

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4662419号
(P4662419)

(45) 発行日 平成23年3月30日 (2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日 (2011.1.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 227/40 (2006.01)

C O 7 C 227/40

C O 7 C 229/08 (2006.01)

C O 7 C 229/08

C O 7 B 63/02 (2006.01)

C O 7 B 63/02

A

B O 1 J 41/04 (2006.01)

B O 1 J 41/04

J

B O 1 J 47/02 (2006.01)

B O 1 J 47/02

A

請求項の数 7 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-113555 (P2004-113555)
 (22) 出願日 平成16年4月7日 (2004.4.7)
 (65) 公開番号 特開2005-298367 (P2005-298367A)
 (43) 公開日 平成17年10月27日 (2005.10.27)
 審査請求日 平成19年4月5日 (2007.4.5)

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (72) 発明者 山本 実
 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成
 ケミカルズ株式会社内
 (72) 発明者 高松 義和
 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成
 ケミカルズ株式会社内

審査官 棚橋 貴子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機酸を分離製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2種類以上の有機酸を含む水溶液から目的とする有機酸を回収する方法であって、有機酸を含む水溶液をH/D比（樹脂層高/塔直径の値）が0.5から20の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂に接触処理して不純物とする有機酸をイオン交換して吸着させ、目的とする有機酸を含む水溶液を製造する工程と、さらに継続して該有機酸を含む水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂へ接触処理する際に基部から逆方向に通液して一部吸着している目的の有機酸を不純物の有機酸とイオン交換して脱離させる工程からなり、少なくとも2種類以上の有機酸において有機酸の組合せが、アミノ酸とイミノジカルボン酸であることを特徴とする有機酸を分離回収する方法。

10

【請求項2】

少なくとも2種類以上の有機酸を含む水溶液がストレッカー法で合成されたアミノ酸を含む水溶液である請求項1記載の方法。

【請求項3】

イミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液からアミノ酸を分離回収する一連のプロセスが、a) イミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液をH/D比（樹脂層高/塔直径の値）が0.5から20の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触処理させて不純物であるイミノジカルボン酸をイオン交換しアミノ酸水溶液を製造するイオン交換工程、b) さらに継続してイミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から逆方向に通液して接触処理させて該弱塩基性陰イオン交換

20

樹脂に捕捉されたアミノ酸とイミノジカルボン酸をイオン交換してアミノ酸を回収する工程、c) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するアミノ酸含有水溶液を水で押し出し洗浄する工程、d) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から水を流し逆洗浄する工程、e) アルカリ金属水酸化物の水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂に接触処理させて弱塩基性陰イオン交換樹脂を再生する工程、f) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するイミノジカルボン酸のアルカリ金属塩含有水溶液を水で押し出し洗浄する工程からなる一連のプロセスであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

アミノ酸がグリシン、アラニン、メチオニンであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 5】

不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液からグリシンを分離回収する一連のプロセスが、a) 不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液を H/D 比（樹脂層高/塔直径の値）が 0.5 から 20 の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触処理させて不純物であるイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸をイオン交換しグリシン水溶液を製造するイオン交換工程、b) さらに継続してイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から逆方向に通液して接触処理させて該弱塩基性陰イオン交換樹脂に捕捉されたグリシンと不純物であるイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸をイオン交換してグリシンを回収する工程、c) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するグリシン含有水溶液を水で押し出し洗浄する工程、d) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から水を流し逆洗浄する工程、e) アルカリ金属水酸化物の水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂に接触処理させて弱塩基性陰イオン交換樹脂に捕捉されたイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸とイオン交換して該弱塩基性陰イオン交換樹脂を再生する工程、f) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸のアルカリ金属塩水溶液を水で押し出し洗浄する工程からなる一連のプロセスであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 6】

アルカリ金属水酸化物のアルカリ金属がナトリウムである事を特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 7】

一連のプロセスを 1 塔または多塔の弱塩基性陰イオン交換樹脂で充填されたカラムを其々独立して一連のプロセスを実施することを特徴とする請求項 3 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 2 種類以上の有機酸を含む水溶液から有用な有機酸を高純度かつ高収率で簡便に分離・精製して工業的に製造することが出来る製造方法に関する。

