, 并且特别是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或戊基。

[0025] 根据另一个变体, R1和R2都是烷基, 并且特别是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或戊基。

[0026] 根据另一个变体, R3、R4、R5和R6, 可能相同或不同, 都独立地选自: 烷基, 并且特别是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基或亚己基, 该双键可能是末端的或包含在烷基链中, 在碳C1-C2、C2-C3、C3-C4或C4-C5之间。这些不同的烷基和亚烷基基团可包括一个或多个在末端或侧位的取代基和/或一个或多个官能团, 尤其如上述提及的这些。

[0027] 根据一个变体, R3、R5和R6各自是氢原子并且R1、R2和R4是如在本发明中所定义的, 包括所有的这些变体、优选项和实施例。

[0028] 该香苻醛或乙基香苻醛衍生物特别涵盖该具有化学式(I)的化合物, 其中R3、R5和R6各自是氢原子, 并且R4是醛基(CHO), 其中R1和R2如在本发明中所定义的, 包括所有的这些变体、优选项和实施例。

[0029] 这些芳香族有机化合物(O)典型地是生产该具有化学式(I)的化合物的反应或反应序列的副产品、杂质或中间体, 并且因此不同于香苻醛、乙基香苻醛或该化学式(I)的衍生物(总体上已经在本发明主题的方法之前的步骤中回收)。这些芳香族有机化合物(O)通常是复杂结构的产物和化合物(I)的二聚体或低聚物。此外, 提及至少一种芳香族有机化合物的存在, 但是显然在一种工业方法中几种芳香族有机化合物存在于这些流出物中。这就是为什么更普遍地提到了多种芳香族有机化合物, 虽然这也涵盖了仅有一种芳香族有机化合物存在于该流出物中的理论变体。这些流出物可包含香苻醛、乙基香苻醛或具有化学式(I)的衍生物, 但总体上是以可忽略不计的量。

[0030] 用于工业合成香苻醛的方法尤其使用乙醛酸和愈创木酚作为起始化合物, 并且用于工业合成乙基香苻醛的方法尤其使用乙醛酸和邻乙氧基苯酚作为原料化合物。

[0031] 在本说明书中, 为了简明起见, 提及了一种硫酸盐的回收, 但是若几种硫酸盐存在于这些流出物中, 本发明涉及了存在的这些硫酸盐的回收。根据一个变体, 这些不同的硫酸盐可分别回收, 因为在该水溶液中的它们的溶解度极限不同。根据另一个变体, 一些盐或所有盐可能一起回收。

[0032] 典型地, 这些硫酸盐是以硫酸钠或硫酸钾形式, 但是本发明也涵盖在室温下可能是固体和至少部分无水的其它硫酸盐。这些可能是铵的硫酸盐或碱金属或碱土金属的硫酸盐, 并且特别是锂、铯、钙、镁、钡、钠或钾的硫酸盐、或其任何混合物。

[0033] 通常, 这些流出物是水溶液。这是为什么在本说明书中提及一种水溶液(A), 但是这涵盖一种包括不同的有机化合物的水溶液, 特别是来自二羟基苯衍生物, 并且特别是香苻醛、乙基香苻醛或具有化学式(I)的其衍生物的生产中。该水溶液可能是一个单相或液/液两相溶液, 并且可任选地包含在悬浮液中的固体, 并且特别是该固体硫酸盐。

[0034] 根据一个变体, 以至少部分无水形式回收该固体硫酸盐(S)的步骤(i)包括通过从该水溶液(A)中去除或分离至少一些水来使在所述水溶液(A)中的硫酸根离子浓缩(ia), 所

述浓缩 (ia) 在高于在该水溶液 (A) 中的该硫酸盐的溶解度极限温度 (température limite de solubilité) 的温度下进行, 并且优选地在 40°C 以上的温度下, 优选地在 45°C 以上的温度下并且更优选地在 50°C 以上的温度下进行。

[0035] 根据一个优选实施例, 该水溶液 (A) 的温度是在处理之前的温度, 被称为生产结束时的温度, 该温度大于 40°C、优选地大于 50°C 并且更优选地大于 60°C; 并且根据步骤 (ia) 的浓缩在该生产结束时的温度或在邻近的温度下, 如等于该生产结束时的温度 $\pm 20^\circ\text{C}$ 并且优选地 $\pm 10^\circ\text{C}$ 、但是在大于 40°C 的温度下进行。

