(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 8 月 25 日(25.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/102479 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 38/00 (2006.01) *C07C 51/265* (2006.01)
B01J 23/90 (2006.01) *C07C 63/16* (2006.01)
B01J 45/00 (2006.01) *C07C 63/38* (2006.01)
B01J 49/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053546

(22) 国際出願日: 2011 年 2 月 18 日(18.02.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-034276 2010 年 2 月 19 日(19.02.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 在間　文哉 (**ZAIMA, Fumiya**) [JP/JP]; 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地　三菱瓦斯化学株式会社　水島工場内 Okayama (JP). 藤田　英明 (**FUJITA, Hideaki**) [JP/JP]; 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地　三菱瓦斯化学株式会社　水島工場内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 大谷　保, 外 (**OHTANI, Tamotsu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号ブリヂストン虎ノ門ビル６階　大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/102479 A1

(54) **Title**: PRETREATMENT METHOD FOR CHELATE RESIN HAVING PYRIDINE RING USED FOR COLLECTING CATALYST IN AROMATIC CARBOXYLIC ACID PRODUCTION PROCESS

(54) 発明の名称 : 芳香族カルボン酸類製造プロセスの触媒回収に用いるピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法

(57) **Abstract**: In a process for producing an aromatic carboxylic acid, when a chelate resin having a pyridine ring, which is used in the step for absorbing and collecting a bromide ion and a heavy metal ion derived from a catalyst by means of an oxidation reaction mother liquor, is being subjected to pretreatment, said resin would swell, produce heat, or generate air bubbles, causing the resin to fracture or deteriorate. Under predetermined conditions, a chelate resin having a pyridine ring is brominated using an aqueous hydrobromic acid solution, as the first treatment, and is displaced in an acetic acid solvent in the subsequent second treatment, thereby being able to prevent said resin from fracturing and deteriorating.

(57) 要約:　芳香族カルボン酸類製造プロセスにおいて、酸化反応母液より触媒由来の重金属イオン及び臭化物イオンを吸着回収する工程に用いられるピリジン環含有キレート樹脂を前処理する際に該樹脂の膨潤、発熱または気泡の発生という現象が起こり、該樹脂の破砕や変質を起こすことがある。　ピリジン環含有キレート樹脂を一定の条件のもとに第一処理として臭化水素酸水溶液でＢｒ化を行い、次の第二処理で酢酸溶媒への置換を行うことにより該樹脂の破砕や変質を抑えることができる。

明　細　書

発明の名称 ：

芳香族カルボン酸類製造プロセスの触媒回収に用いるピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族カルボン酸類を製造するプロセスから排出される酸化反応母液より触媒由来の重金属イオン及び臭化物イオンを吸着回収する際に用いられるピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法に関する。

背景技術

[0002] 芳香族カルボン酸類は、アルキル基含有芳香族炭化水素類の液相酸化反応により製造され、通常、酢酸溶媒の存在下、コバルト、マンガン等の触媒、又はさらに臭素化合物、アセトアルデヒド等の促進剤を加えた触媒が用いられる。

かかる液相酸化反応により得られる芳香族カルボン酸類を含有するスラリーについては、通常、温度を下げて晶析操作を行った後、常圧に近い圧力状態で固液分離操作を行い、芳香族カルボン酸ケーキを得る。

一方、固液分離して得られた酸化反応母液には、触媒由来の重金属イオン及び臭化物イオンなどの有用な触媒成分が含まれており、工業的に実施する場合、これらの触媒成分を循環使用することにより、製造コストを下げることが必要になる。

最も簡便な循環方法は、前記酸化反応母液をそのまま反応系に戻して再使用することであり、広く商業規模の製造プロセスにおいて行われている。ところが、該酸化反応母液中には、液相酸化反応で副生する様々な有機不純物や装置の腐食に由来する無機不純物などが混在しており、該酸化反応母液をそのまま反応系に再使用すると、反応系におけるこれらの不純物の濃度が次第に高まり、一定量を超えると液相酸化反応に悪影響を与えることがわかっている。

[0003] 例えば芳香族カルボン酸がイソフタル酸の場合、該酸化反応母液を反応系に戻す割合は、通常、６０～９０％と言われており、反応系に再使用しない１０～４０％の酸化反応母液は、溶媒である酢酸を回収する工程へ送られる。また、芳香族カルボン酸類が２，６－ナフタレンジカルボン酸の場合は、該酸化反応母液を反応系に戻す割合は、通常、３０～９０％と言われており、反応系に再使用しない１０～７０％の酸化反応母液は、溶媒である酢酸を回収する工程へ送られる。

かかる酢酸回収工程へ送られる酸化反応母液から触媒成分を回収・再使用する方法としてピリジン環含有キレート樹脂を用いる方法が提案されている（特許文献１参照）。

[0004] 特許文献１に記載されているように、ピリジン環含有キレート樹脂は通常の水溶媒系ではなく酢酸溶媒系で使用されるため、事前に該キレート樹脂を酢酸溶媒に置き換え、更に酸化反応母液中には臭化物イオンが高濃度で存在するため、該キレート樹脂が陰イオンとして臭化物イオンを保持した状態にする必要がある。この臭化物イオンを保持した状態を、以下、Br^-形と記す。

ところが水を溶媒として含有するピリジン環含有キレート樹脂を酢酸溶媒に接触させると該樹脂の膨潤、発熱、気泡の発生という前処理操作上不都合な現象が起こることが判明した。

