

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 581**

51 Int. Cl.:

**B01J 38/00** (2006.01)  
**B01J 23/90** (2006.01)  
**B01J 45/00** (2006.01)  
**B01J 49/00** (2007.01)  
**C07C 51/42** (2006.01)  
**C07C 63/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2011 PCT/JP2011/053547**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11102480**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2011 E 11744766 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2537585**

54 Título: **Método de pretratamiento de una resina de quelato que tiene un anillo de piridina usada para recoger un catalizador en un procedimiento de producción de ácido tereftálico**

30 Prioridad:

**19.02.2010 JP 2010034277**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**17.10.2019**

73 Titular/es:

**mitsubishi gas chemical company, inc.  
(100.0%)  
5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**ZAIMA, FUMIYA y  
FUJITA, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 727 581 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método de pretratamiento de una resina de quelato que tiene un anillo de piridina usada para recoger un catalizador en un procedimiento de producción de ácido tereftálico

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina, que se usa para la adsorción y recogida de un ión de metal pesado y un ión bromuro derivado de un catalizador, a partir del líquido madre de la reacción de oxidación descargado en un procedimiento de producción de ácido tereftálico.

10

**Antecedentes de la técnica**

El ácido tereftálico se produce a través de oxidación en fase líquida de un compuesto de p-fenileno tal como p-xileno o similares, en la que, en general, se usa un catalizador tal como cobalto, manganeso o similares, o un catalizador al que se le añade adicionalmente un promotor tal como un compuesto de bromo, acetaldehído o similares, en presencia de un disolvente de ácido acético.

15

Una suspensión que contiene ácido tereftálico producido a través de tal oxidación en fase líquida se procesa, en general, para su cristalización disminuyendo la temperatura de la misma, y luego procesándola adicionalmente para una separación sólido-líquido a una presión cercana a la presión habitual para dar una torta de ácido tereftálico.

20

Por otro lado, el líquido madre de la reacción de oxidación separado a través de la separación sólido-líquido contiene componentes de catalizador útiles tales como un ión de metal pesado, un ión bromuro o similares derivados del catalizador, y en una operación industrial, el coste de producción debe reducirse recirculando estos componentes de catalizador.

25

Un método de recirculación más sencillo incluye directamente devolver el líquido madre de la reacción de oxidación al sistema de reacción para reutilizarlo en el mismo, y se emplea de manera amplia en un procedimiento de producción a escala industrial. Sin embargo, el líquido madre de la reacción de oxidación se contamina con diversas impurezas orgánicas formadas como subproductos e impurezas inorgánicas derivadas de la corrosión de la planta; y se sabe que, cuando el líquido madre de la reacción de oxidación se reutiliza directamente en el sistema de reacción, entonces la concentración de estas impurezas en el sistema de reacción pueden aumentar de manera gradual, y cuando la concentración excede un determinado nivel, entonces habrá algunas influencias negativas sobre la reacción de oxidación en fase líquida.

30

35

Por ejemplo, en el caso del ácido tereftálico, se dice que la proporción del líquido madre de la reacción de oxidación que va a devolverse al sistema de reacción es generalmente de desde el 70 hasta el 98%, y el líquido madre restante de la reacción de oxidación de desde el 2 hasta 30%, que no se reutiliza en el sistema de reacción, se alimenta a una etapa de recuperación del disolvente, ácido acético.

40

Como método para recuperar y reutilizar los componentes de catalizador del líquido madre de la reacción de oxidación alimentado a la etapa de recuperación del ácido acético, se ha propuesto un método que usa una resina de quelato que contiene un anillo de piridina (véase el documento PTL 1).

45

Tal como se describe en el documento PTL 1, ya que la resina de quelato que contiene un anillo de piridina no se usa, en general, en un sistema de disolvente acuoso habitual pero se usa en un sistema de disolvente de ácido acético, es necesario reemplazar la resina de quelato por un disolvente de ácido acético de antemano, y, además, ya que existe un ión bromuro en una alta concentración en el líquido madre de la reacción de oxidación, es necesario que la resina de quelato retenga un ión bromuro como anión. La condición en la que la resina retiene un ión bromuro se denomina continuación en el presente documento forma Br<sup>-</sup>.

50

Sin embargo, ha quedado claro que, cuando una resina de quelato que contiene un anillo de piridina que contiene agua como disolvente se pone en contacto con un disolvente de ácido acético, entonces se producen fenómenos desfavorables para la operación de pretratamiento tal como el hinchamiento de la resina, generación de calor de la resina y generación de burbujas de aire.

55

El hinchamiento de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina se produce por el cambio en la condición que contiene disolvente de la resina que resulta del reemplazo del disolvente acuoso efectuado en la resina por el disolvente de ácido acético. De hecho, cuando un disolvente acuoso de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina se reemplaza por un disolvente de ácido acético, la resina se hincha aproximadamente 1,7 veces basándose en el volumen empaquetado de la misma, y en el tratamiento de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en una cantidad que se usa realmente en un procedimiento de producción a escala industrial de ácido tereftálico, debe prestarse atención a la fractura física de la resina debido al hinchamiento rápido de la misma y a la fractura física de la misma debida a la consolidación de las resinas entre sí.

