



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110662713 B

(45) 授权公告日 2023.11.28

(21) 申请号 201880033336.4

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2018.06.07

C01B 7/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110662713 A

(56) 对比文件

CN 101171202 A, 2008.04.30

(43) 申请公布日 2020.01.07

CN 105439089 A, 2016.03.30

(30) 优先权数据

CN 105460896 A, 2016.04.06

17174675.3 2017.06.07 EP

DE 102005048789 A1, 2007.04.19

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

DE 4236724 A1, 1994.05.05

2019.11.20

IT MI982573 A1, 2000.05.29

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 2016124774 A, 2016.07.11

PCT/EP2018/064981 2018.06.07

WO 2006118280 A1, 2006.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1328482 A, 2001.12.26

W02018/224581 EN 2018.12.13

DE 19702814 A1, 1998.08.06

(73) 专利权人 伯拉考成像股份公司

CN 103508421 A, 2014.01.15

地址 意大利米兰

US 4461711 A, 1984.07.24

(72) 发明人 L·加林贝蒂 A·巴宁

CN 101554994 A, 2009.10.14

S·加泽托 F·迪乔尔乔

魏剑英;许炎妹;韩周祥;岳庆先.含碘废液

R·弗莱塔

中碘的回收.无机盐工业.2007,(第09期),全文.

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

魏剑英;许炎妹;韩周祥;岳庆先.含碘废液

有限公司 11038

中碘的回收.无机盐工业.2007,(第09期),全文.

专利代理人 王贵杰

审查员 张传鑫

(54) 发明名称

权利要求书2页 说明书11页

用于从水溶液中回收碘的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于从包含含碘芳族化合物的水溶液中回收和循环碘的方法,其中所述芳族化合物中包含的碘在低于1的pH下在不存在催化剂的情况下直接转化为分子碘。

1. 用于从包含含碘芳族化合物和含碘无机化合物的水溶液中回收分子碘的方法,所述含碘无机化合物包含碘化物离子,该方法包括以下步骤:

A) 通过在没有额外的反应物的情况下使所述含碘芳族化合物的碘与碘离子接触并将水溶液在80℃至300℃的温度下加热,将所述含碘芳族化合物的碘转化为分子碘;和

B) 收集所述分子碘,

其中,进行步骤A的转化的包含含碘芳族化合物的水溶液的pH为1或更低,并且其中溶液中碘化物离子与芳族化合物中包含的碘之间的重量比为至少0.5或更高。

2. 根据权利要求1的方法,其中水溶液的pH为0.5或更低。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤A在不存在催化剂的情况下进行。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述温度为90℃至200℃。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述温度为100℃至150℃。

6. 根据权利要求1的方法,其中所述重量比为至少1或更高。

7. 根据权利要求1-6中任一项的方法,该方法进一步包括步骤A',其中所述步骤A'包括向从步骤A收集的溶液中添加氧化剂,并将可能的残留的碘化物离子转化为分子碘。

8. 根据权利要求1-7中任一项的方法,其中步骤B包括通过升华除去在该方法的步骤A和/或A'中形成的分子碘,并将其收集在单独的装置中。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法,该方法进一步包括步骤C,所述步骤C包括回收可能的残留的含碘芳族化合物和/或分子碘。

10. 根据权利要求9的方法,其中步骤C包括:

i) 将来自步骤A、A'或B中任何一个的水溶液进料到包含吸收剂材料的柱中,所述吸收剂材料固定了残留的未降解的含碘芳族化合物、含碘无机化合物和/或分子碘;

ii) 通过用碱处理该柱来解吸含碘芳族化合物、含碘无机化合物和分子碘,从而得到包含所述含碘芳族化合物、含碘无机化合物和/或分子碘的浓碱性溶液。

11. 根据权利要求10的方法,其中将所述碱性溶液,任选地在酸化之后,循环至该方法的步骤A。

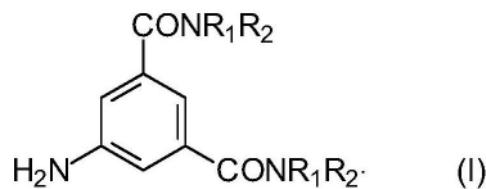
12. 根据权利要求10的方法,其中对所述碱性溶液进行矿化步骤,以将含碘芳族化合物转化为碘化物。

13. 根据权利要求12的方法,其中将所述碘化物循环至该方法的步骤A或A'。

14. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中步骤A的水溶液直接从用于制备x-射线造影剂或其含碘中间体的工业过程中收集。

15. 根据权利要求14的方法,其中所述水溶液包含苯一甲酸或苯二甲酸的碘化衍生物或者氨基苯一甲酸或氨基苯二甲酸的碘化衍生物。

16. 根据权利要求14的方法,其中该方法包括射线照相中间体的碘化,所述射线照相中间体选自:5-氨基-1,3-苯二甲酸及其式(I)的N,N'-二-酰胺



其中

R₁是被一个或多个羟基取代的C₁-C₃烷基；和
R₂为H或与R₁相同。

17. 根据权利要求16的方法，其中所述中间体是5-氨基-1,3-苯二甲酸。
18. 根据权利要求14-17中任一项的方法，其中在该方法的步骤A中实现芳族化合物中包含的碘转化为分子碘的至少95% (w/w) 的转化率。
19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，包括以下步骤：
 - A) 在低于1的pH下将芳族化合物中包含的碘直接转化为分子碘；
 - A') 通过向步骤A的溶液中添加氧化剂将可能的残留的碘化物离子氧化为分子碘；
 - B) 收集在步骤A和/或A' 中形成的分子碘；和
 - C) 回收可能的残留的含碘芳族化合物和/或分子碘。