ピリジン環含有キレート樹脂の膨潤は樹脂の内部に取り込まれた水溶媒が酢酸溶媒に置き換わり樹脂の溶媒含有状態が変化するために起きる。実際にピリジン環含有キレート樹脂を水溶媒から酢酸溶媒に置き換えると充填体積基準で約１．７倍の膨潤が起き、商業的規模の芳香族カルボン酸製造プロセスで使用する量のピリジン環含有キレート樹脂を処理する場合には樹脂の急激な膨潤による物理的破砕や樹脂同士の圧密による物理的破砕に注意する必要がある。

水溶媒から酢酸溶媒に置換する際のピリジン環含有キレート樹脂の発熱は意外であり、何故発熱するのか詳細はわかっていない。しかし、例えば、塔

に充填したピリジン環含有キレート樹脂をアップフロー流れで水溶媒から酢酸溶媒に置換する際に、条件によっては該キレート樹脂層の温度が約３０℃上昇することがわかっており、このような発熱は耐熱性に課題のあるピリジン環含有キレート樹脂に悪影響を及ぼす。

[0005] ピリジン環含有キレート樹脂の耐熱性については、脱ピリジン環試験として温度１１０℃、沸騰状態の酢酸９０質量%／水１０質量%の溶液中に樹脂を添加し、１４０時間後に溶液中の窒素濃度を測定して樹脂からの脱ピリジン環速度を求めた文献があり（特許文献２参照）、熱によりピリジン環が脱離することが知られている。

気泡の発生についても、塔にピリジン環含有キレート樹脂を充填した場合には、気泡の残留によるチャンネリングの発生や樹脂層の差圧の上昇を引き起こす可能性があり好ましくない。

[0006] ピリジン環含有キレート樹脂に関する文献としては、該樹脂の製造方法（特許文献３参照）、該樹脂を用いて金属イオンを溶液から選択的に除去する方法（特許文献４参照）、該樹脂を用いて酸化触媒を回収する方法（特許文献１，５参照）に関するものがある。

また、ピリジン環含有キレート樹脂の膨潤・収縮に関する記述としては、例えば特許文献６には「架橋度が１０%より低いと、樹脂構造が酢酸等の反応溶媒によって膨潤や収縮を大きく受けやすいものとなり、破損や変質等が生じるので好ましくない。」と記載されている。また、特許文献７には「イオン交換カラムの中で樹脂を水でスラリーにした。樹脂が膨潤し、・・・」と記載されている。更に、特許文献８には「樹脂体積膨張率の値が２０%を超えると、樹脂担体の耐熱安定性および耐摩耗性向上の効果を発現することができない程度に樹脂担体の物理構造の変化が著しくなっているものと考えられる。」と記載されている。しかし、該樹脂の膨潤・収縮に関する特許文献６，７および８の各々の記載は一般的な事項であり、ピリジン環含有キレート樹脂を水溶媒から有機溶媒（メタノール、酢酸など）に置き換える際のキレート樹脂の膨潤、収縮については言及していない。

[0007] 一方、特許文献３，５にはピリジン環含有キレート樹脂を水溶媒から有機溶媒（メタノール、酢酸など）に置き換えることが記載されているが、その結果として該樹脂の膨潤、発熱、気泡が発生するという記述は全く認められない。

また、特許文献４には「樹脂槽を通過して溶液を上昇流の方向に流すことにより樹脂床を膨潤させることにより接触の段階が実施される」と膨潤に関する記述があるが、これは溶液中の金属イオンを除去する際の接触方法に関するものであり、ピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法に関するものではない。

更に、特許文献１にはピリジン環含有キレート樹脂の前処理について、「ピリジン環含有キレート樹脂を臭素型にするには、例えば臭化ナトリウム、臭化水素等の前記臭素化合物の水溶液又は該水溶液と酢酸との混合液を樹脂に接触させた後、氷酢酸又は水分濃度１５質量%以下の含水酢酸を用いて過剰の臭素を洗浄する方法があるが、特にこの方法には制限されない。」との記載がある。しかし、ここにも前処理時のピリジン環含有キレート樹脂の膨潤、発熱、気泡の発生に関しては、開示はない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開２００８／０７５５７２号

特許文献2：特開平６－３１５６３７号公報

特許文献3：特開昭５３－１０６８０号公報

特許文献4：特表２００３－５２７９５０号公報

特許文献5：特開昭５３－１０２２９０号公報

特許文献6：特開平５－３０６２５３号公報

特許文献7：特表平６－５０６２１１号公報

特許文献8：特開２００２－２３３７６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 水を溶媒として含有するピリジン環含有キレート樹脂を、酢酸を溶媒とするＢｒ⁻形（以下、「Ｂｒ⁻形（酢酸溶媒）」と記すことがある）とする際に、該キレート樹脂の膨潤、発熱、気泡の発生をできるだけ抑える方法は工業的には実現されていない。

よって本発明の目的は、上記問題を解決し、ピリジン環含有キレート樹脂の破砕や変質がなく、Ｂｒ⁻形（酢酸溶媒）とするピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法を実現することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、安定かつ簡易な前処理方法を見出し、本発明に到達した。即ち本発明は、以下の（１）～（１２）よりなる。

