



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월23일
 (11) 등록번호 10-1831738
 (24) 등록일자 2018년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 45/00 (2006.01) C07C 51/42 (2006.01)
 C07C 51/47 (2006.01) C07C 63/26 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7021777
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월18일
 심사청구일자 2015년12월23일
 (85) 번역문제출일자 2012년08월20일
 (65) 공개번호 10-2013-0004570
 (43) 공개일자 2013년01월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/053546
 (87) 국제공개번호 WO 2011/102479
 국제공개일자 2011년08월25일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-034276 2010년02월19일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US04238294 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
 일본 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2
 (72) 발명자
 자이마, 후미야
 일본, 오카야마 7128525, 쿠라시키-시, 미즈시마 카이간도리 3-쵸메, 10번지, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 미즈시마공장내
 후지타, 히데아키
 일본, 오카야마 7128525, 쿠라시키-시, 미즈시마 카이간도리 3-쵸메, 10번지, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 미즈시마공장내
 (74) 대리인
 특허법인씨엔에스

심사관 : 이별섭

(54) 발명의 명칭 **방향족 카르복실산류 제조 프로세스의 촉매 회수에 사용하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법**

(57) 요약

방향족 카르복실산류 제조 프로세스에 있어서, 산화반응 모액으로부터 촉매 유래의 중금속 이온 및 브롬화물 이온을 흡착 회수하는 공정에 이용되는 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 전처리할 때에 상기 수지의 팽윤, 발열 또는 기포의 발생이라는 현상이 일어나, 상기 수지의 파쇄나 변질을 일으키는 경우가 있다. 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 일정한 조건을 토대로 제1 처리로서 브롬화수소산 수용액으로 Br⁻형화를 행하고, 다음의 제2 처리에서 아세트산 용매로 치환함으로써 상기 수지의 파쇄나 변질을 억제할 수 있다.

(56) 선행기술조사문헌

KR1019990029666 A*

KR1020090092277 A*

KR1020090092275 A

EP02093211 A1

EP02093210 A1

EP02093210 A1

EP02093211 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

테레프탈산을 제외한 방향족 카르복실산의 제조 프로세스에 있어서 액상 산화축매를 회수할 때에 사용하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리시, 물을 용매로서 함유하는 상기 피리딘환 함유 킬레이트 수지를, 아세트산을 용매로 하는 Br⁻형으로 할 때에 발생하는, 상기 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 체적팽창 및 발열을 억제하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법으로서, 먼저, HBr 중량비가 0.05~10중량%이고, 또한, 아세트산 중량비가 0~30중량%인 브롬화수소산 수용액을 사용하여 상기 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 Br⁻형으로 하고, 계속해서, 아세트산 용매와 접촉시키고,

피리딘환 함유 킬레이트 수지를, 아세트산을 용매로 하는 Br⁻형으로 할 때에, 상기 킬레이트 수지를 탭에 충전하고, 탭 하부로부터 연속적으로 브롬화수소산 수용액을 공급하여 업플로우 흐름으로 상기 킬레이트 수지와 접촉시키고, 계속해서, 탭 하부로부터 연속적으로 아세트산 용매를 공급하여 업플로우 흐름으로 킬레이트 수지와 접촉시키며,

피리딘환 함유 킬레이트 수지의 체적팽창이 1.00~1.40배의 범위, 또한, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 온도 상승이 0~15℃의 범위인 것을 특징으로 하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아세트산 용매의 중량비가 1~50중량%인 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

전처리 전의 피리딘환 함유 킬레이트 수지가 OH⁻형인 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

피리딘환 함유 킬레이트 수지를 Br⁻형으로 했을 때에 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양이 킬레이트 수지의 건조중량 당 0.10~1.60[g/g-건조수지]인 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

탑 하부로부터 공급하는 브롬화수소산 수용액의 공급량이 탑의 공탑 기준의 선속도로 0.5~12[m/hr]인 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

탑 하부로부터 공급하는 아세트산 용매의 공급량이 탑의 공탑 기준의 선속도로 0.5~12[m/hr]인 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

전처리에 사용하는 상기 브롬화수소산 수용액 및 상기 아세트산 용매의 온도가 10~100℃의 범위에 있는 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 방향족 카르복실산이 이소프탈산인 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 방향족 카르복실산이 2,6-나프탈렌디카르복실산인 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 방향족 카르복실산이 안식향산, 프탈산, 이소프탈산, 메타톨루일산, 트리메신산, 3,5-디메틸안식향산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 및 2,6-나프탈렌디카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 아세트산 용매의 중량비가 1~30중량%인 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 아세트산 용매의 중량비가 1~13중량%인 것을 특징으로 하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 방향족 카르복실산류를 제조하는 프로세스에서 배출되는 산화반응 모액으로부터 촉매 유래의 중금속 이온 및 브롬화물 이온을 흡착 회수할 때에 이용되는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방향족 카르복실산류는, 알킬기 함유 방향족 탄화수소류의 액상 산화반응에 의해 제조되는데, 통상, 아세트산 용매의 존재 하, 코발트, 망간 등의 촉매, 또는 추가로 브롬 화합물, 아세트알데히드 등의 촉진제를 첨가한 촉매가 이용된다.

[0003] 이러한 액상 산화반응에 의해 얻어지는 방향족 카르복실산류를 함유하는 슬러리에 대해서는, 통상, 온도를 낮추어 정석 조작을 행한 후, 상압에 가까운 압력 상태에서 고액분리 조작을 행하여, 방향족 카르복실산 케이크를 얻는다.

[0004] 한편, 고액분리하여 얻어진 산화반응 모액에는, 촉매 유래의 중금속 이온 및 브롬화물 이온 등의 유용한 촉매 성분이 포함되어 있으므로, 공업적으로 실시하는 경우, 이들 촉매 성분을 순환 사용함으로써, 제조 비용을 낮출 필요가 있다.