60

65

- 5 La generación de calor de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en el reemplazo del disolvente acuoso por un disolvente de ácido acético es inesperada, y los detalles del motivo por el que la resina podía generar calor se desconocen. Sin embargo, por ejemplo, se sabe que, en el reemplazo del disolvente acuoso de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina cargada en una columna por un disolvente de ácido acético en una corriente de flujo ascendente, la temperatura de la capa de resina de quelato asciende en aproximadamente 30°C dependiendo de la condición, y tal generación de calor tiene algunas influencias negativas sobre la resina de quelato que contiene un anillo de piridina de las cuales la resistencia al calor es problemática.
- 10 Respecto a la resistencia al calor de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina, en la bibliografía se describe una prueba de retirada del anillo de piridina (véase el documento PTL 2), en la que la resina se añade a una disolución del 90% en masa de ácido acético/10% en masa de agua mantenida en ebullición a una temperatura de 110°C, y tras 140 horas, se mide la concentración de nitrógeno en la disolución para determinar la tasa de retirada del anillo de piridina a partir de la resina, y se sabe que el anillo de piridina se retira mediante calor.
- 15 Respecto a la generación de burbujas de aire, cuando se carga una resina de quelato que contiene un anillo de piridina en una columna, existe una posibilidad no deseada de generación de canales de flujo preferenciales y aumento en la diferencia de presión en la capa de resina debido a las burbujas de aire restantes.
- 20 Respecto a los documentos referentes a una resina de quelato que contiene un anillo de piridina, existe bibliografía referente a un método de producción para la resina (véase el documento PTL 3), bibliografía referente a un método para retirar de manera selectiva un ión de metal de una disolución mediante el uso de la resina (véase el documento PTL 4) y bibliografía referente a un método de recuperación de un catalizador de oxidación mediante el uso de la resina (véanse los documentos PTL 1 y 5).
- 25 Respecto a la descripción referente al hinchamiento y la contracción de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina, por ejemplo, el documento PTL 6 describe que “no se prefiere que el grado de reticulación sea menor del 10%, porque cuando el grado de reticulación es menor del 10%, la estructura de la resina puede hincharse o contraerse mucho mediante un disolvente de reacción tal como ácido acético o similares, provocando de ese modo rotura, deterioro o similares”. Además, el documento PTL 7 describe que “la resina se formó en una suspensión con agua en la columna de intercambio iónico. La resina se hinchó, ...”. Además, el documento PTL 8 describe que “se considera que, cuando el valor de la tasa de expansión del volumen de resina es de más del 20%, el cambio en la estructura física del portador de resina se haría mayor en un grado tal que el efecto de potenciación de la estabilidad de resistencia al calor y la resistencia a la abrasión del portador de resina no podrían expresarse”. Sin embargo, las descripciones en los documentos PTL 6, 7 y 8 referentes al hinchamiento y la contracción de la resina son materias generales, y la bibliografía no se refiere al hinchamiento y la contracción de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina en el reemplazo del disolvente acuoso de la resina por un disolvente orgánico (metanol, ácido acético, etc.).
- 30
- 35
- 40 Por otro lado, los documentos PTL 3 y 5 describen el reemplazo del disolvente acuoso de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina por un disolvente orgánico (metanol, ácido acético, etc.), pero no proporcionan una descripción que indique en absoluto, como resultado del reemplazo, hinchamiento de la resina, generación de calor de la resina o generación de burbujas de aire.
- 45 El documento PTL 4 tiene una descripción referente al hinchamiento, que dice que “la fase de contacto se lleva a cabo haciendo circular la disolución a través de la capa de resina en el sentido de flujo ascendente para de ese modo hinchar el lecho de resina”, sin embargo, esto se refiere al método de contacto en la retirada de un ión de metal de la disolución, pero no se refiere a un método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina.
- 50 Además, referente al pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina, el documento PTL 1 tiene una descripción de la siguiente manera: “Para someter a bromación una resina de quelato que contiene un anillo de piridina, por ejemplo, pero sin limitarse a, existe un método de poner en contacto la resina con una disolución acuosa del compuesto de bromo anteriormente mencionado tal como bromuro de sodio, bromuro de hidrógeno o similares o con una disolución mixta de dicha disolución acuosa con ácido acético, seguido por el lavado de la misma con ácido acético glacial o con ácido acético que contiene agua que tiene una concentración de agua de cómo máximo el 15% en masa para retirar el bromo en exceso”. Sin embargo, ni la bibliografía divulga el fenómeno del hinchamiento de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina, la generación de calor de la resina o la generación de burbujas de aire en el pretratamiento de la resina.
- 55
- 60 Los documentos de patente EP 2 093 210 A1 y EP 2 093 211 A1 divulgan un método para producir ácido isoftálico y ácido tereftálico, respectivamente, en el que los componentes de catalizador se recuperan a partir de unas aguas madre mediante el uso de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina de tipo intercambio aniónico.
- 65

**Lista de menciones**

Bibliografía de patentes

Documento PTL 1: documento WO2008/072561

5 Documento PTL 2: documento JP-A6-315637

Documento PTL 3: documento JP-A 53-10680

10 Documento PTL 4: documento JP-T 2003-527950

Documento PTL 5: documento JP-A 53-102290

Documento PTL 6: documento JP-A 5-306253

15 Documento PTL 7: documento JP-T 6-506211

Documento PTL 8: documento JP-A 2002-233763

**Sumario de Invención**

20 Problema técnico

25 Todavía no se ha realizado un método industrial capaz de impedir tanto como sea posible el hinchamiento de la resina de quelato, la generación de calor de la resina de quelato y la generación de burbujas de aire en la conversión de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina que contiene agua como disolvente en una forma Br<sup>-</sup> de la misma siendo el ácido acético un disolvente (a continuación en el presente documento esto puede denominarse "forma Br<sup>-</sup> (disolvente de ácido acético)").

30 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es solucionar el problema anteriormente mencionado y realizar un método de pretratamiento de una resina que contiene un anillo de piridina, que convierte una resina que contiene un anillo de piridina en una forma Br<sup>-</sup> (disolvente de ácido acético) de la misma sin fractura ni deterioro de la resina.

