

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 935**

51 Int. Cl.:

B01J 38/00 (2006.01)
B01J 23/90 (2006.01)
B01J 45/00 (2006.01)
B01J 49/00 (2007.01)
C07C 51/265 (2006.01)
C07C 63/16 (2006.01)
C07C 63/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2011 PCT/JP2011/053546**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11102479**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2011 E 11744765 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2537584**

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

30 Prioridad:

19.02.2010 JP 2010034276

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2019

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:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 730 935 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 para una resina de quelato que tiene anillo de piridina usada para recoger catalizador en el procedimiento de producción de un ácido carboxílico aromático

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene 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 de las aguas madres de reacción de oxidación descargadas en un procedimiento de producción de un ácido carboxílico aromático excluyendo ácido tereftálico.

10

Técnica anterior

Se produce un ácido carboxílico aromático a través de la oxidación en fase líquida de un hidrocarburo aromático que contiene grupos alquilo, en el que, en general, se usa un catalizador tal como cobalto, manganeso o similares, o se añade un catalizador adicionalmente con un promotor tal como un compuesto de bromo, acetaldehído o similares, en presencia de un disolvente de ácido acético.

15

Una suspensión que contiene el ácido carboxílico aromático producido a través de dicha oxidación en fase líquida se procesa, en general, para su cristalización reduciendo la temperatura de la misma, y luego se procesa adicionalmente para separación sólido-líquido a una presión cercana a la presión normal para proporcionar una torta de ácido carboxílico aromático.

20

Por otro lado, las aguas madres de la reacción de oxidación separadas a través de la separación sólido-líquido contienen componentes de catalizador útiles tales como un ión de metal pesado, un ión bromuro o similares derivados del catalizador, y en uso industrial, el coste de producción debe reducirse reciclando estos componentes de catalizador.

25

Un método de reciclaje lo más simple incluye devolver directamente las aguas madres de la reacción de oxidación al sistema de reacción para reutilizarlas allí dentro, y se emplea ampliamente en un procedimiento de producción a escala industrial. Sin embargo, las aguas madres de la reacción de oxidación están contaminadas con diversas impurezas orgánicas formadas como subproductos e impurezas inorgánicas derivadas de la corrosión de la planta; y se sabe que, cuando las aguas madres de la reacción de oxidación se reutilizan directamente en el sistema de reacción, entonces la concentración de estas impurezas en el sistema de reacción puede aumentar gradualmente, y cuando la concentración sobrepasa un determinado nivel, entonces tendría algunas influencias negativas sobre la reacción de oxidación en fase líquida.

30

35

Por ejemplo, en el caso en que el ácido carboxílico aromático es ácido isoftálico, se dice que la proporción de las aguas madres de la reacción de oxidación que van a devolverse al sistema de reacción es generalmente de desde el 60 hasta el 90%, y las aguas madres de la reacción de oxidación restantes de desde el 10 hasta el 40%, que no se reutilizan en el sistema de reacción, se alimentan a una etapa de recuperación del disolvente, ácido acético. En el caso en que el ácido carboxílico aromático es ácido 2,6-naftalendicarboxílico, se dice que la proporción de las aguas madres de la reacción de oxidación que van a devolverse al sistema de reacción es generalmente de desde el 30 hasta el 90%, y las aguas madres de la reacción de oxidación restantes de desde el 10 hasta el 70%, que no se reutilizan en el sistema de reacción, se alimentan a una etapa de recuperación del disolvente, ácido acético.

40

45

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

50

Tal como se describe en el documento PTL 1, ya que la resina de quelato que contiene anillo de piridina no se usa, en general, en un sistema de disolvente de agua normal sino que se usa en un sistema de disolvente de ácido acético, la resina de quelato necesita reemplazarse con un disolvente de ácido acético por adelantado, y, además, ya que existe un ión bromuro en una alta concentración en las aguas madres de la reacción de oxidación, la resina de quelato necesita albergar un ión bromuro como anión. La condición en que la resina alberga un ión bromuro se denomina a continuación en el presente documento forma de Br⁻.