[0005] 가장 간편한 순환 방법은, 상기 산화반응 모액을 그대로 반응계로 복귀시켜 재사용하는 것인데, 널리 상업규모의 제조 프로세스에서 이루어지고 있다. 그런데, 상기 산화반응 모액 중에는, 액상 산화반응으로 부생되는 각종 유기 불순물이나 장치의 부식에서 유래된 무기 불순물 등이 혼재해 있기 때문에, 상기 산화반응 모액을 그대로 반응계에 재사용하면, 반응계에서의 이들 불순물의 농도가 점점 높아지고, 일정량을 넘으면 액상 산화반응에 악영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

[0006] 예를 들어, 방향족 카르복실산이 이소프탈산인 경우, 상기 산화반응 모액을 반응계로 복귀시키는 비율은, 통상 60~90%라고 알려져 있으며, 반응계에 재사용하지 않는 10~40%의 산화반응 모액은, 용매인 아세트산을 회수하는 공정으로 이송된다. 또한, 방향족 카르복실산류가 2,6-나프탈렌디카르복실산인 경우에는, 상기 산화반응 모액을 반응계로 복귀시키는 비율은, 통상, 30~90%라고 알려져 있으며, 반응계에 재사용하지 않는 10~70%의 산화반응 모액은, 용매인 아세트산을 회수하는 공정으로 이송된다.

[0007] 이러한 아세트산 회수 공정으로 이송되는 산화반응 모액으로부터 촉매 성분을 회수·재사용하는 방법으로서 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 이용하는 방법이 제안되고 있다(특허문헌 1 참조).

[0008] 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 피리딘환 함유 킬레이트 수지는 통상의 물 용매계가 아닌 아세트산 용매계에서 사용되기 때문에, 사전에 상기 킬레이트 수지를 아세트산 용매로 치환되고, 또한 산화반응 모액 중에는 브롬화물 이온이 고농도로 존재하기 때문에, 상기 킬레이트 수지가 음이온으로서 브롬화물 이온을 유지한 상태로 할 필요가 있다. 이 브롬화물 이온을 유지한 상태를, 이하, Br⁻형이라 기입한다.

[0009] 그런데, 물을 용매로서 함유하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 아세트산 용매에 접촉시키면 상기 수지의 팽윤, 발열, 기포의 발생이라는 전처리 조작성 문제되는 현상이 일어난다는 것이 판명되었다.

[0010] 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 팽윤은 수지의 내부에 취입된 물 용매가 아세트산 용매로 치환되어 수지의 용매 함유 상태가 변하기 때문에 일어난다. 실제로, 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 물 용매로부터 아세트산 용매로 치환하면 충전 체적 기준으로 약 1.7배의 팽윤이 일어나고, 상업적 규모의 방향족 카르복실산 제조 프로세스에서 사용하는 양의 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 처리하는 경우에는 수지의 급격한 팽윤에 따른 물리적 파쇄나

수지끼리의 압밀에 따른 물리적 파쇄에 주의할 필요가 있다.

- [0011] 물 용매로부터 아세트산 용매로 치환할 때의 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 발열은 예상치 못한 현상으로, 어찌서 발열하는지는 상세하게 알 수 없다. 그러나, 예를 들면, 탑에 충전한 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 업플로우 흐름으로 물 용매로부터 아세트산 용매로 치환할 때에, 조건에 따라서는 상기 킬레이트 수지층의 온도가 약 30℃ 상승하는 것을 알 수 있는데, 이같은 발열은 내열성에 과제가 있는 피리딘환 함유 킬레이트 수지에 악영향을 미친다.
- [0012] 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 내열성에 대해서는, 탈피리딘환 시험으로서 온도 110℃, 비등 상태인 아세트산 90중량%/물 10중량%의 용액 중에 수지를 첨가하고, 140시간 후에 용액 중의 질소 농도를 측정하여 수지로부터의 탈피리딘환 속도를 구한 문헌이 있는데(특허문헌 2 참조), 열에 의해 피리딘환이 탈리되는 것으로 알려져 있다.
- [0013] 기포의 발생에 대해서도, 탑에 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 충전한 경우에는, 기포의 잔류에 의한 채널링의 발생이나 수지층의 차압 상승을 초래할 가능성이 있으므로 바람직하지 않다.
- [0014] 피리딘환 함유 킬레이트 수지에 관한 문헌으로는, 이 수지의 제조 방법(특허문헌 3 참조), 상기 수지를 이용하여 금속 이온을 용액으로부터 선택적으로 제거하는 방법(특허문헌 4 참조), 상기 수지를 이용하여 산화촉매를 회수하는 방법(특허문헌 1, 5 참조)에 관한 것이 있다.
- [0015] 또한, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 팽윤·수축에 관한 설명으로는, 예를 들면, 특허문헌 6에는 「가교도가 10%보다 낮으면, 수지 구조가 아세트산 등의 반응용매에 의해 팽윤이나 수축을 크게 받기 쉬워져, 파손이나 변질 등이 일어나므로 바람직하지 않다.」라고 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 7에는 「이온 교환 컬럼 중에서 수지를 물로 슬러리화하였다. 수지가 팽윤되고,…」라고 기재되어 있다. 그리고, 특허문헌 8에는 「수지 체적 팽창물의 값이 20%를 초과하면, 수지 담체의 내열안정성 및 내마모성 향상의 효과를 발현할 수 없을 정도로 수지 담체의 물리 구조의 변화가 현저해지는 것으로 보인다.」라고 기재되어 있다. 그러나, 상기 수지의 팽윤·수축에 관한 특허문헌 6, 7 및 8의 각각의 기재는 일반적인 사항이며, 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 물 용매로부터 유기용매(메탄올, 아세트산 등)로 치환할 때의 킬레이트 수지의 팽윤, 수축에 대한 언급은 없다.
- [0016] 한편, 특허문헌 3, 5에는 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 물 용매로부터 유기용매(메탄올, 아세트산 등)로 치환하는 것이 기재되어 있지만, 그 결과, 상기 수지의 팽윤, 발열, 기포가 발생한다라는 설명은 전혀 찾아 볼 수 없다.
- [0017] 또한, 특허문헌 4에는 「수지조(樹脂槽; resin layer)를 통과하여 용액을 상승류(上昇流; up-flow)의 방향으로 흐르게 하여 수지상(樹脂床; resin bed)을 팽윤시킴으로써 접촉의 단계가 실시된다」고 팽윤에 관하여 기술되어 있지만, 이는 용액 중의 금속 이온을 제거할 때의 접촉 방법에 관한 것으로서, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법에 관한 것은 아니다.
- [0018] 그리고, 특허문헌 1에는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리에 대하여, 「피리딘환 함유 킬레이트 수지를 브롬형으로 하기 위해서는, 예를 들면, 브롬화나트륨, 브롬화수소 등의 상기 브롬 화합물의 수용액 또는 이 수용액과 아세트산의 혼합액을 수지에 접촉시킨 후, 빙(氷)아세트산 또는 수분 농도 15질량% 이하의 함수(含水) 아세트산을 이용하여 과잉의 브롬을 세정하는 방법이 있지만, 이 방법에 있어서 특별한 제한은 없다.」라고 기재되어 있다. 그러나, 여기에서도 전처리시의 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 팽윤, 발열, 기포의 발생에 관한 개시는 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 국제공개 2008/075572호
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 H6-315637호 공보