（１）芳香族カルボン酸類の製造プロセスにおいて液相酸化触媒を回収する時に用いるピリジン環含有キレート樹脂の前処理時、水を溶媒として含有する該ピリジン環含有キレート樹脂を、酢酸を溶媒とするＢｒ⁻形とする際に発生する、該ピリジン環含有キレート樹脂の体積膨張および発熱を抑えるピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法であって、最初に、ＨＢｒ含有量が０．０５～１０質量%であり、かつ、酢酸含有率が０～３０質量%である臭化水素酸水溶液を用いて該ピリジン環含有キレート樹脂をＢｒ⁻形とし、次いで酢酸溶媒と接触させることを特徴とするピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[0011] （２）前記酢酸溶媒の含水率が１～５０質量%であることを特徴とする前記（１）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

（３）前処理前のピリジン環含有キレート樹脂がＯＨ⁻形であることを特徴とする前記（１）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

（４）ピリジン環含有キレート樹脂の体積膨張が１．００～１．４０倍の範囲、かつ、ピリジン環含有キレート樹脂の温度上昇が０～１５℃の範囲であることを特徴とする前記（１）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処

理方法。

（５）ピリジン環含有キレート樹脂をＢｒ⁻形とした時に該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量がキレート樹脂の乾燥重量当たり０．１０～１．６０［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であることを特徴とする前記（１）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

（６）バッチ方式で行うことを特徴とする前記（１）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[0012] （７）ピリジン環含有キレート樹脂を、Ｂｒ⁻形（酢酸溶媒）とする際に、該キレート樹脂を塔に充填し、塔下部より連続的に臭化水素酸水溶液を供給してアップフロー流れで該キレート樹脂と接触させ、次いで塔下部より連続的に酢酸溶媒を供給してアップフロー流れでキレート樹脂と接触させることを特徴とする前記（１）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

（８）塔下部より供給する臭化水素酸水溶液の供給量が塔の空塔基準の線速度で０．５～１２［ｍ／ｈｒ］であることを特徴とする前記（７）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

（９）塔下部より供給する酢酸溶媒の供給量が塔の空塔基準の線速度で０．５～１２［ｍ／ｈｒ］であることを特徴とする前記（７）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

（１０）前処理に使用する前記臭化水素酸水溶液及び前記酢酸溶媒の温度が１０～１００℃の範囲にあることを特徴とする前記（１）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

（１１）前記芳香族カルボン酸類がイソフタル酸であることを特徴とする前記（１）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

（１２）前記芳香族カルボン酸類が２，６－ナフタレンジカルボン酸であることを特徴とする前記（１）に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、最初に臭化水素酸水溶液によるＢｒ⁻形化を行い、次に酢

酸溶媒への置換を行うことにより、ピリジン環含有キレート樹脂の膨潤、発熱、気泡の発生を抑制し、該樹脂の破砕や変質を起こすことなくＢｒ⁻形（酢酸溶媒）とする前処理を行うことが可能である。

発明を実施するための形態

[0014] ［芳香族カルボン酸類］

本発明で言う芳香族カルボン酸類はアルキル基含有芳香族炭化水素類を液相酸化して得られるものである。該アルキル基含有芳香族炭化水素類は、少なくとも一つのメチル基が芳香族性環に置換した化合物であればよく、芳香族性環は、芳香族性炭化水素環、芳香族性複素環のいずれであっても良い。

アルキル基含有芳香族炭化水素類の具体的な例としては、トルエン、オルソキシレン、メタキシレン、１，３，５－トリメチルベンゼン、１，２，４－トリメチルベンゼン、１，２，４，５－テトラメチルベンゼン、２，４－ジメチルベンズアルデヒド、３，４－ジメチルベンズアルデヒド、２，４，５－トリメチルベンズアルデヒド、１，５－ジメチルナフタレン、２，６－ジメチルナフタレン等を挙げることができる。

芳香族カルボン酸類の具体的な例としては、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、メタトルイル酸、トリメシン酸、３，５－ジメチル安息香酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。ただし、テレフタル酸を除く。

[0015] ［ピリジン環含有キレート樹脂］

本発明で使用するピリジン環含有キレート樹脂とは、芳香族カルボン酸の製造プロセスにおいて液相酸化触媒を回収する時に用いるものであり、４－ビニルピリジン単量体と架橋剤としてジビニルベンゼンとを共重合して得られるピリジン環を有する樹脂のことである。該樹脂の製造方法については特許文献３に詳細に記載されている。

キレート樹脂は一般に金属イオンに配位して錯体を形成する配位子を持ち、水に不溶性の高分子基体であり、特定の金属イオンを選択的に吸着分離す

る機能を有しており、特にピリジン環を含有することで、重金属イオンを効率よく吸着するという利点を有する。

このようなピリジン環含有キレート樹脂は市販されているものを使用してもよく、市販品としては、例えば「ＲＥＩＬＬＥＸ（登録商標）４２５Ｐｏｌｙｍｅｒ」（商品名、Ｖｅｒｔｅｌｌｕｓ社製）、「スミキレート（登録商標）ＣＲ－２」（商品名、住化ケムテックス株式会社製）等が挙げられる。

[0016] なお、上記ピリジン環含有キレート樹脂を用いて回収される液相酸化触媒としては、芳香族カルボン酸の製造プロセスにおいて用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、コバルト化合物、マンガン化合物等の重金属化合物、及び必要に応じて、ニッケル化合物、セリウム化合物、ジルコニウム化合物などを組み合わせたものが挙げられる。また、臭素化合物、アセトアルデヒド等の促進剤を加えた触媒が使用できる。