40

さらに詳しくはアミノ酸の製造法に関し、ストレッカー法で合成したアミノ酸の製造工程でアミノ酸ソーダ水溶液を弱酸性陽イオン交換樹脂で処理した後、不純物である有機酸すなわちイミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液をさらに H/D 比（樹脂層高/塔直径の値）が 0.5 から 20 の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂へ逆方向に通液処理することにより、アミノ酸を高純度かつ高収率で簡便に環境負荷を少なく工業的に製造するため利用することが出来る製造方法に関する。グリシンはアミノ酸の一種であり、医農薬合成原料、食品添加物、洗浄剤原料として広く使用されている有用な化合物である。

【背景技術】

【0002】

50

有機酸の分離回収する方法には、陽イオン交換樹脂との接触処理に次いで目的とする有機酸を陰イオン交換樹脂に一旦吸着せしめた後、硫酸・塩酸などの鉱酸、または水酸化ナトリウムなどの強塩基性の水溶液で陰イオン交換樹脂から溶離することから、それぞれ鉱酸を含んだ有機酸ならびに有機酸のアルカリ金属塩として回収することになる（例えば、特許文献1参照）。

また目的とする有機酸を陰イオン交換樹脂に一旦吸着せしめた後、塩酸、硫酸などの鉱酸で陰イオン交換樹脂から溶離することから、鉱酸を含んだ回収液となる。溶離剤として水酸化ナトリウムなどの強塩基性の水溶液を用いた場合、回収を目的とする有機酸の水への溶解度が増して、晶析工程における回収が不利である。また、溶離剤として塩酸、硫酸などの鉱酸を用いた場合、溶離時に有機酸が析出する問題が懸念される（例えば、特許文献2参照）。

10

【0003】

しかし、いずれも陰イオン交換樹脂に一旦吸着した目的の有機酸を別の有機酸で溶離して目的とする有機酸を回収する記載はない。

グリシンの製造方法に関しては従来、ホルムアルデヒド、シアン化水素、およびアンモニアを原料にシュトレッカー法にて一旦グリシノニトリルを合成し、これを苛性ソーダ等のアルカリで加水分解してグリシンソーダとアンモニアに変換し、これを硫酸で中和し晶析法で回収し製造されている（例えば、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6参照）。

生成する硫酸ナトリウムはグリシンと溶解度が酷似しているため1段の晶析では十分回収できない。そのため高温で硫酸ナトリウムの一部を晶析し、次に低温でグリシンを晶析する操作を複数回繰り返す等の煩雑な操作が必要であった（例えば、特許文献7参照）。

20

【0004】

また、陽イオン交換樹脂を用いてグリシンソーダ水溶液のナトリウムイオンを陽イオン交換（脱塩）しグリシン水溶液を得る方法として弱酸性陽イオン交換樹脂を用いる方法（例えば、特許文献8参照）や強酸性陽イオン交換樹脂を用いる方法（例えば、特許文献9参照）が知られている。この場合用いた陽イオン交換樹脂は鉱酸で再生されることが記載されており、鉱酸のナトリウム塩が生成することになる。また、陽イオン交換樹脂を用いてグリシンソーダ水溶液のナトリウムイオンを陽イオン交換（脱塩）し、着色物質を含んだ粗グリシン水溶液を得た後に弱塩基性陰イオン交換樹脂もしくは中塩基性イオン交換樹脂で処理する方法（例えば、特許文献10参照）が記載されている。

30

【0005】

得られるグリシンの純度（不純物の残存量）に関する記載は無いが、イオン交換樹脂へのグリシンの吸着損失が約0.2から1.5%の範囲で記載されている。得られるグリシンの純度は陰イオン交換の際、所定の有機酸（イミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸）の含有濃度、即ち有機酸が所定量漏洩する破過点に達したら通液を停止することで保たれる。この場合、有機酸吸着による破過点は陰イオン交換樹脂の飽和吸着点ではないので、陰イオン交換樹脂先端には有機酸が飽和吸着していないため未交換のイオン交換帯が存在し、このイオン交換帯には、OH型陰イオンの他にグリシンの陰イオンがイオン交換して陰イオン交換樹脂に吸着している。