- (특허문헌 0003) 일본특허공개 S53-10680호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공표 2003-527950호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 S53-102290호 공보
- (특허문헌 0006) 일본특허공개 H5-306253호 공보
- (특허문헌 0007) 일본특허공표 H06-506211호 공보
- (특허문헌 0008) 일본특허공개 2002-233763호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 물을 용매로서 함유하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지를, 아세트산을 용매로 하는 Br⁻형(이하, 「Br⁻형(아세트산 용매)」라고도 함)으로 할 때에, 상기 킬레이트 수지의 팽윤, 발열, 기포의 발생을 가능한 한 억제하는 방법은 공업적으로는 실현되지 않았다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 목적은, 상기 문제를 해결하여, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 파쇄나 변질이 없이, Br⁻형(아세트산 용매)으로 하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법을 실현하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0022] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 안정적이면서 간이한 전처리 방법을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다. 즉, 본 발명은, 이하의 (1)~(12)으로 이루어진다.
- [0023] (1) 방향족 카르복실산류의 제조 프로세스에 있어서 액상 산화촉매를 회수할 때에 사용하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리시, 물을 용매로서 함유하는 상기 피리딘환 함유 킬레이트 수지를, 아세트산을 용매로 하는 Br⁻형으로 할 때에 발생하는, 상기 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 체적팽창 및 발열을 억제하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법으로서, 먼저, HBr 중량비가 0.05~10중량%이고, 또한, 아세트산 중량비가 0~30중량%인 브롬화수소산 수용액을 사용하여 상기 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 Br⁻형으로 하고, 계속해서, 아세트산 용매와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0024] (2) 아세트산 용매의 중량비가 1~50중량%인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0025] (3) 전처리 전의 피리딘환 함유 킬레이트 수지가 OH⁻형인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0026] (4) 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 체적팽창이 1.00~1.40배의 범위, 또한, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 온도 상승이 0~15℃의 범위인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0027] (5) 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 Br⁻형으로 했을 때에 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양이 킬레이트 수지의 건조중량 당 0.10~1.60[g/g-건조수지]인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0028] (6) 배치 방식으로 행하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0029] (7) 피리딘환 함유 킬레이트 수지를, Br⁻형(아세트산 용매)으로 할 때에, 상기 킬레이트 수지를 탭에 충전하고, 탭 하부로부터 연속적으로 브롬화수소산 수용액을 공급하여 업플로우 흐름으로 상기 킬레이트 수지와 접촉시키

고, 계속해서, 탑 하부로부터 연속적으로 아세트산 용매를 공급하여 업플로우 흐름으로 킬레이트 수지와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