用于从水溶液中回收碘的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及从包含有机碘、特别是含碘芳族化合物的水溶液中回收碘的方法。

背景技术

[0002] 当前使用的大多数商业射线照相造影剂(例如包括来自Bracco Imaging的碘帕醇和碘美普尔)的特征在于包含三-碘化芳族环。

[0003] 这些造影剂及其中间体的生产过程产生包含碘的母液和废水,视工艺而定,所述碘可以以无机形式以不同的氧化态(即作为游离离子或掺入到无机化合物中)存在,或以有机形式(即掺入到有机化合物中)存在。

[0004] 在过去的几年中,出于经济和环境原因,碘的回收变得越来越重要;它实际上是一种昂贵的原材料并且其排放受到非常严格的限制。

[0005] 从这个角度来看,废水处理的实施确保了有机和无机碘的高回收率,并导致产生了基本上不含碘的废水,这代表了碘化造影剂的工业生产重点。

[0006] 有效回收碘的关键步骤是除去掺入到含碘芳族化合物(通常为碘化造影剂及其中间体)中的有机碘,然后将其转化为分子碘,然后将其回收。

[0007] EP0106934公开了一种矿化方法,该方法用于在铜离子或精细分散的铜存在下将有机化合物中包含的碘转化为碘化物。然后通过酸化矿化的溶液,氧化形成的碘化物和回收元素碘来进行碘的回收。

[0008] EP1133346提出了对上述方法的改进,所述改进包括在矿化过程中对母液或废水进行热浓缩,从而允许除去有机溶剂,并在氧化步骤之前通过纳米过滤纯化浓缩的溶液。

[0009] CN103508421公开了一种可替代的碘回收方法,其中在选自铜粉,镁粉,锌粉,铁粉及其混合物的还原性物质存在下,在碱性条件(pH至少为12)在回流下,将有机化合物中包含的碘转化(特别是碱性还原)为碘化物离子。然后使用复合 H_2O_2 - $FeCl_3$ 氧化剂将碘化物离子转化为分子碘,然后将其通过过滤分离。

[0010] CN105460896公开了一种用于从生产废料中回收碘的多步骤方法,其中通过使用选自 C/Fe^{2+} 和 Fe/Fe^{3+} 的氧化混合物(氧化转化),在酸性条件下将有机化合物中包含的碘转化为分子碘或碘化物离子。

发明概述

[0012] 本发明总体上涉及一种用于处理包含含碘(简称“碘化”)芳族化合物的水溶液的方法,其中所述芳族化合物中包含的碘(以下称为“有机碘”)直接转化为分子碘并回收。

[0013] 更具体地,本发明涉及一种用于从包含含碘芳族化合物和含碘无机化合物的水溶液中回收分子碘的方法,该方法包括以下步骤:

[0014] A) 将所述含碘芳族化合物的碘转化为分子碘;和

[0015] B) 收集所述分子碘,

[0016] 其中,进行步骤A的转化的包含含碘芳族化合物的水溶液的pH为1或更低。

[0017] 甚至更具体地,本发明涉及如上所述的方法,其中水溶液的pH为0.5或更低,例如

0.01至0.3。

[0018] 反应温度优选为至少80°C或更高,更优选为至少90°C或更高,甚至更优选为100°C或更高;温度优选为低于300°C,且更优选低于200°C。特别地,步骤A的转化通过在80°C至300°C,优选90°C至200°C,且更优选100°C至150°C的温度下加热水溶液来进行。

[0019] 值得注意的是,根据本发明的方法,步骤A的将芳族化合物中包含的碘转化为分子碘在不存在催化剂的情况下有效进行。

[0020] 所述转化优选在无机阴离子(例如包括卤化物,硫酸盐或硝酸盐)存在下进行。优选的水溶液(待处理)还包含碘化物离子。

[0021] 在一个实施方案中,本发明涉及一种用于从包含碘化芳族化合物的水溶液中处理和回收碘的方法,其中在不存在催化剂的情况下,将掺入到这些化合物中的碘在低于1的pH下转化为分子碘。

[0022] 在一个优选的实施方案中,本发明涉及一种从用于生产射线照相造影剂或其碘化中间体的工业过程的水性液体中处理和回收碘的方法。

[0023] 在一个实施方案中,该方法包括以下步骤:

[0024] A) 在低于1的pH下将碘化芳族化合物中包含的碘转化为分子碘;

[0025] A') 任选地将碘化物离子氧化为分子碘;

[0026] B) 收集形成的分子碘;和

[0027] C) 任选地回收残留的碘。

[0028] 发明详述

[0029] 除非另有说明,否则在本说明书和权利要求书中,术语:

[0030] - “含碘芳族化合物”是指包含至少一个与其碳原子连接的碘原子的芳族化合物;

[0031] - “有机碘”是指有机(优选芳族)化合物中包含的碘,通常与其碳原子共价连接;

[0032] - “含碘无机化合物”是指无机化合物如无机酸或盐中包含的碘,包括碘化物离子;