[0036] 具体地, 该水溶液 (A) 可能在用于生产化合物 (I) 方法结束时被回收, 并且因此可有利地在该生产温度 (称为生产结束时的温度) 下或在邻近的温度下处理, 该邻近温度如等于该生产末端温度 $\pm 20^\circ\text{C}$ 并且优选地 $\pm 10^\circ\text{C}$ 的温度。

[0037] 有利地, 以至少部分无水形式回收该固体硫酸盐 (S) 的步骤 (i) 包括: (ia) 浓缩在该水溶液 (A) 中的该硫酸根离子, (ib) 结晶/沉淀出呈至少部分无水形式该固体硫酸盐 (S), (ic) 从该水溶液 (A) 中分离该至少部分无水的固体硫酸盐 (S), 和 (id) 回收该至少部分无水的固体硫酸盐 (S), 所述步骤 (ia)、(ib) 和 (ic) 在高于该水溶液 (A) 中的该硫酸盐的溶解度极限温度的温度下进行。

[0038] 优选地, 该硫酸根离子的该浓缩 (ia) 是通过从该水溶液 (A) 中蒸发掉至少一些水来进行的。

[0039] 有利地, 该结晶/沉淀 (ib) 也可在该水溶液 (A) 的该生产结束时的温度下或在邻近的温度下, 如等于该生产末端温度 $\pm 20^\circ\text{C}$ 并且优选地 $\pm 10^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0040] 根据一个实施例, 该分离和回收 (ic) 是通过过滤进行的。这个过滤可通过在膜、金属过滤介质或织物有机过滤介质上的固/液过滤进行, 使固体硫酸盐 (S) 能够被保留。

[0041] 根据一个优选的变体, 该硫酸盐以无水形式, 例如以无水硫酸钠形式获得。

[0042] 本发明的方法可有利地从每 100 L 处理后的流出物中产生从 2 至 15kg 盐, 并且有利地是无水固体硫酸钠盐。

[0043] 根据一个优选的变体, 本发明的方法包括至少一个从该水溶液 (A) 中分离或去除这些芳香族有机化合物 (O) 的步骤 (ii), 所述方法包括在顺序上独立地实施所述步骤 (i) 和所述步骤 (ii) 至少一次, 以便从该水溶液 (A) 中至少部分分离这些有机化合物 (O) 和该硫酸根 SO_4^{2-} 的盐 (S)。

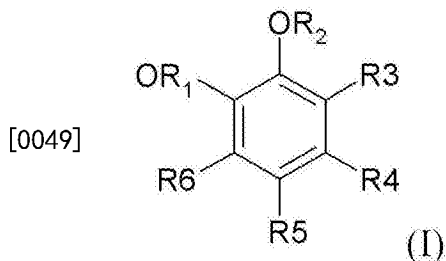
[0044] 一个目的是从该水溶液 (A) 中去除最大数量的芳香族有机化合物 (O) 和硫酸盐 (S)。本发明也涵盖一种水溶液的生产, 其中这些芳香族有机化合物 (O) 和/或这种或这些硫酸盐 (S) 可被简单地部分去除或回收。还提及的是一种无芳香族有机化合物或无硫酸根离子的溶液, 或可替代地一种溶液, 其中这些芳香族有机化合物和/或这些硫酸根离子“被去除”。这些意义等效于上述给定的那些并且因此绝非受限于在该水溶液中完全不存在这些物质。与此相反, 处理后, 这些芳香族有机化合物和/或硫酸根离子仍然可以大量地存在于该水溶液中。然而, 这些步骤的目的是适当地从该水溶液 (A) 中分离这些芳香族有机化合物 (O) 和/或这种或这些硫酸盐 (S)。

[0045] 术语“溶液 (A-S)”意思是一种已经经历至少部分分离初始存在于该水溶液 (A) 中的硫酸根离子 (S) 的步骤的溶液。优选一种溶液 (A-S), 其中硫酸根离子 (S) 相对于该溶液的总重量按重量计小于 2% 存在。

[0046] 术语“溶液(A-0)”意思是一种已经经历至少部分分离或去除初始存在于该水溶液(A)中的这些芳香族有机化合物(O)的步骤的溶液。优选一种具有小于10g每升的COD(化学需氧量)的溶液(A-0)。根据本发明的方法可以满足这样一个要求。

