

(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号

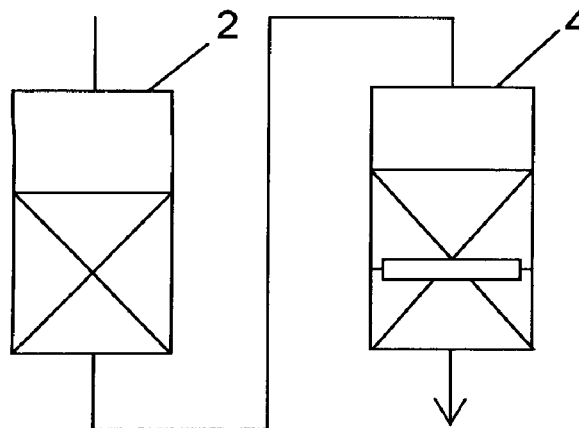
WO 2015/129698 A1

- (51) 国際特許分類:
C13B 20/14 (2011.01) B01J 47/02 (2006.01)
B01J 39/04 (2006.01) B01J 47/04 (2006.01)
B01J 41/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055254
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 24 日(24.02.2015)
- (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 2014-033880 2014 年 2 月 25 日(25.02.2014) JP
- (71) 出願人: オルガノ株式会社(ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 八尾 英也(YAO, Eiya); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 浅野 伸(ASANO, Shin); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 越川 直己(KOSHIKAWA, Naoki); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 安田 学(YASUDA, Gaku); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号 虎ノ門ツインビルディング西棟 1 1 階 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING SUCROSE SOLUTION AND DEVICE THEREFOR

(54) 発明の名称: 蔗糖溶液の精製方法および精製装置



(57) Abstract: In the present invention, a sucrose solution is purified by passing the sucrose solution in order through a first column packed with an acrylic-based OH-type strong basic anion exchange resin and a second column arranged downstream from the first column and packed with a mixture of a styrene-based OH-type strong basic anion exchange resin and an H-type strong acidic cation exchange resin. Through this purification method, high desalination and decoloring performance are obtained, degradation of the styrene-based strong basic anion exchange resin of the second column can be suppressed, and the amount of regenerating solution used for the styrene-based strong basic anion exchange resin of the second column can be reduced.

(57) 要約: アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を充填した第1塔と、第1塔の後段に配しスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂とを混合充填した第2塔に、蔗糖溶液をこの順に通液することにより、蔗糖溶液を精製する。この精製方法によれば、高い脱塩および脱色性能を有すると共に、第2塔のスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂の劣化を抑制することができ、第2塔のスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂用の再生液の使用量を低減することができる。



WO 2015/129698 A1



(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 蔗糖溶液の精製方法および精製装置

技術分野

[0001] 本発明は、蔗糖溶液の精製方法および精製装置に関する。

背景技術

[0002] 蔗糖溶液の精製装置として、蔗糖溶液を、OH形強塩基性陰イオン交換樹脂の単床塔に通液した後、OH形強塩基性陰イオン交換樹脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂の混床塔に通液する、いわゆるA-MB法の二床塔式の精製装置が使用されている（特許文献1）。この装置の単床塔および混床塔で使用されている陰イオン交換樹脂は、いずれもスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂である。スチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂は、蔗糖溶液中に含まれる色素との親和性が高いため、色素が強く吸着する。このため、スチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂は、高い脱塩および脱色性能を示す。

[0003] 蔗糖溶液の脱色を目的とした装置として、前段にアクリル系の強塩基性陰イオン交換樹脂を充填した単床塔、後段にスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂を充填した単床塔を配した、いわゆる二段脱色を行う二床塔式の装置が利用されている（非特許文献1、2）。前段の塔に充填されたアクリル系の強塩基性陰イオン交換樹脂は色素との親和性が低いため、色素は弱く吸着する。このため、再生工程において、アクリル系の強塩基性陰イオン交換樹脂から色素を脱離させて容易に再生させることができる。後段の塔に充填されたスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂は、アクリル系の強塩基性陰イオン交換樹脂で除去しきれなかった色素のみを除去することとなるため、このイオン交換樹脂の劣化を抑制することができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第2785833号明細書

非特許文献

[0005] 非特許文献1: INT. SUGAR JNL., 1989, VOL. 91, NO. 1084, P65-70

非特許文献2: INT. SUGAR JNL., 1982, VOL. 84, NO. 1007, P325-328

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1の精製装置のスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂は高い脱色性能を有するものの、色素が強く吸着して再生工程によって容易に色素を脱離できなかった。この結果、特許文献1の精製装置を使用するにつれて、スチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂内に色素が蓄積し、この結果、脱塩および脱色性能が早期に低下していた。従って、蔗糖溶液の高い脱塩および脱色性能を維持するためには、早い段階で、劣化したスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂を新規なものに交換する必要がある。更に、スチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂には色素が強く吸着しているため、その再生のための再生液も多量に使用する必要がある。スチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂が早期に劣化することを防ぐために、その前段に脱色を目的としたイオン交換樹脂塔、活性炭塔、または骨炭塔を設けると、全部で三つの塔が必要となり、初期導入コストが高くなっていた。