[0033] - “碘化物”或“碘化物离子”是指氧化值为-1的碘,即作为离子I⁻,其可以与质子或任何其他正抗衡离子结合,当在水溶液中时通常以离解形式存在;

[0034] - “无机碘”是指处于不同氧化态的碘,包括无机化合物如无机酸或盐(例如碘酸或碘酸盐)中包含的碘。

[0035] 本发明总体上涉及一种用于从包含含碘芳族化合物和含碘无机化合物的水溶液中处理和回收分子碘的方法,该方法包括以下步骤:

[0036] A) 将所述含碘芳族化合物的碘转化为分子碘;和

[0037] B) 收集所述分子碘,

[0038] 其中,进行步骤A的转化的包含含碘芳族化合物的水溶液的pH为1或更低。

[0039] 如上所讨论的,该方法的步骤A在酸性条件下进行。

[0040] 合适的条件包括pH低于1,且优选低于0.5。更优选地,该方法的步骤A是使用pH低于0.3,例如约为0的水溶液进行的。如果需要的话,可以将待处理溶液的pH值适当地调节至这些pH值,例如通过添加(强)酸,例如选自HCl、H₃PO₄和50%H₂SO₄的(强)酸。

[0041] 该反应优选在高于80°C的温度下进行;例如在80°C至300°C,更优选90°C至200°C的温度下进行。

[0042] 更优选地,该方法的步骤A在100°C至150°C,例如约140°C至150°C的温度范围内进

行。

[0043] 在一个特别优选的实施方案中,该方法的步骤A包括将芳族化合物中包含的碘直接转化为分子碘,这是通过在高于90°C,且优选为100°C至150°C,例如为约140°C至150°C的温度下加热pH低于1且优选低于0.5的水溶液来进行的。

[0044] 芳族化合物中包含的碘直接转化为分子碘特别是加氢脱碘(hydrodeiodination)反应。

[0045] 术语“加氢脱碘”(或“原脱碘(protodeiodination)”)在其含义内包括其中与芳族环的碳原子连接的碘原子被氢原子替代的反应。

[0046] 将要进行加氢脱碘处理的水溶液包含含碘芳族化合物。溶液中芳族化合物的浓度优选为至少0.01mg/g,且优选为例如0.1mg/g至20mg/g。

[0047] 在一个优选的实施方案中,进行加氢脱碘的水溶液包含含碘芳族化合物和碘化物离子。

[0048] 这些溶液的适当实例包括,例如,来自用于生产碘化造影剂(尤其是非离子x-射线造影剂)的工业过程的水性液体,其通常具有低于1的pH并且包含:

[0049] • 碘化物,以及任选的分子碘;

[0050] • 碘化芳族化合物。

[0051] 这些水性液体还可以包含:

[0052] • 无机碘,碘化物或分子碘除外;

[0053] • 非碘化有机化合物;

[0054] • 非碘化无机阴离子,如氯化物离子,硫酸根,磷酸根等。

[0055] 优选地,溶液中碘化物:有机碘的重量比(即,碘化物离子的重量vs.掺入到芳族化合物中的碘的重量)为至少0.5或更高。

[0056] 更优选地,该比例为至少1或更高,且甚至更优选地为至少2或更高,至多为例如10。

[0057] 在上述更优选的条件下,可获得碘化芳族化合物的几乎完全的加氢脱碘,从而使得有机碘(在处理过的溶液中)几乎定量地转化为分子碘,然后所述分子碘可以根据该方法的步骤B容易地收集。

[0058] 值得注意的是,根据本发明的方法,该转化是在不存在脱卤或转化催化剂的情况下实现的。

[0059] 在一个实施方案中,步骤A的加氢脱碘反应在大气压和低于100°C的温度下进行。

[0060] 在一个可替代的实施方案中,步骤A在更高的温度,例如高于100°C下进行。在这种情况下,使用合适的装置,从而使得达到约140°C至150°C的反应温度,例如包括一个罐,其中罐的上端开口,罐体具有外部法兰,从而使得在高于大气压的压力下进行加氢脱碘反应,加速加氢脱碘反应的完成。取决于反应温度,操作压力可以例如为1atm至85atm,优选1atm至15atm,更优选1atm至5atm,例如约3.5bar。

[0061] 通常,使液体中含碘芳族化合物完全转化为分子碘的反应时间将取决于碘化物离子含量和加氢脱碘条件,例如包括反应温度和溶液pH。

[0062] 例如,当加氢脱碘反应在高于100°C且优选在140°C至150°C的温度下使用具有高碘化物离子含量(例如至少等于(按重量计)有机碘含量)且具有低于0.5(例如约0至0.3)的

pH值的水溶液进行时,在少于3h,例如在20min至120min,且优选20min到60min的时间范围内,有机碘转化为分子碘的转化率为至少90% (w/w),更优选95% (w/w),且最优选97% (w/w)或甚至更高(相对于原始起始溶液的芳族化合物中包含的碘含量)。

[0063] 可替代地,当该方法的步骤A在较低的温度,例如约100°C下进行时,在例如20至50h,优选20至30h,且更优选约25h的时间内实现类似的转化率。

[0064] 在步骤A的加氢脱碘发生之后(或期间),根据步骤B处理残留的水溶液,以收集形成的分子碘,任选地在通过步骤A' 氧化了残留的无机碘之后。

[0065] 在一个实施方案中,根据该方法的步骤B,将在该方法的步骤A期间形成的分子碘(至少部分地)通过升华从反应环境中(例如以连续的方式)直接除去,形成纯碘的蒸气流,然后将该纯碘的蒸气流例如在单独的装置中收集。可替代地,在步骤A过程中产生的分子碘可以保留在反应器内部的水溶液中直至反应完成,其在此沉淀(例如在冷却后),然后通过过滤除去。

