

明 細 書

発明の名称：濃縮炭酸塩水溶液の製造方法

技術分野

[0001] 本特許出願は日本国特許出願第2019-168092号（出願日：2019年9月17日）についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、濃縮炭酸塩水溶液の製造方法、さらに、詳しくは当該方法を用いるメチオニンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 飼料添加物として有用な化合物であるメチオニンの製造方法として、5-（2-メチルチオ）ヒダントインをアルカリ金属炭酸塩と水で加水分解し、メチオニンのアルカリ金属塩の水溶液とし、この溶液に二酸化炭素を加え、固体のメチオニンと、炭酸水素塩を含む母液とに分離する工程を含む方法が知られている。分離された炭酸水素塩を含む濾液を加熱して、炭酸水素塩を炭酸塩と二酸化炭素と水に熱分解するとともに、水分を蒸発させ、炭酸塩水溶液の濃縮物を得（炭酸塩濃縮工程）、この濃縮炭酸塩水溶液を、ヒダントインの加水分解に使用されることが知られている（特許文献1参照）。しかしながら、炭酸塩濃縮工程において、加熱による水分蒸発は、水の蒸発潜熱が大きいためエネルギー効率という点では、必ずしも満足のいくものではない。

[0003] 一般的な省エネ脱水技術として、RO膜などの膜分離技術が知られており、膜エレメントも市販されているが、適用範囲は概ね、pH9以下であるため、炭酸塩濃縮工程（例えば、メチオニン製造プロセスにおける炭酸塩濃縮工程）では、濃縮液のpH値が9を越えるため、炭酸塩濃縮への膜の適用は、工業的な製造方法としては、問題を生ずるおそれがある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特表 2008-506520 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、膜分離を使用することにより、エネルギー効率の改良された炭酸塩濃縮方法、特にメチオニンの製造工程において好適な炭酸塩水溶液の濃縮方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の態様を包含する。

1. 炭酸水素塩水溶液を塩阻止膜により脱水し、濃縮炭酸水素塩水溶液を製造する工程、前記工程で得られた濃縮炭酸水素塩水溶液を加熱して、炭酸水素塩を炭酸塩と二酸化炭素と水に熱分解するとともに、水分を蒸発させ、炭酸塩水溶液の濃縮物を得る、濃縮炭酸塩水溶液の製造方法。
2. 塩阻止膜による脱水に供される炭酸水素塩水溶液が、炭酸水素カリウム水溶液あるいは炭酸水素ナトリウム水溶液である項 1 に記載の製造方法。
3. 塩阻止膜による脱水に供される炭酸水素塩水溶液が、1～34 wt % の炭酸水素塩水溶液である項 1 または 2 に記載の製造方法。
4. 塩阻止膜が、RO 膜あるいは NF 膜である項 1～3 のいずれか一項に記載の製造方法。
5. 塩阻止膜が、有機膜である項 1～4 のいずれか一項に記載の製造方法。
6. 炭酸水素塩水溶液が、メチオニン製造プロセスから得られる炭酸水素塩水溶液である項 1～5 のいずれか一項に記載の製造方法。
7. 炭酸水素塩水溶液が、メチオニンを濾別して得られる炭酸水素塩水溶液である項 6 に記載の製造方法。
8. 1) 3-メチルメルカプトプロピオンアルデヒド、シアン化水素、アンモニアおよび二酸化炭素または炭酸アンモニウムを反応させて、5-(2-メチルメルカプトエチル)-ヒダントインを製造する工程

- 2) 生成した5-(2-メチルメルカプトエチル)-ヒダントインを炭酸カリウムと水で加水分解し、メチオニンのカリウム塩を得る工程
 - 3) 加水分解反応液に二酸化炭素を導入して、メチオニンを析出（沈殿）させる工程
- を含む、メチオニンを製造する方法であって、
- 4) 前記工程で生成した炭酸水素カリウム水溶液とメチオニンの混合物からメチオニンを濾別して得られた炭酸水素カリウム水溶液を、塩阻止膜で脱水する工程
 - 5) 膜濃縮された炭酸水素カリウム水溶液を加熱して、炭酸水素カリウムを炭酸カリウムと二酸化炭素に熱分解するとともに、水分を蒸発させ、炭酸カリウムの濃縮水溶液を得る工程、
 - 6) さらに得られた濃縮炭酸カリウム水溶液を、前記工程2)に供する工程を包含するメチオニンの製造方法。

