

明 細 書

発明の名称：メチオニンの製造方法

技術分野

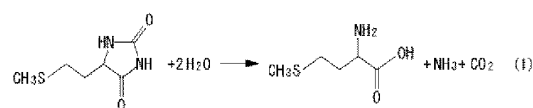
[0001] 本特許出願は日本国特許出願第2017-238230号（出願日：2017年12月13日）についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、メチオニンの製造方法に関する。

背景技術

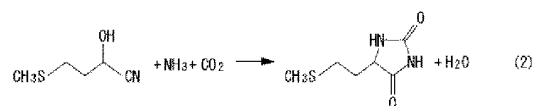
[0002] メチオニンは、例えば、下記の反応式（1）に示されるように、5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントインの加水分解反応により得られる。

[0003] [化1]



[0004] 前述の5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントインは、例えば、下記の反応式（2）に示されるように、3-メチルメルカプトプロピオンアルデヒドシアンヒドリンを水中で二酸化炭素及びアンモニアと反応させる方法により得られる。この5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントインは、3-メチルメルカプトプロピオンアルデヒドを、青酸、二酸化炭素及びアンモニアと反応させる方法によっても得ることができる。

[0005] [化2]



[0006] メチオニンは、動物用飼料添加物として有用である。品質の向上、生産コストの低減等の観点から、メチオニンの製造方法に関しては、さまざまな検討が行われている（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2014-108956公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントインを得る反応（以下、ヒダントイン化反応と記すことがある。）では、通常、過剰量のアンモニアが用いられる。このため、ヒダントイン化反応により得る5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントインを含む液には、未反応のアンモニアが残存している。メチオニンの製造では、5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントインを含む液は、そのまま前述の反応式（1）で示された加水分解反応に用いられる。前述の特許文献1では、5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントインを含む液にアンモニアが含まれていると加水分解反応の進行が妨げられることから、この液からアンモニアを除去した後に、加水分解反応が行われている。

[0009] ところでアンモニアは、環境への影響が考慮され、そのまま大気に放出することはできない。前述の特許文献1には、除去したアンモニアをその後どのように処理したかについての開示はない。メチオニンの製造では、アンモニアを排出して環境を損なうことがないよう、環境への配慮が強く求められている。

[0010] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、環境への配慮が考慮されたメチオニンの製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、ヒダントイン化反応においてアンモニアは必須の成分であることに着目し、環境への配慮が可能な技術について鋭意検討した結果、3-メチルメルカプトプロピオンアルデヒド及び青酸を、又はこれらを反応させて得られる化合物を、二酸化炭素及びアンモニアと反応させて得られる、

５－（２－メチルメルカプトエチル）ヒダントインを含む液に残存したアンモニアを再利用することができる技術を見出し、本発明を完成するに至っている。つまり、本発明に係るメチオニンの製造方法は、

- ・ ３－メチルメルカプトプロピオンアルデヒド及び青酸を、又はこれらを反応させて得られる化合物を、二酸化炭素及びアンモニアと反応させることにより、５－（２－メチルメルカプトエチル）ヒダントインを含む液を得るヒダントイン化工程、

- ・ 前記５－（２－メチルメルカプトエチル）ヒダントインを加水分解する加水分解工程、

- ・ 前記加水分解工程で得られるメチオニン塩を含む液に二酸化炭素を導入して、メチオニンを析出させる晶析工程、及び、

- ・ 前記晶析工程で得られるメチオニンのスラリーを固液分離する分離工程を含む、メチオニンの製造方法であって、

- ・ 前記５－（２－メチルメルカプトエチル）ヒダントインを含む液に不活性ガスを吹き込むことにより、当該液に残存するアンモニアを放散させて、当該アンモニアを含む排出ガスを得る除去工程と、

- ・ 前記排出ガスを洗浄液と接触させて、当該排出ガスに含まれるアンモニアを回収する回収工程と

を含み、前記回収工程が、

- （１）前記洗浄液として炭酸アンモニウム水を使用し、前記排出ガスに含まれるアンモニアを当該炭酸アンモニウム水に溶解させる第一工程、及び、

- （２）前記洗浄液として水を循環させて使用し、前記排出ガスに含まれるアンモニアを当該水に溶解させる第二工程

からなる群から選択される少なくとも１つの工程を含むことを特徴とする。

[0012] この製造方法では、第一工程又は第二工程において、除去工程で得た排出ガスからアンモニアが回収される。回収したアンモニアは、例えば、ヒダントイン化工程において、再利用することができる。この製造方法では、メチオニンの製造設備から排出されるガスにアンモニアはほとんど含まれない。