[0066] 在一个可替代的实施方案中,在步骤A之后,该方法进一步包括任选的步骤A',所述步骤A' 包括将可能的残留的碘化物离子氧化为分子碘。

[0067] 可以有利地进行任选的步骤A' 以处理富含碘化物的水溶液,例如其中碘化物:有机碘(在溶液中)的比例大于0.5,优选大于1。

[0068] 优选地,步骤A' 的氧化在酸性条件下进行,例如通过向由步骤A得到的酸性溶液中加入氧化剂来进行。

[0069] 在一个实施方案中,将氧化剂添加到从步骤A收集的酸性溶液中,将液体中可能的残留的碘化物离子转化为分子碘。

[0070] 可替代地,加氢脱卤一旦完成,可将氧化剂直接添加到发生加氢脱卤的反应器中。

[0071] 合适的氧化剂例如选自次氯酸盐,氯酸盐,氯(气体),亚硝酸盐和过氧化氢,后者是特别优选的。

[0072] 将氧化剂,例如过氧化氢(H₂O₂),在30至120min,且优选50至70min,例如约60min的时间内,例如分批添加到从步骤A收集的酸性溶液中,直到混合物的氧化还原电势达到600mV(参见,例如D.R.Lide,CRC Handbook of Chemistry and Physics,ed.83rd,2002CRC Press LLC,从8-21页至8-23页)。

[0073] 在一个实施方案中,将H₂O₂添加到从步骤A收集的溶液中,所述溶液预先冷却到低于50°C,优选20°C至40°C,且更优选20°C至30°C,例如室温的温度,从而促进由碘化物的氧化形成的分子碘的沉淀,然后根据该方法的步骤B通过过滤将所述分子碘收集。

[0074] 在一个优选的实施方案中,该方法的步骤A' 包括将H₂O₂直接分批添加到由步骤A得到的酸性液体中,并在相同的反应器中在约100°C的温度下保持搅拌。

[0075] 当在该温度下工作时,通过升华将在步骤A以及任选地在步骤A' 形成的分子碘适当地从热液体中除去,形成纯碘的蒸气流,然后根据该方法的步骤B将其收集,例如在单独的装置中。

[0076] 特别地,在一个实施方案中,该方法的步骤B包括通过升华将在该方法的步骤A和/或A' 期间形成的碘例如以蒸气流的形式除去,并将升华的碘收集在单独的容器中。可替代地,特别是当步骤A在封闭的反应器中在压力下进行时,步骤A中产生的碘可以保留在这种反应器中,直到任选的步骤A' 开始。

[0077] 例如,根据步骤B,将含碘蒸气流输送并收集在吸附液体,例如有机溶剂中,或优选在碱,例如30%的氢氧化钠(NaOH)中,在所述碱中I₂歧化为碘酸盐(I⁺⁵)和碘化物(I⁻¹)离子。使用例如50%的硫酸(H₂SO₄)酸化碱液,然后导致沉淀出纯的分子碘(I₂),将其通过过滤收集并循环至所需射线照相造影剂的生产过程中。

[0078] 在上述步骤A、A'或B中的每一个之后,得到具有可变(通常从A至B降低)量的残留的有机、无机和/或分子碘的水溶液。

[0079] 在一个实施方案中,本发明的方法进一步包括额外的步骤C,用于回收任选的残留的痕量有机碘、无机碘和/或分子碘。残留的痕量有机碘可能例如源于该方法步骤A的不完全脱碘,所述步骤A的不完全脱碘例如在温度或时间低于最佳值,或者废料酸度不足,或碘化物特别贫乏的条件下进行。否则,残留的痕量分子碘可能源于步骤B中的不完全回收,例如所述步骤B的不完全回收通过从其中分子碘具有(甚至降低的)溶解度的水溶液中进行沉淀和过滤来进行,或者由水溶液中的不完全升华引起。

[0080] 例如,步骤C是通过将源自步骤B的水性液体,即在除去和收集了在步骤A和/或A'中形成的碘之后残留的水性液体进料到一个或多个加载有吸收剂材料例如碳或XAD树脂的柱上进行的。将残留的痕量有机、无机和/或分子碘首先固定在柱上,然后例如通过使用合适的溶剂或碱进行解吸,得到浓缩的溶液,其可以循环至该方法的步骤A,或者可替代地可以根据已知的方法例如EP0106934中公开的方法进行处理。

[0081] 更具体地,上述方法的步骤C优选包括:

[0082] i) 将来自上述步骤A、A'或B中任何一个的水溶液进料到包含优选选自碳或XAD树脂的吸收剂材料的一个柱或一组串联的柱中,固定残留的未降解的含碘芳族化合物、含碘无机化合物和/或分子碘;然后排出基本上不含碘的废洗脱液;

[0083] ii) 例如通过用溶剂或碱(例如30%的NaOH)处理所述柱,解吸含碘芳族化合物、含碘无机化合物和/或分子碘,从而获得包含所述含碘芳族化合物、含碘无机化合物和/或分子碘的浓缩的碱性溶液;

