(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3765653号
(P3765653)
(45)発行日　平成18年4月12日(2006.4.12)　(24)登録日　平成18年2月3日(2006.2.3)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| B01J 49/00 | (2006.01) | B01J | 49/00 | R |
| B03B 5/00 | (2006.01) | B03B | 5/00 | Z |
| C13D 3/14 | (2006.01) | C13D | 3/14 | |

請求項の数 3　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平9-242981
(22)出願日　平成9年9月8日(1997.9.8)
(65)公開番号　特開平11-76840
(43)公開日　平成11年3月23日(1999.3.23)
審査請求日　平成14年1月25日(2002.1.25)

(73)特許権者　000004400
オルガノ株式会社
東京都江東区新砂１丁目２番８号
(74)代理人　100067541
弁理士　岸田　正行
(74)代理人　100108361
弁理士　小花　弘路
(74)代理人
新部　興治
(74)代理人　100083312
弁理士　本多　小平
(74)代理人　100103506
弁理士　高野　弘晋

最終頁に続く

(54)【発明の名称】混床式イオン交換樹脂塔の混合樹脂の分離方法および混床式ショ糖精製装置の再生方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂からなる混床式イオン交換樹脂塔の混合樹脂を分離する方法において、混合樹脂を濃度が０．００２～３規定の強酸の酸性溶液で逆洗展開して強塩基性アニオン交換樹脂層と弱酸性カチオン交換樹脂層とに分離することを特徴とする混床式イオン交換樹脂塔の混合樹脂の分離方法。
【請求項２】
強酸が塩酸または硫酸であることを特徴とする請求項１に記載の混床式イオン交換樹脂塔の混合樹脂の分離方法。
【請求項３】
強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂からなる混床式ショ糖精製装置を再生する方法において、混合樹脂を濃度が０．００２～３規定の強酸の酸性溶液で逆洗展開して強塩基性アニオン交換樹脂層と弱酸酸性カチオン交換樹脂層に分離した後、強塩基性アニオン交換樹脂を再生することを特徴とする混床式ショ糖精製装置の再生方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、混床式イオン交換樹脂塔の混合樹脂の分離方法および混床式ショ糖精製装置の再生方法に関するものである。
【０００２】

【従来の技術】
従来ショ糖液を精製する場合、炭酸飽充、粒状活性炭濾過、骨炭濾過等の精製工程の後段処理としてイオン交換処理が行われている。イオン交換処理には、脱色を目的としたイオン交換処理と脱塩を目的としたイオン交換処理がある。
【０００３】
脱塩を目的としたイオン交換処理には、糖液を強塩基性アニオン交換樹脂の単床塔で処理した後、弱酸性カチオン交換樹脂の単床塔で処理して脱塩するいわゆるリバース法と強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂を充填した混床塔で処理する混床法がある。
【０００４】
混床法における樹脂の再生は、混床塔の混合樹脂を強塩基性アニオン交換樹脂層と弱酸性カチオン交換樹脂層とに分離した後に行わなければならない。しかし、かかる混合樹脂の分離は強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂の比重が比較的近接しているため、水による逆洗展開では行えず、そのため、例えばショ糖液の精製に用いられる混床塔の場合、通常この分離工程は両樹脂の中間比重の食塩水もしくは糖液を用いて、強塩基性アニオン交換樹脂を浮上させ、弱酸性カチオン交換樹脂を沈降させて成層分離を行う。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
糖液を用いて混合樹脂の分離を行う場合には、通液した糖液に比重調整のために水を加えたものを混床塔に流入させ空気混合を行い静置して強塩基性アニオン交換樹脂層と弱酸性カチオン交換樹脂層に分離する。その後塔内の糖液を水で押し出す脱糖工程を経て、再生剤を通薬して両樹脂を再生する。
【０００６】
この方法は、粘性の高い糖液を分離液として用いるため分離のための静置時間が長く必要になる。また、樹脂によっては強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂とが電気的な吸引力によって凝集する現象、いわゆるクランピングが起こることがあるが、糖液を分離液として用いる分離法ではこのクランピング現象を完全に解消することはできず、分離が不完全になることがある。しかし、比重分離用の液を別に用意する必要がないため、通常この方法が糖液処理では用いられている。
【０００７】
それに対して食塩水を用いる分離方法は、食塩水の粘性が低いため静置による分離時間は短く、電解質液であるためにクランピングは起こりにくい利点がある。食塩水を用いた再生は、まず脱糖工程を行い、その後に両樹脂の中間比重の食塩水を樹脂層の水と置き換えて空気混合を行い、静置して分離し、その後に再生剤を通薬して再生する。
【０００８】
この他に、近年開発された再生法として、脱糖工程を行った後の混床に下向流で酸性溶液を通薬し弱酸性カチオン交換樹脂を再生し、その後に食塩水を用いて比重分離する方法（特開平７－９９９９号）がある。
【０００９】
しかしながら、食塩水を用いて比重分離する方法は、強塩基性アニオン交換樹脂が浮上し弱酸性カチオン交換樹脂が沈降する濃度にするには食塩水の濃度を飽和食塩水に近い濃度とする必要がある。このため、比重分離のためだけに用いる食塩が多量に必要となり、ランニングコストが高くつく欠点があった。
【００１０】
本発明が解決しようとする課題は、効率よくかつ低コストに混床式イオン交換塔の混合樹脂を分離する方法および混床式ショ糖精製装置の樹脂の分離と再生を効率よく行なう方法を提供することである。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
本発明者らが、研究を進めた結果、酸性溶液、特に塩酸や硫酸等の強酸の水溶液で逆洗展