[0017] ［ピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法］

本発明の前処理方法は、水を溶媒として含有するピリジン環含有キレート樹脂をBr^-形（酢酸溶媒）とする際に発生する、ピリジン環含有キレート樹脂の体積膨張および発熱を抑える方法であって、最初に、ＨＢｒ含有量が０．０５～１０質量%であり、かつ、酢酸含有率が０～３０質量%である臭化水素酸水溶液を用いて該ピリジン環含有キレート樹脂をBr^-形とし（臭素化）、次いで酢酸溶媒と接触させる（酢酸溶媒置換）ものである。

[0018] （臭素化）

ピリジン環含有キレート樹脂がOH^-形（水溶媒形）であるときはそのまま前処理を行うことができる。なお、OH^-形とはBr^-形と同様に、該キレート樹脂が陰イオンとして水酸化物イオンを保持した状態のことである（以下のCl^-形やSO_4^{2-}形でも同様）。該樹脂がCl^-形やSO_4^{2-}形等である場合は、一般的なイオン交換樹脂の洗浄方法により希アルカリ水溶液（例えば１．５Ｎ－ＮａＯＨ水溶液）による洗浄、水洗浄を行い、該樹脂をOH^-形にしてから本発明の前処理を行うのが好ましい。これらの洗浄はバッチ方式、充填塔

方式（塔下部より連続的に液を供給）のいずれの方法でも行うことができる。

[0019] ピリジン環含有キレート樹脂をＢｒ⁻形にする際に用いる臭化水素酸水溶液のＨＢｒ含有量が高い場合は該樹脂と接触する液量が少なくなり均一に接触することが難しくなり、低い場合は大量の液を処理することになり扱いが容易でない。上記観点から、ＨＢｒ含有量の範囲は、０．０５～１０質量%であり、好ましくは０．０５～９質量%であり、より好ましくは０．０５～５質量%であり、更に好ましくは０．０５～３質量%である。

また、臭化水素酸水溶液としては、酢酸を０～３０質量%含有したものを用いるが、体積膨張、発熱、気泡の発生等の観点から、上記酢酸の含有量は好ましくは０～２５質量%であり、より好ましくは０～２０質量%である。

[0020] ピリジン環含有キレート樹脂に吸着させる臭化物イオンの量は該樹脂の乾燥重量当たり０．１０～１．６０［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であることが好ましく、０．１０～１．００［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であることがより好ましい。これは該樹脂に触媒由来の重金属イオンを吸着させる際にその吸着活性を十分に引き出すためであり、該樹脂の保持する臭化物イオン量が少ないと重金属イオンの吸着活性が低下してしまう。一方、該樹脂の臭化物イオン保持量が過剰な場合、重金属イオンの吸着・回収時に余分な臭化物イオンが脱離して、臭化物イオンのロスが発生する。以上の観点から、ピリジン環含有キレート樹脂に吸着させる臭化物イオンの量は該樹脂の乾燥重量当たり０．２０～０．９５［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であることがより好ましく、０．３０～０．９０［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であることが更に好ましい。

[0021] （酢酸溶媒置換）

ピリジン環含有キレート樹脂をＢｒ⁻形にした後、酢酸に置換する際に用いる酢酸溶媒としては含水率が１～５０質量%含水酢酸が好ましい。これは実際にピリジン環含有キレート樹脂が使用される時の酢酸溶媒中の水分濃度がその範囲になるためであり、含水率が５０質量%を超えると該樹脂に吸着した臭化物イオンの一部が脱離するので好ましくない。上記観点から、酢酸溶

媒中の含水率は、１～３０質量%であることがより好ましく、１～１３質量%であることが更に好ましい。

[0022] （前処理条件）

ピリジン環含有キレート樹脂の前処理においては、前記臭化水素酸水溶液及び酢酸溶媒の各々との接触は、いずれもバッチ方式、充填塔方式（塔下部より連続的に液を供給）のいずれの方法でも行うことができる。

バッチ方式の利点は前処理中の該樹脂の状態を観察できることであり、容器内で攪拌しているために該樹脂が膨潤や収縮を起こしても樹脂同士の物理的接触による破砕を受けにくい。また、樹脂全体を均一に処理することができる。前処理による熱の発生も平均化されるために該樹脂への影響が出にくく、気泡の発生も問題にならない。しかし、前処理の終了したピリジン環含有キレート樹脂（Br^-形（酢酸溶媒））を最終的な使用形態である塔に充填するには有機溶媒や強酸が人体や環境に暴露しない方法を取る必要があり、操作が煩雑になる。

[0023] 充填塔方式の利点は水を溶媒として含有するピリジン環含有キレート樹脂の状態で塔に充填できることであり、充填作業を安全かつ安定に行うことができる。また、前処理を行う前に該キレート樹脂の微粉をアップフロー流れで除去する際に水溶媒を制限なく用いることができ、確実に微粉除去を行うことができる。

しかし、塔充填後に前処理を行う際に適当な条件を取らないと該樹脂の膨潤、発熱、気泡の発生による物理的破砕や化学的変質を起こし、該樹脂の性能を損なうことになる。

[0024] 充填塔方式で塔下部より連続的に臭化水素酸水溶液を供給する際の目安は、塔内に充填された該キレート樹脂層が上昇流で流動化することであり、流動状態では該樹脂への物理的及び化学的影響を無くすことができる。このような流動状態は、供給液が塔内を上昇する線速度（塔の空塔基準）を好ましくは０．５～１２［ｍ／ｈｒ］、より好ましくは１～８［ｍ／ｈｒ］、更に好ましくは２～６［ｍ／ｈｒ］の範囲にすることで実現できる。