- [0030] (8) 탑 하부로부터 공급하는 브롬화수소산 수용액의 공급량이 탑의 공탑 기준의 선속도로 0.5~12[m/hr]인 것을 특징으로 하는 상기 (7)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0031] (9) 탑 하부로부터 공급하는 아세트산 용매의 공급량이 탑의 공탑 기준의 선속도로 0.5~12[m/hr]인 것을 특징으로 하는 상기 (7)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0032] (10) 전처리에 사용하는 상기 브롬화수소산 수용액 및 상기 아세트산 용매의 온도가 10~100℃의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0033] (11) 상기 방향족 카르복실산류가 이소프탈산인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.
- [0034] (12) 상기 방향족 카르복실산류가 2,6-나프탈렌디카르복실산인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따르면, 먼저, 브롬화수소산 수용액에 의한 Br⁻ 형화를 행하고, 계속해서, 아세트산 용매로 치환함으로써, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 팽윤, 발열, 기포의 발생을 억제하고, 상기 수지의 파쇄나 변질을 일으키는 일 없이 Br⁻형(아세트산 용매)으로 하는 전처리를 행할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] [방향족 카르복실산류]
- [0037] 본 발명에서 말하는 방향족 카르복실산류는 알킬기 함유 방향족 탄화수소류를 액상산화하여 얻을 수 있는 것이다. 상기 알킬기 함유 방향족 탄화수소류는, 적어도 하나의 메틸기가 방향족성환에 치환된 화합물이면 좋고, 방향족성환은 방향족성 탄화수소환, 방향족성 복소환 중 어느 것이라도 좋다.
- [0038] 알킬기 함유 방향족 탄화수소류의 구체적인 예로서는, 톨루엔, 오르소크실렌, 메타크실렌, 1,3,5-트리메틸벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 2,4-디메틸벤즈알데히드, 3,4-디메틸벤즈알데히드, 2,4,5-트리메틸벤즈알데히드, 1,5-디메틸나프타렌, 2,6-디메틸나프타렌 등을 들 수 있다.
- [0039] 방향족 카르복실산류의 구체적인 예로서는, 안식향산, 프탈산, 이소프탈산, 메타톨루일산, 트리메신산, 3,5-디메틸안식향산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있다. 다만, 테레프탈산을 제외하다.
- [0040] [피리딘환 함유 킬레이트 수지]
- [0041] 본 발명에서 사용하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지란, 방향족 카르복실산류의 제조 프로세스에 있어서 액상 산화촉매를 회수할 때에 사용하는 것으로, 4-비닐피리딘 단량체와 가교제로서 디비닐벤젠을 공중합하여 얻어지는 피리딘환을 가지는 수지를 말한다. 이 수지의 제조 방법에 대해서는 특허문헌 3에 상세하게 기재되어 있다.
- [0042] 킬레이트 수지는 일반적으로 금속 이온에 배위하여 착체를 형성하는 배위자를 가지며, 물에 불용성인 고분자 기체이고, 특정 금속 이온을 선택적으로 흡착분리하는 기능을 가지고 있으며, 특히 피리딘환을 함유함으로써, 중금속 이온을 효율적으로 흡착한다는 장점을 갖는다.
- [0043] 이와 같은 피리딘환 함유 킬레이트 수지는 시판 중인 것을 사용할 수도 있는데, 시판품으로는, 예를 들면, 「REILLEX(등록상표) 425 Polymer」(상품명, Vertellus Specialties Inc.제), 「SUMICHELATE(등록상표) CR-2」(상품명, Sumika Chemtex Company, Limited제) 등을 들 수 있다.

- [0044] 한편, 상기 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 이용하여 회수되는 액상 산화촉매로는, 방향족 카르복실산류의 제조 프로세스에서 이용되는 것이라면 특별한 제한은 없지만, 예를 들면, 코발트 화합물, 망간 화합물 등의 중금속 화합물, 그리고 필요에 따라, 니켈 화합물, 세륨 화합물, 지르코늄 화합물 등을 조합한 것을 들 수 있다. 또한, 브롬 화합물, 아세트알데히드 등의 촉진제를 첨가한 촉매를 사용할 수 있다.
- [0045] [피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법]
- [0046] 본 발명의 전처리 방법은, 물을 용매로서 함유하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 Br⁻형(아세트산 용매)으로 할 때에 발생하는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 체적팽창 및 발열을 억제하는 방법에 있어서, 먼저, HBr 중량비가 0.05~10중량%이고, 또한, 아세트산 중량비가 0~30중량%인 브롬화수소산 수용액을 사용하여 상기 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 Br⁻형으로 하고(브롬화), 이어서 아세트산 용매와 접촉시키는(아세트산 용매 치환) 것이다.
- [0047] (브롬화)
- [0048] 피리딘환 함유 킬레이트 수지가 OH⁻형(물 용매형)일 때에는 그대로 전처리를 행할 수 있다. 한편, OH⁻형이란 Br⁻형과 마찬가지로, 상기 킬레이트 수지가 음이온으로서 수산화물 이온을 유지한 상태를 의미한다(이하의 Cl⁻형이나 SO₄²⁻형인 경우에도 마찬가지). 이 수지가 Cl⁻형이나 SO₄²⁻형 등인 경우에는, 일반적인 이온 교환 수지의 세정 방법에 의해 희알칼리 수용액(예를 들면, 1.5N-NaOH수용액)에 의한 세정, 물 세정을 행하고, 상기 수지를 OH⁻형으로 하고 나서 본 발명의 전처리를 행하는 것이 바람직하다. 이들 세정은 배치 방식, 충전탑 방식(탑 하부로부터 연속적으로 액을 공급) 중 어떠한 방법이든 행할 수 있다.
- [0049] 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 Br⁻형으로 할 때에 이용하는 브롬화수소산 수용액의 HBr 중량비가, 높은 경우에는 이 수지와 접촉하는 액량이 적어져서 균일하게 접촉하기 힘들어지고, 낮은 경우에는 대량의 액을 처리하게 되므로 취급이 용이하지 않다. 상기 관점으로 부터, HBr 중량비의 범위는, 0.05~10중량%이고, 바람직하게는 0.05~9중량%이고, 보다 바람직하게는 0.05~5중량%이고, 더욱 바람직하게는 0.05~3중량%이다.
- [0050] 또한, 브롬화수소산 수용액으로는, 아세트산을 0~30중량% 함유한 것을 이용하는데, 체적팽창, 발열, 기포의 발생 등의 관점으로 부터, 상기 아세트산의 중량비는 바람직하게는 0~25중량%이고, 보다 바람직하게는 0~20중량%이다.
- [0051] 피리딘환 함유 킬레이트 수지에 흡착시키는 브롬화물 이온의 양은 상기 수지의 건조중량 당 0.10~1.60[g/g-건조수지]인 것이 바람직하고, 0.10~1.00[g/g-건조수지]인 것이 보다 바람직하다. 이는, 상기 수지에 촉매 유래의 중금속 이온을 흡착시킬 때에 그 흡착활성을 충분히 끌어낼 수 있기 때문으로, 상기 수지가 보유하는 브롬화물 이온량이 적으면 중금속 이온의 흡착활성이 저하된다. 한편, 상기 수지의 브롬화물 이온보유량이 과잉인 경우, 중금속 이온의 흡착·회수시에 여분의 브롬화물 이온이 탈리되어, 브롬화물 이온의 손실이 발생한다. 이상의 관점으로 부터, 피리딘환 함유 킬레이트 수지에 흡착시키는 브롬화물 이온의 양은 상기 수지의 건조중량 당 0.20~0.95[g/g-건조수지]인 것이 보다 바람직하고, 0.30~0.90[g/g-건조수지]인 것이 더욱 바람직하다.
- [0052] (아세트산 용매 치환)
- [0053] 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 Br⁻형으로 한 후, 아세트산으로 치환할 때에 이용하는 아세트산 용매로는 중량비가 1~50중량% 함유 아세트산이 바람직하다. 이는, 실제로, 피리딘환 함유 킬레이트 수지가 사용될 때의 아세트산 용매 중의 수분 농도가 그 범위가 되기 때문으로, 중량비가 50중량%를 넘으면 그 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 일부가 탈리되므로 바람직하지 않다. 상기 관점으로 부터, 아세트산 용매 중의 중량비는, 1~30중량%인 것이 보다 바람직하고, 1~13중량%인 것이 더욱 바람직하다.