Solución al problema

35 Los presentes inventores han realizado estudios diligentes para conseguir el objeto anteriormente mencionado y, como resultado, se ha encontrado un método de pretratamiento estable y simple y se ha llegado a la presente invención. Específicamente, la presente invención incluye los siguientes puntos (1) a (7).

40 (1) Un método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina para recoger un catalizador de oxidación en fase líquida en un procedimiento de producción de ácido tereftálico,

comprendiendo el método de pretratamiento:

45 en primer lugar, convertir la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en una forma Br<sup>-</sup> de la misma mediante el uso de una disolución acuosa de ácido bromhídrico que tiene un contenido de HBr de desde el 0,05 hasta el 10% en masa y que tiene un contenido de ácido acético de desde el 0 hasta el 30% en masa; y

50 luego, poner en contacto la resina resultante con un disolvente de ácido acético que tiene un contenido de agua del 1 al 50% en masa,

55 en el que en la conversión de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la forma Br<sup>-</sup> de la misma siendo ácido acético un disolvente, la resina de quelato se carga en una columna, la disolución acuosa de ácido bromhídrico se alimenta de manera continua desde el fondo de la columna en una corriente de flujo ascendente para de ese modo poner en contacto la disolución con la resina de quelato, y luego el disolvente de ácido acético se alimenta de manera continua desde el fondo de la columna en una corriente de flujo ascendente para de ese modo poner en contacto el disolvente con la resina de quelato,

60 en el que la resina de quelato que contiene un anillo de piridina se obtiene a través de la copolimerización de un monómero de 4-vinilpiridina y divinilbenceno como agente de reticulación.

(2) El método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según el punto (1) anterior, en el que

el disolvente de ácido acético tiene un contenido de agua de desde el 1 hasta el 30% en masa.

65 (3) El método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según el punto (1)

anterior, en el que

el disolvente de ácido acético tiene un contenido de agua de desde el 1 hasta el 13% en masa.

- 5 (4) El método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según el punto (1) anterior, en el que

la resina de quelato que contiene un anillo de piridina antes del pretratamiento es una forma OH<sup>-</sup> de la misma.

- 10 (5) El método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según el punto (1) anterior, en el que

la cantidad de la disolución acuosa de ácido bromhídrico que va a alimentarse desde el fondo de la columna es, como una velocidad lineal basándose en una columna vacía, desde 0,5 hasta 12 [m/h].

- 15 (6) El método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según el punto (1) anterior, en el que

20 la cantidad del disolvente de ácido acético que va a alimentarse desde el fondo de la columna es, como una velocidad lineal basándose en una columna vacía, desde 0,5 hasta 12 [m/h].

(7) El método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según el punto (1) anterior, en el que

- 25 las temperaturas de la disolución acuosa de ácido bromhídrico y del disolvente de ácido acético que van a usarse para el pretratamiento se encuentran dentro de un intervalo de desde 10 hasta 100°C.

Efectos ventajosos de la invención

- 30 Según la presente invención, realizando, en primer lugar, la conversión de Br<sup>-</sup> con una disolución acuosa de ácido bromhídrico y luego realizando el reemplazo con un disolvente de ácido acético, se impiden el hinchamiento y la generación de calor de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina y la generación de burbujas de aire, y por consiguiente, puede realizarse el pretratamiento de conversión de la resina en una forma Br<sup>-</sup> (disolvente de ácido acético) de la misma sin fractura ni deterioro de la resina.

35 **Descripción de realizaciones**

[Ácido tereftálico]

- 40 Se produce ácido tereftálico en la presente invención a través de la oxidación en fase líquida de un compuesto de p-fenileno tal como p-xileno o similares. Como compuesto de p-fenileno, se muestran a modo de ejemplo p-dialquilbencenos y se prefiere p-xileno.

45 [Resina de quelato que contiene un anillo de piridina]

- La resina de quelato que contiene un anillo de piridina para su uso en la presente invención es una que va a usarse en la recuperación del catalizador de oxidación en fase líquida en un procedimiento de producción para ácido tereftálico, y es una resina que tiene un anillo de piridina y se obtiene a través de la copolimerización de un monómero de 4-vinilpiridina y, como agente de reticulación, divinilbenceno. El método de producción para la resina se describe en detalle en el documento PTL 3.

50 Una resina de quelato tiene generalmente un ligando que se coordina con un ión de metal para formar un complejo, es un sustrato de polímero insoluble en agua y tiene la función de adsorber y separar de manera selectiva un ión de metal específico. Específicamente al tener un anillo de piridina, la resina de quelato tiene la ventaja de adsorber de manera eficaz un ión de metal pesado.

55 Como una resina de quelato de este tipo que contiene un anillo de piridina, en el presente documento puede utilizarse una disponible comercialmente. Los productos comerciales incluyen, por ejemplo, "REILLEX® 425Polymer" (nombre comercial de Vertellus), "Sumichelate® CR-2" (nombre comercial de Sumika Chemtex), etc.

- 60 El catalizador de oxidación en fase líquida que va a recuperarse mediante el uso de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina anteriormente mencionada puede ser uno cualquiera utilizable en un procedimiento de producción para ácido tereftálico y, por ejemplo, pero sin limitarse a los mismos, incluye compuestos de metales pesados tales como compuestos de cobalto, compuestos de manganeso o similares, combinados opcionalmente con cualquiera de compuestos de níquel, compuestos de cerio, compuestos de circonio, etc. Además, también puede utilizarse en el presente documento un catalizador con un promotor, tal como un compuesto de bromo,

acetaldehído o similares, añadido al mismo.