同様に充填塔方式で塔下部より連続的に酢酸溶媒を供給する際の目安は、塔内に充填された該キレート樹脂層が上昇流で流動化することであり、流動状態では該樹脂への物理的及び化学的影響を無くすことができる。このような流動状態は、供給液が塔内を上昇する線速度（塔の空塔基準）を好ましくは０．５～１２［ｍ／ｈｒ］、より好ましくは１～８［ｍ／ｈｒ］、更に好ましくは２～６［ｍ／ｈｒ］の範囲にすることで実現できる。

[0025] 前処理に用いる臭化水素酸水溶液及び酢酸溶媒の温度はピリジン環含有キレート樹脂に影響のない範囲で任意に設定できる。温度が低いと液の粘度が増して該樹脂が流動化しにくくなり、一方温度が１００℃を超えると該樹脂中のピリジン環が脱離し易くなることを考慮すると、上記温度は、好ましくは１０～１００℃、より好ましくは１５～９０℃、更に好ましくは２０～８５℃の範囲が好ましい。

[0026] 本発明によれば、最初に前記臭化水素酸水溶液によるBr^-形化を行い、次に前記酢酸溶媒への置換を行うことにより、ピリジン環含有キレート樹脂の膨潤、発熱、気泡の発生を抑制し、該樹脂の破砕や変質を起こすことなくBr^-形（酢酸溶媒）とする前処理を行うことが可能となる。この結果、本発明においては、前記ピリジン環含有キレート樹脂をBr^-形（酢酸溶媒）とする際に発生する膨潤による体積膨張は好ましくは１．００～１．４０倍、より好ましくは１．００～１．３５倍、更に好ましくは１．００～１．３０倍の範囲とすることができ、かつ、ピリジン環含有キレート樹脂の発熱による温度上昇は好ましくは０～１５℃、より好ましくは０～１２℃、更に好ましくは０～８℃の範囲とすることができる。

実施例

[0027] 以下、実施例等により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

各実施例及び比較例では、ピリジン環含有キレート樹脂として「ＲＥＩＬＬＥＸ（登録商標）４２５Ｐｏｌｙｍｅｒ」（商品名、Ｖｅｒｔｅｌｌｕｓ社製）を使用した。

また、体積膨張率、吸着臭化物イオン量および臭化物イオン濃度等は以下により求めた。

[0028] ＜体積膨張率＞

前処理時におけるピリジン環含有キレート樹脂の体積膨張率は処理前後の該キレート樹脂層充填体積（静置状態）より求めた。処理前の充填体積をV_1［m^3］、処理後の充填体積をV_2［m^3］とすると、体積膨張率は以下のようになる。

体積膨張率［倍］＝V_2／V_1

[0029] ＜吸着臭化物イオン（Br^-）量＞

臭素化処理によりピリジン環含有キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は以下のように算出した。

・供給臭化物イオン量：M_1［ｇ］

・臭化水素酸水溶液供給量：X_1［ｇ］

・供給臭化水素酸水溶液のＨＢｒ含有量：C_1［％］

$M_1＝X_1×C_1／１００$

・排出臭化物イオン量：M_2［ｇ］

・排出液量：X_2［ｇ］

・排出液のＨＢｒ含有量：C_2［％］

$M_2＝X_2×C_2／１００$

・前処理するピリジン環含有キレート樹脂量：R_W［ｇ］

・ピリジン環含有キレート樹脂の含水率：Ｙ［％］

・乾燥樹脂ベースのピリジン環含有キレート樹脂量：R_D［ｇ］

$R_D＝R_W×（１００－Y）／１００$

・ピリジン環含有キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量：Ａ［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］

$A＝（M_1－M_2）／R_D$

[0030] ＜臭化物イオンの濃度の測定方法＞

臭化物イオンの濃度は、以下装置を用いて測定した。

滴定装置：電位差自動滴定装置　ＡＴ－５１０（京都電子工業株式会社製）

＜酢酸溶媒の含水率＞

カールフィッシャー法にて測定した。

[0031] ＜実施例１＞

（樹脂充填）

ガラス製の塔（内径１００ｍｍ、高さ１５００ｍｍ、下部に８０メッシュＳＵＳ３１６製網の目皿付）にＲＥＩＬＬＥＸ（登録商標）４２５Ｐｏｌｙｍｅｒ３．８５［ｋｇ］を水溶媒で上部開口部より充填した。次に目皿より下部にある下部供給口より水溶媒（温度２４℃）を３０［Ｌ／ｈｒ］で２時間供給して上部オーバーフロー口に排出し、塔内のアップフロー流れで該樹脂の微粉を除去した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

[0032] （第一処理：臭素化）

ＨＢｒ含有量が１．２質量%である臭化水素酸水溶液（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂のBr^-形化を行った。上部オーバーフロー口の排出液中に臭化物イオン濃度が２００ｐｐｍを超えて検出されたところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で３℃上昇した。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は０．７１［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。気泡の発生は見られなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９００ｍｍ（体積膨張率１．２０倍）であった。

[0033] （第二処理：酢酸溶媒置換）

含水率が７．０質量%である酢酸溶媒（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂の酢酸溶媒置換を行った。上部オーバーフロー口より排出される酢酸溶媒の含水率が１０質量%以下になったところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で５