[0084] iii) 将碱性溶液循环至方法的步骤A,任选地在酸化至上述值之后;或者,可替代地

[0085] iv) 将步骤ii)中收集的碱性溶液进行矿化处理,例如如在EP0106934中公开的,将有机碘转化为碘化物,将其再循环至该方法的步骤A或步骤A',或直接氧化为分子碘,然后如上所述将其通过过滤或升华收集。

[0086] 来自以上步骤ii)的分子碘(I₂)通常歧化成碘酸根(I⁺⁵)和碘化物(I⁻¹)离子。

[0087] 因此,在一个实施方案中,本发明的方法包括:

[0088] A) 对碘化芳族化合物进行加氢脱碘,用于将所述芳族化合物中包含的碘转化为分子碘;

[0089] A') 将可能的残留的无机含碘化合物(例如碘化物)氧化为分子碘;

[0090] B) 除去并收集形成的分子碘,例如通过沉淀或升华,和

[0091] C) 回收残留的含碘化合物或分子碘。

[0092] 上述方法,综合了其任何变体,是通用的,并且允许有效地处理包含不同形式的碘的溶液(特别是工业液体)(例如,上述有机碘与碘化物、分子和/或无机碘的混合物)。特别地,该方法独立于每种碘形式的浓度提供了总碘含量的基本上定量的回收,并且收集了可

以排出的基本上不含碘的废料。在这个程度上,如果存在的话,在该方法的步骤A的酸性条件下和在碘化物的存在下,任选的痕量的氧化态高于1的无机碘通常可以转化为分子碘。

[0093] 值得注意的是,吸收/解吸步骤C允许有效地回收稀释溶液中存在的有机碘,而无需进行任何浓缩处理,例如热浓缩。由于热浓缩对能量的需求很高,因此消除热浓缩在大规模工业应用的过程中特别有利。

[0094] 特别地,本发明的方法允许有效地处理强酸性液体,例如从通常包含高碘化物含量的射线照相剂中间体的工业生产过程中直接收集的强酸性液体,直接在步骤A中促进液体中的有机碘彻底转化为分子碘,并从该方法的步骤A和A'中基本上定量回收总碘,例如在实施例1和9的测试中所示出的。

[0095] 在一个优选的实施方案中,该方法包括:

[0096] A) 在低于1的pH下将芳族化合物中包含的碘直接转化为分子碘;

[0097] A') 通过向步骤A的溶液中添加氧化剂将可能的残留的碘化物离子氧化为分子碘;

[0098] B) 收集在步骤A和/或A'中形成的分子碘;和

[0099] C) 回收可能的残留的含碘芳族化合物、含碘无机化合物和/或分子碘。

[0100] 实际上,上述方法可以如上述广泛讨论的那样进行,以所提供的顺序实施步骤A至C,其中根据步骤A的碘化芳族化合物的加氢脱碘先于根据步骤A'进行的残留的碘化物的氧化,所述氧化任选地直接在同一反应器中进行,形成分子碘,将该分子碘根据步骤B收集,并且残留的溶液根据所建议方法的步骤C任选地进行任选残留的有机碘和/或分子碘的回收。

[0101] 上述实施的任选的变型,其中从A'到C的步骤以不同的示意图顺序执行,或者不包括任选步骤A'和C中的一个或两个,均应视为包含在本发明的范围之内。

[0102] 例如,在一个实施方案中,特别是当待处理的水溶液具有低浓度的碘化物离子时(例如,当溶液中碘化物:有机碘的比例小于0.5时),可以进行本发明的方法,而不包括步骤A'。在这种情况下,包括回收任何残留的有机或分子碘的步骤C,是在了该方法的步骤A中形成的碘的回收之后直接进行的,所述回收(后者)是根据步骤B进行的。

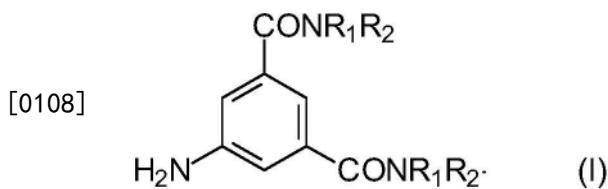
[0103] 在不同的实施方案中,例如当步骤A或A'的反应在开放反应器中进行时,步骤B可以在这些步骤各自终止之前开始。

[0104] 在另一个实施方案中,该方法的步骤C可以在步骤A'之前,从而从步骤A获得的溶液中除去残留的有机碘。在这种情况下,例如,碘化物的后续氧化可以方便地在较低温度下进行,例如在室温下进行,导致分子碘的沉淀,将该分子碘过滤并任选地根据已知方法进一步纯化。

[0105] 在一个优选的实施方案中,本发明的方法有效地用于处理从制备x-射线造影剂及其碘化中间体的工业过程中收集的液体,所述碘化中间体包括苯一或二甲酸或氨基苯一或二甲酸的碘化或部分碘化衍生物(例如氨基苯二甲酸的一-、二-和三碘化衍生物)。