[0007] 非特許文献1および2の装置は、脱色を目的としたものであり、この装置では蔗糖溶液の脱塩を行うことができなかった。

課題を解決するための手段

[0008] 一実施形態は、

アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を充填した第1塔と、

第1塔の後段に配し、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂とを混合充填した第2塔に、

蔗糖溶液をこの順に通液することを特徴とする蔗糖溶液の精製方法に関する

る。

- [0009] 他の実施形態は、
アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を充填した第1塔と、
第1塔の後段に配し、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂とを混合充填した第2塔と、
を有することを特徴とする蔗糖溶液の精製装置に関する。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、高い脱塩および脱色性能を得ることができると共に、第2塔のスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂の劣化を抑制することができる。本発明によれば、第2塔のスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂用の再生液の使用量を低減することができる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明にかかる一実施形態の蔗糖溶液の精製方法および精製装置を表す図である。
[図2]本発明にかかる一実施形態の蔗糖溶液の精製装置の再生方法を表す図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下では、実施形態に基づいて本発明を説明する。なお、以下の実施形態は本発明の一例であって、本発明は下記の実施形態に限定されるものではない。

- [0013] (蔗糖溶液の精製装置)

図1は、本実施形態の蔗糖溶液の精製方法および精製装置を示す模式図である。図1の精製装置では、第1塔2がアクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を充填した単床塔、第2塔4がスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂とを混合充填した混床塔となっている。そして、この精製装置を用いて蔗糖溶液を精製（脱塩および脱色）する際には、第1塔2、第2塔4の順に蔗糖溶液を通液する。

- [0014] 通常、蔗糖溶液中には色素が含まれるが、アクリル系のOH形強塩基性陰

イオン交換樹脂は色素との親和性が低く、色素との吸着力が弱いという特性を有する。一方、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂は色素との親和性が高く、色素との吸着力が強いという特性を有する。ここで、蔗糖溶液に含まれる色素にはイオン交換樹脂との吸着力が高いものから低いものまで存在する。

[0015] 従って、アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂には主にイオン交換樹脂との吸着力が高い色素が吸着する。アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂は元々、色素との吸着力が弱いため、このイオン交換樹脂に吸着した色素は、再生液によってイオン交換樹脂から容易に脱離させることができる。この結果、アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を劣化させることなく、容易に再生させて使用することができる。

[0016] 上記のように第1塔2では主にイオン交換樹脂との吸着力が高い色素が吸着するため、第1塔2を通液後の蔗糖溶液中に、主にイオン交換樹脂との吸着力が低い色素が残留する。このため、第2塔4のスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂には主にイオン交換樹脂との吸着力が低い色素が吸着する。従って、色素との吸着力が高いスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着した色素も、再生液によって容易に脱離させることができる。この結果、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を劣化させることなく、容易に再生させて使用することができる。

[0017] 以上のように、第1塔2にはアクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂、第2塔4にはスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を充填することにより、これらのイオン交換樹脂（特に、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂）を脱色（色素吸着）によって劣化させることなく、高い能力で蔗糖溶液の脱色および脱塩を行うことができる。色素のスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂との吸着力は高くなく、再生液によってスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂から容易に脱離させることができるため、再生液の使用量を低減することができる。

[0018] 色素はイオン交換樹脂の母体構造と吸着するものと考えられる。スチレン

系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂は母体構造中にベンゼン構造を有するため、類似した構造（例えば、芳香族環構造など）を有する色素との親和性が高く、色素との吸着力が強いものと考えられる。この一方で、アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂は母体構造中に色素と類似した構造を有さないため、色素との親和性が低く、色素との吸着力が弱いものと考えられる。