40

このイオン交換帯をアルカリ金属塩で再生するとグリシンの陰イオンはイオン交換され再生液に同伴されるので、グリシンの回収損失となってしまう。

【0006】

【特許文献1】特許第2850421号公報

【特許文献2】特表2002-505310号公報

【特許文献3】特公昭43-29929号公報

【特許文献4】特公昭59-28543号公報

【特許文献5】特公昭51-24481号公報

【特許文献6】特公昭51-40044号公報

【特許文献7】特公昭57-53775号公報

50

【特許文献 8】特公昭 29-8677 号公報
【特許文献 9】特公平 7-68191 号公報
【特許文献 10】特公昭 54-1686 号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来、弱塩基性陰イオン交換樹脂を利用した有機酸の分離製造において弱塩基性陰イオン交換樹脂に一部捕捉された目的の有機酸を樹脂再生により多大の回収損失を招いている問題があり、工業的製造を行ううえで廃棄物による環境負荷の観点から改善が必要とされる。

本発明は、少なくとも 2 種類以上の有機酸を含む水溶液から有用な有機酸を分離製造するにあたり、多大の有用な有機酸を損失すること無く、高純度かつ高収率に有用な有機酸の分離製造する方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決するために少なくとも 2 種類以上の有機酸を含む水溶液から目的とする有機酸を回収する方法であって、有機酸を含む水溶液を H/D 比（樹脂層高／塔直径の値）が 0.5 から 20 の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂に接触処理して不純物とする有機酸をイオン交換して吸着させ、目的とする有機酸を含む水溶液を製造する工程と、さらに継続して該有機酸を含む水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂へ接触処理する際に基部から逆方向に通液して一部吸着している目的の有機酸を不純物の有機酸とイオン交換して脱離させる工程からなる一連のプロセスを特徴とする有機酸を分離回収する方法を利用して、不純物としてイミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液からアミノ酸を製造するにあたり、多大の有用なアミノ酸を損失すること無く、有用な高純度アミノ酸の分離製造する方法を鋭意研究を重ねた結果、驚くべき事に不純物としてイミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液を H/D 比（樹脂層高／塔直径の値）が 0.5 から 20 の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触処理させて不純物であるイミノジカルボン酸をイオン交換しアミノ酸水溶液を製造するイオン交換工程の後、さらに継続してイミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂に逆方向に通液して接触処理（破過点後の通液を継続して行う事を以下、「過破過通液」とする。）させて弱塩基性陰イオン交換樹脂に捕捉されたアミノ酸と不純物であるイミノジカルボン酸をイオン交換してアミノ酸を回収する工程を加えることで多大のアミノ酸を損失すること無く、イオン交換樹脂の交換基に不純物を短時間で飽和吸着することができて不純物の除去効率が優れ、さらには過破過通液時において致命的問題となる通液の圧力損失を低減できる。一般に通液において大きな圧力損失が生じると樹脂のブロッキング現象（団塊状態）による肩流れ通液、樹脂の破碎現象などの問題が起き、イオン交換樹脂塔の操作が出来なくなる。通液の圧力損失を低減できる事は、スムーズな通液操作ができ、高純度かつ高収率にアミノ酸を分離製造出来ることを見出し、本発明をなすに至った。

【0009】

すなわち本発明は、下記 1) から 7) に記載の発明に係わる。

1) 少なくとも 2 種類以上の有機酸を含む水溶液から目的とする有機酸を回収する方法であって、有機酸を含む水溶液を H/D 比（樹脂層高／塔直径の値）が 0.5 から 20 の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂に接触処理して不純物とする有機酸をイオン交換して吸着させ、目的とする有機酸を含む水溶液を製造する工程と、さらに継続して該有機酸を含む水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂へ接触処理する際に基部から逆方向に通液して一部吸着している目的の有機酸を不純物の有機酸とイオン交換して脱離させる工程から、少なくとも 2 種類以上の有機酸において有機酸の組合せが、アミノ酸とイミノジカルボン酸であることを特徴とする有機酸を分離回収する方法。