発明の効果

- [0007] 本方法によれば、従来よりもエネルギー効率よく、所定の濃度に管理された濃縮炭酸塩水溶液、および、副生二酸化炭素を回収することが可能である。

発明を実施するための形態

- [0008] 炭酸水素塩水溶液を塩阻止膜で脱水し、濃縮炭酸水素塩水溶液を製造する工程、前記工程で得られた濃縮炭酸水素塩水溶液を加熱して、炭酸水素塩を炭酸塩と二酸化炭素と水に熱分解するとともに、水分を蒸発させ、炭酸塩水溶液の濃縮物を得る、濃縮炭酸塩水溶液の製造方法について説明する。
- [0009] 炭酸水素塩は両性物質（ HCO_3^- は CO_3^{2-} に対しては酸であり、 H_2CO_3 に対しては塩基）であるため、溶液のpHを、解離定数、物質収支および電荷収支より算出すると、理論 $\text{pH} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) / 2 \approx 8.4$ である。また、理論pH式に濃度項を含んでいないことから、pHは炭酸水素塩濃度に依存しない特徴を有しており、膜による濃縮中にpH上昇が起こらないことから、pH上昇による濃縮率の制約を受けない。

[0010] 1) 膜による脱水工程

塩阻止膜で濃縮する炭酸水素塩水溶液の濃度は、膜の使用好適温度（通常、45℃以下）における炭酸水素塩の溶解度を考慮すると、34wt%以下の濃度への適用が適している。炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウムあるいは炭酸水素カリウムが例示され、熱分解後の炭酸塩としては、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムが例示される。塩阻止膜による脱水に供する炭酸水素塩水溶液のpHは、典型的には、約pH9以下である。膜による濃縮は、50℃以下が好ましく、45℃以下で実施することがより好ましい。塩阻止膜による脱水率は、5%以上が好ましく、10%以上で実施することがより好ましい。膜供給圧力は、1MPaG以上が好ましく、3MPaG以上で実施することがより好ましい。

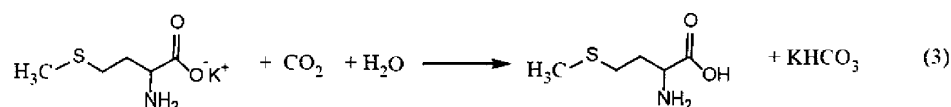
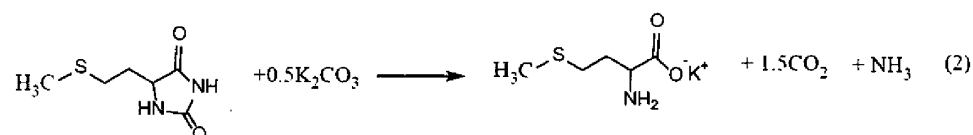
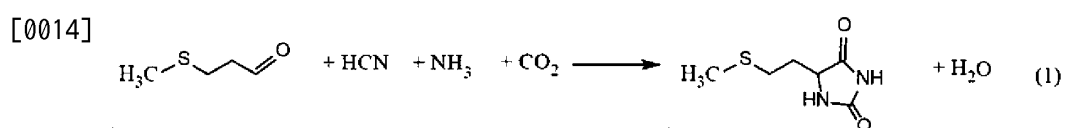
[0011] 塩阻止膜としては、溶媒は通すが溶質は通さない膜を介する溶液間の浸透圧差以上の圧力を高濃度側にかけることで、溶媒を選択的に透過させるRO膜やNF膜などの液体分離膜が例示される。膜構造としては、非対称膜、複合膜などの高分子膜などを挙げることができる。塩阻止膜としては、有機膜が例示され、その素材としては、例えば、芳香族系ポリアミド、脂肪族系ポリアミド、これらの複合材などのポリアミド系素材、酢酸セルロースなどのセルロース系素材などを挙げることができるが、これらに限定されない。また、モジュール形式に特に制限はなく、例えば、管状膜モジュール、平面膜モジュール、スパイラル膜モジュール、中空糸膜モジュールなどを挙げることができる。RO膜やNF膜の市販エレメントとしては、SU-820FA（東レ株式会社製）やCPA5-LD（日東電工株式会社製）等を挙げることができる。中でも、SU-600、NTR-729HF、NTR-7250、NTR-7450を例示することができる。