[0019] 第1塔2に充填するアクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂としては、例えばアンバーライト（登録商標、以下、同様）IRA958、IRA458（ダウケミカル社製）、PUROLITE（登録商標、以下、同様）A860、A850（ピュロライト社製）などを挙げることができる。アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂のうち、特にゲル型樹脂は、イオン交換容量が大きく、処理できる蔗糖溶液の量が多くなることから有利である。ゲル型のアクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂としてはアンバーライトIRA458（ダウケミカル社製）、PUROLITE A850（ピュロライト社製）を挙げることができる。ゲル型のイオン交換樹脂は内部の細孔径が均一であると共に、一般的には透明性を有するビーズの形態として提供される。これに対して、ポラス型（マクロポラス型、ポラス型）のイオン交換樹脂はその内部に異なる径の細孔が存在し細孔径分布を有すると共に、一般的には光を透過しない不透明なビーズの形態として提供される。従って、顕微鏡によってイオン交換樹脂内部の細孔径を調べたり、イオン交換樹脂に対する光の透過性を調べることによりゲル型のイオン交換樹脂であるか否か、を確認することができる。

[0020] 第2塔4に充填するスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂としては、例えば、アンバーライトIRA900、IRA402、IRA402BL（ダウケミカル社製）、PUROLITE A500S（ピュロライト社製）、ダイヤイオンSA10A、PA308（三菱化学社製）などを挙げることができる。

[0021] 第2塔4に用いるH形弱酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、アンバ

ーライト I R C 7 6、ダウエックス（登録商標、以下、同様） M A C ー 3（ダウケミカル社製）、P U R O L I T E C 1 1 5 E（ピュロライト社製）、ダイヤイオン W K 1 0、W K 1 1（三菱化学社製）などを挙げることができる。H形弱酸性陽イオン交換樹脂の母体構造は特に限定されないが、例えば、スチレン系やアクリル系のH形弱酸性陽イオン交換樹脂を用いることができる。

[0022] 上記の各イオン交換樹脂は、使用前に、予め再生液を通液することにより、O H形（陰イオン交換樹脂の場合）、およびH形（陽イオン交換樹脂の場合）にしたものを用いることができる。

[0023] （蔗糖溶液の精製方法）

本実施形態の蔗糖溶液の精製方法では、図1に示すように、第1塔2、第2塔4の順に蔗糖溶液を通液する。すなわち、蔗糖溶液は、図1の矢印に示す方向に通液され、最初に第1塔2の頂部から底部に向かって蔗糖溶液が通液され、第1塔2の底部から蔗糖溶液が回収される。回収後の蔗糖溶液は、第2塔4の頂部から底部に向かって通液され、第2塔4の底部から蔗糖溶液が回収される。

[0024] この際、第1塔2に充填したアクリル系のO H形強塩基性陰イオン交換樹脂では、陰イオン（炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）、炭酸水素イオン（ HCO_3^- ）、塩化物イオン（ Cl^- ）等）および主にイオン交換樹脂との吸着力が高い色素を吸着・除去できる。第1塔2を通液後の蔗糖溶液には、第1塔2で除去しきれなかった陰イオン（炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）、炭酸水素イオン（ HCO_3^- ）、塩化物イオン（ Cl^- ）等）、陽イオン、および主にイオン交換樹脂との吸着力が低い色素が残留している。第1塔2を通液後の蔗糖溶液を第2塔4に通液することにより、第2塔4に充填したスチレン系のO H形強塩基性陰イオン交換樹脂では、陰イオン（炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）、炭酸水素イオン（ HCO_3^- ）、塩化物イオン（ Cl^- ）等）および主にイオン交換樹脂との吸着力が低い色素を吸着・除去できる。第2塔4に充填したH形弱酸性陽イオン交換樹脂では、陽イオン（カルシウムイオン（ Ca^{2+} ）、ナトリウムイオン

(Na^+) 等) を吸着・除去できる。

[0025] ここで、アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂は元々、色素との吸着力が弱いため、このイオン交換樹脂に吸着した色素は、再生液によってイオン交換樹脂から容易に脱離させることができる。この結果、アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を劣化させることなく、容易に再生させて使用することができる。第2塔4のスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂には主にイオン交換樹脂との吸着力が低い色素が吸着するため、色素との吸着力が高いスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着した色素であっても、再生液によって容易に脱離させることができる。この結果、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を劣化させることなく、容易に再生させて使用することができる。

[0026] 以上のように、本実施形態の精製方法では、第1塔2に充填したアクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂、および第2塔4に充填したスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂（これらの中でも特に、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂）を脱色（色素吸着）によって劣化させることなく、高い能力で繰り返し蔗糖溶液の精製（脱色および脱塩）を行うことができる。色素のスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂との吸着力は高くなく、再生液によってスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂から色素を容易に脱離させることができるため、再生液の使用量を低減することができる。

[0027] 本実施形態の方法で、精製する蔗糖溶液は特に限定されないが、例えば、甘蔗糖原料糖を溶解、炭酸飽充、ろ過工程を経て得られるブラウンリカーを挙げることができる。