2) 少なくとも 2 種類以上の有機酸を含む水溶液がストレッカー法で合成されたアミノ酸

を含む水溶液である請求項1記載の方法。

【0010】

3) イミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液からアミノ酸を分離回収する一連のプロセスが、a) イミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液をH/D比（樹脂層高/塔直径の値）が0.5から20の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触処理させて不純物であるイミノジカルボン酸をイオン交換しアミノ酸水溶液を製造するイオン交換工程、b) さらに継続してイミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から逆方向に通液して接触処理させて該弱塩基性陰イオン交換樹脂に捕捉されたアミノ酸とイミノジカルボン酸をイオン交換してアミノ酸を回収する工程、c) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するアミノ酸含有水溶液を水で押し出し洗浄する工程、d) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から水を流し逆洗浄する工程、e) アルカリ金属水酸化物の水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂に接触処理させて弱塩基性陰イオン交換樹脂を再生する工程、f) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するイミノジカルボン酸のアルカリ金属塩含有水溶液を水で押し出し洗浄する工程からなる一連のプロセスであることを特徴とする1) 又は2) に記載の方法。

10

4) アミノ酸がグリシン、アラニン、メチオニンであることを特徴とする1)～3)のいずれかに記載の方法。

【0011】

20

5) 不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液からグリシンを分離回収する一連のプロセスが、a) 不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液をH/D比（樹脂層高/塔直径の値）が0.5から20の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触処理させて不純物であるイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸をイオン交換しグリシン水溶液を製造するイオン交換工程、b) さらに継続してイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から逆方向に通液して接触処理させて該弱塩基性陰イオン交換樹脂に捕捉されたグリシンと不純物であるイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸をイオン交換してグリシンを回収する工程、c) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するグリシン含有水溶液を水で押し出し洗浄する工程、d) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から水を流し逆洗浄する工程、e) アルカリ金属水酸化物の水溶液を該弱塩基性陰イオン交換樹脂に接触処理させて弱塩基性陰イオン交換樹脂に捕捉されたイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸とイオン交換して該弱塩基性陰イオン交換樹脂を再生する工程、f) 該弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸のアルカリ金属塩水溶液を水で押し出し洗浄する工程からなる一連のプロセスであることを特徴とする1)～4)のいずれかに記載の方法。

30

6) アルカリ金属水酸化物のアルカリ金属がナトリウムである事を特徴とする3)～5)のいずれかに記載の方法。

7) 一連のプロセスを1塔または多塔の弱塩基性陰イオン交換樹脂で充填されたカラムを其々独立して一連のプロセスを実施することを特徴とする3)～6)のいずれかに記載の方法。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば従来、弱塩基性陰イオン交換樹脂を利用した有機酸の分離製造において弱塩基性陰イオン交換樹脂に一部捕捉された目的の有機酸を樹脂再生により多大の回収損失を招いていたが、H/D比（樹脂層高/塔直径の値）が0.5から20の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂に一部捕捉された目的の有機酸を不純物の有機酸で基部から逆方向に通液することにより脱離して目的とする有機酸を分離回収する方法を利用して、不純物としてイミノジカルボン酸を含む粗アミノ酸水溶液からアミノ酸を製造するにあたり、多大の有用なアミノ酸を損失すること無く、有用な高純度アミノ酸を分

50

離製造することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明について、以下具体的に説明する。本発明に適用される少なくとも2種類以上の有機酸を含む水溶液は、ストレッカー法を代表とする化学合成法で得られたものが最も好ましいが、菌体の酵素反応または／もしくは菌体から精製した酵素ならびに固定化した酵素反応で得られた有機酸でもよい。

本発明で分離製造の対象となる有機酸は、アミノ基を有する弱塩基性陰イオン交換樹脂と目的とする有機酸ならびに不純物とする有機酸の間に相対的な親和性、有機酸のカルボキシル基との吸着能力および置換の際の遊離能力がそれぞれ異なる化合物である。このような有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸等の直鎖脂肪酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イミノジ酢酸、イミノジプロピオン酸等のジカルボン酸；グリシン、アラニン、メチオニン、セリン、バリン、ロイシン、イソロイシン、トレオニン、システイン、シスチン、フェニルアラニン、グルタミン酸、アスパラギン酸等のアミノ酸；グリコール酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、 α -オキシ酪酸、グリセリン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸、没食子酸、マンデル酸、トロバ酸、アスコルビン酸、グルコン酸等のオキシ酸；桂皮酸、安息香酸、フェニル酢酸、ニコチン酸、カイニン酸、ソルビン酸、ピロリドンカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族又は複素環のポリカルボン酸などの中から挙げられる。