55

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

60

El hinchamiento de la resina de quelato que contiene anillo de piridina se produce por el cambio en la condición que contiene el disolvente de la resina resultado del reemplazo del disolvente acuoso tomado dentro de la resina con el disolvente de ácido acético. De hecho, cuando un disolvente acuoso de una resina de quelato que contiene anillo de

65

- 5 piridina se reemplaza con un disolvente de ácido acético, la resina se hincha en aproximadamente 1,7 veces basándose en el volumen de relleno de la misma, y al tratar la resina de quelato que contiene anillo de piridina en una cantidad que va a usarse realmente en un procedimiento de producción de ácido carboxílico aromático a escala industrial, debe prestarse atención a la fractura física de la resina a causa del rápido hinchamiento de la misma y a la fractura física de la misma a causa de la consolidación de las resinas juntas.
- 10 La generación de calor de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en el reemplazo del disolvente acuoso con un disolvente de ácido acético es inesperada, y se desconocen los detalles de la razón por la que la resina podría generar calor. Sin embargo, por ejemplo, se sabe que, al reemplazar el disolvente acuoso de la resina de quelato que contiene anillo de piridina cargada en una columna con un disolvente de ácido acético en una corriente de flujo ascendente, la temperatura de la capa de resina de quelato se eleva en aproximadamente 30°C dependiendo de la condición, y tal generación de calor tiene algunas influencia negativas sobre la resina de quelato que contiene anillo de piridina de las que es problemática la resistencia al calor.
- 15 En cuanto a la resistencia al calor de una resina de quelato que contiene anillo de piridina, se describe una prueba de eliminación de anillo de piridina en la bibliografía (véase el documento PTL 2), en la que la resina se añade a una disolución del 90% en masa de ácido acético/el 10% en masa de agua mantenida a ebullición a una temperatura de 110°C, y después de 140 horas, se mide la concentración de nitrógeno en la disolución para determinar la tasa de eliminación de anillo de piridina de la resina, y se sabe que el anillo de piridina se elimina por calor.
- 20 En cuanto a la generación de burbujas de aire, cuando una resina de quelato que contiene anillo de piridina se carga en una columna, hay una posibilidad indeseable de generación de chimeneas y aumento en la diferencia de presión en la capa de resina debido a las burbujas de aire restantes.
- 25 En cuanto a bibliografía que se refiera a una resina de quelato que contiene anillo de piridina, hay una referencia bibliográfica que se refiere a un método de producción para la resina (véase el documento PTL 3), una referencia bibliográfica que se refiere a un método para eliminar selectivamente un ión metálico de una disolución mediante el uso de la resina (véase el documento PTL 4), y una referencia bibliográfica que se refiere a un método de recuperación de un catalizador de oxidación mediante el uso de la resina (véanse los documentos PTL 1 y 5).
- 30 En cuanto a la descripción que se refiere al hinchamiento y contracción de una resina de quelato que contiene 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 volverse enormemente hinchada o contraída por un disolvente de reacción tal como ácido acético o similar, produciendo por tanto 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 de volumen de resina es más del 20%, el cambio en la estructura física del portador de resina se volvería bueno en un grado tal que el efecto de potenciar la estabilidad resistente al calor y la resistencia a la abrasión del portador de resina no podría expresarse”. Sin embargo, las descripciones en los documentos PTL 6, 7 y 8 que se refieren a hinchamiento y contracción de la resina son temas generales, y las referencias bibliográficas no se refieren al hinchamiento y contracción de una resina de quelato que contiene anillo de piridina en el reemplazo del disolvente acuoso para la resina con un disolvente orgánico (metanol, ácido acético, etc.).
- 40
- 45 Por otro lado, los documentos PTL 3 y 5 describen el reemplazo del disolvente acuoso de una resina de quelato que contiene anillo de piridina por un disolvente orgánico (metanol, ácido acético, etc.), pero no tienen apenas descripción indicando, como resultado del reemplazo, el hinchamiento de la resina, la generación de calor de la resina o la generación de burbujas de aire.
- 50 El documento PTL 4 tiene una descripción referente al hinchamiento, que dice que “la fase de contacto se lleva a cabo haciendo que la disolución circule por la capa de resina en la dirección de flujo ascendente para así hinchar el lecho de resina”, sin embargo, esto se refiere al método de contacto en la eliminación de un ión metálico de la disolución, pero no se refiere a un método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene anillo de piridina.
- 55 Además, con referencia al pretratamiento de una resina de quelato que contiene anillo de piridina, el documento PTL 1 tiene una descripción tal como sigue: “para bromar una resina de quelato que contiene anillo de piridina, por ejemplo, pero sin limitarse a ello, existe un método de poner en contacto la resina con una disolución acuosa del compuesto de bromo mencionado anteriormente tal como bromuro de sodio, bromuro de hidrógeno o similares o con una disolución mezclada de dicha disolución acuosa con ácido acético, seguido de lavarla con ácido acético glacial o con ácido acético que contiene agua que tiene una concentración de agua de como mucho el 15% en masa para eliminar el bromo en exceso”. Sin embargo, la bibliografía no divulga ni el fenómeno de hinchamiento de la resina de quelato que contiene anillo de piridina, ni la generación de calor de la resina ni la generación de burbujas de aire en el pretratamiento de la resina.
- 60
- 65 Los documentos de patente EP 2 093 211 A1 y EP 2 093 210 A1 divulgan un método para producir ácido isoftálico y ácido tereftálico, respectivamente, en el que se recuperan componentes de catalizador de aguas madres mediante el