開を行うことにより、強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂とを分離できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【００１２】

すなわち、本発明は

（１） 強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂からなる混床式イオン交換樹脂塔の混合樹脂を分離する方法において、混合樹脂を濃度が０．００２～３規定の強酸の酸性溶液で逆洗展開して強塩基性アニオン交換樹脂層と弱酸性カチオン交換樹脂層とに分離することを特徴とする混床式イオン交換樹脂塔の混合樹脂の分離方法、

（２） 強酸が塩酸または硫酸であることを特徴とする前記１項に記載の混床式イオン交換樹脂塔の混合樹脂の分離方法、

（３） 強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂からなる混床式ショ糖精製装置を再生する方法において、混合樹脂を濃度が０．００２～３規定の強酸の酸性溶液で逆洗展開して強塩基性アニオン交換樹脂層と弱酸酸性カチオン交換樹脂層に分離した後、強塩基性アニオン交換樹脂を再生することを特徴とする混床式ショ糖精製装置の再生方法、

に関するものである。

【００１３】

【発明の実施の形態】

本発明は、強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂が充填された混床式イオン交換樹脂塔の混合樹脂の分離を、糖液や食塩水等を使用せず強酸の酸性溶液で行うことを特徴としている。

【００１４】

本発明において混合樹脂の分離に用いる強酸とは、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等を挙げることができるが、特に、カチオン交換樹脂の再生剤として通常使用されている塩酸または硫酸が好ましい。

【００１５】

混合樹脂の分離に用いる酸性溶液の濃度は、０．００２～３規定の範囲が好ましく、より好ましくは０．００５～２規定の範囲である。酸性溶液の濃度が、０．００２規定未満であると分離が良好に行なわれず、また、あまり高濃度の酸性溶液を使用しても分離効果はそれほど向上しないと共に酸の使用量が増大して不経済であるので、酸性溶液の濃度としては３規定以下で充分であり、より好ましくは２規定以下である。

【００１６】

強酸の酸性溶液で混合樹脂の分離を行うには、混床塔に上向流で酸性溶液を通液し、混合樹脂を展開する逆洗展開を行い、静置すればよい。酸性溶液の使用量はその濃度により変化するが、例えば０．１Ｎ－ＨＣｌを用いる場合、１０Ｌ／Ｌ－Ｒ程度用いればよい。

【００１７】

樹脂を分離するための酸性溶液の通液速度は特に限定されないが、例えばＬＶ（線速度）＝５～１５ｍ／ｈ程度の通液速度で通液すればよい。

【００１８】

本発明方法は、従来の食塩水分離法のように、分離のためだけに食塩水を用意する必要がなく、コストがかからない。

【００１９】

また、本発明方法は、従来の糖液分離法に比べて、粘性のない酸性溶液を用いるので分離までの静置時間が短縮される。

【００２０】

さらに、本発明は強酸の酸性溶液で樹脂の分離を行うので、弱酸性カチオン交換樹脂の再生と、アニオン交換樹脂の回生を同時に行うことができ、非常に効率的である。

【００２１】

請求項１または請求項２における混床式イオン交換樹脂塔は、強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂が充填された混床塔であればどのような用途に用いられるも