好ましくは、アミノ酸であるグリシン、アラニンである。特に好ましくは、グリシンとその副生成物であるイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸から構成された有機酸の組合せが挙げられる。

【0014】

本発明において使用される弱塩基性陰イオン交換樹脂は、樹脂基体、形状およびその製造方法は、一般には分子中に1級、2級または3級のアミノ基からなる官能基を有し、有機酸であるグリコール酸、ギ酸、イミノジ酢酸のカルボキシルイオンに対してグリシンを選択的に分離するには概有機酸に対してグリシンのイオン交換選択係数の小さな弱塩基性陰イオン交換樹脂が好ましい。弱塩基性陰イオン交換樹脂の例としては、商品名でアンバーライトIRA-96SB、IRA-67、XE583、XT6050RF(オルガノ(株)商標)、ダイヤイオンWA21、WA30(三菱化学(株)商標)、レバチットMP-62、MP-64、VPOC-1065(バイエル(株)商標)、ピュロライトA-100、A-103S、A-830、A-845(ピュロライト(株)商標)、ダウエックス66、MWA-1、WGR、WGR-2(ダウ・ケミカル(株)商標)等が挙げられる。交換基の形はOH型として使用する。

好ましくは、2級のアミノ基からなる官能基を有し、樹脂母体がスチレン系の弱塩基性陰イオン交換樹脂である。中でもアンバーライトIRA-96SBを用いると、驚くべきことにグリシンの回収効率が最も優れている。

【0015】

弱塩基性陰イオン交換樹脂処理において、円筒形の樹脂塔のH/D比(樹脂層高/塔直径の値)が0.5から20の範囲内でイオン交換樹脂を充填した樹脂塔が好ましい。さらに好ましくは、H/D比(樹脂層高/塔直径の値)が0.5から10の範囲内である。最も好ましくは、H/D比(樹脂層高/塔直径の値)が0.7から5の範囲内である。不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液の通液はもちろん、過破過通液時の圧力損失も低減する事ができ、しかもイオン交換による樹脂膨順に際して樹脂壊れの問題のリスクを低減することができる。H/D比が0.5より小さいと樹脂塔内への通液を均一にすることは難しく、樹脂のブロッキング現象が樹脂塔内のいたるところで置き易く、使用を重ねるごとに肩流れ状態が生じてしまう。また、H/D比が20より大きい(樹脂層高が樹脂塔径に比べて高すぎる)とイオン交換時の樹脂膨潤による急激な体積変化により、下層部で樹脂粒が互いに押し付けられて破碎を早める結果となる。

【0016】

また弱塩基性陰イオン交換樹脂処理は、不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液中のグリシン基の重量は33重量%以下で行われる。グリシン基の重量%は操作温度における飽和濃度以下であればよいが、33重量%を超える濃度にするためには、陰イオン交換樹脂を70℃以上に保温する必要がある、弱塩基性陰イオン交換樹脂の耐熱性の問題上好ましくない。なお、これらの樹脂を初めて使用する場合には、樹脂由来の不純物がグリシンに混入するのを防ぐため、樹脂の前処理と水洗を充分に行っておく必要がある。樹脂の使用量は、除去すべき不純物の種類と量によって変化するが、弱塩基性陰イオン交換樹脂処理での副生有機酸イオンのイオン交換においては、通常、処理するグリシン1kgに対し、樹脂1000～5000ml、好ましくは1000～3000mlの範囲である。