[0106] 这些生产方法包括作为共同步骤的芳族底物,更典型地5-氨基-1,3-苯二甲酸的碘化,如在W096/37458中所公开地那样进行。

[0107] 可替代地,射线照相造影剂的生产方法可以包括5-氨基-1,3-苯二甲酸的N,N'-二-酰胺,例如式(I)的化合物的碘化



[0109] 其中

[0110] R_1 是被一个或多个羟基取代的 C_1-C_3 烷基;和

[0111] R_2 为H或与 R_1 相同,

[0112] 所述碘化在酸性条件下且在 $NaICl_2$ 或 $KICl_2$ 存在下进行,如在GB1472050或EP1337505中所公开的。

[0113] 优选地,在上式(I)中, R_1 是丙二醇,例如1,3-丙二醇,且 R_2 为H。

[0114] 因此,从上述碘化过程直接收集的母液包括最佳的酸性条件,即pH低于1且典型地低于0.5,大量未反应的碘化物,以及碘化或部分碘化的芳族化合物(例如5-氨基-1,3-苯二甲酸的一-、二-和三碘化衍生物)。

[0115] 这些液体因此可以通过本发明的方法有效地进行处理,即不需要任何热浓缩或添加酸或任选的额外的反应物,而得到总的碘回收率,例如直接在步骤B中超过95%,优选96-100%,更优选97-100%且最优选98-100%,例如98%-99%。

[0116] 有趣的是,实际上,当用本发明的碘回收方法对这些工业液体进行这样的处理时,有机碘(在处理过的溶液中)几乎定量转化为分子碘,例如超过95%且优选97%有利地在该方法的步骤A处直接获得,从而使得额外的步骤C多余且不必要,由此可以将其免除。

[0117] 在一个特别优选的实施方案中,本发明涉及一种用从液体中处理和回收碘的方法,所述液体直接从用于生产选自5-氨基-2,4,6-三碘-1,3-苯二甲酸及其上述式(I)的1,3-苯二甲酰胺的射线照相中间体的工业碘化过程中收集的。

[0118] 最优选地,该方法包括从用于生产5-氨基-2,4,6-三碘-1,3-苯二甲酸的工业过程中收集的水性液体中回收和循环碘。

[0119] 在下面的实验部分中报告了有关本发明的碘化方法的更多细节,其唯一目的是更好地说明本发明,而不是对其进行任何限制。

[0120] 实验部分

[0121] 下列实施例是用工业液体或其模拟组合物进行的,其基本上包含作为5-氨基-1,3-苯二甲酸的一-、二-和三碘化衍生物或其1,3-苯二甲酰胺的一-、二-和三碘化衍生物的有机碘和碘化物。

[0122] 实施例1:加氢脱碘+氧化

[0123] 步骤A:加氢脱碘

[0124] 将1.000kg工业母液(从例如在W096/37458中公开的碘化过程中获得,pH<0.1,包含10.28g的碘化物(由银量滴定法测定)和2.00g的作为5-氨基-1,3-苯二甲酸的一-、二-和三碘化衍生物的有机碘(由银量滴定法测定,在用 $Zn/NaOH$ 处理分解有机碘后(参见,例如,欧洲药典,Ed.9.0,第2795-2797页对于碘帕醇所报告的碘测定))加载到夹套反应器中,所述反应器装备有机械搅拌器和温度计并连接到填充有15%氢氧化钠溶液的德雷克塞尔阱(drechsel trap)上)。

[0125] 将该混合物加热至100°C,并在搅拌下保持约24h:发生加氢脱碘,形成紫色的分子

碘蒸气,该蒸气通过吸收在包含氢氧化钠的阱中而被收集。

[0126] 最后,残留的有机碘浓度为0.06g/kg,相当于有机碘直接转化为分子碘的转化率等于97.0%。

[0127] 阵中收集到的碘相当于初始总碘含量的约31.6%。

[0128] 步骤A' :氧化

[0129] 然后添加5%的过氧化氢水溶液,使混合物保持在100°C;添加在0.75h内进行,直到氧化还原电势为600mV:碘化物被氧化为元素(分子)碘,其升华形成蒸气,该蒸气通过吸收在包含氢氧化钠的阱中而被收集。

[0130] 将所得混合物在相同温度下进一步搅拌1h以完成反应和碘的升华,然后在80min内冷却至室温。

[0131] 废液(0.926kg)包含残留量的碘化物(0.08g)和有机碘(0.055g)。

[0132] 在步骤A'的最后,收集在阱中的碘相当于98.8%的总回收率。

[0133] 实施例2:加氢脱碘+氧化+碳柱上处理

[0134] 步骤A:加氢脱碘

[0135] 将3.750kg水溶液(pH=0.24,包含5.48g/kg的碘化物和2.04g/kg的基本上作为5-氨基-1,3-苯二甲酸的一-、二-和三碘化衍生物的有机碘)加载到夹套反应器中,所述反应器装备有机械搅拌器和温度计并连接到填充有15%氢氧化钠溶液的德雷克塞尔阱上。将混合物加热至100°C并在搅拌下保持约24.5h。加氢脱碘发生,形成紫色分子碘蒸气,该蒸气通过吸收在包含氢氧化钠的阱中而被收集。最后,残留的有机碘浓度为0.24g/kg,相当于有机碘直接转化为分子碘的转化率等于88.2%。

[0136] 阵中收集到的碘相当于初始总碘含量的约48%。

[0137] 步骤A' :氧化

[0138] 然后添加5%的过氧化氢水溶液,使混合物保持在100°C;添加在1h内进行,直到混合物的氧化还原电势达到600mV:碘化物被氧化从而形成分子碘的蒸气,该蒸气通过吸收在包含氢氧化钠的阱中而被收集。将所得混合物在相同温度下进一步搅拌1h以完成反应和碘的升华,然后在60min内冷却至室温。废液(3.459kg)包含残留量的碘化物(0.09g/kg)和有机碘(0.24g/kg)。