[0047] 术语溶液“(A-0-S)”意思是一种已经经历在顺序上独立地至少部分分离或去除这些芳香族有机化合物(O)和这些硫酸根离子(S)的步骤的溶液。这种溶液通常是一种或多或少纯化的水的溶液。

[0048] 因此,根据一个具体实施方案,本发明涉及一种用于处理水溶液(A)的方法,该水溶液(A)来自用于生产具有化学式(I)的化合物的方法中:



[0050] 其中R1、R2、R3、R4、R5和R6如上述定义,所述方法的特征在于它包括:

[0051] -至少一个与该水溶液(A)分开地以至少部分无水形式回收这些固体硫酸盐(S)的步骤(i),所述步骤(i)包括从该水溶液(A)中至少部分分离呈至少部分无水固体盐的形式的硫酸根离子的步骤,

[0052] -回收已经经历至少部分分离这些硫酸根离子步骤的溶液(A-S),

[0053] -至少一个从该水溶液(A)中去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii),来从该水溶液(A)中去除或分离这些芳香族有机化合物(O),并且

[0054] -回收已经经历至少部分分离或去除这些芳香族有机化合物步骤(ii)的溶液(A-0),所述方法包括在顺序上独立地实施所述步骤(i)和所述步骤(ii)至少一次,以便最终回收水溶液(A-0-S),其中该硫酸盐(S)和这些芳香族有机化合物(O)已经至少部分去除或分离。

[0055] 本发明涵盖了在顺序上独立地重复步骤(i)和(ii),每一个步骤可能被连续地和/或重复地进行。

[0056] 根据一个有利的变体,去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)是在以至少部分无水形式回收该固体硫酸盐(S)的步骤(i)之前进行。

[0057] 根据另一个变体,去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)是在以至少部分无水形式回收该固体硫酸盐(S)的步骤(i)之后进行。

[0058] 根据另一个变体,至少一个去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)是在以至少部分无水形式回收该固体硫酸盐(S)的步骤(i)之前进行,并且至少一个步骤(ii)在步骤(i)之后进行。

[0059] 根据一个有利的变体,步骤(i)和步骤(ii)在单一的步骤中进行。因此,本发明涵盖一种方法,该方法包括至少一个回收呈无水形式的该固体硫酸盐(S)和去除或分离这些芳香族有机化合物的步骤。这样一个变体可能包括在高温(250°C以上并且优选300°C以上)下的焚烧或热处理从而去除该水溶液(A)和至少部分地去除这些有机化合物(O)并且回收呈无水形式的固体的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐(S),或者由它们组成。

[0060] 优选地,去除这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)包括在氧化剂的存在下这些芳香族有机化合物(O)转化为非芳香族有机化合物(NA)(例如直至产生CO₂)的氧化处理,其中该氧化剂优选H₂O₂,但是可能有另一种氧化剂如氧气,所述氧化处理优选地是在UV存在下进行。

[0061] 优选地通过在O₂和/或H₂O₂和UV存在下的一种高级氧化方法(AOP)或一种芬顿(Fenton)处理进行所述氧化步骤,该芬顿处理包括在氧化剂并且任选铁(II)和/或铁(III)的存在下把这些芳香族有机化合物(O)氧化成非芳香族有机化合物(NA),例如直至产生CO₂。

[0062] 根据一个有利的变体,去除这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)包括生物处理,该生物处理通过使这些芳香族有机化合物(O)与降解所述芳香族有机化合物(O)的细菌或酶类接触。在这些可以使用的细菌和酶类中,以非穷尽的方式,可以提及以下这些:恶臭假单胞菌、门多萨假单胞菌、恶臭假单胞菌、丛毛单胞菌(Comonas)、节杆菌属、黑曲霉、扁桃酸盐脱氢酶、苯甲酰基脱羧酶、香草基脱氢酶、甲苯单加氧酶、邻苯二酚-1,2-双加氧酶、邻苯二酚-2,3-双加氧酶、procatechuate-3,4-双加氧酶、procatechuate脱羧酶等等。

[0063] 根据另一个有利的变体,去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)包括将这些芳香族有机化合物吸附在基底上的步骤,该基底例如活性炭。