この製造方法では、環境への配慮が考慮されたメチオニンの製造が可能である。

[0013] このメチオニンの製造方法では、好ましくは、前記回収工程は、前記第一工程及び前記第二工程を含む。

[0014] この製造方法では、除去工程で得た排出ガスに対して、第一工程及び第二工程が実施される。この製造方法では、排出ガスからアンモニアが十分に回収される。この製造方法では、環境への配慮を高めたメチオニンの製造が可能である。

[0015] このメチオニンの製造方法では、より好ましくは、前記第一工程が実施された後の前記排出ガスに対して、前記第二工程が実施される。

[0016] この製造方法によると、第一工程に次いで第二工程が実施されるので、除去工程で得た排出ガスからアンモニアをさらに効率よく回収できる。しかも第二工程においては、洗浄液としての水を循環させてアンモニアの回収が行われるので、アンモニアの回収のために用いられる水の使用量が効果的に削減される。その上、第一工程においてアンモニアが回収された排出ガスに対して第二工程が実施されるので、第二工程ではアンモニアの回収にかかる負荷が低減される。この製造方法によると、アンモニアの回収処理を安定に実行することができる。この製造方法では、環境への配慮を高めたメチオニンの製造が可能である。

[0017] このメチオニンの製造方法では、さらに好ましくは、前記回収工程は、
（３）前記洗浄液として水を使用し、前記排出ガスに含まれるアンモニアを当該水に溶解させる第三工程
を含み、前記第二工程が実施された後の前記排出ガスに対して、前記第三工程が実施される。

[0018] この製造方法では、第一工程及び第二工程において、除去工程で得た排出ガスからアンモニアがほとんど回収されているため、第三工程が実施される排出ガスには、アンモニアは含まれていないか、アンモニアが含まれていてもこの排出ガスに含まれるアンモニアの量は至極微量である。この製造方法

では、製造設備から排出されるガスによる、環境への影響が効果的に抑えられる。

[0019] このメチオニンの製造方法では、好ましくは、前記回収工程は、少なくとも前記第二工程を含み、前記第二工程における水の循環は、当該水に溶解したアンモニアの濃度が0.5質量%以上になるまで続けられる。

[0020] この製造方法によると、アンモニアの回収のために用いられる水の使用量を、より効果的に削減できる。この製造方法では、環境への配慮を十分に高めたメチオニンの製造が可能である。

発明の効果

[0021] 以上の説明から明らかなように、本発明の製造方法では、環境への配慮が考慮されたメチオニンの製造が可能である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るメチオニンの製造方法で用いられる設備の一部が示された概略図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、適宜図面が参照されつつ、好ましい実施形態に基づいて本発明が詳細に説明される。なお、本明細書においては、本発明の説明に必要な部分を除いて、従来から公知の部分の内容に関しては詳細な説明は省略する。

[0024] [メチオニンの製造方法]

本発明の一実施形態に係るメチオニンの製造方法では、3-メチルメルカプトプロピオンアルデヒド（以下、メチオニンアルデヒドと記すことがある。）を出発原料として、メチオニンが得られる。この製造方法は、ヒダントイン化工程、加水分解工程、晶析工程、分離工程、除去工程及び回収工程を含む。メチオニンアルデヒドは、例えば、メチルメルカプタン及びアクロレインを反応させて得ることができる。

[0025] [ヒダントイン化工程]

ヒダントイン化工程では、反応槽内において、メチオニンアルデヒド及び青酸を、又はこれらの成分を反応させて得られる化合物、例えば、3-メチ

ルメルカプトプロピオンアルデヒドシアンヒドリン（以下、メチオニンシアンヒドリンと記すことがある。）を、二酸化炭素及びアンモニアと水存在下で反応させることで、5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントイン（以下、メチオニンヒダントインと記すことがある。）を含む液が得られる。具体的には、メチオニンヒダントインを含む液（以下、ヒダントイン液と記すことがある。）を得る方法としては、メチオニンアルデヒド、青酸、二酸化炭素及びアンモニアを反応させる方法、並びに、メチオニンシアンヒドリン、二酸化炭素及びアンモニアを反応させる方法が挙げられる。なお、本発明においては、二酸化炭素は炭酸イオン及び／又は炭酸水素イオンの形で存在し得る。アンモニアは、アンモニウムイオンの形で存在し得る。

[0026] メチオニンシアンヒドリンからメチオニンヒダントインを得る反応は、例えば、二酸化炭素及びアンモニアが溶解した水に、メチオニンシアンヒドリンを混合し、加熱することにより行うことができる。反応温度は通常、50～90℃である。反応時間は通常、0.5～6時間である。