10

【0017】

本発明において、不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液からグリシンを分離回収する一連のプロセスが、a) 不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液をH/D比（樹脂層高/塔直径の値）が0.5から20の範囲内の樹脂塔に充填された弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触処理させて不純物であるイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸をイオン交換しグリシン水溶液を製造するイオン交換工程、b) さらに継続してイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液を弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から逆方向に通液して接触処理させて弱塩基性陰イオン交換樹脂に捕捉されたグリシンと不純物であるイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸をイオン交換してグリシンを回収する工程、c) 弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するグリシン含有水溶液を水で押し出し洗浄する工程、d) 弱塩基性陰イオン交換樹脂に基部から水を流し逆洗浄する工程、e) アルカリ金属水酸化物の水溶液を弱塩基性陰イオン交換樹脂に接触処理させて弱塩基性陰イオン交換樹脂に捕捉されたイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸とイオン交換して該弱塩基性陰イオン交換樹脂を再生する工程、f) 弱塩基性陰イオン交換樹脂に残存するイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸のアルカリ金属塩水溶液を水で押し出し洗浄する工程からなる一連のプロセスで行われる。このプロセスの特徴は、工程b) で弱塩基性陰イオン交換樹脂に捕捉されたグリシンと不純物であるイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸をイオン交換してグリシンを回収することにより、工程b) ならびに工程c) で回収される液は弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触処理にリサイクルされる。よって工程e) ならびに工程f) の廃液にグリシンの混入はほとんど見られず、一連のプロセスにおいてグリシンの回収損失が極めて少ない。さらにイオン交換樹脂の交換基に不純物を飽和吸着することができ不純物の除去効率が優れており、過破過通液時に障害となる圧力損失も低減できることである。

20

30

【0018】

本発明において、弱塩基性陰イオン交換樹脂の再生剤として使用されるのは、アルカリ金属水酸化物の水溶液である。好ましくはアルカリ金属がナトリウム、カリウムの水酸化物使用液である。より好ましくはナトリウムの水酸化物使用液である。このアルカリ金属水酸化物水溶液の濃度は、0.5Nから3Nの範囲であり、好ましくは1Nから2Nの範囲の濃度である。濃度が薄い場合は、再生剤の水量を多く必要とし、濃度が濃い場合は、再生時にイオン交換樹脂がダメージを受けやすい。

40

本発明において、不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液からグリシンを分離回収する一連のプロセスは、1塔または多塔のイオン交換カラムを其々独立して一連のプロセスを実施するバッチ式のプロセスでも良い。

【0019】

樹脂の処理温度は、一般には常温以上、好ましくは20～90℃の範囲内で行われる。

樹脂処理の時間は、被処理液の濃度、イオン交換塔のサイズで異なるが、バッチ式の場合、通常1～6hrの範囲、好ましくは1～4hrの範囲である。連続式で処理する場合、樹脂塔への通液速度は液空間速度（L/L-樹脂/Hr）で1～20の範囲、好ましくは5～15の範囲である。

50

回収液の分析は、グリシン及びイミノジ酢酸はオルトフタルアルデヒドのポストカラム法高速アミノ酸分析法で行った。島津社製 Shim-pack Amino-Naカラム（6 mm×100 mm）を用い島津LC-10A島津LC-10A高速アミノ酸分析システムに島津社製の蛍光検出器にて検出した（以下、「OPA分析」とする）。グリコール酸、ギ酸は島津のpH緩衝化ポストカラム電気伝導度検出法で行った。島津社製 Shim-pack Amino-Naカラム（6 mm×100 mm）を用い島津社製ポンプLC-10ADをはじめとした島津LC-10A有機酸分析システムにて島津社製の電気伝導度検出器CDD-10Aにて検出した（以下、「有機酸分析」とする）。

次に、実施例および参考例によって本発明を説明する。

【実施例】

10

【0020】

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。なお、本発明は、その要旨を越えない限り、様々な変更、修飾などが可能である。

不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液の調整

一般的に公知なアミノ酸合成法であるストレッカー法で得られるグリシンソーダ水溶液を弱酸性陽イオン交換樹脂でナトリウムイオンをイオン交換処理して得られた粗グリシン水溶液（不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む）に相当する模擬液を試薬から調整した。グリシン濃度を11.1重量%、その他の不純物はそれぞれイミノジ酢酸が1.26重量%、グリコール酸が658重量ppm、ギ酸が321重量ppm、ナトリウムイオン量が21重量ppmとした。