のでもよいが、例えばショ糖精製に用いられる混床式ショ糖精製装置や医薬品の精製装置などを挙げることができる。

【００２２】

特に本発明は、混床式ショ糖精製装置の再生に有効である。すなわち、請求項４に記載の発明は、混床式ショ糖精製装置の混合樹脂を強酸の酸性溶液で逆洗展開して強塩基性アニオン交換樹脂層と弱酸酸性カチオン交換樹脂層に分離した後、強塩基性アニオン交換樹脂を再生することを特徴とするものである。弱酸性カチオン交換樹脂の再生は、酸性溶液で分離する前に、酸性再生剤で再生し、その後酸性溶液で分離してもよいし、酸性溶液で分離と同時に再生を行ってもよい。

強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂との混合樹脂を、強酸の酸性溶液で逆洗展開するとなぜ両イオン交換樹脂を分離できるのかについては明らかでないが、後述の実施例に示すごとく、本発明方法により、両イオン交換樹脂を確実に分離することができる。このような作用効果は、逆洗用水として強酸の酸性溶液を用いることによる格別のものであり、酸性溶液であっても、例えば炭酸のような弱酸の酸性溶液を用いた場合は、後述の比較例に示すごとく両イオン交換樹脂を良好に分離することはできない。

【００２３】

図１に基づいて、請求項３に記載の混床式ショ糖精製装置の再生方法の一実施形態を説明する。

【００２４】

強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂が混合充填された混床式ショ糖精製装置１でショ糖液を精製した後、混床式ショ糖精製装置１よりショ糖液を水で押し出し、洗浄した後、下部導入管４より強酸の酸性溶液を上向流で混床層に導入し、上部導入管２より廃液を流出させる。酸性溶液の下部からの導入により強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂は流動し、両樹脂は比重差によって分離し、静置すると混合樹脂は上層の強塩基性アニオン交換樹脂層５と下層の弱酸性カチオン交換樹脂層６とに分離する。なお、下部から導入する強酸の酸性溶液の供給量が弱酸性カチオン交換樹脂６の再生に十分な量である場合は、この分離操作により弱酸性カチオン交換樹脂は再生される。

【００２５】

その後、上部導入管２よりアルカリ再生剤を下向流で導入し、同時に下部導入管４より水を上向流で導入して中間コレクタ３より再生廃液を排出させることにより上層の強塩基性アニオン交換樹脂５が再生される。

【００２６】

その後、両イオン交換樹脂を水で十分に洗浄した後、下部導入管４より樹脂層に空気を導入して強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂の混合を行って混床層を形成させれば再生工程が終了する。

【００２７】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【００２８】

実施例１

強塩基性アニオン交換樹脂（商品名「アンバーライトＩＲＡ－４０２ＢＬ」、ローム・アンド・ハース社製）５００ｍｌと弱酸性カチオン交換樹脂（商品名「アンバーライトＩＲＣ－７６」、ローム・アンド・ハース社製）２５０ｍｌを混合充填して混床式カラムを調製した。樹脂高は４０ｃｍであった。

【００２９】

上記混床式カラムで糖液処理を行った後、混床式カラムの再生を行った。再生は、混床層に１Ｎ－ＨＣｌ５００ｍｌを３０分で通薬し、弱酸性カチオン交換樹脂を再生した。なお、この再生操作により、強塩基性アニオン交換樹脂はＣｌ形となる。その後、表１に示す濃度の塩酸を混床層に上向流で通液し樹脂層を展開し、混合樹脂が分離するかどうかを確

かめた。

【００３０】

樹脂分離のための塩酸の通液条件は、ＬＶ６．８ｍ／ｈ（＝１３．５ｌ／ｈ）で通液した。分離の際の樹脂の展開率は１５０％であった。

【００３１】

分離に用いた塩酸濃度と、樹脂の分離面が安定するまでに要した時間を測定した結果を表１に示す。

【００３２】

【表１】

| 塩酸濃度 | 分離時間 |
|---|---|
| 0 | 60分通液しても明確な分離面は形成されず |
| ０．００１Ｎ | 60分通液しても明確な分離面は形成されず |
| ０．００５Ｎ | 40分後安定 |
| ０．０１Ｎ | 15分後安定 |
| ０．０５Ｎ | 8分後安定 |