[0028] （蔗糖溶液の精製装置の再生方法）

図2A～2Dは、図1の精製装置を再生する方法を示す模式図である。蔗糖溶液の精製によって、第1塔2内のアクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂から水酸化物イオン(OH^-)が脱離して、陰イオン（炭酸イオン(CO_3^{2-})、炭酸水素イオン(HCO_3^-)、塩化物イオン(Cl^-)等)が吸

着すると共に色素が吸着する。第2塔4内のH形弱酸性陽イオン交換樹脂およびスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂から、それぞれ水素イオン (H^+) および水酸化物イオン (OH^-) が脱離して、陽イオン (Ca^{2+} イオン (Ca^{2+})、 Na イオン (Na^+) 等) と、陰イオン (炭酸イオン (CO_3^{2-})、炭酸水素イオン (HCO_3^-)、塩化物イオン (Cl^-) 等) および色素が吸着する。すなわち、蔗糖溶液の精製後、第1塔2内のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂は例えば、 Cl^- 強塩基性陰イオン交換樹脂、 CO_3^{2-} 強塩基性陰イオン交換樹脂、 HCO_3^- 強塩基性陰イオン交換樹脂、となっている。精製後、第2塔4内のH形弱酸性陽イオン交換樹脂は例えば、 Ca^{2+} 弱酸性陽イオン交換樹脂、 Na^+ 弱酸性陽イオン交換樹脂となり、OH形強塩基性陰イオン交換樹脂は例えば、 CO_3^{2-} 強塩基性陰イオン交換樹脂、 HCO_3^- 強塩基性陰イオン交換樹脂、 Cl^- 強塩基性陰イオン交換樹脂となっている。そして、第1塔2および第2塔4内のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂の母体構造等には、色素が吸着している。

[0029] 本実施形態の再生方法ではまず、図2Aに示すように、第2塔4内に、その底部から頂部に向かって水 (H_2O) を通液する。これにより、第2塔4内の強塩基性陰イオン交換樹脂と弱酸性陽イオン交換樹脂は流動し、これらのイオン交換樹脂の比重の差によって分離される (逆洗分離法)。本実施形態では、分離によって、第2塔4内で上部に強塩基性陰イオン交換樹脂4a、下部に弱酸性陽イオン交換樹脂4bが配される。

[0030] 次に、図2Bに示すように、第2塔4の頂部から、OH形強塩基性陰イオン交換樹脂用の第1の再生液として水酸化ナトリウム水溶液を、第2塔4内に通液すると共に、第2塔4の底部から水を通液する。この水を第1の再生液と向流とすることで、第1の再生液が第2塔4内の下部に分離された弱酸性陽イオン交換樹脂4bにまで到達するのを防止できる。そして、互いに分離されたスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂と弱酸性陽イオン交換樹脂の境界部に位置する中間コレクターで、第1の再生液を回収する。このように中間コレクターで、第1の再生液を回収することによって、第1の再生液

が第2塔4内の下部に分離された弱酸性陽イオン交換樹脂にまで到達して、弱酸性陽イオン交換樹脂が劣化するのを防止することができる。第2塔4内への第1の再生液の通液により例えば、第2塔4内のスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂から炭酸イオン (CO_3^{2-})、炭酸水素イオン (HCO_3^-)、塩化物イオン (Cl^-) を脱離させ、代わりに水酸化物イオン (OH^-) を吸着させて、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とする。

[0031] 次に、第2塔4内を通液後の第1の再生液および追加の第1の再生液（水酸化ナトリウム水溶液）を、第1塔2の頂部から底部に向かって通液する。第2塔4内を通液後の第1の再生液および追加の第1の再生液を、第1塔2内に通液する順序は特に限定されないが、第2塔4内を通液後の第1の再生液を第1塔2内に通液した後、追加の第1の再生液を第1塔2内に通液するのが好ましい。場合によっては、第1塔2内に、追加の第1の再生液を通液しなくても良い。これにより、第1塔2内のアクリル系の強塩基性陰イオン交換樹脂が再生される。すなわち、例えば、アクリル系の強塩基性陰イオン交換樹脂から炭酸イオン (CO_3^{2-})、炭酸水素イオン (HCO_3^-)、塩化物イオン (Cl^-) を脱離させ、代わりに水酸化物イオン (OH^-) を吸着させて、アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とする。

[0032] 上記の再生前に、第1塔2のアクリル系の強塩基性陰イオン交換樹脂には主にイオン交換樹脂との吸着力が高い色素、第2塔4のスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂には主にイオン交換樹脂との吸着力が低い色素が吸着している。アクリル系の強塩基性陰イオン交換樹脂は元々、色素との吸着力が弱いため、このイオン交換樹脂に吸着した色素は、図2Bの工程で、第1の再生液によって容易に脱離させることができる。この結果、アクリル系の強塩基性陰イオン交換樹脂を劣化させることなく、容易に再生させることができる。スチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着しているのはイオン交換樹脂との吸着力が低い色素であるため、図2Bの工程で、第1の再生液によって容易に脱離させることができる。このため、図2Bの工程で使用する第1の再生液の使用量を低減することができる。