[0012] 2) 炭酸塩濃縮工程

膜で濃縮された炭酸水素カリウム水溶液は、加熱され、炭酸水素塩を炭酸塩と二酸化炭素と水に熱分解するとともに、水分を蒸発させ、炭酸カリウム水溶液の濃縮物が製造される。水分を蒸発させやすいうように、圧力は0.5

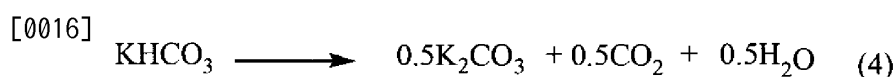
MP a G以下が好ましく、0.1 MP a G以下がより好ましい。加熱および気液分離は、加熱してから気液分離器に導いてもよいし、蒸留塔を使用してもよい。また、これらは1段で目標濃度まで濃縮してもよいが、多重効用缶のように多段を組み合わせてもよい。

[0013] 炭酸水素塩水溶液としては、メチオニン製造プロセスから得られる炭酸水素塩水溶液が例示される。以下のスキームでは、炭酸水素塩が、アルカリ金属から構成されるものであって、その典型的な例としてカリウムである場合を例として示す。



[0015] ここでは、式(2)に示すようにヒダントイン化合物を炭酸塩水溶液で加水分解した後、式(3)に示すように反応系内に炭酸ガスを吹き込み、アルカリを中和して、炭酸塩水溶液を含む母液からメチオニンを固体として濾別している。

濾別して得られる炭酸水素塩水溶液は、膜濃縮後、下記スキームに示す、スチーム加熱などの熱処理による分解、水の蒸発を経て、所定のカリウムイオン濃度まで濃縮された濃縮炭酸塩水溶液として得られる。濃縮炭酸塩水溶液は式(2)の工程に、生成した二酸化炭素は式(3)の工程にリサイクルすることができる。



[0017] 前記の式（１）、（２）、（３）および（４）を包含する製造工程については、例えば、US 2006016334 および US 5770769 の記載を参照することができる。

[0018] 前記の濃縮炭酸塩水溶液を製造する工程を包含するメチオニンの製造方法としては、例えば、以下のような態様を例示することができる。

１）３－メチルメルカプトプロピオンアルデヒド、シアン化水素、アンモニアおよび二酸化炭素または炭酸アンモニウムを反応させて、５－（２－メチルメルカプトエチル）－ヒダントインを製造する工程

２）生成した５－（２－メチルメルカプトエチル）－ヒダントインを炭酸カリウムで加水分解し、メチオニンのカリウム塩を得る工程

３）加水分解反応液に二酸化炭素を導入してメチオニンを析出（沈殿）させる工程

を含む、メチオニンを製造する方法であって、

４）前工程で生成した炭酸水素カリウム水溶液とメチオニンの混合物からメチオニンを濾別して得られた炭酸水素カリウム水溶液を、塩阻止膜で脱水する工程、

５）膜濃縮された炭酸水素カリウム水溶液を加熱して、炭酸水素カリウムを炭酸カリウムと二酸化炭素と水に熱分解するとともに、水分を蒸発させ、炭酸カリウムの濃縮水溶液を得る工程、

６）さらに得られた濃縮炭酸カリウム水溶液を、前記工程２）に供する工程を包含するメチオニンの製造方法。

実施例

[0019] 以下、実施例により発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0020] 実施例 1