uso una resina de quelato que contiene anillo de piridina de tipo intercambio aniónico.

Lista de referencias

5 Bibliografía de patentes

PTL 1: WO2008/075572

PTL 2: JP-A6-315637

10

PTL 3: JP-A 53-10680

PTL 4: JP-T 2003-527950

15 PTL 5: JP-A 53-102290

PTL 6: JP-A 5-306253

PTL 7: JP-T 6-506211

20

PTL 8: JP-A 2002-233763

Sumario de la invención

25 Problema técnico

Aún no se ha realizado un método industrial capaz de evitar 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 al convertir la resina de quelato que contiene anillo de piridina que contiene agua como disolvente en una forma de Br⁻ de la misma siendo ácido acético un disolvente (a continuación en el presente documento esto puede denominarse "forma de Br⁻ (disolvente de ácido acético)").

30

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

35

Solución al problema

Los presentes inventores han realizado estudios con asiduidad para lograr el objeto mencionado anteriormente y, como resultado, han descubierto un método de pretratamiento simple y estable y han 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 anillo de piridina para recoger un catalizador de oxidación en fase líquida en un procedimiento de producción de un ácido carboxílico aromático excluyendo ácido tereftálico,

45

comprendiendo el método de pretratamiento:

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

50

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

55

en el que al convertir la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la forma de 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 continuamente desde la parte inferior de la columna en una corriente de flujo ascendente para así poner en contacto la disolución con la resina de quelato, y entonces el disolvente de ácido acético se alimenta continuamente desde la parte inferior de la columna en una corriente de flujo ascendente para así poner en contacto el disolvente con la resina de quelato,

60

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

65

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

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

(3) El método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene anillo de piridina según (1), en el que

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

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

la resina de quelato que contiene anillo de piridina antes del pretratamiento es una forma de OH⁻ de la misma.

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

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

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

la cantidad del disolvente de ácido acético que va a alimentarse desde la parte inferior de la columna es, como 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 anillo de piridina según (1) anterior, en el que

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

Efectos ventajosos de la invención

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

Descripción de las realizaciones

[Ácido carboxílico aromático]

El ácido carboxílico aromático al que se refiere la presente invención es uno producido a través de la oxidación en fase líquida de un hidrocarburo aromático que contiene grupos alquilo. El hidrocarburo aromático que contiene grupos alquilo puede ser cualquiera y todos los compuestos en que al menos un grupo metilo se sustituye con un anillo aromático, y en que el anillo aromático puede ser cualquier anillo de hidrocarburo aromático o anillo heteroaromático.

Los ejemplos específicos del hidrocarburo aromático que contiene grupos alquilo incluyen tolueno, ortoxileno, metaxileno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, 2,4-dimetilbenzaldehído, 3,4-dimetilbenzaldehído, 2,4,5-trimetilbenzaldehído, 1,5-dimetilnaftaleno, 2,6-dimetilnaftaleno, etc.

Los ejemplos específicos del ácido carboxílico aromático incluyen ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido metatoluico, ácido trimésico, ácido 3,5-dimetilbenzoico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, etc. Sin embargo, se excluye ácido tereftálico.

[Resina de quelato que contiene anillo de piridina]

La resina de quelato que contiene anillo de piridina para su uso en la presente invención es una que va a usarse en recuperar el catalizador de oxidación en fase líquida en un procedimiento de producción para un ácido carboxílico aromático, y es una resina que tiene un anillo de piridina y obtenida a través de 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.

Una resina de quelato generalmente tiene un ligando que se coordina con un ión metálico para formar un complejo, es un sustrato polimérico insoluble en agua, y tiene la función de adsorber y separar selectivamente un ión metálico específico. Teniendo específicamente un anillo de piridina, la resina de quelato tiene la ventaja de adsorber eficazmente un ión metálico pesado.