[0033] 本実施形態では、第1の再生液として水酸化ナトリウム水溶液を使用した
が、第1の再生液はアルカリ溶液であれば特に限定されず、好ましくは水酸化
ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液であるのが良く、より好ま
しくは水酸化ナトリウム水溶液であるのが良い。水酸化ナトリウム水溶液中
の水酸化ナトリウム濃度はイオン交換樹脂を劣化させないものであれば特に
限定されないが、0.05～3.0規定が好ましく、0.5～2.0規定が
より好ましい。

[0034] 次に、図2Cに示すように、第2塔4の底部からH形弱酸性陽イオン交換
樹脂用の第2の再生液として塩化水素水溶液を第2塔4内に通液し、第2塔
4の頂部から水を第2塔4内に通液する。そして、廃液（第2の再生液およ
び水）を中間コレクターから回収する。このように中間コレクターで、第2
の再生液を回収することによって、第2の再生液が第2塔4内の上部に分離
されたスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂にまで到達し、スチレ
ン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂から水酸化物イオン（OH⁻）が脱離
して、塩化物イオン（Cl⁻）が吸着し、Cl⁻強塩基性陰イオン交換樹脂
となるのを防止できる。第2の再生液によって、第2塔4内の弱酸性陽イオ
ン交換樹脂から陽イオン（Caイオン（Ca²⁺）、Naイオン（Na⁺）等）
が脱離して再生され、H形弱酸性陽イオン交換樹脂となる。

[0035] 本実施形態では、第2の再生液として塩化水素水溶液を使用した
が、第2の再生液は酸溶液であれば特に限定されない。塩化水素水溶液を使用する場
合、溶液中の塩化水素濃度はイオン交換樹脂を劣化させないものであれば特
に限定されないが、0.05～2.0規定が好ましく、0.1～1.0規定
がより好ましい。

[0036] 次に、図2Dに示すように、第2塔4の底部から第2塔4内に圧縮空気を
流し、第2塔4内で分離配置されたスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交
換樹脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂を流動させて混合させる。これにより
、圧縮空気の流入を終了後の第2塔4内ではOH形強塩基性陰イオン交換樹
脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂が混合充填され、第2塔4は混床となる。

[0037] 各塔への各再生液の通液後、各塔へ水を通液して、各塔に残留している再生液を押し出して塔外へ排出させる。図2Dの工程の後に、各塔へ水を通液して、塔内のイオン交換樹脂を洗浄しても良い。

実施例

[0038] (実施例1)

図1に示した精製装置に、蔗糖溶液として、3.6Lのブラウンリカー[ブリックス糖度55%、導電率 $248\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C)、 $\text{pH}7.2$ 、色価450 ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis)]を、通液条件： $300\text{mL}/\text{h}$ 、 45°C で、図1の矢印に示す向きに通液した。そして、第2塔4の底部から蔗糖溶液の全量を回収し、導電率、 pH および色価を測定した。図1の精製装置で使用したイオン交換樹脂を表1に示す。

[0039] 蔗糖溶液の通液終了後、第1塔2および第2塔4内に純水を通液することにより、これらの塔から蔗糖溶液を洗い流した。次いで、第2塔4の底部から頂部に向かって純水(溶液)を通液し、第2塔4内の強塩基性陰イオン交換樹脂と弱酸性陽イオン交換樹脂を流動させて、強塩基性陰イオン交換樹脂および弱酸性陽イオン交換樹脂がそれぞれ、上部および下部に配されるように分離した。次に、第2塔4の頂部から1規定の水酸化ナトリウム水溶液(第1の再生液) 200mL を通液し、第2塔4の底部から純水を通液して第1の再生液および純水を、強塩基性陰イオン交換樹脂および弱酸性陽イオン交換樹脂の境界に位置する中間コレクターより排出させた。

[0040] この後、第2塔4を通液後の水酸化ナトリウム水溶液を、第1塔2内の頂部から底部に向かって通液した。次いで、第1塔2の頂部から底部に向かって1規定の水酸化ナトリウム水溶液 100mL を通液した。この後、第1塔2および第2塔4のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂をそれぞれ、十分な量の純水で洗浄した。