℃上昇した。ごく僅かに気泡の発生が見られたが、該キレート樹脂層に影響を与えるほどではなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９２０ｍｍ（体積膨張率１．２３倍）であった。

結果を表１に示す。

[0034] ＜実施例２＞

（樹脂充填）

実施例１と同様にキレート樹脂を充填した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

（第一処理：臭素化）

実施例１と同様に第一処理を行った。

この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で３℃上昇した。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は０．７５［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。気泡の発生は見られなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９００ｍｍ（体積膨張率１．２０倍）であった。

[0035] （第二処理：酢酸溶媒置換）

酢酸溶媒の温度を２４℃から５８℃に変更した以外は実施例１と同様に第二処理を行った。

この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で２℃上昇した。気泡の発生は見られなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９２５ｍｍ（体積膨張率１．２３倍）であった。

結果を表１に示す。

[0036] ＜実施例３＞

（樹脂充填）

実施例１と同様にキレート樹脂を充填した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

（第一処理：臭素化）

ＨＢｒ含有量が５．０質量%である臭化水素酸水溶液（温度２４℃）を下

部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂のＢｒ⁻形化を行った。上部オーバーフロー口の排出液中に臭化物イオン濃度が２００ｐｐｍを超えて検出されたところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で４℃上昇し、更に気泡の発生は見られなかった。静置した状態での該キレート樹脂層高さは９００ｍｍ（体積膨張率１．２０倍）であった。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は０．９８［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。

[0037] （第二処理：酢酸溶媒置換）

実施例１と同様に第二処理を行った。

この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で５℃上昇した。ごく僅かに気泡の発生が見られたが、該キレート樹脂に影響を与えるほどではではなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９２０ｍｍ（体積膨張率１．２３倍）であった。

結果を表１に示す。

[0038] ＜実施例４＞

（樹脂充填）

実施例１と同様にキレート樹脂を充填した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

（第一処理：臭素化）

ＨＢｒ含有量が１０質量%である臭化水素酸水溶液（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂のＢｒ⁻形化を行った。上部オーバーフロー口の排出液中に臭化物イオン濃度が２００ｐｐｍを超えて検出されたところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で５℃上昇し、更に気泡の発生は見られなかった。静置した状態での該キレート樹脂層高さは９１０ｍｍ（体積膨張率１．２１倍）であった。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した

臭化物イオンの量は１．５３［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。

[0039] （第二処理：酢酸溶媒置換）

実施例１と同様に第二処理を行った。

この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で５℃上昇した。ごく僅かに気泡の発生が見られたが、該キレート樹脂に影響を与えるほどではではなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９３０ｍｍ（体積膨張率１．２４倍）であった。

酢酸溶媒へ置換中に該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの一部が溶離し、処分に困る酢酸廃液が発生した。

結果を表１に示す。

[0040] ＜比較例１＞

（樹脂充填）

実施例１と同様にキレート樹脂を充填した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

（第一処理：酢酸溶媒置換）

含水率が７．０質量%である酢酸溶媒（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂の酢酸溶媒置換を行った。上部オーバーフロー口より排出される酢酸溶媒の含水率が１０質量%以下になったところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で３０℃上昇し、更に気泡の発生により樹脂が押し上げられ、該キレート樹脂層が分割した。終了後に気泡を抜き、静置した状態での該キレート樹脂層高さは１２５０ｍｍ（体積膨張率１．６７倍）であった。

[0041] （第二処理：臭素化）

ＨＢｒ含有量が１．２質量%である酢酸溶媒（含水率８．１質量%）（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂のBr^-形化を行った。上部オーバーフロー口の排出液中に臭化物イオン濃度が

２００ｐｐｍを超えて検出されたところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で７℃上昇した。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は０．７７［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。気泡の発生は見られなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９４０ｍｍ（体積膨張率１．２５倍）であった。

結果を表１に示す。

[0042] ＜比較例２＞

（樹脂充填）

実施例１と同様にキレート樹脂を充填した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

（第一処理：酢酸溶媒置換）

含水率が５０質量%である酢酸溶媒（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂の酢酸溶媒置換を行った。上部オーバーフロー口より排出される酢酸溶媒の含水率が５５質量%以下になったところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で２２℃上昇し、更に気泡の発生により樹脂が押し上げられ、該キレート樹脂層が分割した。終了後に気泡を抜き、静置した状態での該キレート樹脂層高さは１０２０ｍｍ（体積膨張率１．３６倍）であった。

[0043] （第二処理：臭素化）

比較例１と同様に第二処理を行った。

この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で５℃上昇した。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は０．７７［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。気泡の発生は見られなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９３０ｍｍ（体積膨張率１．２４倍）であった。

結果を表１に示す。

[0044] ＜比較例３＞

（樹脂充填）

実施例１と同様にキレート樹脂を充填した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

（第一処理：酢酸溶媒置換及び臭素化）

ＨＢｒ含有量が１．２質量%である酢酸溶媒（含水率８．１質量%）（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂の酢酸溶媒置換及びBr^-形化を行った。上部オーバーフロー口より排出される酢酸溶媒の含水率が１０質量%以下になり、かつ臭化物イオン濃度が２００ｐｐｍを超えて検出されたところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で２９℃上昇し、更に気泡の発生により樹脂が押し上げられ、該キレート樹脂層が分割した。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は０．７８［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。終了後に気泡を抜き、静置した状態での該キレート樹脂層高さは９４０ｍｍ（体積膨張率１．２５倍）であった。