[0027] メチオニンシアンヒドリンからメチオニンヒダントインを得る反応では、水の使用量は通常、メチオニンシアンヒドリンの量の3～4重量倍である。

[0028] 二酸化炭素の使用量は、メチオニンシアンヒドリン1モルに対して、通常1～5モル、好ましくは1.5～3モルである。

[0029] アンモニアの使用量は、メチオニンシアンヒドリン1モルに対して、通常は2モルを超える過剰量、好ましくは3～5モルである。

[0030] 二酸化炭素及びアンモニアに代えて炭酸アンモニウムを用いる場合には、炭酸アンモニウムの使用量は通常、メチオニンシアンヒドリンの量の0.7～3重量倍、好ましくは0.9～2重量倍である。

[0031] ヒダントイン液のメチオニンヒダントイン濃度は、通常1～50質量%であり、好ましくは、10～20質量%である。本発明においてメチオニンヒダントイン濃度は、液体クロマトグラフィーにより測定することができる。

[0032] ヒダントイン化工程では、通常、過剰量のアンモニアが用いられる。このため、ヒダントイン液には、未反応のアンモニアが残存している。このヒダ

ントイン液は、アンモニアを含んでいる。このヒダントイン液のアンモニア濃度は、通常2～7質量%であり、好ましくは、3～6質量%である。ヒダントイン液に含まれるアンモニアの量は、メチオニンヒダントイン1モルに対しては、通常1～4モル、好ましくは2～3モルである。本発明においてアンモニア濃度及びアンモニアの量は、イオンクロマトグラフィーにて測定したアンモニウムイオンの量をアンモニアの量に換算することにより得られる。アンモニウムイオン量を測定するための分析条件は、次の通りである。

(イオンクロマトグラフィー分析条件)

カラム：Dionex IonPac CS12A

カラムサイズ：内径4mm、長さ250mm

溶離液：20mmol/L メタンサルホン酸

[0033] ヒダントイン液には、通常、アンモニア以外に二酸化炭素が含まれている。このヒダントイン液の二酸化炭素濃度は、通常2～7質量%である。二酸化炭素濃度は、ガスクロマトグラフィーにより測定することができる。

また、ヒダントイン液は、メチオニンヒダントイン、アンモニア及び二酸化炭素以外にメチルメルカプタンを含むことがある。ヒダントイン液がメチルメルカプタンを含む場合、このヒダントイン液に含まれるメチルメルカプタンの濃度は通常、0.001質量%以上1質量%以下である。

[0034] [加水分解工程]

加水分解工程では、メチオニンヒダントインは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ化合物の存在下で加水分解させられる。これにより、メチオニン塩を含む液（以下、加水分解反応液と記すことがある。）が得られる。加水分解工程では、圧力は通常、約0.5～1.0MPaGの範囲で設定される。温度は、150～200℃の範囲で設定される。

[0035] [晶析工程]

晶析工程では、加水分解工程で得た加水分解反応液に二酸化炭素が導入される。これにより、メチオニンが析出し、メチオニンのスラリーが得られる。

。晶析工程では、晶析温度は通常0～50℃、好ましくは10～30℃である。晶析時間は、二酸化炭素が反応液に飽和してメチオニンが十分に析出するまでの時間を目安とするが、通常30分～24時間である。

[0036] [分離工程]

分離工程では、晶析工程で得たメチオニンのスラリーが、例えば、遠心分離機などの固液分離機によって、固体成分であるメチオニンのケーキと、液体成分である母液とに固液分離される。この製造方法では、通常、この分離工程で得たメチオニンのケーキを水洗水で洗浄して精製した後、このケーキを乾燥することにより、製品としての粉体のメチオニンが得られる。

[0037] [除去工程]

この製造方法では、通常、除去工程は加水分解工程の前に行なわれる。この除去工程では、ヒダントイン化工程で得られるヒダントイン液に不活性ガスが吹き込まれる。前述したように、ヒダントイン液には、アンモニアが含まれている。このため、ヒダントイン液に不活性ガスを吹き込むことにより、すなわちヒダントイン液を不活性ガスでバブリングすることで、このヒダントイン液に残存するアンモニアが放散され、このヒダントイン液から不活性ガスとアンモニアとを含む気体（以下、排出ガスと記すことがある。）が排出される。これにより、この除去工程では、ヒダントイン液からアンモニアが除去される。ヒダントイン液にメチルメルカプタンが含まれている場合には、不活性ガスの吹き込みにより、メチルメルカプタンも放散される。このため、ヒダントイン液から排出される排出ガスにはメチルメルカプタンも含まれる。

[0038] この除去工程で吹き込まれる不活性ガスとしては、窒素ガス、空気等が挙げられる。不活性ガスの吹込み量は、ヒダントイン液1000kgに対して、1時間当たり、通常5～200kg、好ましくは10～100kg、さらに好ましくは20～60kgである。