[0041] 次に、第2塔4の底部から1規定の塩化水素水溶液(第2の再生液)を 200mL 、通液し、第2塔4の頂部から純水を通液して第2の再生液および

純水を中間コレクターから排出させた。さらに、第2塔4の頂部から純水を通液することで、第2塔4内のH形弱酸性陽イオン交換樹脂を十分に水洗し、塔内に残る塩化水素を洗い流した。

[0042] 次に、第2塔4の底部から空気を導入して、塔内のスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂を混合し、次のサイクルの蔗糖溶液の精製を行った。

[0043] 上記の蔗糖溶液の通液と、精製装置の再生を40回（サイクル）、繰り返し、1、10、20、30、40サイクル目の第2塔4に通液後の蔗糖溶液の導電率（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）、pH、および色価（ICUMSA）を測定した。これらの結果を表2に示す。40サイクル後の各イオン交換樹脂の分析結果を表3に示す。

[0044] [表1]

表 1

	塔の種類	樹脂銘柄	樹脂の種類	イオン形	樹脂量 (mL)
実施例 1	第 1 塔	アンバーライト IRA958	アクリル系の強塩基性 陰イオン交換樹脂	OH形	100
	第 2 塔	アンバーライト IRC76	アクリル系の弱酸性 陽イオン交換樹脂	H形	50
		アンバーライト IRA900	スチレン系の強塩基性 陰イオン交換樹脂	OH形	100
比較例 1	第 1 塔	アンバーライト IRA900	スチレン系の強塩基性 陰イオン交換樹脂	OH形	100
	第 2 塔	アンバーライト IRC76	アクリル系の弱酸性 陽イオン交換樹脂	H形	50
		アンバーライト IRA900	スチレン系の強塩基性 陰イオン交換樹脂	OH形	100

[0045] [表2]

表 2

サイクル	1	10	20	30	40
導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0.2	0.4	0.4	0.4	0.5
pH	7.0	7.2	7.2	7.1	7.0
色価 (ICUMSA)	3	6	6	7	7

[0046]

[表3]

表 3

イオン交換樹脂名	塔の種類	総交換容量 (当量／L－樹脂)		低下率 (%)
		新品	使用後	
アンバーライト IRA958	第1塔	0.92	0.88	4.3
アンバーライト IRA900	第2塔	1.11	1.04	6.3
アンバーライト IRC76	第2塔	3.95	3.95	0

[0047] (比較例1)

第1塔2に充填する陰イオン交換樹脂をスチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とした以外は、実施例1と同じ方法で蔗糖溶液の精製を行った。本比較例で使用したイオン交換樹脂を上記表1に示す。

[0048] 精製装置の再生工程では、実施例1の図2Bの工程において、中間コレクターから回収した水酸化ナトリウム水溶液（第1の再生液）を第1塔2に通液せず、第1塔2の頂部から底部に向かって新たに通液する1規定の水酸化ナトリウム水溶液の量を200mLとした。これ以外は、実施例1と同様にして精製装置の再生を行った。

[0049] 上記の蔗糖溶液の通液と、精製装置の再生を40回（サイクル）、繰り返し、実施例1と同様にして、導電率（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）、pH、および色価（ICUMSA）を測定した。これらの結果を表4に示す。40サイクル後の各イオン交換樹脂の分析結果を表5に示す。

[0050] [表4]

表 4

サイクル	1	10	20	30	40
導電率（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）	0.2	0.4	0.5	0.5	0.6
pH	7.1	7.2	7.1	7.1	7.2
色価（ICUMSA）	2	4	6	7	10

[0051]

[表5]

表 5

イオン交換樹脂名	塔の種類	総交換容量 (当量／L－樹脂)		低下率 (%)
		新品	使用後	
アンバーライト I R A 9 0 0	第 1 塔	1. 1 1	0. 9 2	1 7. 1
アンバーライト I R A 9 0 0	第 2 塔	1. 1 1	1. 0 2	8. 1
アンバーライト I R C 7 6	第 2 塔	3. 9 5	3. 9 5	0

[0052] 表 2、4 の結果より、実施例 1 では、4 0 サイクル終了後も導電率、p H および色価が低い値を維持していることが分かる。4 0 サイクル後において、実施例 1 は、比較例 1 よりも導電率、p H および色価が低い値となることが分かる。

[0053] 表 3、5 の結果より、実施例 1 の第 1 塔のアクリル系の陰イオン交換樹脂（アンバーライト I R A 9 5 8）は色素等に汚染されにくいため、比較例 1 における第 1 塔のスチレン系の陰イオン交換樹脂（アンバーライト I R A 9 0 0）と比べて使用後の総交換容量の低下を大幅に抑制できることが分かる。さらに、第 2 塔のスチレン系の陰イオン交換樹脂（アンバーライト I R A 9 0 0）についても、第 1 塔にアクリル系の陰イオン交換樹脂を用いた実施例 1 が、第 1 塔にスチレン系の陰イオン交換樹脂を用いた比較例 1 と比べて使用後の総交換容量の低下を抑制できることが分かる。