20

【0021】

[実施例1]

H/D比が1.0の樹脂塔、逆方向過破過通液によるバッチ式プロセス

上記調整した不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液620g（pH=3.6）を弱塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライトIRA-96SB（商品名オルガノ（株））（OH型）100mlのH/D比（樹脂層高/塔直径の値）が1.0（樹脂層高：3.17cm、塔直径：3.17cm）に充填した樹脂塔にダウンフローで通液し、グリシン水溶液を得た。操作温度は40℃、通液の液空間速度は4.6（L/L-樹脂/Hr）で行った。有機酸であるイミノジ酢酸のイオン交換の状況は処理出口液の電導度及びpH測定結果からリアルタイムでモニタリングし、最終的にはOPA分析より決定した。該水溶液520mlを通液した時点で、樹脂塔基部から逆方向に70mlを過破過通液した。その後、通常のイオン交換運転操作に則り、水による残粗グリシン水溶液の押し出し操作をダウンフローで行った。操作温度は40℃、通液の液空間速度は4.6（L/L-樹脂/Hr）、通液量は100mlで行った。水置換の状況は処理出口液の電導度測定結果から確認した。その後、通常のイオン交換運転操作に則り、水による逆洗操作をアップフローで行った。操作温度は25℃、通液の液空間速度は4.6（L/L-樹脂/Hr）、通液量は100mlで行った。その後、通常のイオン交換運転操作に則り、1N-水酸化ナトリウム水溶液による樹脂再生操作を過剰量で行った操作温度は40℃、通液の液空間速度は4.6（L/L-樹脂/Hr）、通液量は150mlで行った。

30

イオン交換の状況は処理出口液の電導度及びpH測定結果からリアルタイムでモニタリングした。このようにして得られたグリシン水溶液についてOPA分析からグリシンは10.8重量%、不純物であるイミノジ酢酸は170重量ppm/グリシン基にまで抑えられたことが確認された。有機酸分析から不純物であるグリコール酸、ギ酸は、未検出を確認した。また、再生廃液中のグリシン濃度は、115重量ppmであった。グリシンの回収損失は、0.020%であった。通液ならびに過破過通液時の圧力損失を図1に示す。

40

【0022】

[比較例1]

H/D比が37.7の樹脂塔、順方向過破過通液によるバッチ式プロセス

粗グリシン水溶液による通液ならびに過破過通液の量を合わせて590mlを弱塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライトIRA-96SB 100mlのH/D比（樹脂層高/

50

塔直径の値)が37.7(樹脂層高:56.6cm、塔直径:1.5cm)に充填した樹脂塔にダウンフローで通液を行い、その他は実施例と同一条件にて、水による残グリシン水溶液の押し出し操作、水による逆洗浄操作、1N-水酸化ナトリウム水溶液による再生操作を順次行った。分析の結果、得られたグリシン水溶液中のイミノジ酢酸のイオン量は172重量ppm/グリシン基であった。また、再生廃液中のグリシン濃度は、1530重量ppmであった。グリシンの回収損失は、0.28%であった。

【0023】

[比較例2]

H/D比が1.0の樹脂塔、順方向過破過通液によるバッチ式プロセス

粗グリシン水溶液による通液ならびに過破過通液の量を合わせて590mlを弱塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライトIRA-96SB 100mlのH/D比(樹脂層高/塔直径の値)が1.0(樹脂層高:3.17cm、塔直径:3.17cm)充填した樹脂塔にダウンフローで通液を行い、その他は実施例と同一条件にて、水による残グリシン水溶液の押し出し操作、水による逆洗浄操作、1N-水酸化ナトリウム水溶液による再生操作を順次行った。分析の結果、得られたグリシン水溶液中のイミノジ酢酸のイオン量は166重量ppm/グリシン基であった。また、再生廃液中のグリシン濃度は、1720重量ppmであった。グリシンの回収損失は、0.32%であった。

【0024】

[比較例3]