[0039] この除去工程では、不活性ガスを細かな気泡としてヒダントイン液に分散できる観点から、不活性ガスの吹込みは、好ましくは、スパージャー等を用

いて行われる。

[0040] 不活性ガスを吹き込む際のヒダントイン液の温度は、通常30～70℃、好ましくは40～60℃である。このヒダントイン液のpHは、通常、9～14である。不活性ガスの吹込み時間は、通常200～1200分、好ましくは、400～800分である。

[0041] 除去工程では、ヒダントイン液に不活性ガスを吹き込むことでアンモニアを含む排出ガスが得られる。この製造方法では、次の回収工程において、除去工程で得た排出ガスを洗浄液と接触させることにより、この排出ガスに含まれるアンモニアが回収される。

[0042] [回収工程]

図1には、本発明の一実施形態に係るメチオニンの製造方法で用いられる設備2の一部が示されている。除去工程で得たアンモニアを含む排出ガスの処理は、この設備2を用いて行われる。

[0043] この設備2は、反応槽4と、3基の洗浄塔6と、貯槽8と、吸収塔10とを備えている。この製造方法では、反応槽4において、ヒダントイン化工程が行われる。このヒダントイン化工程の後、この反応槽4において、除去工程が行われる。

[0044] この設備2では、3基の洗浄塔6は、第一洗浄塔6a、第二洗浄塔6b及び第三洗浄塔6cで構成されている。この設備2は、洗浄塔6として、第一洗浄塔6a、第二洗浄塔6b及び第三洗浄塔6cを備えている。

[0045] この設備2では、反応槽4、3基の洗浄塔6、貯槽8及び吸収塔10はそれぞれ、気体を流すガス管12及び液体を流す液管14で繋がられている。この設備2では、反応槽4から排出される排出ガスは、第一洗浄塔6a、第二洗浄塔6b及び第三洗浄塔6cの順にこの第一洗浄塔6a、第二洗浄塔6b及び第三洗浄塔6cを通過するように構成されている。この排出ガスの流れを基準に、反応槽4、3基の洗浄塔6及び吸収塔10の位置を表した場合、第一洗浄塔6aは、反応槽4よりも下流側に位置している。第二洗浄塔6bは、第一洗浄塔6aよりも下流側に位置している。第三洗浄塔6cは、第

二洗浄塔 6 b よりも下流側に位置している。吸収塔 10 は、第三洗浄塔 6 c よりも下流側に位置している。

[0046] この製造方法では、前述したように、除去工程において、反応槽 4 内のヒダントイン液に不活性ガスとして、窒素ガスが吹き込まれ、メチルメルカプタン及びアンモニアがヒダントイン液から除かれる。メチルメルカプタン及びアンモニアが除かれたヒダントイン液は、加水分解工程を行なうために別の反応槽に供給される。この後、この反応槽 4 には、次のヒダントイン化反応を行なうために、メチオニンシアンヒドリンと、炭酸アンモニウム水とが供給される。

[0047] この製造方法の回収工程では、第一洗浄塔 6 a において、洗浄液として炭酸アンモニウム水を使用し、排出ガスに含まれるアンモニアを炭酸アンモニウム水に溶解させる工程（以下、第一工程とも記すことがある。）が実施される。

[0048] [第一工程]

第一工程では、排出ガスは、第一洗浄塔 6 a の下部からこの第一洗浄塔 6 a に導入される。この製造方法では、反応槽 4 から排出される、メチルメルカプタン及びアンモニアを含む排出ガスが、第一洗浄塔 6 a に導入される。この排出ガスは、第一洗浄塔 6 a 内を下部から上部に向かって移動し、この第一洗浄塔 6 a の上部から排出される。

[0049] この製造方法では、貯槽 8 において、ヒダントイン化反応で用いられる炭酸アンモニウム水が調製される。第一工程では、この貯槽 8 に貯留されている炭酸アンモニウム水が洗浄液（以下、第一洗浄液と記すことがある。）として用いられる。この洗浄液は、第一洗浄塔 6 a の上部からこの第一洗浄塔 6 a に導入される。この洗浄液は、第一洗浄塔 6 a 内を上部から下部に向かって移動し、この第一洗浄塔 6 a の下部から排出される。この第一洗浄塔 6 a においては、この洗浄液は、循環させられることなく、この第一洗浄塔 6 a を通過させられる。なお、この製造方法では、この第一洗浄塔 6 a において、この洗浄液を循環させて使用し、この洗浄液が繰り返しこの第一洗浄塔