結果を表１に示す。

[0045] ＜比較例４＞

（樹脂充填）

実施例１と同様にキレート樹脂を充填した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

（第一処理：臭素化）

ＨＢｒ含有量が０．０３質量%である臭化水素酸水溶液（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂のBr^-形化を行った。上部オーバーフロー口の排出液中に臭化物イオン濃度が２００ｐｐｍを超えて検出されたところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で１℃上昇し、更に気泡の発生は見られなかった。終了後に

気泡を抜き、静置した状態での該キレート樹脂層高さは８９０ｍｍ（体積膨張率１．１９倍）であった。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は０・６２［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。

臭素化に要した時間は、実施例１では４時間であったのに対し６日間であり、大量の排水が発生した。

[0046] （第二処理：酢酸溶媒置換）

実施例１と同様に第二処理を行った。

この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で５℃上昇した。ごく僅かに気泡の発生が見られたが、該キレート樹脂に影響を与えるほどではではなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９１５ｍｍ（体積膨張率１．２２倍）であった。

結果を表１に示す。

[0047] ＜実施例５＞

（樹脂充填）

実施例１と同様にキレート樹脂を充填した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

（第一処理：臭素化）

ＨＢｒ含有量が１．２質量%である臭化水素酸水溶液（酢酸含有量２５質量%）（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂のＢｒ⁻形化を行った。上部オーバーフロー口の排出液中に臭化物イオン濃度が２００ｐｐｍを超えて検出されたところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で１２℃上昇した。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は０．７４［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。ごく僅かに気泡の発生が見られたが、該キレート樹脂層に影響を与えるほどではなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９４０ｍｍ（体積膨張率１．２５倍）で

あった。

[0048] （第二処理：酢酸溶媒置換）

実施例１と同様に第二処理を行った。

この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で１℃上昇した。気泡の発生は見られなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９３０ｍｍ（体積膨張率１．２４倍）であった。

結果を表１に示す。

[0049] ＜比較例５＞

（樹脂充填）

実施例１と同様にキレート樹脂を充填した。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは７５０ｍｍであった。

（第一処理：臭素化）

ＨＢｒ含有量が１．２質量%である臭化水素酸水溶液（酢酸含有量５０質量%）（温度２４℃）を下部供給口より３０［Ｌ／ｈｒ］で供給し（空塔基準の線速度３．８［ｍ／ｈｒ］）、アップフロー流れでピリジン環含有キレート樹脂のＢｒ$^-$形化を行った。上部オーバーフロー口の排出液中に臭化物イオン濃度が２００ｐｐｍを超えて検出されたところで操作を終了した。この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で２１℃上昇し、更に気泡の発生により樹脂が押し上げられ、該キレート樹脂層が分割した。終了後に気泡を抜き、静置した状態での該キレート樹脂層高さは１０００ｍｍ（体積膨張率１．３３倍）であった。また、臭化物イオンの供給と排出の収支より、該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量は０．７５［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であった。

[0050] （第二処理：酢酸溶媒置換）

実施例１と同様に第二処理を行った。

この操作中、該キレート樹脂層の温度は最大で１℃上昇した。気泡の発生は見られなかった。終了後に静置した状態での該キレート樹脂層高さは９３５ｍｍ（体積膨張率１．２５倍）であった。

結果を表１に示す。

[0051]

[表1]

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例5	比較例5
第一処理		臭素化	臭素化	臭素化	臭素化	酢酸溶媒置換	酢酸溶媒置換	臭素化一酢酸置換	臭素化	臭素化	臭素化
溶液		1.2%HBr水溶液	1.2%HBr水溶液	5.0%HBr水溶液	10%HBr水溶液	7.0%含水酢酸	50%含水酢酸	1.2%HBr酢酸溶液8.1%含水	0.03%HBr水溶液	1.2%HBr水溶液25%酢酸含有	1.2%HBr水溶液50%酢酸含有
温度	[℃]	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
温度上昇	[℃]	3	3	4	5	30	22	29	1	12	21
気泡の発生		なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	なし	ごく僅か	あり
体積膨張率	[倍]	1.20	1.20	1.20	1.21	1.67	1.36	1.25	1.19	1.25	1.33
第二処理		酢酸溶媒置換	酢酸溶媒置換	酢酸溶媒置換	酢酸溶媒置換	臭素化	臭素化		酢酸溶媒置換	酢酸溶媒置換	酢酸溶媒置換
溶液		7.0%含水酢酸	7.0%含水酢酸	7.0%含水酢酸	7.0%含水酢酸	1.2%HBr酢酸溶液8.1%含水	1.2%HBr酢酸溶液8.1%含水		7.0%含水酢酸	7.0%含水酢酸	7.0%含水酢酸
温度	[℃]	24	58	24	24	24	24		24	24	24
温度上昇	[℃]	5	2	5	5	7	5		5	1	1
気泡の発生		ごく僅か	なし	ごく僅か	ごく僅か	なし	なし		ごく僅か	なし	なし
体積膨張率	[倍]	1.23	1.23	1.23	1.24	1.25	1.24		1.22	1.24	1.25
吸着Br^-量	[g/g-樹脂]	0.71	0.75	0.98	1.53	0.77	0.77	0.78	0.62	0.74	0.75
備考					第二処理によりHBr含有酢酸廃液が発生				臭素化時間が長く、大量の排水が発生		