H/D比が23.2の樹脂塔、逆方向過破過通液によるバッチ式プロセス

粗グリシン水溶液を弱塩基性陰イオン交換樹脂50mlのH/D比(樹脂層高/塔直径の値)が23.2(樹脂層高:32.5cm、塔直径:1.4cm)の樹脂塔にダウンフローで通液し、グリシン水溶液を得てその後逆方向に過破過通液をした。その他は実施例半分のスケールで操作温度、液空間速度は同一条件にて、水による残グリシン水溶液の押し出し操作、水による逆洗浄操作、1N-水酸化ナトリウム水溶液による再生操作を順次行った。通液ならびに過破過通液時の圧力損失を図2に示す。

【産業上の利用可能性】

【0025】

本発明は、少なくとも2種類以上の有機酸を含む水溶液から高純度な有機酸を分離製造するにあたり、多大の有用な有機酸を損失せず、有用な高純度かつ高収率に有機酸の分離製造する方法を提供することが出来る。この方法を利用して、不純物としてイミノジ酢酸、グリコール酸、ギ酸を含む粗グリシン水溶液から有用な高純度グリシンを高収率に分離製造することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】H/D比1、逆方向過破過通液によるバッチプロセス

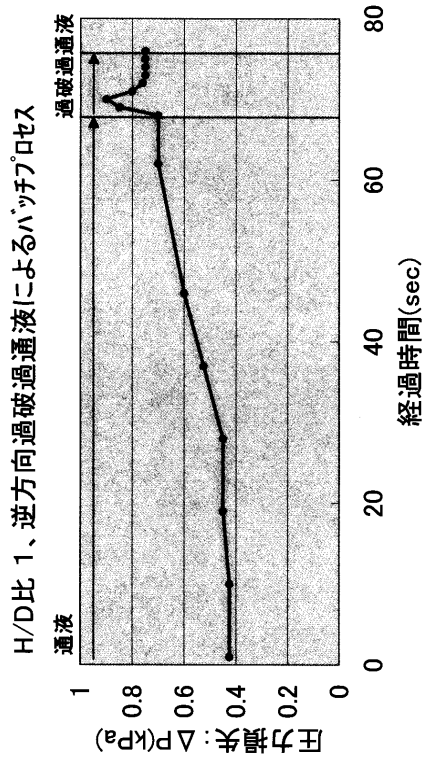
【図2】H/D比23、逆方向過破過通液によるバッチ式プロセス

10

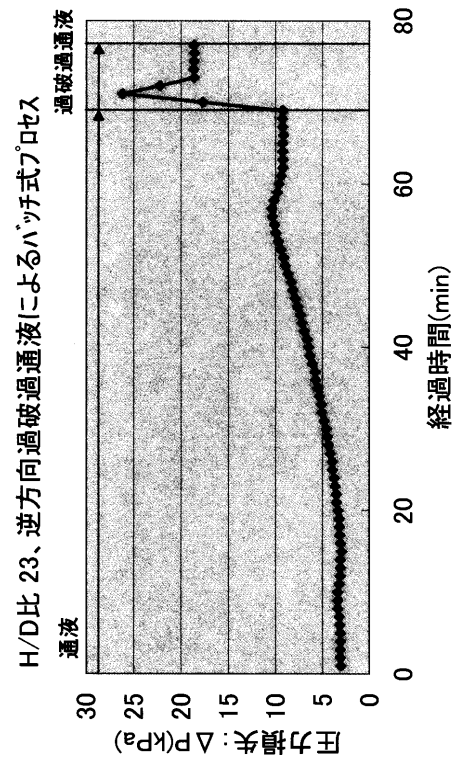
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>B 0 1 J 49/00 (2006.01)</i>		B 0 1 J 47/02	C
<i>C 0 7 C 229/12 (2006.01)</i>		B 0 1 J 49/00	G
<i>C 0 7 C 319/28 (2006.01)</i>		B 0 1 J 49/00	J
<i>C 0 7 C 323/58 (2006.01)</i>		C 0 7 C 229/12	
		C 0 7 C 319/28	
		C 0 7 C 323/58	

(56)参考文献 特開2003-212829 (JP, A)
特開昭61-033239 (JP, A)
特公昭54-001686 (JP, B1)
特開2003-221370 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 2 2 7 / 0 0 - 3 2 3 / 6 7
B 0 1 J 4 1 / 0 0 - 4 9 / 0 2