- [0054] (전처리 조건)
- [0055] 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리에서는, 상기 브롬화수소산 수용액 및 아세트산 용매 각각과의 접촉은 모두, 배치 방식, 충전탑 방식(탑 하부로부터 연속적으로 액을 공급) 중 어떠한 방법이든 행할 수 있다.
- [0056] 배치 방식의 장점은 전처리 중의 상기 수지의 상태를 관찰할 수 있는 것에 있으며, 용기 내에서 교반하고 있기 때문에 이 수지가 팽윤이나 수축을 일으켜도 수지끼리의 물리적 접촉에 의한 파쇄를 받기 어렵다. 또한, 수지 전체를 균일하게 처리할 수 있다. 전처리에 의한 열의 발생도 평균화되기 때문에 상기 수지로의 영향이 나타나기 어려우며, 기포의 발생도 문제되지 않는다. 그러나, 전처리가 종료된 피리딘환 함유 킬레이트 수지(Br⁻형(아세트산 용매))를 최종적인 사용 형태인 탑에 충전하기 위해서는 유기용매나 강산이 인체나 환경에 드러나지 않는 방법을 취할 필요가 있으므로, 조작이 번잡해진다.
- [0057] 충전탑 방식의 장점은 물을 용매로서 함유하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 상태로 탑에 충전할 수 있는 것에 있으며, 충전 작업을 안전하고 안정되게 행할 수 있다. 또한, 전처리를 행하기 전에 상기 킬레이트 수지의 미분을 엠프로우 흐름으로 제거할 때에 물 용매를 제한 없이 이용할 수 있으므로, 확실하게 미분 제거를 행할 수 있다.
- [0058] 그러나, 탑 충전 후에 전처리를 행할 때에 적당한 조건을 취하지 않으면 상기 수지의 팽윤, 발열, 기포의 발생에 의한 물리적 파쇄나 화학적 변질을 일으켜, 상기 수지의 성능을 저해시키게 된다.
- [0059] 충전탑 방식으로 탑 하부로부터 연속적으로 브롬화수소산 수용액을 공급할 때의 기준(indication)은, 탑 내에 충전된 상기 킬레이트 수지층이 상승류로 유동화하는 것으로서, 유동 상태에서는 이 수지로의 물리적 및 화학적 영향을 없앨 수 있다. 이와 같은 유동 상태는, 공급액이 탑 내를 상승하는 선속도(탑의 공탑 기준)를 바람직하게는 0.5~12[m/hr], 보다 바람직하게는 1~8[m/hr], 더욱 바람직하게는 2~6[m/hr]의 범위로 함으로써 실현할 수 있다.
- [0060] 마찬가지로 충전탑 방식으로 탑 하부로부터 연속적으로 아세트산 용매를 공급할 때의 기준은, 탑 내에 충전된 상기 킬레이트 수지층이 상승류로 유동화하는 것으로서, 유동 상태에서는 이 수지로의 물리적 및 화학적 영향을 없앨 수 있다. 이와 같은 유동 상태는, 공급액이 탑 내를 상승하는 선속도(탑의 공탑 기준)를 바람직하게는 0.5~12[m/hr], 보다 바람직하게는 1~8[m/hr], 더욱 바람직하게는 2~6[m/hr]의 범위로 함으로써 실현할 수 있다.
- [0061] 전처리에 이용하는 브롬화수소산 수용액 및 아세트산 용매의 온도는 피리딘환 함유 킬레이트 수지에 영향을 주지 않는 범위에서 임의로 설정할 수 있다. 온도가 낮으면 액의 점도가 증가하여 이 수지가 유동화되기 어려워지는 한편, 온도가 100℃를 넘으면, 이 수지 중의 피리딘환이 탈리되기 쉬워지는 것을 고려할 때, 상기 온도는, 바람직하게는 10~100℃, 보다 바람직하게는 15~90℃, 더욱 바람직하게는 20~85℃의 범위가 바람직하다.
- [0062] 본 발명에 따르면, 먼저, 상기 브롬화수소산 수용액에 의한 Br⁻형화를 행하고, 그 다음, 상기 아세트산 용매로 치환함으로써, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 팽윤, 발열, 기포의 발생을 억제하고, 상기 수지의 파쇄나 변질을 일으키는 일 없이 Br⁻형(아세트산 용매)으로 하는 전처리를 행할 수 있게 된다. 그 결과, 본 발명에서는, 상기 피리딘환 함유 킬레이트 수지를 Br⁻형(아세트산 용매)으로 할 때에 발생하는 팽윤에 의한 체적팽창은 바람직하게는 1.00~1.40배, 보다 바람직하게는 1.00~1.35배, 더욱 바람직하게는 1.00~1.30배의 범위로 할 수 있고, 또한, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 발열에 의한 온도 상승은 바람직하게는 0~15℃, 보다 바람직하게는 0~12℃, 더욱 바람직하게는 0~8℃의 범위로 할 수 있다.
- [0063] 실시예

[0064] 이하, 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 예로 한정되는 것은 전혀 아니다.