産業上の利用可能性

[0052] 本発明は、芳香族カルボン酸類を製造するプロセスから排出される酸化反応母液より触媒由来の重金属イオン及び臭化物イオンを吸着回収する際に用いられるピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法に関する。

本発明によれば、最初に臭化水素酸水溶液によるBr^-形化を行い、次に酢酸溶媒への置換を行うことにより、ピリジン環含有キレート樹脂の膨潤、発熱、気泡の発生を抑制し、該樹脂の破砕や変質を起こすことなくBr^-形（酢酸溶媒）とする前処理を行うことが可能である。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族カルボン酸類の製造プロセスにおいて液相酸化触媒を回収する時に用いるピリジン環含有キレート樹脂の前処理時、水を溶媒として含有する該ピリジン環含有キレート樹脂を、酢酸を溶媒とするＢｒ⁻形とする際に発生する、該ピリジン環含有キレート樹脂の体積膨張および発熱を抑えるピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法であって、最初に、ＨＢｒ含有量が０．０５～１０質量%であり、かつ、酢酸含有率が０～３０質量%である臭化水素酸水溶液を用いて該ピリジン環含有キレート樹脂をＢｒ⁻形とし、次いで酢酸溶媒と接触させることを特徴とするピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項2] 前記酢酸溶媒の含水率が１～５０質量%であることを特徴とする請求項１に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項3] 前処理前のピリジン環含有キレート樹脂がＯＨ⁻形であることを特徴とする請求項１に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項4] ピリジン環含有キレート樹脂の体積膨張が１．００～１．４０倍の範囲、かつ、ピリジン環含有キレート樹脂の温度上昇が０～１５℃の範囲であることを特徴とする請求項１に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項5] ピリジン環含有キレート樹脂をＢｒ⁻形とした時に該キレート樹脂に吸着した臭化物イオンの量がキレート樹脂の乾燥重量当たり０．１０～１．６０［ｇ／ｇ－乾燥樹脂］であることを特徴とする請求項１に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項6] バッチ方式で行うことを特徴とする請求項１に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項7] ピリジン環含有キレート樹脂を、酢酸を溶媒とするＢｒ⁻形とする際に、該キレート樹脂を塔に充填し、塔下部より連続的に臭化水素酸水溶液を供給してアップフロー流れで該キレート樹脂と接触させ、次

いで塔下部より連続的に酢酸溶媒を供給してアップフロー流れでキレート樹脂と接触させることを特徴とする請求項１に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項8] 塔下部より供給する臭化水素酸水溶液の供給量が塔の空塔基準の線速度で０．５～１２［ｍ／ｈｒ］であることを特徴とする請求項７に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項9] 塔下部より供給する酢酸溶媒の供給量が塔の空塔基準の線速度で０．５～１２［ｍ／ｈｒ］であることを特徴とする請求項７に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項10] 前処理に使用する前記臭化水素酸水溶液及び前記酢酸溶媒の温度が１０～１００℃の範囲にあることを特徴とする請求項１に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項11] 前記芳香族カルボン酸類がイソフタル酸であることを特徴とする請求項１に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

[請求項12] 前記芳香族カルボン酸類が２，６－ナフタレンジカルボン酸であることを特徴とする請求項１に記載のピリジン環含有キレート樹脂の前処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/053546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J38/00(2006.01)i, *B01J23/90*(2006.01)i, *B01J45/00*(2006.01)i, *B01J49/00*(2006.01)i, *C07C51/265*(2006.01)i, *C07C63/16*(2006.01)i, *C07C63/38*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J38/00, B01J23/90, B01J45/00, B01J49/00, C07C51/265, C07C63/16, C07C63/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/022237 A2 (DOW ITALIA S.R.L.), 19 February 2009 (19.02.2009), the entire description & JP 2010-527785 A & EP 2158039 A & KR 10-2010-0017447 A	1-12
A	WO 2008/075572 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 June 2008 (26.06.2008), the entire description & US 2010/0048943 A & EP 2093211 A1 & KR 10-2009-0092277 A & CN 101553455 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 March, 2011 (10.03.11)	05 April, 2011 (05.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/053546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-012573 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 15 January 2002 (15.01.2002), the entire specification & US 2002/0016500 A1 & EP 1167336 A2 & DE 60108448 T	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５３５４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J38/00(2006.01)i, B01J23/90(2006.01)i, B01J45/00(2006.01)i, B01J49/00(2006.01)i, C07C51/265(2006.01)i, C07C63/16(2006.01)i, C07C63/38(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J38/00, B01J23/90, B01J45/00, B01J49/00, C07C51/265, C07C63/16, C07C63/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2009/022237 A2 (DOW ITALIA S.R.L.) 2009.02.19, 明細書全体 & JP 2010-527785 A & EP 2158039 A & KR 10-2010-0017447 A	1-12
A	WO 2008/075572 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2008.06.26, 明細書全体 & US 2010/0048943 A & EP 2093211 A1 & KR 10-2009-0092277 A & CN 101553455 A	1-12
A	JP 2002-012573 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2002.01.15, 明細書全体 & US 2002/0016500 A1 & EP 1167336 A2 & DE 60108448 T	1-12

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １０．０３．２０１１	国際調査報告の発送日 ０５．０４．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３４４２ 岡田　隆介 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６