【００３３】

表１に示した結果から、弱酸性カチオン交換樹脂をＨ形にし、強塩基性アニオン交換樹脂をＣｌ形にイオン形を変えた後に、水で逆洗展開しただけでは両イオン交換樹脂を分離することはできず、０．００１規定を超える塩酸を用いることにより強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂とを効率よく分離することができる。

【００３４】

実施例２

実施例１で調製した混床式カラムで糖液処理終了後、樹脂分離を兼ねた混床式カラムの再生を行った。再生は、混床に０．０５Ｎ－ＨＣｌ１００００ｍｌを上向流で通液し樹脂層を展開し、弱酸性カチオン交換樹脂の再生と混合樹脂の分離を行った。

【００３５】

塩酸の通液条件はＬＶ６．８ｍ／ｈ（＝１３．５ｌ／ｈ）で通液した。その際の樹脂の展開率は１５０％であった。通液終了後の弱酸性カチオン交換樹脂のＲ－Ｈ量と強塩基性アニオン交換樹脂層の上部５００ｍｌ中に混合した弱酸性カチオン交換樹脂の量を測定した。

【００３６】

なお、強塩基性アニオン交換樹脂層に混入した弱酸性カチオン交換樹脂の量の測定は飽和食塩溶液を用いて強塩基性アニオン交換樹脂を浮上させ、沈降した弱酸性カチオン交換樹脂の量を測定した。その結果を表２に示す。

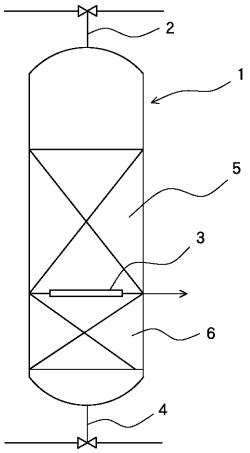
【００３７】

【表２】

| | |
|---|---|
| 使用前のIRC－76のＲ－Ｈ量 | 4.0eq／l |
| 再生後のIRC－76のＲ－Ｈ量 | 4.0eq／l |
| IRA402BL層に混入したIRC－76の量 | 1ml以下 |

【００３８】
表２に示した結果から、本発明方法により弱酸性カチオン交換樹脂はほぼ１００％再生されていること、両樹脂の分離がほぼ完全に行われ強塩基性アニオン交換樹脂層に弱酸性カチオン交換樹脂がほとんど混入しないことが分かる。つまり、本発明により混合樹脂の分離と弱酸性カチオン交換樹脂の再生を同一工程で行うことが可能となった。
【００３９】
実施例３
混合樹脂の分離に、０．０３Ｎの硫酸水溶液を用いた以外は、実施例１と同一の条件で樹脂の分離試験を行なったところ、両イオン交換樹脂は良好に分離し、１８分後に分離面が安定した。
【００４０】
比較例
混合樹脂の分離に、飽和炭酸水（炭酸ガスボンベの炭酸ガスを純水に飽和溶解させたもの）を用いた以外は実施例１と同じ条件で分離試験を行なったところ、６０分通液しても明確な分離面は形成されなかった。
【００４１】
【発明の効果】
請求項１または請求項２に記載の発明により、強塩基性アニオン交換樹脂と弱酸性カチオン交換樹脂を混合充填した混床式イオン交換塔の再生に際して、高濃度の食塩水を使用せずにクランピングの起こりにくい樹脂分離を低コストで効率よく行うことができ、かつ分離に要する時間を短縮できる。
【００４２】
請求項３に記載の発明により、樹脂の分離と弱酸性カチオン交換樹脂の再生を同一工程で行うことができ、さらに分離と同時に強塩基性アニオン交換樹脂の回生を行うことができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】混床式ショ糖精製装置の再生方法の一実施形態を説明するフロー図。
【符号の説明】
１　混床式ショ糖精製装置
２　上部導入管
３　コレクタ
４　下部導入管
５　強塩基性アニオン交換樹脂層
６　弱酸性カチオン交換樹脂層

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　浅川　友二
埼玉県戸田市川岸１丁目４番９号　オルガノ株式会社総合研究所内
(72)発明者　浅野　伸
東京都文京区本郷５丁目５番１６号　オルガノ株式会社内

審査官　齊藤　光子

(56)参考文献　特開平７－２５６１１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１４５０４９（ＪＰ，Ａ）
特開平７－９９９９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 49/00
C02F 1/42