[Método de pretratamiento de resina de quelato que contiene un anillo de piridina]

5 El método de pretratamiento de la presente invención es un método capaz de impedir la expansión de volumen y la generación de calor de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la conversión de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina que contiene agua como disolvente en una forma  $\text{Br}^-$  (disolvente de ácido acético) de la misma, e incluye, en primer lugar, convertir la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en una forma  $\text{Br}^-$  de la misma (bromación) mediante el uso de una disolución acuosa de ácido bromhídrico que tiene un contenido de HBr de desde el 0,05 al 10% en masa y que tiene un contenido de ácido acético de desde el 0 hasta el 30% en masa, y luego poner en contacto la resina resultante con un disolvente de ácido acético (reemplazo con disolvente de ácido acético).

(Bromación)

15 En el caso en el que la resina de quelato que contiene un anillo de piridina es una forma  $\text{OH}^-$  (forma de disolvente acuoso) de la misma, la resina puede procesarse directamente para pretratamiento. La forma  $\text{OH}^-$  significa que la resina de quelato mantiene retenido un ión hidróxido como anión, como la forma  $\text{Br}^-$  (lo mismo debe aplicarse a la forma  $\text{Cl}^-$  y forma  $\text{SO}_4^{2-}$  que van a mencionarse en el presente documento más adelante). En el caso en el que la resina es una forma  $\text{Cl}^-$  o forma  $\text{SO}_4^{2-}$  de la misma, es preferible que la resina se lave con una disolución de álcali diluido acuoso (por ejemplo, disolución de NaOH 1,5 N acuosa) y luego se lave con agua según un método de lavado habitual con una resina de intercambio iónico para convertir de ese modo la resina en una forma  $\text{OH}^-$  de la misma, y luego se procesa la resina resultante para el pretratamiento según la presente invención. El lavado puede conseguirse en cualquier método de funcionamiento en modo discontinuo o en modo de columna empaquetada (en la que el líquido se alimenta de manera continua desde el fondo de la columna).

20 En el caso en el que el contenido de HBr de la disolución de ácido bromhídrico acuosa que va a usarse en la conversión de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en una forma  $\text{Br}^-$  de la misma sea alto, disminuirá la cantidad del líquido que va ponerse en contacto con la resina y se dificultará el contacto uniforme entre los mismos; pero cuanto del contenido es bajo, deberá usarse una gran cantidad líquido del líquido y el tratamiento será difícil. Desde estos puntos de vista, el intervalo del contenido de HBr es de desde el 0,05 hasta el 10% en masa, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 9% en masa, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 5% en masa, incluso más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 3% en masa.

35 La disolución de ácido bromhídrico acuosa que va a usarse contiene ácido acético en una cantidad de desde el 0 hasta el 30% en masa; y desde el punto de vista de la expansión de volumen, la generación de calor y la generación de burbujas de aire, el contenido de ácido acético es preferiblemente de desde el 0 hasta el 25% en masa, más preferiblemente desde el 0 hasta el 20% en masa.

40 La cantidad del ión bromuro que va a absorberse mediante la resina de quelato que contiene un anillo de piridina, por peso seco de la resina de quelato, es preferiblemente de desde 0,10 hasta 1,60 [g/g de resina seca], más preferiblemente desde 0,10 hasta 1,00 [g/g de resina seca]. Esto es para que la resina pueda presentar suficientemente la actividad de adsorción de la misma cuando se adsorben iones de metales pesados derivados del catalizador, y cuando la cantidad del ión bromuro que la resina retiene es pequeña, entonces puede descender la actividad de adsorción de metales pesados de la resina. Por otro lado, cuando la cantidad del ión bromuro que la resina retiene es excesiva, entonces puede separarse el ión bromuro superfluo de la resina en la adsorción y recogida de los iones de metal pesados, y puede producirse pérdida de ión bromuro. Desde estos puntos de vista, la cantidad del ión bromuro que va a adsorberse mediante la resina de quelato que contiene un anillo de piridina, por peso seco de la resina de quelato, es más preferiblemente de desde 0,20 hasta 0,95 [g/g de resina seca], incluso más preferiblemente desde 0,30 hasta 0,90 [g/g de resina seca].

(Reemplazo con disolvente de ácido acético)

55 El disolvente de ácido acético que va a usarse en el reemplazo con ácido acético, después de que se haya convertido la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en una forma  $\text{Br}^-$  de la misma, es ácido acético que contiene agua que tiene un contenido de agua de desde el 1 hasta el 50% en masa. Esto es debido a que la concentración de agua en el disolvente de ácido acético en el que la resina de quelato que contiene un anillo de piridina se usa realmente se encuentra dentro de ese intervalo; y cuando el contenido de agua es de más del 50% en masa, entonces no es favorable porque el ión bromuro que ha adsorbido la resina se separará parcialmente de la resina. Desde este punto de vista, el contenido de agua del disolvente de ácido acético es preferiblemente de desde el 1 hasta el 30% en masa, más preferiblemente desde el 1 hasta el 13% en masa.

(Condición de pretratamiento)

65 En el pretratamiento de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina, la resina se pone en contacto con cada uno de la disolución de ácido bromhídrico acuosa y el disolvente de ácido acético anteriormente mencionados

en un funcionamiento en modo de columna empaquetada (en la que el líquido se alimenta de manera continua desde el fondo de la columna).

5 La ventaja del funcionamiento en modo de columna empaquetada es que la resina de quelato que contiene un anillo de piridina que contiene agua como disolvente puede cargarse en una columna y la operación de carga puede conseguirse de manera segura y estable. Además, cuando se retira el polvo fino de la resina de quelato a través de la corriente de flujo ascendente antes del pretratamiento, el disolvente acuoso puede usarse sin ninguna limitación, y la retirada de polvo fino puede completarse de manera segura.

10 Sin embargo, cuando no se emplea la condición adecuada en el pretratamiento tras la carga en la columna, entonces la resina puede hincharse, generar calor o generar burbujas de aire y puede experimentar por tanto fractura física o deterioro químico, limitando de ese modo el rendimiento de la resina.