膜による脱水に供される炭酸水素塩水溶液（以下、原液という）は、大気圧下、25℃、炭酸水素カリウム：10wt%、水：90wt%の水溶液とし、１）膜による脱水工程、２）炭酸塩濃縮工程により、カリウムイオン濃

度を原液の2倍に濃縮するための必要エネルギーを算出した。エネルギー効率には寄与しないが、計算の便宜上、原液の炭酸水素塩水溶液流量を100 kg/hと設定した（炭酸水素カリウム：10 kg/h、水：90 kg/h）。

[0021] 1) 膜による脱水工程（膜分離による炭酸水素塩水溶液の脱水）

脱水率を10%とした。原液を所定圧力まで昇圧する必要があるため、昇圧エネルギーをAspen Plus (v10) で計算し、ポンプ効率は同ソフトのデフォルト値である71.27%を使用した。脱水に必要な膜供給圧力は、浸透圧差が最も高くなる膜出口基準の浸透圧差まで昇圧した。浸透圧は、Aspen Plus (v10) のELECNRTLモデルにて算出した。

[0022] 2) 炭酸塩濃縮工程（炭酸水素塩の熱分解と水の蒸発）

濃縮された炭酸水素塩水溶液を降圧して大気圧とした後、加熱エネルギーを与えることで炭酸水素塩を炭酸塩と二酸化炭素と水に熱分解するとともに、水を蒸発させ、炭酸塩水溶液の濃縮物を得る。この際、濃縮された炭酸塩水溶液中のカリウムイオン濃度が所定の濃度となるように、加熱エネルギーを与える。具体的には、濃縮された炭酸水素塩水溶液を、大気圧蒸留器（1段）に供給し、缶出液中のカリウムイオン濃度が目標濃縮率（2倍）となる条件を求め、その条件を成立させる際に蒸留塔リボイラーで与えている熱エネルギーを必要加熱エネルギーとした。

（計算結果）

前記1）、2）および3）の工程による濃縮に必要なエネルギーは、比較例1の場合の85%となる。

[0023] 実施例2

実施例1の方法において、膜による脱水率を10%に代えて20%として、同様の計算を行った。

（計算結果）

濃縮に必要なエネルギーは、比較例1の場合の68%となる。

[0024] 実施例 3

実施例 1 の方法において、カリウムイオン濃度の目標濃縮率を 2 倍に代えて 3 倍として計算を行った。

(計算結果)

濃縮に必要なエネルギーは、比較例 2 の 88 % となる。

[0025] 実施例 4

実施例 3 の方法において、膜による脱水率を 10 % に代えて 20 % として、同様の計算を行った。

(計算結果)

濃度に必要なエネルギーは、比較例 2 の 75 % となる。

[0026] 比較例 1

膜濃縮をせずに炭酸水素水溶液を熱分解、濃縮してカリウムイオン濃度を原液の 2 倍に濃縮する。

[0027] 比較例 2

膜濃縮をせずに炭酸水素水溶液を熱分解、濃縮してカリウムイオン濃度を原液の 3 倍に濃縮する。

[0028] 実施例 1 ～ 4 および比較例 1, 2 の結果を表 1 にまとめて示す。

[0029] [表1]

	膜脱水率	昇圧エネルギー	加熱エネルギー	合計エネルギー (濃縮エネルギー)	エネルギー消費率
	%	GJ/h	GJ/h	GJ/h	%
(a)カリウムイオン濃縮率：2倍					
比較例 1	0	0.000	0.140	0.140	100
実施例 1	10	0.002	0.117	0.119	85
実施例 2	20	0.002	0.094	0.096	68
(b)カリウムイオン濃縮率：3倍					
比較例 2	0	0.000	0.178	0.178	100
実施例 3	10	0.002	0.155	0.157	88
実施例 4	20	0.002	0.132	0.134	75

[0030] 本発明プロセスが、従来法と比して、省エネプロセスであることが示された。

産業上の利用可能性

[0031] 効率よく濃縮炭酸塩水溶液を得ることができる。