Como tal resina de quelato que contiene anillo de piridina, pueden usarse en este caso las disponibles comercialmente. Los productos comerciales incluyen, por ejemplo, "REILLEX® 425Polymer" (nombre comercial de

Vertellus), "Sumichelate® CR-2" (nombre comercial de Sumika Chemtex), etc.

El catalizador de oxidación en fase líquida que va a recuperarse mediante el uso de la resina de quelato que contiene anillo de piridina mencionada anteriormente puede ser uno cualquiera que pueda usarse en un procedimiento de producción para un ácido carboxílico aromático, y, por ejemplo, pero sin limitarse a ello, incluye compuestos de metales pesados tales como compuestos de cobalto, compuestos de manganeso o similares, combinados opcionalmente con cualquier compuesto de níquel, compuesto de cerio, compuesto de circonio, etc. Además, también puede usarse en este caso un catalizador con un promotor, tal como un compuesto de bromo, acetaldehído o similares, añadido a ello.

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

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

(Bromación)

En el caso en que la resina de quelato que contiene anillo de piridina es una forma de OH^- (forma de disolvente acuoso) de la misma, la resina puede procesarse directamente para su pretratamiento. La forma de OH^- significa que la resina de quelato se mantiene albergando un ión hidróxido como anión, tal como la forma de Br^- (lo mismo se aplicará a la forma de Cl^- y forma de SO_4^{2-} que se mencionará a continuación en el presente documento). En el caso en que la resina es una forma de Cl^- o forma de SO_4^{2-} de la misma, es preferible que la resina se lave con una disolución alcalina diluida acuosa (por ejemplo, disolución acuosa de NaOH 1,5 N) y luego se lave con agua según un método de lavado normal con una resina de intercambio iónico para convertir así la resina en una forma de OH^- de la misma, y luego la resina resultante se procesa para su pretratamiento según la presente invención. El lavado puede conseguirse en cualquier método de funcionamiento en modo discontinuo o modo de columna de relleno (en el que el líquido se alimenta continuamente desde la parte inferior de la columna).

En el caso en que el contenido en HBr de la disolución acuosa de ácido bromhídrico que va a usarse al convertir la resina de quelato que contiene anillo de piridina en una forma de Br^- de la misma sea alto, la cantidad del líquido que va a ponerse en contacto con la resina disminuiría y el contacto uniforme entre ellos sería difícil; pero cuando el contenido es bajo, tendría que usarse una gran cantidad del líquido y el tratamiento sería difícil. Desde estos puntos de vista, el intervalo del contenido en HBr es 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.

La disolución acuosa de ácido bromhídrico 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 expansión de volumen, generación de calor y generación de burbujas de aire, el contenido en ácido acético es preferiblemente de desde el 0 hasta el 25% en masa, más preferiblemente desde el 0 hasta el 20% en masa.

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

(Reemplazo con disolvente de ácido acético)

El disolvente de ácido acético que va a usarse en el reemplazo con ácido acético, después de que la resina de quelato que contiene anillo de piridina se haya convertido en una forma de Br^- de la misma, es ácido acético que contiene agua que tiene un contenido en agua de desde el 1 hasta el 50% en masa. Esto es porque la concentración de agua en el disolvente de ácido acético en el que la resina de quelato que contiene anillo de piridina se usa realmente está dentro de ese intervalo; y cuando el contenido en agua es más del 50% en masa, entonces es

desfavorable porque el ión bromuro que ha adsorbido la resina se separaría parcialmente de la resina. Desde este punto de vista, el contenido en agua del disolvente de ácido acético es de preferiblemente desde el 1 hasta el 30% en masa, más preferiblemente desde el 1 hasta el 13% en masa.

5 (Condición de pretratamiento)

10 En el pretratamiento de la resina de quelato que contiene anillo de piridina, la resina se pone en contacto con cada una de las disoluciones acuosas de ácido bromhídrico mencionadas anteriormente y el disolvente de ácido acético en un funcionamiento en modo de columna de relleno (en el que el líquido se alimenta continuamente desde la parte inferior de la columna).

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

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

25 La indicación al alimentar de manera continua la disolución acuosa de ácido bromhídrico desde la parte inferior de la columna en el tratamiento en modo de columna de relleno es que la capa de resina de quelato cargada en la columna se fluidiza mediante la corriente de flujo ascendente que se produce allí dentro, 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 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 De manera similar, la indicación al alimentar de manera continua el disolvente de ácido acético desde la parte inferior de la columna en el tratamiento en modo de columna de relleno es que la capa de resina de quelato cargada en la columna se fluidiza mediante la corriente de flujo ascendente que se produce allí dentro, 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 desde 0,5 hasta 12 [m/h], más preferiblemente desde 1 hasta 8 [m/h], incluso más preferiblemente desde 2 hasta 6 [m/h].