15 La indicación de alimentación de manera continua de la disolución acuosa de ácido bromhídrico desde el fondo de la columna en el tratamiento en modo de columna empaquetada es que la capa de resina de quelato cargada en la columna se fluidiza mediante la corriente de flujo ascendente que se produce en la misma, y en el estado fluidizado, pueden eliminarse las influencias físicas y químicas sobre la resina. El estado fluidizado puede realizarse controlando la velocidad lineal (basándose en una columna vacía) del líquido alimentado que circula hacia arriba en la columna para que sea preferiblemente de desde 0,5 hasta 12 [m/h], más preferiblemente desde 1 hasta 8 [m/h],  
20 incluso más preferiblemente desde 2 hasta 6 [m/h].

25 De manera similar, la indicación de alimentación de manera continua del disolvente de ácido acético desde el fondo de la columna en el tratamiento en modo de columna empaquetada es que la capa de resina de quelato cargada en la columna se fluidiza mediante la corriente de flujo ascendente que se produce en la misma, y en el estado fluidizado, pueden eliminarse las influencias físicas y químicas sobre la resina. El estado fluidizado puede realizarse controlando la velocidad lineal (basándose en una columna vacía) del líquido alimentado que circula hacia arriba en la columna para que sea preferiblemente de desde 0,5 hasta 12 [m/h], más preferiblemente desde 1 hasta 8 [m/h],  
incluso más preferiblemente desde 2 hasta 6 [m/h].

30 La temperatura de la disolución acuosa de ácido bromhídrico y el disolvente de ácido acético que van a usarse para el pretratamiento pueden establecerse libremente en cualquier intervalo que no tenga ninguna influencia sobre la resina de quelato que contiene un anillo de piridina. Cuando la temperatura es baja, la viscosidad del líquido puede aumentar y la resina puede fluidizarse menos; pero por otro lado, cuando la temperatura es mayor de 100°C, entonces el anillo de piridina en la resina se liberará fácilmente. Teniendo en cuenta esto, la temperatura está  
35 preferiblemente dentro de un intervalo de desde 10 hasta 100°C, más preferiblemente desde 15 hasta 90°C, incluso más preferiblemente desde 20 hasta 85°C.

40 Según la presente invención, realizando, en primer lugar, la conversión de Br<sup>-</sup> con una disolución acuosa de ácido bromhídrico y entonces realizando el reemplazo con un disolvente de ácido acético, se impiden el hinchamiento y la generación de calor de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina y la generación de burbujas de aire, y por consiguiente, puede realizarse el pretratamiento de conversión de la resina en una forma Br<sup>-</sup> (disolvente de ácido acético) de la misma sin fractura ni deterioro de la resina. Como resultado, en la presente invención, puede controlarse la expansión de volumen de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la conversión de la  
45 resina en una forma Br<sup>-</sup> (disolvente de ácido acético) de la misma para que se encuentre dentro de un intervalo de preferiblemente desde 1,00 hasta 1,40 veces, más preferiblemente desde 1,00 hasta 1,35 veces, incluso más preferiblemente desde 1,00 hasta 1,30 veces; y además, puede controlarse la elevación de temperatura debida a la generación de calor por la resina de quelato que contiene un anillo de piridina para que se encuentre dentro de un intervalo de preferiblemente desde 0 hasta 15°C, más preferiblemente desde 0 hasta 12°C, incluso más  
50 preferiblemente desde 0 hasta 8°C.

### Ejemplos

55 La presente invención se describe en más detalle mediante los siguientes ejemplos y otros; sin embargo, la presente invención no se limita en ningún caso por estos ejemplos, etc.

En los ejemplos y ejemplos comparativos, se usó "REILLEX® 425 Polymer" (nombre comercial, de Vertellus) como resina de quelato que contiene un anillo de piridina.

60 La tasa de expansión de volumen, la cantidad de ión bromuro adsorbido y la concentración de ión bromuro se determinaron de la siguiente manera:

<Tasa de expansión de volumen>

65 Se determinó la tasa de expansión de volumen de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en el pretratamiento a partir del volumen empaquetado de la capa de resina de quelato (estado estático) antes y después del tratamiento. Cuando el volumen empaquetado antes del tratamiento se representa por  $V_1$  [m<sup>3</sup>] y el volumen

empaquetado tras el tratamiento se representa por  $V_2$  [m<sup>3</sup>], entonces la tasa de expansión de volumen se representa de la siguiente manera:

$$\text{Tasa de expansión de volumen [veces]} = V_2/V_1$$

5

<Cantidad de ión bromuro adsorbido (Br<sup>-</sup>)>

La cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato que contiene un anillo de piridina mediante bromación se calculó de la siguiente manera:

10

Suministro de ión bromuro:  $M_1$  [g]

Suministro de disolución de ácido bromhídrico acuosa:  $X_1$  [%]

15

Contenido de HBr en el suministro de disolución de ácido bromhídrico acuosa:  $C_1$  [%]

$$M_1 = X_1 \times C_1/100$$

20

Emisión de iones bromuro:  $M_2$  [g]

Emisión de líquido:  $X_2$  [g]

Contenido de HBr en la emisión de líquido:  $C_2$  [%]

25

$$M_2 = X_2 \times C_2/100$$

Cantidad de resina de quelato que contiene un anillo de piridina que va a pretratarse:  $R_w$  [g]

Contenido de agua de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina:  $Y$  [%]

30

Cantidad basada en resina seca de resina de quelato que contiene un anillo de piridina:  $R_D$  [g]

$$R_D = R_w \times (100 - Y)/100$$

35

Cantidad de ión bromuro adsorbido por la resina de quelato que contiene un anillo de piridina:  $A$  [g/g de resina seca]

$$A = (M_1 - M_2)/R_D$$

40

<Método para la medición de la concentración de ión bromuro>

Se midió la concentración de ión bromuro usando el siguiente aparato.