6 a を通過させられてもよい。

- [0050] 前述したように、第一洗浄塔 6 a に供給される洗浄液、すなわち第一洗浄液は炭酸アンモニウム水である。言い換えれば、この第一洗浄液には、二酸化炭素及びアンモニアが溶解している。
- [0051] この製造方法では、第一洗浄液の二酸化炭素濃度は通常 5 質量%以上 20 質量%以下である。この第一洗浄液のアンモニア濃度は、5 質量%以上 20 質量%以下である。なお、このアンモニア濃度は、前述のイオンクロマトグラフィーにて測定されたアンモニウムイオンの量をアンモニアの量に換算することにより得られる。
- [0052] この製造方法では、第一洗浄液は水を含んでいる。この水としては、純水、イオン交換水、水道水、工業用水等が挙げられる。
- [0053] 第一工程では、第一洗浄塔 6 a に排出ガスと洗浄液とを導入し、この第一洗浄塔 6 a 内において、排出ガスが洗浄液と接触させられる。これにより、排出ガスに含まれているアンモニアが洗浄液中に溶解させられる。このため、第一洗浄塔 6 a から排出される排出ガスのアンモニア濃度は、この第一洗浄塔 6 a に導入される排出ガスのアンモニア濃度よりも低い。第一洗浄塔 6 a から排出される洗浄液のアンモニア濃度は、この第一洗浄塔 6 a に導入される洗浄液のアンモニア濃度よりも高い。この第一工程では、第一洗浄塔 6 a において、排出ガスに含まれているアンモニアが洗浄液に回収される。
- [0054] 前述の通り、排出ガスにはメチルメルカプタンが含まれている。しかし、このメチルメルカプタンは水に溶けないため、第一洗浄塔 6 a から排出される洗浄液には、メチルメルカプタンは含まれていない。
- [0055] この第一工程では、第一洗浄塔 6 a に導入直前の排出ガスの温度は、通常 70～80℃である。第一洗浄塔 6 a から排出された直後の排出ガスの温度は、通常 30～40℃である。第一洗浄液の温度は、第一洗浄塔 6 a 導入直前において、通常 10～30℃である。第一洗浄塔 6 a に導入される第一洗浄液の流量は、第一洗浄塔 6 a に導入される排出ガスの流量の通常 1～10 重量倍の範囲で設定される。

[0056] この製造方法の回収工程では、第二洗浄塔 6 b において、洗浄液として水を循環させて使用し、排出ガスに含まれるアンモニアを水に溶解させる工程（以下、第二工程とも記すことがある。）が実施される。

[0057] [第二工程]

第二工程では、排出ガスは第二洗浄塔 6 b の下部からこの第二洗浄塔 6 b に導入される。この製造方法では、第一洗浄塔 6 a から排出された排出ガスが、第二洗浄塔 6 b に導入される。この排出ガスは、第二洗浄塔 6 b 内を下部から上部に向かって移動し、この第二洗浄塔 6 b の上部から排出される。

[0058] 前述したように、この第二工程では、水が洗浄液（以下、第二洗浄液と記すことがある。）として用いられる。この洗浄液は、第二洗浄塔 6 b の上部からこの第二洗浄塔 6 b に導入される。洗浄液は、第二洗浄塔 6 b 内を上部から下部に向かって移動し、この第二洗浄塔 6 b の下部から排出される。

[0059] この製造方法では、第二洗浄塔 6 b に導入される第二洗浄液としての水に、特に、制限はない。この水としては、純水、イオン交換水、水道水、工業用水等が挙げられる。

[0060] この製造方法では、第二工程においても、洗浄液と排出ガスとが導入され、洗浄液と排出ガスとが接触させられる。これにより、排出ガスに含まれているアンモニアが洗浄液中に溶解させられる。このため、第二洗浄塔 6 b から排出される排出ガスのアンモニア濃度は、この第二洗浄塔 6 b に導入される排出ガスのアンモニア濃度よりも低い。第二洗浄塔 6 b から排出される洗浄液のアンモニア濃度は、この第二洗浄塔 6 b に導入される洗浄液のアンモニア濃度よりも高い。つまり、第二工程においても、排出ガスに含まれているアンモニアが洗浄液中に回収される。

[0061] この製造方法では、第二洗浄塔 6 b において、洗浄液は循環させて使用される。これにより、洗浄液は繰り返し第二洗浄塔 6 b を通過させられる。そして、洗浄液のアンモニア濃度が所定濃度以上に到達した時点で、この洗浄液は貯槽 8 に供給され、新たに、水が洗浄液として第二洗浄塔 6 b に導入される。このように、第二洗浄塔 6 b においては、洗浄液を循環させて用いるの

で、洗浄液の使用量を削減することができる。

[0062] この製造方法では、第一洗浄塔 6 a でアンモニアの回収処理が行なわれた排出ガスが第二洗浄塔 6 b に導入される。この製造方法では、第二洗浄塔 6 b におけるアンモニアの回収にかかる負荷の低減が図られている。この第二洗浄塔 6 b では、アンモニアの回収処理を安定に実行することができる。