40 La temperatura de la disolución acuosa de ácido bromhídrico y el disolvente de ácido acético que van a usarse para el pretratamiento puede establecerse libremente en cualquier intervalo que no tenga ninguna influencia sobre la resina de quelato que contiene anillo de piridina. Cuando la temperatura es baja, la viscosidad del líquido puede aumentar y la resina podría estar menos fluidizada; pero por otra parte, cuando la temperatura es mayor de 100°C, entonces el anillo de piridina en la resina se desprendería fácilmente. Considerando esto, la temperatura está preferiblemente dentro del intervalo de desde 10 hasta 100°C, más preferiblemente desde 15 hasta 90°C, incluso más preferiblemente desde 20 hasta 85°C.

45 Según la presente invención, la resina de quelato que contiene anillo de piridina primero se convierte en una forma de Br⁻ de la misma con la disolución acuosa de ácido bromhídrico y luego se somete al reemplazo con el disolvente de ácido acético, mediante lo cual se evitan el hinchamiento de la resina de quelato que contiene anillo de piridina, la generación de calor y la generación de burbujas de aire, y por consiguiente, la resina puede convertirse en una forma de Br⁻ (disolvente de ácido acético) de la misma a través del pretratamiento sin fractura o deterioro de la resina. Como resultado, en la presente invención, la expansión de volumen de la resina de quelato que contiene anillo de piridina al convertir la resina en una forma de Br⁻ (disolvente de ácido acético) de la misma puede controlarse para que esté 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, la elevación de temperatura a causa de la generación de calor de la resina de quelato que contiene anillo de piridina puede controlarse para que esté dentro de un intervalo de preferiblemente desde 0 hasta 15°C, más preferiblemente desde 0 hasta 12°C, incluso más preferiblemente desde 0 hasta 8°C.

60 Ejemplos

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

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

ES 2 730 935 T3

La tasa de expansión de volumen, la cantidad de ión bromuro adsorbida y la concentración de ión bromuro se determinaron tal como sigue:

<Tasa de expansión de volumen>

5 La tasa de expansión de volumen de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en pretratamiento se determinó a partir del volumen de relleno de capa de resina de quelato (estado estático) antes y después del tratamiento. Cuando el volumen de relleno antes del tratamiento se representa mediante V_1 [m³] y el volumen de relleno después del tratamiento se representa mediante V_2 [m³], entonces la tasa de expansión de volumen se representa tal como sigue:

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

<Cantidad de ión bromuro (Br⁻) adsorbido >

15 La cantidad del ión bromuro adsorbido por la resina de quelato que contiene anillo de piridina mediante bromación se calculó tal como sigue:

Suministro de iones bromuro: M_1 [g]

20 Suministro de disolución acuosa de ácido bromhídrico: X_1 [g]

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

25
$$M_1 = X_1 \times C_1/100$$

Emisión de iones bromuro: M_2 [g]

Emisión de líquido: X_2 [g]

30 Contenido en HBr en emisión de líquido: C_2 [%]

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

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

Contenido en agua de resina de quelato que contiene anillo de piridina: Y [%]

Cantidad a base de resina en seco de resina de quelato que contiene anillo de piridina: R_D [g]

40
$$R_D = R_w \times (100 - Y)/100$$

Cantidad de ión bromuro adsorbido por la resina de quelato que contiene anillo de piridina: A [g/g de resina en seco]

45
$$A = (M_1 - M_2) / R_D$$

<Método para la medición de concentración de iones bromuro>

La concentración de iones bromuro se midió usando el siguiente aparato.

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

<Contenido en agua del disolvente de ácido acético>

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

<Ejemplo 1>

(Carga de resina)

60 Con un disolvente acuoso, se cargaron 3,85 [kg] de REILLEX® 425 Polymer en una columna de vidrio (diámetro interno 100 mm, altura 1500 mm, equipada con una rejilla compuesta por SUS316 de 80 de malla en la parte inferior) desde la abertura superior de la misma. A continuación, se alimentó un disolvente acuoso (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior equipada más inferior que la rejilla, a 30 [l/h] durante 2 horas con rebosamiento a través de la abertura de desbordamiento superior, por donde se retiró el polvo fino de la resina con la corriente de flujo ascendente circulando en la columna. Después de la operación, la altura de la capa de resina de

quelato en estado estático era de 750 mm.