[0065] 각 실시예 및 비교예에서는, 피리딘환 함유 킬레이트 수지로서 「REILLEX(등록상표) 425 Polymer」(상품명, Vertellus Specialties Inc.제)를 사용하였다.

[0066] 또한, 체적팽창률, 흡착 브롬화물 이온량 및 브롬화물 이온 농도 등은 다음과 같은 방법으로 구하였다.

[0067] <체적팽창률>

[0068] 전처리시에 있어서의 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 체적팽창률은 처리 전후의 상기 킬레이트 수지층 충전 체적(정치 상태)으로부터 구하였다. 처리 전의 충전 체적을 $V_1[m^3]$, 처리 후의 충전 체적을 $V_2[m^3]$ 라고 할 때, 체적팽창률은 이하와 같이 된다.

[0069] 체적팽창률[배] = V_2/V_1

[0070] <흡착 브롬화물 이온(Br⁻)량>

[0071] 브롬화 처리에 의해 피리딘환 함유 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 이하와 같이 산출하였다.

[0072] · 공급브롬화물 이온량: $M_1[g]$

[0073] · 브롬화수소산 수용액공급량: $X_1[g]$

[0074] · 공급브롬화수소산 수용액의 HBr 중량비: $C_1[\%]$

[0075] $M_1 = X_1 \times C_1 / 100$

[0076] · 배출브롬화물 이온량: $M_2[g]$

[0077] · 배출액량: $X_2[g]$

[0078] · 배출액의 HBr 중량비: $C_2[\%]$

[0079] $M_2 = X_2 \times C_2 / 100$

[0080] · 전처리하는 피리딘환 함유 킬레이트 수지량: $R_w[g]$

[0081] · 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 중량비: $Y[\%]$

[0082] · 건조수지 베이스의 피리딘환 함유 킬레이트 수지량: $R_D[g]$

[0083] $R_D = R_w \times (100 - Y) / 100$

[0084] · 피리딘환 함유 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양: $A[g/g\text{-건조수지}]$

[0085] $A = (M_1 - M_2) / R_D$

[0086] <브롬화물 이온의 농도의 측정 방법>

[0087] 브롬화물 이온의 농도는, 이하 장치를 이용하여 측정하였다.

[0088] 적정 장치: 전위차 자동 적정 장치 AT-510(Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.제)

[0089] <아세트산 용매의 중량비>

- [0090] 칼-피셔법에 의해 측정하였다.
- [0091] <실시예 1>
- [0092] (수지 충전)
- [0093] 유리제 탑(내경 100mm, 높이 1500mm, 하부에 80mesh SUS316제 그레이팅(grating)을 갖춘)에 REILLEX(등록상표) 425 Polymer 3.85[kg]을 물 용매로 상부 개구부로부터 충전하였다. 다음에, 그레이팅보다 하부에 있는 하부 공급구로부터 물 용매(온도 24℃)를 30[L/hr]로 2시간 공급하여 상부 오버플로우구에 배출하고, 탑 내의 업플로우 흐름으로 상기 수지의 미분을 제거하였다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0094] (제1 처리: 브롬화)
- [0095] HBr 중량비가 1.2중량%인 브롬화수소산 수용액(온도 24℃)을 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공탑 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 Br⁻형화를 행하였다. 상부 오버플로우구의 배출액 중에 브롬화물 이온 농도가 200ppm을 초과하여 검출된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 3℃ 상승하였다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 0.71[g/g-건조수지]이었다. 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 900mm(체적팽창률 1.20배)였다.
- [0096] (제2 처리: 아세트산 용매 치환)
- [0097] 중량비가 7.0중량%인 아세트산 용매(온도 24℃)를 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공탑 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 아세트산 용매 치환을 행하였다. 상부 오버플로우구에서 배출되는 아세트산 용매의 중량비가 10중량% 이하가 된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 5℃ 상승하였다. 매우 드물게 기포의 발생이 관찰되었지만, 상기 킬레이트 수지층에 영향을 미치는 정도는 아니었다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 920mm(체적팽창률 1.23배)였다.
- [0098] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0099] <실시예 2>
- [0100] (수지 충전)
- [0101] 실시예 1과 동일한 방법으로 킬레이트 수지를 충전하였다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0102] (제1 처리: 브롬화)
- [0103] 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 처리를 행하였다.
- [0104] 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 3℃ 상승하였다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 0.75[g/g-건조수지]였다. 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 900mm(체적팽창률 1.20배)였다.
- [0105] (제2 처리: 아세트산 용매 치환)
- [0106] 아세트산 용매의 온도를 24℃에서 58℃로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 처리를 행하였다.
- [0107] 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 2℃ 상승하였다. 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 종료 후

에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 925mm(체적팽창률 1.23배)였다.