[0063] この製造方法では、第二洗浄塔 6 b に導入直前の排出ガスの温度は、通常 30～40℃である。第二洗浄塔 6 b から排出された直後の排出ガスの温度は、通常 20～35℃である。第二洗浄液の温度は、第二洗浄塔 6 b 導入直前において、通常 10～30℃である。第二洗浄塔 6 b に導入される第二洗浄液の流量は、第二洗浄塔 6 b に導入される排出ガスの流量の通常 1～10 重量倍の範囲で設定される。

[0064] この製造方法の回収工程では、第三洗浄塔 6 c において、洗浄液として水を使用し、排出ガスに含まれるアンモニアを水に溶解させる工程（以下、第三工程とも記すことがある。）が実施される。

[0065] [第三工程]

第三工程では、排出ガスは、第三洗浄塔 6 c の下部からこの第三洗浄塔 6 c に導入される。この製造方法では、第二洗浄塔 6 b から排出された排出ガスが、第三洗浄塔 6 c に導入される。この排出ガスは、第三洗浄塔 6 c 内を下部から上部に向かって移動し、この第三洗浄塔 6 c の上部から排出される。

[0066] 前述したように、この第三工程においては、水が洗浄液（以下、第三洗浄液と記すことがある。）として用いられる。この洗浄液は、第三洗浄塔 6 c の上部からこの第三洗浄塔 6 c に導入される。この洗浄液は、第三洗浄塔 6 c 内を上部から下部に向かって移動し、この第三洗浄塔 6 c の下部から排出される。

[0067] この製造方法では、第三洗浄塔 6 c に導入される第三洗浄液としての水に、特に、制限はない。この水としては、純水、イオン交換水、水道水、工業用水等が挙げられる。

- [0068] この製造方法では、第三工程においても、洗浄液と排出ガスとが導入され、洗浄液と排出ガスとが接触させられる。これにより、排出ガスに含まれているアンモニアが洗浄液中に溶解させられる。このため、第三洗浄塔 6 c から排出される排出ガスのアンモニア濃度は、この第三洗浄塔 6 c に導入される排出ガスのアンモニア濃度よりも低い。第三洗浄塔 6 c から排出される洗浄液のアンモニア濃度は、この第三洗浄塔 6 c に導入される洗浄液のアンモニア濃度よりも高い。つまり、この第三工程においても、排出ガスに含まれているアンモニアが洗浄液中に回収される。
- [0069] この製造方法では、第三洗浄塔 6 c に導入直前の排出ガスの温度は、通常 20～35℃である。第三洗浄塔 6 c から排出された直後の排出ガスの温度は、通常 15～30℃である。第三洗浄液の温度は、第三洗浄塔 6 c 導入直前において、通常 10～30℃である。第三洗浄塔 6 c に導入される第三洗浄液の流量は、第三洗浄塔 6 c に導入される排出ガスの流量の通常 1～10 重量倍の範囲で設定される。
- [0070] この製造方法では、第三洗浄塔 6 c から排出された排出ガスは、吸収塔 10 の下部からこの吸収塔 10 に導入される。排出ガスは、吸収塔 10 内を下部から上部に向かって移動し、この吸収塔 10 の上部から排出される。
- [0071] 前述したように、排出ガスにはメチルメルカプタンが含まれている。このため、この製造方法では、このメチルメルカプタンの回収のために、この吸収塔 10 には、メチオニナルデヒドがこの吸収塔 10 の上部から導入される。このメチオニナルデヒドは、吸収塔 10 内を上部から下部に向かって移動し、この吸収塔 10 の下部からメチルメルカプタンとともに排出される。これにより、メチルメルカプタンが排出ガスから回収される。回収されたメチルメルカプタンは、原材料として、メチオニンの製造に再利用される。なお、図 1 において「MA」はメチオニナルデヒドを意味する。
- [0072] この製造方法では、第一洗浄塔 6 a において排出ガスから回収したアンモニアを含む洗浄液は反応槽 4 に供給される。この製造方法では、第一工程で排出ガスから回収したアンモニアはヒダントイン化工程で用いられる。