(Primer tratamiento: Bromación)

5 Se alimentó una disolución acuosa de ácido bromhídrico que tenía un contenido en HBr del 1,2% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar así la conversión de Br⁻ de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en que la concentración de iones bromuro detectada en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior sobrepasó los 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 3°C. A partir del balance entre el suministro y descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato fue de 0,71 [g/g de resina en seco]. No se formaron burbujas de aire. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 900 mm (tasa de expansión de volumen, 1,20 veces).

15

(Segundo tratamiento: Reemplazo con disolvente de ácido acético)

20 Se alimentó un disolvente de ácido acético que tenía un contenido en agua del 7,0% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar así el reemplazo con disolvente de ácido acético de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente del disolvente de ácido acético. En el momento en que el contenido en agua del disolvente de ácido acético detectado en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior alcanzó el 10% en masa o menos, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 5°C. Se formaron algunas burbujas de aire, pero sólo ligeras, que, sin embargo, no estaban al nivel de tener alguna influencia sobre la capa de resina de quelato. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 920 mm (tasa de expansión de volumen, 1,23 veces).

25

Los resultados se muestran en la tabla 1.

30

<Ejemplo 2>

(Carga de resina)

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

(Primer tratamiento: Bromación)

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

Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 3°C. A partir del balance entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato era de 0,75 [g/g de resina en seco]. No se formaron burbujas de aire. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 900 mm (tasa de expansión de volumen, 1,20 veces).

45

(Segundo tratamiento: Reemplazo con disolvente de ácido acético)

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

Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 2°C. No se formaron burbujas de aire. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 925 mm (tasa de expansión de volumen, 1,23 veces).

55

Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo 3>

60 (Carga de resina)

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

65 (Primer tratamiento: Bromación)

Se alimentó una disolución acuosa de ácido bromhídrico que tenía un contenido en HBr del 5,0% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar así la conversión de Br⁻ de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en que la concentración de iones bromuro detectada en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior alcanzó más de 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 4°C, pero no se formaron burbujas de aire. La altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 900 mm (tasa de expansión de volumen, 1,20 veces). A partir del balance entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato era de 0,98 [g/g de resina en seco].

(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 subió en como mucho 5°C. Se formaron algunas burbujas de aire, pero sólo ligeras, que, sin embargo, no estaban al nivel de tener alguna influencia sobre la capa de resina de quelato. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 920 mm (tasa de expansión de volumen, 1,23 veces).

Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo 4>

(Carga de resina)

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

(Primer tratamiento: Bromación)

Se alimentó una disolución acuosa de ácido bromhídrico que tenía un contenido en HBr del 10% en masa (temperatura 24°C) en la columna desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para convertir así la resina de quelato que contiene anillo de piridina en una forma de Br⁻ de la misma en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en que la concentración de iones bromuro detectada en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior sobrepasó los 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 5°C, pero no se formaron burbujas de aire. La altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 910 mm (tasa de expansión de volumen, 1,21 veces). A partir del balance entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato era de 1,53 [g/g de resina en seco].

(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 subió en como mucho 5°C. Se formaron algunas burbujas de aire, pero sólo ligeras, que, sin embargo, no estaban al nivel de tener alguna influencia sobre la capa de resina de quelato. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 930 mm (tasa de expansión de volumen, 1,24 veces).

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

Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 1>

(Carga de resina)

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

(Primer tratamiento: Reemplazo con disolvente de ácido acético)

Se alimentó un disolvente de ácido acético que tenía un contenido en agua del 7,0% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna

vacía) para realizar así el reemplazo con disolvente de ácido acético de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente del disolvente de ácido acético. En el momento en que el contenido en agua del disolvente de ácido acético detectado en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior alcanzó el 10% en masa o menos, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 30°C, y la resina de quelato fue impulsada a causa de la generación de burbujas de aire de modo que la capa de resina de quelato se rompió. Después de la operación, se eliminaron las burbujas de aire, y la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 1250 mm (tasa de expansión de volumen, 1,67 veces).