[0064] 根据另一个有利的变体,去除或分离这些芳香族有机化合物(O)的步骤(ii)可能包括一次或多次液/液萃取。

[0065] 这些变体可以组合来最佳地去除或分离这些芳香族有机化合物(O)。

[0066] 根据一个实施例,该方法可包括调节该水溶液(A)的pH至小于7并且优选在2与6之间的值的步骤。

[0067] 根据一个实施方案,该方法包括调节该水溶液(A)的pH至大于8并且优选在9与12之间的值的步骤。

[0068] 本发明优选地涵盖一种方法,包括:

[0069] a1) 任选地,调节包括至少一种溶解的硫酸根SO₄²⁻的盐和至少一种芳香族有机化合物的该水溶液(A)的pH至小于7并且优选在2与6之间的值,

[0070] b1) 通过在氧化剂的存在下这些芳香族有机化合物(O)转化为非芳香族有机化合物(NA)的至少一次氧化处理(例如直至产生CO₂),该氧化剂优选H₂O₂,或通过在基底上(比如在活性炭上)的至少一次吸附处理,来去除或分离这些芳香族有机化合物(O),以获得溶液(A-0),

[0071] c1) 浓缩在来自步骤b1)的该溶液(A-0)中的硫酸根离子,在高于该水溶液(A-0)中的该硫酸盐的溶解度极限温度的温度下结晶/沉淀出呈至少部分无水形式的该固体硫酸盐(S),分离并回收该至少部分无水的固体硫酸盐(S),并且回收溶液(A-0-S),

[0072] d1) 任选地,通过生物处理去除或分离在来自步骤c1)的该水溶液(A-0-S)中的这些残留芳香族有机化合物(O),该生物处理通过将这些残留芳香族有机化合物(O)与降解所述芳香族有机化合物(O)的细菌接触,或通过至少一次氧化处理去除或分离在来自步骤c1)的该水溶液(A-0-S)中的这些残留芳香族有机化合物(O),该氧化处理在氧化剂的存在下把这些芳香族有机化合物(O)氧化成非芳香族有机化合物(NA)例如直至产生CO₂,该氧化剂优选H₂O₂,

[0073] e1) 任选地, 调节来自步骤c1)、任选地d1) 的该水溶液(A-O-S) 的pH至6与8之间的值。

[0074] 有利地, 该硫酸盐的结晶/沉淀步骤(c1) 任选地包括该水溶液的蒸发-浓缩和该硫酸盐的结晶。该水溶液的蒸发-浓缩和该硫酸盐的结晶可以单一的步骤进行。有利地, 一种或多种用于去除或分离这些芳香族有机化合物(O) 的处理可设想在该硫酸盐的蒸发和结晶之间。

[0075] 本发明也涵盖一种方法, 包括:

[0076] a2) 任选地, 调节包括至少一种溶解的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐和至少一种芳香族有机化合物的该水溶液(A) 的pH至酸性、碱性或中性的pH值,

[0077] b2) 浓缩在该水溶液(A) 中的硫酸根离子, 在高于该溶液(A) 中的该硫酸盐的溶解度极限温度的温度下结晶/沉淀出呈至少部分无水形式的该固体硫酸盐(S), 分离并回收该至少部分无水的固体硫酸盐(S), 并且回收溶液(A-S),

[0078] c2) 通过在氧化剂的存在下这些芳香族有机化合物(O) 转化为非芳香族有机化合物(NA) 的至少一次氧化处理(例如直至产生 CO_2) 该氧化剂优选 H_2O_2 , 或通过基底上(比如在活性炭上) 的至少一次吸附处理, 来自步骤b2) 的该溶液(A-S) 去除或分离这些芳香族有机化合物(O), 并且回收溶液(A-O-S), 并且

[0079] d2) 任选地, 调节来自步骤c2) 的该水溶液(A-O-S) 的pH至6与8之间的值。

[0080] 本发明也涵盖一种方法, 包括:

[0081] a3) 任选地, 调节包括至少一种溶解的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐和至少一种芳香族有机化合物(O) 的该水溶液(A) 的pH至酸性、碱性或中性的pH值,

[0082] b3) 浓缩在该水溶液(A) 中的硫酸根离子, 在高于该水溶液(A) 中的该硫酸盐的溶解度极限温上的温度下结晶/沉淀出呈至少部分无水形式的该固体硫酸盐(S),