- [0073] この製造方法では、第二洗浄塔 6 b において排出ガスから回収したアンモニアを含む洗浄液は、貯槽 8 において、炭酸アンモニウム水の調製に用いられる。前述したように、この製造方法では、貯槽 8 に貯留されている炭酸アンモニウム水は洗浄液として第一洗浄塔 6 a に供給される。そして、第一洗浄塔 6 a から排出される洗浄液は反応槽 4 に供給される。したがって、この製造方法では、第一洗浄塔 6 a で排出ガスから回収したアンモニアだけでなく、第二洗浄塔 6 b で排出ガスから回収したアンモニアも、反応槽 4 に供給される。この製造方法では、第一工程及び第二工程で排出ガスから回収したアンモニアがヒダントイン化工程で用いられる。
- [0074] この製造方法では、貯槽 8 に貯留されている炭酸アンモニウム水が反応槽 4 に直接供給されてもよい。この場合、第二工程で回収したアンモニアは第一洗浄塔 6 a を経由することなく反応槽 4 に供給される。
- [0075] この製造方法では、例えば、第三洗浄塔 6 c から排出される洗浄液を反応槽 4 に供給することにより第三工程で回収したアンモニアも、反応槽 4 において実施されるヒダントイン化工程に用いることができる。その一方で、第三洗浄塔 6 c から排出される洗浄液は、アンモニア濃度が低いため、生物処理により無害化を図ることができる。このため、第三洗浄塔 6 c から排出される洗浄液は生物処理して排水することもできる。
- [0076] この製造方法では、設備 2 に設けられる洗浄塔 6 が第一洗浄塔 6 a のみで構成されてもよい。この場合、第一洗浄塔 6 a から排出される排出ガスは吸収塔 10 に導入される。第一洗浄塔 6 a から排出される洗浄液は、反応槽 4 に供給される。
- [0077] この製造方法では、洗浄塔 6 が第二洗浄塔 6 b のみで構成されてもよい。この場合、反応槽 4 から排出される排出ガスは第二洗浄塔 6 b に導入される。この第二洗浄塔 6 b から排出される排出ガスは、吸収塔 10 に導入される。さらに第二洗浄塔 6 b において排出ガスからアンモニアを回収した洗浄液は、貯槽 8 において炭酸アンモニウム水の調製に用いられ、この炭酸アンモニウム水が反応槽 4 に供給される。

- [0078] この製造方法では、第一工程又は第二工程において、除去工程で得た排出ガスからアンモニアが回収される。回収したアンモニアは、前述したように、例えば、ヒダントイン化工程において、再利用することができる。この製造方法では、メチオニンの製造設備から排出されるガスにアンモニアはほとんど含まれない。この製造方法では、環境への配慮が考慮されたメチオニンの製造が可能である。
- [0079] このメチオニンの製造方法では、回収工程は、第一工程及び第二工程を含むのが好ましい。かかる構成により、除去工程で得た排出ガスに対して、第一工程及び第二工程が実施される。この製造方法では、排出ガスからアンモニアが十分に回収される。この製造方法では、環境への配慮を高めたメチオニンの製造が可能である。
- [0080] このメチオニンの製造方法では、第一工程が実施された後の排出ガスに対して、第二工程が実施されるのが、より好ましい。かかる構成により、第一工程に次いで第二工程が実施されるので、この製造方法は、除去工程で得た排出ガスからアンモニアをさらに効率よく回収できる。しかも第二工程においては、洗浄液としての水を循環させてアンモニアの回収が行われるので、アンモニアの回収のために用いられる水の使用量が効果的に削減される。その上、第一工程においてアンモニアが回収された排出ガスに対して第二工程が実施されるので、第二工程ではアンモニアの回収にかかる負荷が低減される。この製造方法は、アンモニアの回収処理を安定に実行することができる。この製造方法では、環境への配慮を高めたメチオニンの製造が可能である。
- [0081] このメチオニンの製造方法では、回収工程が第三工程を含み、第二工程が実施された後の排出ガスに対して、この第三工程が実施されるのが、さらに好ましい。第一工程及び第二工程において、除去工程で得た排出ガスからアンモニアがほとんど回収されているため、第三工程が実施される排出ガスには、アンモニアは含まれていないか、アンモニアが含まれていてもこの排出ガスに含まれるアンモニアの量は至極微量である。この製造方法では、第三

工程においても排出ガスからアンモニアが回収されるので、製造設備から排出されるガスによる、環境への影響が十分に抑えられる。

[0082] このメチオニンの製造方法では、回収工程は、好適には、少なくとも第二工程を含み、第二工程における水の循環は、この水に溶解したアンモニアの濃度が0.5質量%以上になるまで続けられるのが好ましい。かかる構成により、アンモニアの回収のために用いられる水の使用量を、より効果的に削減できる。この製造方法では、環境への配慮を十分に高めたメチオニンの製造が可能である。この観点から、第二工程における水の循環は、この水に溶解したアンモニアの濃度が1質量%以上になるまで続けられるのがより好ましい。また、この水に溶解したアンモニアの濃度は10質量%以下が好ましい。

[0083] 以上の説明から明らかなように、本発明の製造方法では、環境への配慮が考慮されたメチオニンの製造が可能である。

実施例

[0084] 以下、実施例などにより、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

[0085] 実施例 1

[メチオニンの製造]