10 (Segundo tratamiento: Bromación)

Se alimentó un disolvente de ácido acético que tenía un contenido en HBr del 1,2% en masa (contenido en agua del 8,1% en masa) (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar así la conversión de Br⁻ de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en que la concentración de iones bromuro detectada en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior sobrepasó los 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 7°C. A partir del balance entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato era de 0,77 [g/g de resina en seco]. No se formaron burbujas de aire. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 940 mm (tasa de expansión de volumen, 1,25 veces).

Los resultados se muestran en la tabla 1.

25 <Ejemplo comparativo 2>

(Carga de resina)

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

(Primer tratamiento: Reemplazo con disolvente de ácido acético)

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

45 (Segundo tratamiento: Bromación)

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

Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 5°C. A partir del balance entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato era de 0,77 [g/g de resina en seco]. No se formaron burbujas de aire. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 930 mm (tasa de expansión de volumen, 1,24 veces).

Los resultados se muestran en la tabla 1.

55 <Ejemplo comparativo 3>

(Carga de resina)

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

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

Se alimentó un disolvente de ácido acético que tenía un contenido en HBr del 1,2% en masa (contenido en agua del 8,1% en masa) (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de

3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar así el reemplazo con disolvente de ácido acético de y la conversión de Br^- de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en que el contenido en agua en el disolvente de ácido acético detectado en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior alcanzó el 10% en masa o menos y cuando la concentración de iones bromuro detectada en ella sobrepasó los 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 29°C, y la resina de quelato fue impulsada a causa de la generación de burbujas de aire de modo que la capa de resina de quelato se rompió. A partir del balance entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato era de 0,78 [g/g de resina en seco]. Después de la operación, se eliminaron las burbujas de aire, y la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era 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. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 750 mm.

(Primer tratamiento: Bromación)

Se alimentó una disolución acuosa de ácido bromhídrico que tenía un contenido en HBr del 0,03% en masa (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar la conversión de Br^- de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en que la concentración de iones bromuro detectada en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior sobrepasó los 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 1°C, y no se formaron burbujas de aire. Después de la operación, se eliminaron las burbujas de aire, y la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 890 mm (tasa de expansión de volumen, 1,19 veces). A partir del balance entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato era de 0,62 [g/g de resina en seco].

El tiempo necesario para la bromación fue de 6 días en el presente documento, mientras que en el ejemplo 1 fue de 4 horas, y en este caso se generó una gran cantidad de agua residual.

(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 subió en como mucho 5°C. Se formaron algunas burbujas de aire, pero sólo ligeras, que, sin embargo, no estaban al nivel de tener alguna influencia sobre la capa de resina de quelato. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era 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. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 750 mm.

(Primer tratamiento: Bromación)

Se alimentó una disolución acuosa de ácido bromhídrico que tenía un contenido en HBr del 1,2% en masa (contenido en ácido acético del 25% en masa) (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar así la conversión de Br^- de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en que la concentración de iones bromuro detectada en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior sobrepasó los 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 12°C. A partir del balance entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato era de 0,74 [g/g de resina en seco]. Se formaron algunas burbujas de aire, pero sólo ligeras, que, sin embargo, no estaban al nivel de tener alguna

influencia sobre la capa de resina de quelato. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 940 mm (tasa de expansión de volumen, 1,25 veces).

(Segundo tratamiento: Reemplazo con disolvente de ácido acético)

5

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

Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 1°C. No se formaron burbujas de aire. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 930 mm (tasa de expansión de volumen, 1,24 veces).

10

Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 5>

15

(Carga de resina)

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

20

(Primer tratamiento: Bromación)

Se alimentó una disolución acuosa de ácido bromhídrico que tenía un contenido en HBr del 1,2% en masa (contenido en ácido acético del 50% en masa) (temperatura 24°C) desde la abertura de suministro inferior a 30 [l/h] (a una velocidad lineal de 3,8 [m/h] basándose en una columna vacía) para realizar así la conversión de Br⁻ de la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la corriente de flujo ascendente de la disolución. En el momento en que la concentración de iones bromuro detectada en la descarga de desbordamiento en la abertura de desbordamiento superior sobrepasó los 200 ppm, se terminó la operación. Durante la operación, la temperatura de la capa de resina de quelato subió en como mucho 21°C, y la resina de quelato fue impulsada a causa de la generación de burbujas de aire de modo que la capa de resina de quelato se rompió. Después de la operación, se eliminaron las burbujas de aire, y la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 1000 mm (tasa de expansión de volumen, 1,33 veces). A partir del balance entre el suministro y la descarga de ión bromuro, la cantidad del ión bromuro adsorbida por la resina de quelato era de 0,75 [g/g de resina en seco].