[0139] 在步骤A'的最后,收集在阱中的碘相当于96.0%的总回收率。

[0140] 步骤C:碳柱上处理

[0141] 重复步骤A和步骤A'的步骤,准备了13.55kg的废液(碘化物/分子碘0.12g/kg;有机碘0.20g/kg)。

[0142] 将该溶液加载到碳柱上,该柱上装有30.5g干碳(等于80mL湿碳床)。加载操作以3BV/h的流速和60°C的温度进行,同时加热溶液和碳。

[0143] 使用诺尔(Knauer)检测器($\lambda=335\text{nm}$)通过UV监测洗脱,并且当吸光度超过0.03 μA 时停止进料。

[0144] 每g碳吸收约85mg有机碘和24mg碘化物/分子碘。在60°C下,以2BV/h的流速将80mL氢氧化钠和320mL水加载到碳床上,以回收吸收的碘。

[0145] 所得溶液(412g)的有机碘和碘化物含量分别为5.24g/kg和0.56g/kg,并且可以根据EP106934中描述的现有技术条件进行处理或在步骤A中循环。

[0146] 考虑到步骤A、A' 和C,总碘回收率为98.2%。

[0147] 解吸步骤之后,碳床可以循环和再利用。

[0148] 实施例3:加氢脱碘+氧化

[0149] 步骤A:加氢脱碘

[0150] 将3.790kg水溶液($\text{pH}=0.28$,包含6.66g/kg的碘化物和1.51g/kg的主要作为5-氨基-1,3-苯二甲酸的一-、二-和三碘化衍生物的有机碘)加载到夹套反应器中,所述反应器装备有机械搅拌器和温度计并连接到填充有15%氢氧化钠溶液的德雷克塞尔阱上。

[0151] 将混合物加热至100°C并在搅拌下保持约25h:加氢脱碘发生,形成紫色分子碘蒸气,该蒸气通过吸收在包含氢氧化钠的阱中而被收集。

[0152] 最后,残留的有机碘浓度为0.16g/kg,相应于有机碘转化为分子碘的转化率等于89.4%。

[0153] 阵中收集到的碘相应于初始总碘含量的约33%。

[0154] 步骤A' :氧化

[0155] 然后添加5%的过氧化氢水溶液,使混合物保持在100°C;添加在1h内进行,直到混合物的氧化还原电势达到600mV:碘化物被氧化为元素碘,其升华形成蒸气,该蒸气通过吸收在包含氢氧化钠的阱中而被收集。

[0156] 将所得混合物在相同温度下进一步搅拌1h以完成反应和碘的升华,然后在60min内冷却至室温。

[0157] 废液(3.563kg)包含残留量的碘化物/分子碘(0.07g/kg)和有机碘(0.15g/kg)。

[0158] 在步骤A' 的最后,收集在阱中的碘相应于97.4%的总回收率。

[0159] 然后按照实施例1中报道的步骤C的方法用碳处理废液,得到98.5%的总碘回收率。

[0160] 实施例4:在140°C加氢脱碘

[0161] 该实验在密闭反应器中进行,以测试温度高于100°C(约140°C)对转化率的影响。

[0162] 将45g溶液($\text{pH}=0.27$,包含碘化物(3.93mg/g)和有机碘(1.11mg/g))均等地分配在10mL密闭反应器中,保持搅拌并加热至140°C。

[0163] 90分钟后,加氢脱碘反应完成,残留的有机碘等于初始有机碘的0.9%,相应于>99%的转化率。

[0164] 实施例5:在140°C添加酸加氢脱碘

[0165] 进行本实验以评估pH对加氢脱碘动力学的影响。

[0166] 将28.4g的实施例4的相同溶液(包含碘化物(3.93mg/g)和有机碘(0.94mg/g))通过加入37%盐酸(6.6g)进一步酸化。

[0167] 将得到的溶液均等地分配在10mL密闭反应器中,并在搅拌下加热至140°C。

[0168] 30分钟后,加氢脱碘反应完成,残留的有机碘等于初始有机碘的0.5%。

[0169] 实施例4和5的结果之间的比较表明,较低的pH值导致反应动力学的增加。

[0170] 实施例6:在80°C加氢脱碘

[0171] 进行本测试以评估次佳的加氢脱碘温度的影响。

[0172] 将0.50kg水性液体($\text{pH}=0.21$,包含碘化物(3.99mg/g水性液体)和有机碘(1.24mg/g,作为5-氨基-1,3-苯二甲酸的一-、二-和三碘化衍生物)加载到反应器中,加热

至80°C并在搅拌下保持约55h。加氢脱碘发生,形成紫色分子碘蒸气,该蒸气通过吸收在15%氢氧化钠中而被收集,导致有机碘浓度降低至0.78mg/g的测量值,相应于有机碘转化为分子碘的转化率等于37%。

[0173] 然后,如实施例2所公开的,对废液进行碘化物氧化并进行碳吸收处理,导致97%的总碘回收率。

[0174] 实施例7:加氢脱碘+在100°C氧化

[0175] 步骤A:加氢脱碘

[0176] 将952.29g水溶液(包含盐酸(pH=0.10),碘化物(1.40mg/g)和主要作为5-氨基-2,4,6-三碘-1,3-苯二甲酸的有机碘(1.45mg/g))加载到夹套反应器中,所述反应器装备有机械搅拌器和温度计并连接到填充有15%氢氧化钠的德雷克塞尔阱上。