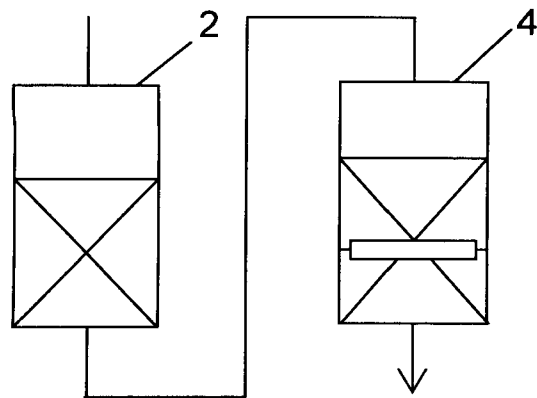
符号の説明

- [0054] 2 第 1 塔
 4 第 2 塔
 4 a スチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂
 4 b 弱酸性陽イオン交換樹脂

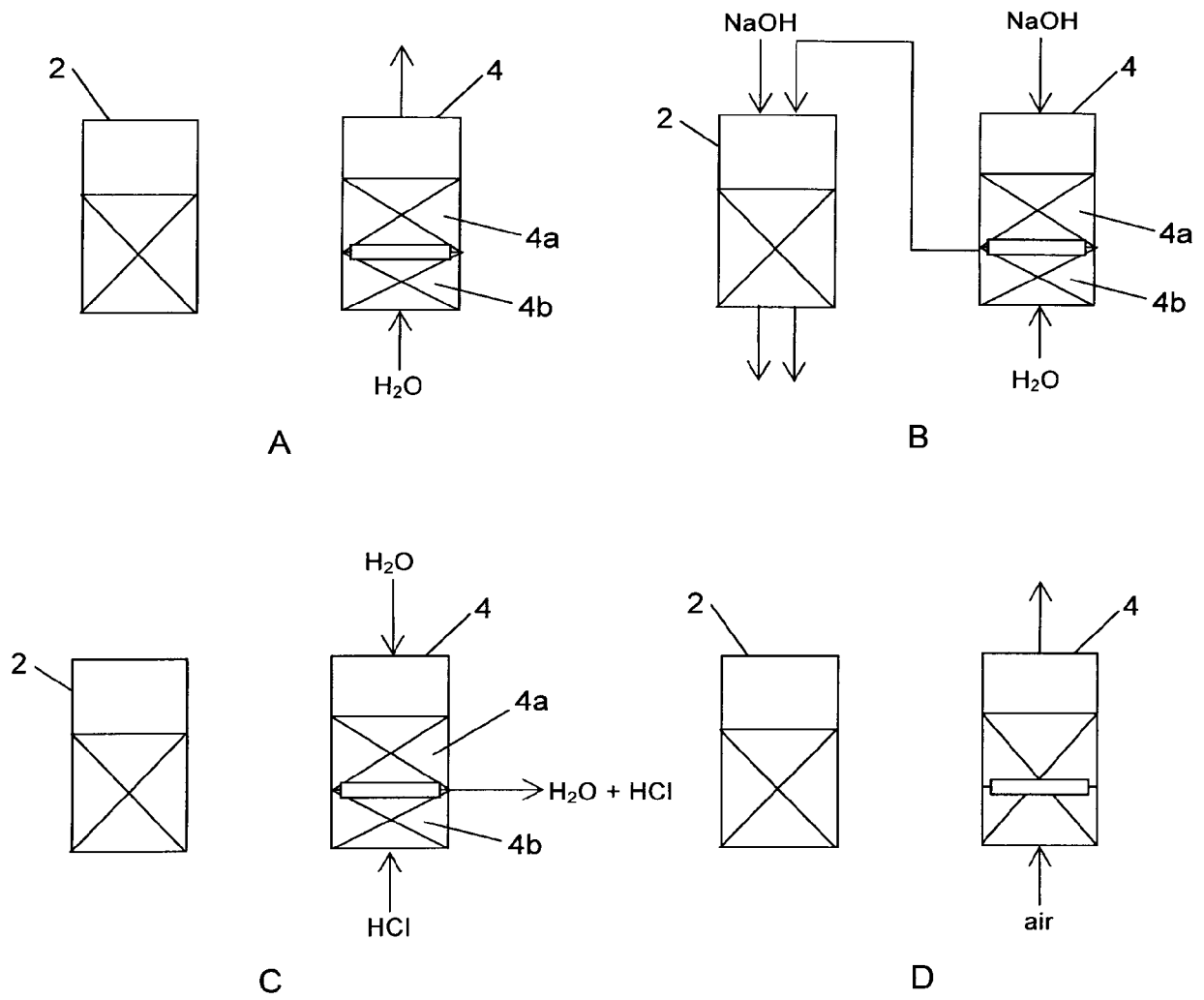
請求の範囲

- [請求項1] アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を充填した第1塔と、
、
 第1塔の後段に配し、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂とを混合充填した第2塔に、
 蔗糖溶液をこの順に通液することを特徴とする蔗糖溶液の精製方法。
- [請求項2] 前記第1塔に充填したアクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂が、ゲル型のイオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の蔗糖溶液の精製方法。
- [請求項3] 前記第1および第2塔に蔗糖溶液を通液した後、更に、
 前記第2塔内に、OH形強塩基性陰イオン交換樹脂用の第1の再生液を通液する工程と、
 前記第2塔内を通液後の第1の再生液を前記第1塔に通液する工程と、
 をこの順に有することを特徴とする請求項1または2に記載の蔗糖溶液の精製方法。
- [請求項4] アクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂を充填した第1塔と、
、
 第1塔の後段に配し、スチレン系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂とH形弱酸性陽イオン交換樹脂とを混合充填した第2塔と、
 を有することを特徴とする蔗糖溶液の精製装置。
- [請求項5] 前記第1塔に充填したアクリル系のOH形強塩基性陰イオン交換樹脂が、ゲル型のイオン交換樹脂であることを特徴とする請求項4に記載の蔗糖溶液の精製装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C13B20/14(2011.01)i, B01J39/04(2006.01)i, B01J41/04(2006.01)i, B01J47/02(2006.01)i, B01J47/04(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)

C13B20/14, B01J39/04, B01J41/04, B01J47/02, B01J47/04

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

FSTA/FROSTI(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02-295499 A (Organo Corp.), 06 December 1990 (06.12.1990), claims; page 618, lower right column, lines 4 to 7; examples; table 1 (Family: none)	1-5
Y	RAMM-SCHMIDT, L. et al., Experience of polystyrene and acrylic resins in two-bed decolorization systems, International Sugar Journal, 1989, 91(1084), pp. 65-70, Resin decolorization, Column performance, Economic considerations, Summary, Fig. 1	1-5
Y	FRIES, W., Cane sugar decolorization by ion exchange resins, International Sugar Journal, 1982, 84(1007), pp. 325-328, Introduction, Summary, Table 1, Fig. 4	1-5

☒ 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
15 May 2015 (15.05.15)

Date of mailing of the international search report