メチオニンアルデヒド及び青酸を常温及び常圧下で反応させてメチオニンシアンヒドリンを合成した。このメチオニンシアンヒドリンに対し、炭酸アンモニウムを水中で、75℃で2.5時間反応させて、メチオニンヒダントインを15質量%、アンモニアを3.6質量%含む液、すなわち、ヒダントイン液を得た。

このヒダントイン液に不活性ガスとして窒素ガスを吹き込んだ。

窒素ガスの吹き込みが行われたヒダントイン液に、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム及び水酸化カリウムを含む塩基性カリウム化合物を混合して得られた液（カリウム濃度：約7.5質量%）をオートクレーブの上部より連続して供給し（供給速度700g/時間）、圧力1.0MPaG、温度180

℃に保持しながら加水分解反応を行い、メチオニン塩を含む液（以下、加水分解反応液）を得た。

加水分解反応液には、0.35 MPa G、20℃で二酸化炭素が導入された。これにより、メチオニンを析出させ、メチオニンのスラリーを得た。

メチオニンのスラリーについては、遠心ろ過機（コクサン（株）H-112）を用いて固液分離を行なった。具体的には、メチオニンのスラリーを、1700毎分で回転させている遠心ろ過機に600g／毎分で流し込み、粗製メチオニンをろ布に張り付けた。次いで、回転数を3800毎分とし2分間水分を振り切った。これにより、メチオニンのスラリーを固液分離して、メチオニンのケーキと母液とを得た。なお、メチオニンのケーキについてメチオニン純分を測定すると49.0gであった（HPLC測定による換算）。

メチオニンのケーキについては、洗浄液を吹き付けて洗浄して精製した後、微減圧下において85～105℃の温度下で乾燥することで、製品としての粉体メチオニン（純度＝99.6％、収率＝97％）を得た。母液については、濃縮器に導入し、0.2 MPa Gの加圧下で115℃、次いで140℃にて加熱し、濃縮した。詳述しないが、この濃縮により得た濃縮液についても、晶析及び固液分離を行い、濃縮液に含まれるメチオニンが回収された。

[0086] 図1に示された構成を有する設備において、反応槽内のヒダントイン液に窒素ガスを吹込むことで得た、アンモニアを含む排出ガスを、第一洗浄塔、第二洗浄塔及び第三洗浄塔の順に導入して、この排出ガスに含まれるアンモニアを回収した。第一洗浄液としては、炭酸アンモニウム水を用いた。第二洗浄液及び第三洗浄液には、水を用いた。第二洗浄液として水を循環させて使用した。この実施例では、第一洗浄塔及び第二洗浄塔で回収したアンモニアが反応槽に供給された。なお、この実施例では、窒素ガスの吹込み量は、ヒダントイン液1000kgに対して、1時間当たり、4.4kgに設定された。第一洗浄塔に導入される第一洗浄液の流量は、第一洗浄塔に導入され

る排出ガスの流量の5.0重量倍に設定された。第二洗浄塔に導入される第二洗浄液の流量は、第二洗浄塔に導入される排出ガスの流量の5.7重量倍に設定された。第三洗浄塔に導入される第三洗浄液の流量は、第三洗浄塔に導入される排出ガスの流量の4.0重量倍に設定された。

[0087] [アンモニアの回収率]

各洗浄塔に導入される排出ガスに含まれるアンモニア量、及び、各洗浄塔において回収されたアンモニア量を計測した。次の式に基づいて、各洗浄塔におけるアンモニアの回収率(%)を得た。

$$(\text{アンモニアの回収率}) = (\text{洗浄塔において回収されたアンモニア量}) / (\text{洗浄塔に導入されるアンモニア量}) \times 100$$

その結果、第一洗浄塔のアンモニア回収率は98.3%であり、第二洗浄塔のアンモニア回収率は98.1%であり、第三洗浄塔のアンモニア回収率は98.0%であった。第一洗浄塔及び第二洗浄塔におけるアンモニア回収量を合計した場合、回収率は99.96%であった。この評価結果から、本発明では、ヒダントイン化反応で得たヒダントイン液に不活性ガスを吹込むことで得た排出ガスに含まれるアンモニアのほぼ全てが回収され、回収されたアンモニアはメチオニンの製造に再利用できる、すなわち、本発明の製造方法では、環境への配慮が考慮されたメチオニンの製造が可能であることは明らかである。

産業上の利用可能性

[0088] 以上説明されたメチオニンの製造方法によれば、環境への配慮が考慮されたメチオニンの製造技術が提供できる。

符号の説明

- [0089] 2・・・設備
4・・・反応槽
6・・・洗浄塔
6a・・・第一洗浄塔
6b・・・第二洗浄塔

6 c . . . 第三洗净塔

8 . . . 貯槽

1 0 . . . 吸収塔

1 2 . . . ガス管

1 4 . . . 液管