Valorador: Valorador automático potenciométrico, AT-510 (de Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.)

45

<Contenido de agua de disolvente de ácido acético>

Medido según el método de valoración de humedad de Karl-Fischer.

50

<Ejemplo 1>

(Carga de resina)

Con un disolvente acuoso, se cargaron 3,85 [kg] de REILLEX® 425Polymer en una columna de vidrio (diámetro interior 100 mm, altura 1500 mm, equipada con rejilla hecha de SUS316 con un tamaño de 80 de malla en el fondo) desde la abertura superior de la misma. Después, se alimentó un disolvente acuoso (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo equipada más abajo que la rejilla, a 30 [l/h] durante 2 horas rebosando a través de la abertura de rebose superior, mediante lo cual se retiró el polvo fino de la resina con la corriente de flujo ascendente que circula en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

60

(Primer tratamiento: bromación)

Se alimentó una disolución de ácido bromhídrico acuosa que tenía un contenido de HBr del 1,2% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h])

basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo la conversión  $\text{Br}^-$  de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en el que la concentración de ión bromuro detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior excedió de 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 3°C. A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 0,71 [g/g de resina seca]. No se formaron burbujas de aire. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 900 mm (tasa de expansión de volumen, 1,20 veces).

10 (Segundo tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético)

Se alimentó un disolvente de ácido acético que tenía un contenido de agua del 7,0% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo el reemplazo con disolvente de ácido acético de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente del disolvente de ácido acético. En el momento en el que el contenido de agua del disolvente de ácido acético detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior alcanzó el 10% en masa o menos, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 5°C. Sólo se formaron escasas burbujas de aire, que, sin embargo, no estaban en el nivel que tiene alguna influencia sobre la capa de resina de quelato. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 920 mm (tasa de expansión de volumen, 1,23 veces).

Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo 2>

25 (Carga de resina)

De la misma manera que en el ejemplo 1, se cargó la resina de quelato en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

30 (Primer tratamiento: bromación)

El primer tratamiento fue el mismo que en el ejemplo 1.

35 Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 3°C. A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 0,75 [g/g de resina seca]. No se formaron burbujas de aire. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 900 mm (tasa de expansión de volumen, 1,20 veces).

40 (Segundo tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético)

El segundo tratamiento fue el mismo que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la temperatura del disolvente de ácido acético desde 24°C hasta 58°C.

45 Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 2°C. No se formaron burbujas de aire. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 925 mm (tasa de expansión de volumen, 1,23 veces).

Los resultados se muestran en la tabla 1.

50 <Ejemplo 3>

(Carga de resina)

55 De la misma manera que en el ejemplo 1, se cargó la resina de quelato en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

(Primer tratamiento: bromación)

60 Se alimentó una disolución de ácido bromhídrico acuosa que tenía un contenido de HBr del 5,0% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo la conversión de  $\text{Br}^-$  de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en el que la concentración de ión bromuro detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior alcanzó más de 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 4°C, pero no se formaron burbujas de aire. La altura de la capa de resina de quelato en un estado

65

estático fue de 900 mm (tasa de expansión de volumen, 1,20 veces). A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 0,98 [g/g de resina seca].

5 (Segundo tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético)

El segundo tratamiento fue el mismo que en el ejemplo 1.

10 Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 5°C. Sólo se formaron escasas burbujas de aire, que, sin embargo, no estaban en el nivel que tiene alguna influencia sobre la capa de resina de quelato. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 920 mm (tasa de expansión de volumen, 1,23 veces).

15 Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo 4>

(Carga de resina)

20 De la misma manera que en el ejemplo 1, se cargó la resina de quelato en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

(Primer tratamiento: bromación)

25 Se alimentó una disolución de ácido bromhídrico acuosa que tenía un contenido de HBr del 10% en masa (temperatura 24°C) en la columna desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo la conversión de Br<sup>-</sup> de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en el que la concentración de ión bromuro detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior excedió de 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 5°C, pero no se formaron burbujas de aire. La altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 910 mm (tasa de expansión de volumen, 1,21 veces). A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 1,53 [g/g de resina seca].

35 (Segundo tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético)

El segundo tratamiento fue el mismo que en el ejemplo 1.

40 Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 5°C. Sólo se formaron escasas burbujas de aire, que, sin embargo, no estaban en el nivel que tiene alguna influencia sobre la capa de resina de quelato. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 930 mm (tasa de expansión de volumen, 1,24 veces).

45 Durante el tratamiento de reemplazo con el disolvente de ácido acético, el ión bromuro adsorbido por la resina de quelato se separó por disolución parcialmente, dando una disolución de residuos de ácido acético difícil de desechar.

Los resultados se muestran en la tabla 1.

50 <Ejemplo comparativo 1>

(Carga de resina)

55 De la misma manera que en el ejemplo 1, se cargó la resina de quelato en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

(Primer tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético)

60 Se alimentó un disolvente de ácido acético que tenía un contenido de agua del 7,0% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo el reemplazo con disolvente de ácido acético de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente del disolvente de ácido acético. En el momento en el que el contenido de agua del disolvente de ácido acético detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior alcanzó el 10% en masa o menos, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 30°C, y se levantó la resina de quelato debido a la generación de

65

burbujas de aire de modo que se rompió la capa de resina de quelato. Tras la operación, se eliminaron las burbujas de aire, y la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 1250 mm (tasa de expansión de volumen, 1,67 veces).

5 (Segundo tratamiento: bromación)

10 Se alimentó un disolvente de ácido acético que tenía un contenido de HBr del 1,2% en masa (contenido de agua del 8,1% en masa) (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo la conversión de Br<sup>-</sup> de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en el que la concentración de ión bromuro detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior excedió de 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 7°C. A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 0,77 [g/g de resina seca]. No se formaron burbujas de aire. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 940 mm (tasa de expansión de volumen, 1,25 veces).