26 May 2015 (26.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055254

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-278882 A (Organo Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), paragraphs [0004], [0005], [0015] (Family: none)	1-5
A	US 2010/0307485 A1 (VALENZUELA, M. C. B.), 09 December 2010 (09.12.2010), fig. 1; examples 1, 2 & WO 2009/136778 A1 & EP 2272990 A1	1-5
A	JP 02-298358 A (Organo Corp.), 10 December 1990 (10.12.1990), claims; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C13B20/14(2011.01)i, B01J39/04(2006.01)i, B01J41/04(2006.01)i, B01J47/02(2006.01)i, B01J47/04(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（I P C））

Int.Cl. C13B20/14, B01J39/04, B01J41/04, B01J47/02, B01J47/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

FSTA/FROSTI (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Thomson Innovation

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
Y	JP 02-295499 A（オルガノ株式会社）1990.12.06, 特許請求の範囲、第618頁右下欄第4～7行、実施例、表1 （ファミリーなし）	1-5
Y	RAMM-SCHMIDT, L. et al., Experience of polystyrene and acrylic resins in two-bed decolorization systems, International Sugar Journal, 1989, 91(1084), pp. 65-70, Resin decolorization, Column performance, Economic considerations, Summary, Fig. 1	1-5

☒ 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

1 5 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
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）

田中 晴絵

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

4 B

5 3 7 4

C (続き) . 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
Y	FRIES, W., Cane sugar decolorization by ion exchange resins, International Sugar Journal, 1982, 84(1007), pp. 325-328, Introduction, Summary, Table 1, Fig. 4	1-5
Y	JP 2009-278882 A (オルガノ株式会社) 2009.12.03, 段落【0004】、【0005】、【0015】 (ファミリーなし)	1-5
A	US 2010/0307485 A1 (VALENZUELA, M. C. B.) 2010.12.09, FIGURE 1, Example 1, 2 & WO 2009/136778 A1 & EP 2272990 A1	1-5
A	JP 02-298358 A (オルガノ株式会社) 1990.12.10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5