- [0108] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0109] <실시예 3>
- [0110] (수지 충전)
- [0111] 실시예 1과 동일한 방법으로 킬레이트 수지를 충전하였다. 종료 후에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0112] (제1 처리: 브롬화)
- [0113] HBr 중량비가 5.0중량%인 브롬화수소산 수용액(온도 24℃)을 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공탑 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 Br⁻형화를 행하였다. 상부 오버플로우구의 배출액 중에 브롬화물 이온 농도가 200ppm을 초과하여 검출된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 4℃ 상승하였으며, 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 900mm(체적팽창률 1.20배)였다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 0.98[g/g-건조수지]였다.
- [0114] (제2 처리: 아세트산 용매 치환)
- [0115] 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 처리를 행하였다.
- [0116] 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 5℃ 상승하였다. 매우 드물게 기포의 발생이 관찰되었지만, 상기 킬레이트 수지에 영향을 미치는 정도는 아니었다. 종료 후에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 920mm(체적팽창률 1.23배)였다.
- [0117] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0118] <실시예 4>
- [0119] (수지 충전)
- [0120] 실시예 1과 동일한 방법으로 킬레이트 수지를 충전하였다. 종료 후에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0121] (제1 처리: 브롬화)
- [0122] HBr 중량비가 10중량%인 브롬화수소산 수용액(온도 24℃)을 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공탑 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 Br⁻형화를 행하였다. 상부 오버플로우구의 배출액 중에 브롬화물 이온 농도가 200ppm을 초과하여 검출된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 5℃ 상승하였으며, 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 910mm(체적팽창률 1.21배)였다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 1.53[g/g-건조수지]이었다.
- [0123] (제2 처리: 아세트산 용매 치환)
- [0124] 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 처리를 행하였다.
- [0125] 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 5℃ 상승하였다. 매우 드물게 기포의 발생이 관찰되었지만, 상기 킬레이트 수지에 영향을 미치는 정도는 아니었다. 종료 후에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 930mm(체적팽창률 1.24배)였다.
- [0126] 아세트산 용매로 치환 중에 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 일부가 용리되어, 처분이 곤란한 아

세트산 폐액이 발생하였다.

- [0127] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0128] (수지 충전)
- [0129] 실시예 1과 동일한 방법으로 킬레이트 수지를 충전하였다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0130] (제1 처리: 아세트산 용매 치환)
- [0131] 중량비가 7.0중량%인 아세트산 용매(온도 24℃)를 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공탑 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 아세트산 용매 치환을 행하였다. 상부 오버플로우구에서 배출되는 아세트산 용매의 중량비가 10중량% 이하가 된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 30℃ 상승하였으며, 기포의 발생에 의해 수지가 밀어 올려져서, 상기 킬레이트 수지층이 분할되었다. 종료 후에 기포를 제거하고, 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 1250mm(체적팽창률 1.67배)였다.
- [0132] (제2 처리: 브롬화)
- [0133] HBr 중량비가 1.2중량%인 아세트산 용매(중량비 8.1중량%)(온도 24℃)를 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공탑 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 Br⁻형화를 행하였다. 상부 오버플로우구의 배출액 중에 브롬화물 이온 농도가 200ppm을 초과하여 검출된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 7℃ 상승하였다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 0.77[g/g-건조수지]이었다. 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 940mm(체적팽창률 1.25배)였다.
- [0134] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0135] <비교예 2>
- [0136] (수지 충전)
- [0137] 실시예 1과 동일한 방법으로 킬레이트 수지를 충전하였다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0138] (제1 처리: 아세트산 용매 치환)
- [0139] 중량비가 50중량%인 아세트산 용매(온도 24℃)를 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공탑 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 아세트산 용매 치환을 행하였다. 상부 오버플로우구에서 배출되는 아세트산 용매의 중량비가 55중량% 이하가 된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 22℃ 상승하였으며, 기포의 발생에 의해 수지가 밀어 올려져서, 상기 킬레이트 수지층이 분할되었다. 종료 후에 기포를 제거하고, 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 1020mm(체적팽창률 1.36배)였다.
- [0140] (제2 처리: 브롬화)
- [0141] 비교예 1과 동일한 방법으로 제2 처리를 행하였다.
- [0142] 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 5℃ 상승하였다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 0.77[g/g-건조수지]이었다. 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 930mm(체적팽창률 1.24배)였다.

- [0143] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0144] <비교예 3>
- [0145] (수지 충전)
- [0146] 실시예 1과 동일한 방법으로 킬레이트 수지를 충전하였다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0147] (제1 처리: 아세트산 용매 치환 및 브롬화)
- [0148] HBr 중량비가 1.2중량%인 아세트산 용매(중량비 8.1중량%)(온도 24℃)를 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공압 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 아세트산 용매 치환 및 Br⁻형화를 행하였다. 상부 오버플로우구에서 배출되는 아세트산 용매의 중량비가 10중량% 이하이고, 또한 브롬화물 이온 농도가 200ppm을 초과하여 검출된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 29℃ 상승하였으며, 기포의 발생에 의해 수지가 밀어 올려져서, 상기 킬레이트 수지층이 분할되었다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 0.78[g/g-건조수지]이었다. 종료 후에 기포를 제거하고, 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 940mm(체적팽창률 1.25배)였다.
- [0149] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0150] <비교예 4>
- [0151] (수지 충전)
- [0152] 실시예 1과 동일한 방법으로 킬레이트 수지를 충전하였다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0153] (제1 처리: 브롬화)
- [0154] HBr 중량비가 0.03중량%인 브롬화수소산 수용액(온도 24℃)을 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공압 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 Br⁻형화를 행하였다. 상부 오버플로우구의 배출액 중에 브롬화물 이온 농도가 200ppm을 초과하여 검출된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 1℃ 상승하였으며, 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 종료 후에 기포를 제거하고, 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 890mm(체적팽창률 1.19배)였다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 0.62[g/g-건조수지]였다.
- [0155] 브롬화하는데 필요한 시간은, 실시예 1에서는 4시간이었던 것에 반해 6일간으로, 대량의 배수가 발생하였다.
- [0156] (제2 처리: 아세트산 용매 치환)
- [0157] 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 처리를 행하였다.
- [0158] 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 5℃ 상승하였다. 매우 드물게 기포의 발생이 관찰되었지만, 상기 킬레이트 수지에 영향을 미치는 정도는 아니었다. 종료 후에 정지한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 915mm(체적팽창률 1.22배)였다.
- [0159] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0160] <실시예 5>
- [0161] (수지 충전)