Los resultados se muestran en la tabla 1.

20 <Ejemplo comparativo 2>

(Carga de resina)

25 De la misma manera que en el ejemplo 1, se cargó la resina de quelato en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

(Primer tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético)

30 Se alimentó un disolvente de ácido acético que tenía un contenido de agua del 50% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo el reemplazo con disolvente de ácido acético de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente del disolvente de ácido acético. En el momento en el que el contenido de agua del disolvente de ácido acético detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior alcanzó el 55% en masa o menos, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 22°C, y se levantó la resina de quelato debido a la generación de burbujas de aire de modo que se rompió la capa de resina de quelato. Tras la operación, se eliminaron las burbujas de aire, y la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 1020 mm (tasa de expansión de volumen, 1,36 veces).

40 (Segundo tratamiento: bromación)

El segundo tratamiento fue el mismo que en el ejemplo comparativo 1.

45 Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 5°C. A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 0,77 [g/g de resina seca]. No se formaron burbujas de aire. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 930 mm (tasa de expansión de volumen, 1,24 veces).

Los resultados se muestran en la tabla 1.

50 <Ejemplo comparativo 3>

(Carga de resina)

55 De la misma manera que en el ejemplo 1, se cargó la resina de quelato en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

(Primer tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético y bromación)

60 Se alimentó un disolvente de ácido acético que tenía un contenido de HBr del 1,2% en masa (contenido de agua del 8,1% en masa) (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo el reemplazo con disolvente de ácido acético de y la conversión de Br<sup>-</sup> de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en el que el contenido de agua en el disolvente de ácido acético detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior alcanzó el 10% en masa o menos y cuando la concentración de ión bromuro detectado en la misma excedió de 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la

temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 29°C, y se levantó la resina de quelato debido a la generación de burbujas de aire de modo que se rompió la capa de resina de quelato. A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 0,78 [g/g de resina seca]. Tras la operación, se eliminaron las burbujas de aire, y la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 940 mm (tasa de expansión de volumen, 1,25 veces).

Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 4>

(Carga de resina)

De la misma manera que en el ejemplo 1, se cargó la resina de quelato en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

(Primer tratamiento: bromación)

Se alimentó una disolución de ácido bromhídrico acuosa que tenía un contenido de HBr del 0,03% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo la conversión de Br<sup>-</sup> de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en el que la concentración de ión bromuro detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior excedió de 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 1°C, y no se formaron burbujas de aire. Tras la operación, se eliminaron las burbujas de aire, y la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 890 mm (tasa de expansión de volumen, 1,19 veces). A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 0,62 [g/g de resina seca].

El tiempo utilizado para la bromación fue de 6 días en este caso, mientras que en el ejemplo 1 fue de 4 horas, y se generó una gran cantidad de aguas residuales en este caso.

(Segundo tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético)

El segundo tratamiento fue el mismo que en el ejemplo 1.

Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 5°C. Sólo se formaron escasas burbujas de aire, que, sin embargo, no estaban en el nivel que tiene alguna influencia sobre la capa de resina de quelato. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 915 mm (tasa de expansión de volumen, 1,22 veces).

Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo 5>

(Carga de resina)

De la misma manera que en el ejemplo 1, se cargó la resina de quelato en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

(Primer tratamiento: bromación)

Se alimentó una disolución de ácido bromhídrico acuosa que tenía un contenido de HBr del 1,2% en masa (contenido de ácido acético 25% en masa) (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo la conversión de Br<sup>-</sup> de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en el que la concentración de ión bromuro detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior excedió de 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 12°C. A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 0,74 [g/g de resina seca]. Sólo se formaron escasas burbujas de aire, que, sin embargo, no estaban en el nivel que tiene alguna influencia sobre la capa de resina de quelato. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 940 mm (tasa de expansión de volumen, 1,25 veces).

(Segundo tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético)

El segundo tratamiento fue el mismo que en el ejemplo 1.

Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 1°C. No se formaron burbujas de aire. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 930 mm (tasa de expansión de volumen, 1,24 veces).

5

Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 5>

10 (Carga de resina)

De la misma manera que en el ejemplo 1, se cargó la resina de quelato en la columna. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 750 mm.

15 (Primer tratamiento: bromación)

Se alimentó una disolución de ácido bromhídrico acuosa que tenía un contenido de HBr del 1,2% en masa (contenido de ácido acético del 50% en masa) (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro del fondo a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar de ese modo la conversión de Br<sup>-</sup> de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en el que la concentración de ión bromuro detectado en la descarga de rebose en la abertura de rebose superior excedió de 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 21°C, y se levantó la resina de quelato debido a la generación de burbujas de aire de modo que se rompió la capa de resina de quelato. Tras la operación, se eliminaron las burbujas de aire, y la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 1000 mm (tasa de expansión de volumen, 1,33 veces). A partir del equilibrio entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato fue de 0,75 [g/g de resina seca].

20

25

(Segundo tratamiento: reemplazo con disolvente de ácido acético)

30

El segundo tratamiento fue el mismo que en el ejemplo 1.

Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato se elevó en como máximo 1°C. No se formaron burbujas de aire. Tras la operación, la altura de la capa de resina de quelato en un estado estático fue de 935 mm (tasa de expansión de volumen, 1,25 veces).