[0177] 将混合物加热至100°C并在搅拌下保持约25.5h:加氢脱碘发生,形成紫色分子碘蒸气,该蒸气通过吸收在包含氢氧化钠的阱中而被收集。

[0178] 最后,残留的有机碘浓度为0.50mg/g,相应于有机碘转化为分子碘的转化率等于65.7%。

[0179] 阵中收集到的碘相应于初始总碘含量的约67.8%。

[0180] 步骤A':氧化

[0181] 然后添加5%的过氧化氢水溶液,使混合物保持在100°C;添加在0.5h内进行,直到混合物的氧化还原电势达到600mV:碘化物被氧化为元素碘,其升华形成蒸气,该蒸气通过吸收在包含氢氧化钠的阱中而被收集。

[0182] 将所得混合物在相同温度下进一步搅拌1.5h以完成反应和碘的升华,然后在60min内冷却至室温。

[0183] 废液(866.95g)仅包含残留的有机碘(0.48mg/g)。

[0184] 在步骤A'的最后,收集在阱中的碘相应于84.7%的总回收率。

[0185] 然后如实施例2所述用碳处理废液,达到超过96.5%的总收率。

[0186] 实施例8:部分加氢脱碘+氧化+碳柱

[0187] 本测试包括部分加氢脱碘,目的在于与氧化步骤一起操作,以评估步骤C)在补偿任何次佳的加氢脱碘条件方面的有效性。

[0188] 部分加氢脱碘+氧化

[0189] 将3.700kg母液溶液(从例如在W096/37458中公开的碘化过程中获得,pH<0.1,包含37.08g的碘化物和7.32g的有机碘(主要作为5-氨基-1,3-苯二甲酸的一-、二-和三碘化衍生物))加载到夹套反应器中,所述反应器装备有机械搅拌器和温度计并连接到填充有15%氢氧化钠溶液的德雷克塞尔阱上。

[0190] 将该溶液在约1h内加热至100°C,然后添加5%过氧化氢水溶液(大约95g),使混合物保持在100°C;在1h内进行添加,直到混合物的氧化还原电势达到600mV:在反应过程中形成的分子碘升华,并且蒸气通过阱中的吸收来收集。

[0191] 将所得混合物在相同温度下进一步搅拌1h以完成反应和碘的升华,然后在80分钟内冷却至室温。

[0192] 废液(3.419kg)包含残留量的碘化物(0.53g)和有机碘(4.39g)。

[0193] 在上述条件下,有机碘通过加氢脱碘机理部分分解,并且阱中收集到的碘相应于

88.9%的回收率。

[0194] 碳柱上处理

[0195] 重复先前的反应,制备9.78kg的溶液(总碘化物/分子碘0.29g/kg;有机碘1.39g/kg)。

[0196] 将溶液加载到两个串联排列的碳柱上(Co11和Co12);每个柱装有38g干碳(等于100mL湿碳床)。

[0197] 加载在20-25°C下以2BV/h的流速进行,并在柱Co12开始释放碘化有机化合物(突破点)时停止。来自Co12的洗脱液(9.673kg)包含残留量的碘化物(0.18g/kg)和有机碘(0.04g/kg),相应于98.5%的总碘回收率。

[0198] 实施例9:在140°C加氢脱碘+氧化

[0199] 步骤A:加氢脱碘

[0200] 将52.0g母液溶液(从例如在W096/37458中公开的碘化过程中获得,pH=0.06,包含碘化物(9.86g/kg)和主要作为5-氨基-1,3-苯二甲酸的一-、二-和三碘化衍生物的有机碘(1.92g/kg))均等地分配在20mL密闭反应器中,并在搅拌下加热至140°C。

[0201] 30分钟后,残留的有机碘浓度为0.04g/kg,相应于初始有机碘的2.1%。

[0202] 步骤A':氧化

[0203] 如实施例1中所述进行步骤A'。在步骤A'结束时,阱中收集到的碘相应于99.0%的总回收率。

[0204] 实施例10:在100°C加氢脱碘

[0205] 将725g母液(源自5-氨基-N,N'-双[2-羟基-1-(羟基甲基)乙基]-1,3-苯二甲酰胺的碘化,根据W096/737458进行,包含3.68g有机碘和3.49碘化物)在30分钟内加热到100°C,并在此温度下保持搅拌47h。

[0206] 最后,残留的有机碘和分子碘分别为0.30g和0.20g,相应于93%的总碘回收率。没有残留的碘化物存在于溶液中。

[0207] 然后根据例如实施例2中所述的步骤,通过在碳柱上吸附来处理废液,由此得到超过97%的总回收率。

[0208] 实施例11:在140°C加氢脱碘

[0209] 本测试举例说明不包括步骤A'的根据本发明的方法。

[0210] 将30g的水溶液(用硫酸酸化至pH=0.1,包含碘化物(0.73mg/g)和主要为5-氨基-2,4,6-三碘-1,3-苯二甲酸的有机碘(1.46mg/g))在搅拌下加热至140°C。6h后,残留的有机碘等于初始有机碘的30.1%。

[0211] 按照实施例2中报道的方法用碳处理所得溶液,得到96%的总回收率。