[0083] c3) 回收包括呈至少部分无水形式的固体硫酸盐(S) 的水溶液,

[0084] d3) 在高温(250℃以上并且优选300℃以上) 下焚烧或热处理来自步骤c3) 的该水溶液以去除来自该水溶液(A) 的水并至少部分地去除这些有机化合物(O), 并且回收呈无水形式的固体的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐(S)。

[0085] 根据一个变体, 所述方法任选地包括在步骤c3) 中, 从该水溶液中分离至少部分无水的固体硫酸盐(S) 来获得浓缩至按重量计硫酸盐的浓度大于40%并且优选大于45%的溶液, 并且在高温(250℃以上并且优选300℃以上) 下焚烧或热处理该浓溶液以去除水并至少部分地去除这些有机化合物(O), 并且回收呈无水形式的固体的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐(S)。

[0086] 根据另一个变体, 所述方法任选地包括在步骤c3) 中从该水溶液中分离该至少部分无水的固体硫酸盐(S) 来获得: 第一, 浓缩至按重量计硫酸盐的浓度大于40%并且优选大于45%的溶液; 第二, 包含小于40%硫酸盐的浓度较低的溶液; 接着从该浓溶液中分离该至少部分无水的固体硫酸盐(S) 来回收呈无水形式的固体的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐(S), 并且在高温(250℃以上并且优选300℃以上) 下焚烧或热处理浓度较低的溶液以去除水并至少部分地去除这些有机化合物(O), 并且回收呈无水形式的固体的硫酸根 SO_4^{2-} 的盐(S)。

[0087] 本发明是特别有利的, 因为用于工业生产二羟基苯衍生物, 并且特别是香草醛、乙基香草醛或具有化学式(I) 的其衍生物的方法, 可产生每小时几吨的流出物。因此, 根据本发明的这种或这些硫酸盐、并且特别是硫酸钠的升级, 限制了该方法的成本并且甚至使之

有可能更便宜地升级的这种或这些盐,这种或这些盐是在合成二羟基苯衍生物,并且特别是香荖醛、乙基香荖醛或具有化学式(I)的其衍生物中副产的。此外,本发明的方法是生态上有利的,因为它去除了这些芳香族有机化合物,例如直至产生CO₂,升级了这些纯化后的固体形式的硫酸盐,并且任选地生产了纯化的水性流出物,通常以工业用水或根据现行标准可以排放的水的形式。

[0088] 根据本发明的一个变体,这些分离的芳香族有机化合物可随后被升级或使用。例如,吸附后,将这些芳香族有机化合物解吸,优选地同时使所用的吸附剂再生。

[0089] 实例

[0090] 这些百分比是相对于该组合物的总重量基于重量给定的。这些温度是以摄氏度(°C)给定的。

[0091] 实例1吸附,无水Na₂SO₄的浓缩和离析以及滤液的芬顿处理

[0092] 100L/小时的水性馏出液被引入一个包含BGX活性炭(从CECA购买)的柱中,并且保持在60°C下,停留时间是1小时,该馏出液从用于从二羟基乙酸合成香荖醛的方法中获得(COD=9g/L,8.5%的Na₂SO₄含量)。取决于使用的活性炭,该pH可是中性、酸性或碱性。这种馏出液包含溶解的硫酸钠和不同的芳香族有机化合物。在这个柱的出口获得COD为3.9g/L的一种流出物,因此说明大量芳香族有机化合物的分离,这些芳香族有机化合物可以通过合适的处理、通过该柱的再生而废弃或回收。

[0093] 包含该溶解的硫酸盐的该水溶液,然后在一个多效(三效)的蒸发器中浓缩,直到该体积达到33L/小时。在60°C下、将以此方式尤其在硫酸盐离子上浓缩的溶液送往一个结晶器中,并且然后加入一种增稠剂使之有可能产生:

[0094] --一种再循环到该结晶器中的水溶液(7.2L/小时,含31%的Na₂SO₄),

[0095] --一种在硫酸根离子上高浓度(含85%的Na₂SO₄)的水溶液,被称为一种“浆料”。

[0096] 将该浆料送往一个在60°C下的真空过滤单元,这使之有可能在每100L馏出液中分离出8.1kg呈白色固体(饼)形式的无水硫酸钠。该无水硫酸钠可以它自己存在的形式升级,有利地没有进一步的处理。