25

30

35

(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 subió en como mucho 1°C. No se formaron burbujas de aire. Después de la operación, la altura de la capa de resina de quelato en estado estático era de 935 mm (tasa de expansión de volumen, 1,25 veces).

40

Los resultados se muestran en la tabla 1.

45

[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 5,0%	disolución acuosa de HBr al 10%	ácido acético con el 7,0% de contenido en agua	ácido acético con el 50% de contenido en agua	disolución de ácido acético con HBr al 1,2% con el 8,1% de contenido en agua	disolución acuosa de HBr al 0,03%	disolución acuosa de HBr al 1,2% con el 25% de contenido en ácido acético	disolución acuosa de HBr al 1,2% con el 50% de contenido en ácido acético
Temperatura de Elevación de 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	sí	sí	sí	no	sí, pero sólo ligeras	sí
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						
Disolución	ácido acético con el 7,0% de contenido en agua	ácido acético con el 7,0% de contenido en agua	ácido acético con el 7,0% de contenido en agua	ácido acético con el 7,0% de contenido en agua	disolución de ácido acético con HBr al 1,2% con el 8,1% de contenido en agua	disolución de ácido acético con HBr al 1,2% con el 8,1% de contenido en agua	Reemplazo con disolvente de ácido acético	Reemplazo con disolvente de ácido acético	ácido acético con el 7,0% de contenido en agua	Reemplazo con disolvente de ácido acético
Temperatura de Elevación de 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	sí, pero sólo ligeras	no	sí, pero sólo ligeras	sí, pero sólo ligeras	no	no	no	sí, pero sólo ligeras	no	no
Tasa de expansión de volumen	1,23	1,23	1,23	1,24	1,25	1,24	1,24	1,22	1,24	1,25
Cantidad de Br adsorbida	0,71	0,75	0,98	1,53	0,77	0,77	0,78	0,62	0,74	0,75
Observaciones				Se generó disolución de desecho de ácido acético que contenía HBr en el segundo tratamiento				El tiempo de bromación fue largo y se generó una gran cantidad de agua residual.		

Aplicabilidad industrial

5 La presente invención se refiere a un método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene anillo de piridina usada para la adsorción y la recogida de un ión de metal pesado y un ión bromuro derivados de un catalizador, a partir de las aguas madres de la reacción de oxidación descargadas en un procedimiento de producir un ácido carboxílico aromático.

10 Según la presente invención, realizando en primer lugar la conversión de Br^- con una disolución acuosa de ácido bromhídrico y luego realizando el reemplazo con un disolvente de ácido acético, se evitan el hinchamiento y la generación de calor de la resina de quelato que contiene anillo de piridina y la generación de burbujas de aire, y por consiguiente, puede realizarse el pretratamiento de convertir la resina en una forma de 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 anillo de piridina usada para recoger un catalizador de oxidación en fase líquida en un procedimiento de producción de un ácido carboxílico aromático excluyendo ácido tereftálico,

5

comprendiendo el método de pretratamiento:

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

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

20 en el que al convertir la resina de quelato que contiene anillo de piridina en la forma de 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 continuamente desde la parte inferior de la columna en una corriente de flujo ascendente para así poner en contacto la disolución con la resina de quelato, y entonces el disolvente de ácido acético se alimenta continuamente desde la parte inferior de la columna en una corriente de flujo ascendente para así poner en contacto el disolvente con la resina de quelato,

25 en el que la resina de quelato que contiene anillo de piridina se obtiene a través de copolimerización de un monómero de 4-vinilpiridina y divinilbenceno como agente de reticulación.
2. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que

30 el disolvente de ácido acético tiene un contenido en agua de desde el 1 hasta el 30% en masa.
3. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que

35 el disolvente de ácido acético tiene un contenido en agua de desde el 1 hasta el 13% en masa.
4. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que

40 la resina de quelato que contiene anillo de piridina antes del pretratamiento es una forma de OH⁻ de la misma.
5. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene 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 la parte inferior de la columna es, como velocidad lineal basándose en una columna vacía, desde 0,5 hasta 12 [m/h].
6. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que

50 la cantidad del disolvente de ácido acético que va a alimentarse desde la parte inferior de la columna es, como velocidad lineal basándose en una columna vacía, desde 0,5 hasta 12 [m/h].
7. Método de pretratamiento de una resina de quelato que contiene anillo de piridina según la reivindicación 1, en el que

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