35

Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 5
Primer tratamiento	Bromación	Bromación	Bromación	Bromación	Reemplazo con disolvente de ácido acético	Reemplazo con disolvente de ácido acético	Bromación y reemplazo con ácido acético.	Bromación	Bromación	Bromación
Disolución	Disolución acuosa de HBr al 1,2%	Disolución acuosa de HBr al 1,2%	Disolución acuosa de HBr al 5%	Disolución acuosa de HBr al 10%	Ácido acético con el 7,0% de contenido de agua	Ácido acético con el 50% de contenido de agua	Disolución en ácido acético de HBr al 1,2% con el 6,1% de contenido de agua	Disolución acuosa de HBr al 0,03%	Disolución acuosa de HBr al 1,2% con el 25% de contenido de ácido acético	Disolución acuosa de HBr al 1,2% con el 50% de contenido de ácido acético
Temperatura	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Elevación de temperatura	3	3	4	5	30	22	29	1	12	21
Generación de burbujas de aire	no	no	no	no	si	si	si	no	si, pero sólo escasas	si
Tasa de expansión de volumen	1,20	1,20	1,20	1,21	1,67	1,36	1,25	1,19	1,25	1,33
Segundo tratamiento	Reemplazo con disolvente de ácido acético	Bromación	Bromación	X		Reemplazo con disolvente de ácido acético	Reemplazo con disolvente de ácido acético			
Disolución	Ácido acético con el 7,0% de contenido de agua	Ácido acético con el 7,0% de contenido de agua	Ácido acético con el 7,0% de contenido de agua	Ácido acético con el 7,0% de contenido de agua	Disolución en ácido acético de HBr al 1,2% con el 5,1% de contenido de agua	Disolución en ácido acético de HBr al 1,2% con el 8,1% de contenido de agua	Ácido acético con el 7,0% de contenido de agua	Ácido acético con el 7,0% de contenido de agua	Ácido acético con el 7,0% de contenido de agua	Ácido acético con el 7,0% de contenido de agua
Temperatura	24	58	24	24	24	24	24	24	24	24
Elevación de temperatura	5	2	5	5	7	5	5	5	1	1
Generación de burbujas de aire	si, pero sólo escasas	no	si, pero sólo escasas	si, pero sólo escasas	no	no	si, pero sólo escasas	si, pero sólo escasas	no	no
Tasa de expansión de volumen	1,23	1,23	1,23	1,24	1,25	1,24	0,78	1,22	1,24	1,25
Cantidad de Br- adsorbido	0,71	0,75	0,98	1,53	0,77	0,77	0,78	0,62	0,74	0,75
Observaciones				Se generó en el segundo tratamiento una disolución de residuos de ácido acético que contenía HBr				El tiempo de bromación fue largo y se generaron una gran cantidad de aguas residuales		

**Aplicabilidad industrial**

5 La presente invención se refiere a un método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina usada para la adsorción y recogida de un ión de metal pesado y un ión bromuro derivado de un catalizador, a partir del líquido madre de la reacción de oxidación descargado en un procedimiento de producción de ácido tereftálico.

10 Según la presente invención, realizando, en primer lugar, la conversión de  $\text{Br}^-$  con una disolución acuosa de ácido bromhídrico y luego realizando el reemplazo con un disolvente de ácido acético, se impiden el hinchamiento y la generación de calor de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina y la generación de burbujas de aire, y por consiguiente, puede realizarse el pretratamiento de conversión de la resina en una forma  $\text{Br}^-$  (disolvente de ácido acético) de la misma sin fractura ni deterioro de la resina.

## REIVINDICACIONES

1. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina usada para recoger un catalizador de oxidación en fase líquida en un procedimiento de producción de ácido tereftálico,
- 5 comprendiendo el método de pretratamiento:
- en primer lugar, convertir la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en una forma  $\text{Br}^-$  de la misma mediante el uso de una disolución acuosa de ácido bromhídrico que tienen un contenido de HBr de desde el 0,05 hasta el 10% en masa y que tiene un contenido de ácido acético de desde el 0 hasta el 30% en masa; y
- 10 luego, poner en contacto la resina resultante con un disolvente de ácido acético que tiene un contenido de agua del 1 al 50% en masa;
- 15 en el que en la conversión de la resina de quelato que contiene un anillo de piridina en la forma  $\text{Br}^-$  de la misma siendo ácido acético un disolvente, la resina de quelato se carga en una columna, la disolución acuosa de ácido bromhídrico se alimenta de manera continua desde el fondo de la columna en una corriente de flujo ascendente para de ese modo poner en contacto la disolución con la resina de quelato, y luego el disolvente de ácido acético se alimenta de manera continua desde el fondo de la columna en una corriente de flujo ascendente para de ese modo poner en contacto el disolvente con la resina de quelato,
- 20 en el que la resina de quelato que contiene un anillo de piridina se obtiene a través de la copolimerización de un monómero de 4-vinilpiridina y divinilbenceno como agente de reticulación.
- 25 2. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que
- el disolvente de ácido acético tiene un contenido de agua de desde el 1 hasta el 30% en masa.
- 30 3. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que
- el disolvente de ácido acético tiene un contenido de agua de desde el 1 hasta el 13% en masa.
- 35 4. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que
- la resina de quelato que contiene un anillo de piridina antes del pretratamiento es una forma  $\text{OH}^-$  de la misma.
- 40 5. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que
- 45 la cantidad de la disolución acuosa de ácido bromhídrico que va a alimentarse desde el fondo de la columna es, como una velocidad lineal basándose en una columna vacía, de desde 0,5 hasta 12 [m/h].
6. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que
- 50 la cantidad del disolvente de ácido acético que va a alimentarse desde el fondo de la columna es, como una velocidad lineal basándose en una columna vacía, de desde 0,5 hasta 12 [m/h].
7. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene un anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que
- 55 las temperaturas de la disolución acuosa de ácido bromhídrico y del disolvente de ácido acético que van a usarse para el pretratamiento se encuentran dentro de un intervalo de desde 10 hasta 100°C.