[0097] 在该真空过滤单元的出口回收的该水溶液,被称为母液或滤液,与从三效蒸发器和结晶器蒸发的水组合以产生具有的COD为3.4g/L的91L的流,该流是在一个反应器中、在80°C下、用2000g/小时的30w/w%的过氧化氢水溶液和100g/小时的七水合硫酸铁(II)连续处理5小时产生的。这个处理使之有可能获得一种具有的COD为265mg/L且Na₂SO₄为5000ppm的水溶液。

[0098] 实例2氧化处理、无水Na₂SO₄的浓缩和离析以及滤液的生物处理

[0099] 100L/小时的水性馏出液,包含溶解的硫酸钠和不同的芳香族有机化合物,从用于从二羟基乙酸合成香荖醛的方法中获得(COD=10g/L,5.7%的Na₂SO₄含量),用硫酸预处理该馏出液使pH达到5,并且然后在60°C下、在一个UV反应器(装备一个功率18W的低压汞灯)中、通过添加30w/w%的过氧化氢水溶液(在这个实例中没有添加硫酸亚铁,但是可能这么做)来处理。添加1.4摩尔当量的30%H₂O₂使之有可能降低COD至1.5g/L。

[0100] 这种水溶液然后在一个多效(三效)的蒸发器中浓缩,直到这个体积达到34L/小时。将以此方式浓缩的该溶液送往一个在60°C下的结晶器中,并且然后加入一种增稠剂使之有可能产生:

[0101] 一种再循环到该结晶器中的水溶液 (6.7 L/小时, 含31%的 Na_2SO_4),

[0102] 一种在硫酸根离子上高浓度的水溶液, 被称为一种“浆料”。

[0103] 将该浆料送往一个在60°C下的真空过滤单元中, 这使之有可能在每100L馏出液中分离出5.2kg呈白色固体(饼)形式的无水硫酸钠。

[0104] 该无水硫酸钠可以它自己存在的形式升级, 有利地没有进一步的处理。

[0105] 在该真空过滤单元的出口回收的该水溶液, 被称为母液或滤液, 与从三效蒸发器和结晶器蒸发的水组合以产生具有的COD为0.94g/L的94.5L的流, 该流是用菌株进行生物化学连续处理的。所获得的COD为285mg/L并且 Na_2SO_4 为6000ppm。

[0106] 实例3无水 Na_2SO_4 的浓缩和离析

[0107] 100 L/小时的水性馏出液, 包含溶解的硫酸钠和不同的芳香族有机化合物, 从用于从二羟基乙酸合成香苻醛的方法中获得 (COD=7g/L, 4%的 Na_2SO_4 含量), 被放置到一个多效(三效)蒸发器中并且浓缩直到该体积达到35L/小时。、将以此方式尤其在硫酸盐离子上浓缩的该溶液送往一个在60°C下的结晶器, 并且然后加入一种增稠剂使之有可能产生:

[0108] 一种再循环到该结晶器中的水溶液 (5.0L/小时, 含31%的 Na_2SO_4),

[0109] 一种在硫酸根离子上(含78%的 Na_2SO_4)高浓度的水溶液, 被称为一种“浆料”。

[0110] 将该浆料送往一个在500°C下的焚烧炉中持续足够的时间以降解这些芳香族有机化合物, 这可从每100L流出物中回收4kg的呈基本上白色固体形式的无水硫酸钠。炉渣可存在并根据本领域的技术人员知识(干燥器, 等等)来去除以获得固体白色盐。

[0111] 该无水硫酸钠可以它自己存在的形式升级, 有利地没有进一步的处理。

[0112] 这个处理使之有可能避免后续的处理以及一种水溶液的排放。

[0113] 实例4 Na_2SO_4 的浓缩和离析

[0114] 100L/小时的水性馏出液, 包含溶解的硫酸钠和不同的芳香族有机化合物, 从用于从二羟基乙酸合成香苻醛的方法中获得 (COD=7g/L, 4%的 Na_2SO_4 含量), 被放置到一个多效(三效)蒸发器中并且浓缩直到该体积达到35L/小时。将以此方式尤其在硫酸盐离子上浓缩的该溶液送往一个在60°C下的结晶器中, 并且然后加入一种增稠剂使之有可能产生:

[0115] 一种再循环到该结晶器中的水溶液 (5.0L/小时, 含31%的 Na_2SO_4),

[0116] 一种在硫酸根离子(含量78%的 Na_2SO_4)上高浓度的水溶液, 被称为一种“浆料”。

[0117] 将该浆料送往一个在60°C下的真空过滤单元, 这使之有可能在每100L馏出液中分离出3.6kg呈白色固体(饼)形式的无水硫酸钠。

[0118] 该无水硫酸钠可以以它自己存在的形式升级, 有利地没有进一步的处理。在该真空过滤装置的出口回收的该水溶液, 被称为母液或滤液, 将该水溶液送往一个在500°C下的焚烧炉中持续足够的时间以降解这些芳香族有机化合物, 这使之有可能回收0.4kg基本上白色无水的硫酸钠。炉渣可存在并根据本领域的技术人员知识(干燥器, 等等)来去除。

[0119] 实例5吸附, 无水 Na_2SO_4 的浓缩和离析

[0120] 100 L/小时的水性馏出液被引入一个包含BGX活性炭(从CECA购买)的柱中, 并且保持在60°C下, 停留时间是1小时, 该馏出液从用于从二羟基乙酸合成香苻醛的方法中获得 (COD=8g/L, 9%的 Na_2SO_4 含量)。取决于使用的活性炭, 该pH可是中性、酸性或碱性。这种馏出液包含溶解的硫酸钠和不同的芳香族有机化合物。在这个柱的出口获得COD为3.5g/L的一种流出物, 因此说明大量芳香族有机化合物的分离, 这些芳香族有机化合物可以通过一

种合适的处理、通过该柱的再生而废弃或回收。包含该溶解的硫酸盐的该水溶液,然后在一个多效(三效)的蒸发器中浓缩,直到该体积达到33L/小时。将以此方式尤其在硫酸盐离子上浓缩的该溶液送往一个在60℃下的结晶器中,并且然后加入一种增稠剂使之有可能产生:

[0121] 一种再循环到该结晶器中的水溶液(7.2L/小时,含31%的 Na_2SO_4),

[0122] 一种在硫酸根离子上(含85%的 Na_2SO_4)高浓度的水溶液,被称为一种“浆料”。

[0123] 将该浆料送往一个在60℃下的真空过滤单元,这使之有可能在每100L馏出液中分离出8.6kg呈白色固体(饼)形式的无水硫酸钠。该无水硫酸钠可以它自己存在的形式升级,有利地没有进一步的处理。

[0124] 在该真空过滤装置的出口回收的该水溶液,被称为母液或滤液,在大于300℃的温度下被焚烧。衍生自该蒸发-浓缩段和该结晶器的该水性流为91L并且具有300mg/L的COD且无硫酸盐。

[0125] 实例6氧化处理,无水 Na_2SO_4 的浓缩和离析

[0126] 100L/小时的水性馏出液,包含溶解的硫酸钠和不同的芳香族有机化合物,从用于从二羟基乙酸合成香苻醛的方法中获得(COD=9.5g/L,6.5%的 Na_2SO_4 含量),用硫酸预处理该馏出液使pH达到5,并且然后在50℃下、在一个UV反应器(装备一个功率18W的低压汞灯)中、通过添加30w/w%的过氧化氢水溶液(在这个实例中没有添加硫酸亚铁,但是可能这么做)来处理。添加0.8摩尔当量的30% H_2O_2 (/COD)使之有可能降低COD至2g/L。

[0127] 这种水溶液然后在一个多效(三效)的蒸发器中浓缩,直到该体积达到35L/小时。将以此方式浓缩的该溶液送往一个在60℃下的结晶器中,并且然后加入一种增稠剂使之有可能产生:

[0128] 一种再循环到该结晶器的水溶液(8kg/小时),

[0129] 一种在硫酸根离子上高浓度的水溶液,被称为一种“浆料”。

[0130] 将该浆料送往一个在60℃下的真空过滤单元,这使之有可能在每100L馏出液中分离出5.9kg呈白色固体(饼)形式的无水硫酸钠。该无水硫酸钠可以它自己存在的形式升级,有利地没有进一步的处理。

[0131] 在该真空过滤装置的出口回收的该水溶液,被称为母液或滤液,在大于300℃的温度下被焚烧。衍生自该蒸发-浓缩段和该结晶器的该水流为93.5L并且具有350mg/L的COD且无硫酸盐。