- [0162] 실시예 1과 동일한 방법으로 킬레이트 수지를 충전하였다. 종료 후에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0163] (제1 처리: 브롬화)
- [0164] HBr 중량비가 1.2중량%인 브롬화수소산 수용액(아세트산 중량비 25중량%)(온도 24℃)을 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공탑 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 Br⁻형화를 행하였다. 상부 오버플로우구의 배출액 중에 브롬화물 이온 농도가 200ppm을 초과하여 검출된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 12℃ 상승하였다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 0.74[g/g-건조수지]였다. 매우 드물게 기포의 발생이 관찰되었지만, 상기 킬레이트 수지층에 영향을 미치는 정도는 아니었다. 종료 후에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 940mm(체적팽창률 1.25배)였다.
- [0165] (제2 처리: 아세트산 용매 치환)
- [0166] 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 처리를 행하였다.
- [0167] 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 1℃ 상승하였다. 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 종료 후에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 930mm(체적팽창률 1.24배)였다.
- [0168] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0169] <비교예 5>
- [0170] (수지 충전)
- [0171] 실시예 1과 동일한 방법으로 킬레이트 수지를 충전하였다. 종료 후에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 750mm였다.
- [0172] (제1 처리: 브롬화)
- [0173] HBr 중량비가 1.2중량%인 브롬화수소산 수용액(아세트산 중량비 50중량%)(온도 24℃)을 하부 공급구로부터 30[L/hr]로 공급하고(공탑 기준의 선속도 3.8[m/hr]), 업플로우 흐름으로 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 Br⁻형화를 행하였다. 상부 오버플로우구의 배출액 중에 브롬화물 이온 농도가 200ppm을 초과하여 검출된 시점에서 조작을 종료하였다. 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 21℃ 상승하였으며, 기포의 발생에 의해 수지가 밀어 올려져서, 상기 킬레이트 수지층이 분할되었다. 종료 후에 기포를 제거하고, 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 1000mm(체적팽창률 1.33배)였다. 또한, 브롬화물 이온의 공급과 배출의 수지로부터, 상기 킬레이트 수지에 흡착된 브롬화물 이온의 양은 0.75[g/g-건조수지]였다.
- [0174] (제2 처리: 아세트산 용매 치환)
- [0175] 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 처리를 행하였다.
- [0176] 이 조작 중, 상기 킬레이트 수지층의 온도는 최대 1℃ 상승하였다. 기포의 발생은 관찰되지 않았다. 종료 후에 정치한 상태에서의 상기 킬레이트 수지층 높이는 935mm(체적팽창률 1.25배)였다.
- [0177] 결과를 표 1에 나타낸다.

[0178] [표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	실시예 5	비교예 5
제1 처리	브롬화	브롬화	브롬화	브롬화	아세트산 용매 치환	아세트산 용매 치환	브롬화-아세트산 치환	브롬화	브롬화	브롬화
용액	1.2% HBr -수용액	1.2% HBr -수용액	5.0% HBr -수용액	10% HBr -수용액	7.0% 할수 아세트산	50% 할수 아세트산	1.2% HBr -아세트산 용액 8.1% 할수	0.03% HBr -수용액	1.2% HBr -수용액 25%	1.2% HBr -수용액 50%
온도	[°C] 24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
온도 상승	[°C] 3	3	4	5	30	22	29	1	12	21
기포의 발생	없음	없음	없음	없음	있음	있음	있음	없음	아주 조금	있음
체적팽창률	[배] 1.20	1.20	1.20	1.21	1.67	1.36	1.25	1.19	1.25	1.33
제2 처리	아세트산 용매 치환	아세트산 용매 치환	아세트산 용매 치환	아세트산 용매 치환	브롬화	브롬화		아세트산 용매 치환	아세트산 용매 치환	아세트산 용매 치환
용액	7.0% 할수 아세트산	7.0% 할수 아세트산	7.0% 할수 아세트산	7.0% 할수 아세트산	1.2% HBr -아세트산 용액 8.1% 할수	1.2% HBr -아세트산 용액 8.1% 할수		7.0% 할수 아세트산	7.0% 할수 아세트산	7.0% 할수 아세트산
온도	[°C] 24	58	24	24	24	24		24	24	24
온도 상승	[°C] 5	2	5	5	7	5		5	1	1
기포의 발생	아주 조금	없음	아주 조금	아주 조금	없음	없음		아주 조금	없음	없음
체적팽창률	[배] 1.23	1.23	1.23	1.24	1.25	1.24		1.22	1.24	1.25
흡착 Br^- 량	[$\mu\text{g}/\text{g}$ 수지] 0.71	0.75	0.98	1.53	0.77	0.77	0.78	0.62	0.74	0.75
비고				제2 처리에 의해 HBr 할수 아세트산 용매 치환				브롬화 시킨이 길어 대량의 배수가 발생		

표 1

[0179]

[0180] (산업상 이용가능성)

[0181] 본 발명은, 방향족 카르복실산류를 제조하는 프로세스에서 배출되는 산화반응 모액으로부터 촉매 유래의 중금속 이온 및 브롬화물 이온을 흡착 회수할 때에 이용되는 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 전처리 방법에 관한 것이다.

[0182] 본 발명에 따르면, 먼저, 브롬화수소산 수용액에 의한 Br^- 형화를 행하고, 계속해서, 아세트산 용매로 치환함으로써, 피리딘환 함유 킬레이트 수지의 팽윤, 발열, 기포의 발생을 억제하고, 상기 수지의 과쇄나 변질을 일으키는 일 없이 Br^- 형(아세트산 용매)으로 하는 전처리를 행할 수 있다.