

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 2017-087752 号（2017 年 4 月 27 日出願）に基づくパリ条約上の優先権および利益を主張するものであり、ここに引用することによって、上記出願に記載された内容の全体が、本明細書中に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、動物の体内で合成することができない必須アミノ酸の一種であり、動物用飼料添加剤として広く使用され、工業的には化学プラントで製造されている。

[0003] メチオニンを製造する方法として、5-[2-(メチルチオ)エチル]イミダゾリジン-2,4-ジオンを加水分解して得られる反応液に二酸化炭素を導入することによりメチオニンを析出させ、固液分離によりメチオニンを分離する方法が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。また、メチオニンの製造工程で発生するロスを減らすために種々の検討がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特開 2010-111641 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] メチオニンの製造工程で発生するメチオニンの収量のロスのうち、アルカリ化合物の存在下に、5-[2-(メチルチオ)エチル]イミダゾリジン-2,4-ジオンを加水分解して得られるメチオニンのアルカリ塩を含む反応液に二酸化炭素を導入することによりメチオニンを析出させる晶析工程より後の工程における、メチオニンのウェットケーキや粉末固体の取扱いの過程で

発生するロスを減らすことを検討した。該ロスは、例えば、乾燥工程で発生するメチオニンの微粉であり、該微粉は所定の大きさを満たさないため、該微粉を回収してそのまま製品に加えることは好ましくない。

本願は、かかるメチオニンの製造工程で発生するロス（つまり、排メチオニン）を製品として回収し得るメチオニンの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、従来、メチオニンを析出させる晶析工程より後の工程で発生するメチオニンのロスとなっていた微粉メチオニンであって製造工程から回収されず排出されていた排メチオニンを回収する方法を見出し、回収されるメチオニンを反応液（つまり、加水分解反応後の反応液）に加えることにより、ロスを低減してメチオニンを製造できることを見出した。

[0007] 本願の発明は、以下の態様を包含する。

本願のメチオニンの製造方法（以下、本明細書中、「本発明のメチオニンの製造方法」と記すことがある）は、アルカリ化合物の存在下、5－[2－（メチルチオ）エチル]イミダゾリジン－2，4－ジオンを加水分解して得られるメチオニンのアルカリ塩を含む反応液に二酸化炭素を導入することによりメチオニンを析出させる晶析工程を含むメチオニンの製造方法であって、排メチオニンを前記反応液に加える工程を含むことを特徴とする（第1の態様）。

第2の態様は、第1の態様における前記排メチオニンが、前記晶析工程で析出したメチオニンと母液とを分離する固液分離工程で分離された母液に含まれるメチオニンである、メチオニンの製造方法。

第3の態様は、第1または第2の態様における、排メチオニンを前記反応液に加える工程が、排メチオニンを前記反応液に溶解させる工程である、メチオニンの製造方法。

第4の態様は、第1または第2の態様における、排メチオニンを前記反応

液に加える工程が、排メチオニンを水に溶解させてから前記反応液に加える工程である、メチオニンの製造方法。

第5の態様は、第1から第4の態様のいずれか1つにおいて、前記晶析工程で析出したメチオニンを固液分離により分離し、該固液分離により得られるメチオニンを洗浄する洗浄工程を含み、該洗浄工程で分離された洗浄液体を前記反応液に加える工程を含む、メチオニンの製造方法。

第6の態様は、前記第1から5の態様のいずれか1つにおいて、メチオニンの製造方法が、a) 前記晶析工程の後に、b) 前記晶析工程で析出したメチオニンを含む反応液を、メチオニンと母液とに固液分離し、メチオニンと母液とを得る工程、c) 前記固液分離工程で得られる母液に含まれるメチオニンをろ過して回収メチオニンを得る工程、d) 前記固液分離工程で分離されたメチオニンを乾燥し、乾燥したメチオニンを得る工程、e) 乾燥したメチオニンを篩分けし、篩別されたメチオニンを得る工程、f) 篩分されたメチオニン粉末を製品梱包して、梱包されたメチオニン製品を得る工程、g) 前記c) からf) の各工程間でメチオニンを搬送する工程を含むメチオニンの製造方法であって、加水分解反応工程に供される排メチオニンが、乾燥工程で排気に伴って系外へ排出されたメチオニン、篩い分け工程で篩の網目を通過した微粉化したメチオニン、製品梱包工程でメチオニンを容器に充填する際に舞い上がるメチオニン、および前記各搬送工程で排出されたメチオニンから選ばれる少なくとも一つの回収メチオニンをさらに含む排メチオニンである、メチオニンの製造方法。

[0008] 本発明によれば、従来は製造過程で失われていたメチオニンを、製品規格を満足し得るメチオニンとして回収することができ、メチオニンの製造における歩留まりを向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本願の製造方法の一実施形態に係る製造方法の、排メチオニンの回収のフロー図の例である。

発明を実施するための形態

[0010] 本願のメチオニンの製造方法を説明する。図1は、本願の一実施形態に係る製造方法の、排メチオニンの回収のフロー図を例示する。ただし、以下で説明する実施の態様は、メチオニンの製造方法を例示するものである。

[0011] 本明細書では、5-[2-(メチルチオ)エチル]イミダゾリジン-2,4-ジオンを原料に使用し、これをアルカリ化合物の存在下に加水分解することにより、メチオニンをアルカリ塩として含有する反応液（以下、「本反応液」と記すことがある）を得る〔（1）反応工程（「加水分解反応工程」と記すことがある）〕。

原料の5-[2-(メチルチオ)エチル]イミダゾリジン-2,4-ジオンは、例えば、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルを、アンモニア及び二酸化炭素と、または炭酸アンモニウムと反応させることにより、調製することができる。

[0012] アルカリ化合物としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムなどが挙げられ、必要に応じてそれらの2種以上を使用することもできる。アルカリ化合物の使用量は、5-[2-(メチルチオ)エチル]イミダゾリジン-2,4-ジオン1モルに対し、カリウムまたはナトリウムとして、通常2~10モル、好ましくは3~6モルである。また、水の使用量は、5-[2-(メチルチオ)エチル]イミダゾリジン-2,4-ジオン1重量部に対し、通常2~20重量部である。

[0013] 反応工程で行われる加水分解反応は、攪拌式または非攪拌式であって、連続式または回分（バッチ）式の反応槽で行われる。

[0014] 前記加水分解反応は、好ましくは、ゲージ圧力で0.5~1MPa程度の加圧下に、150~200℃程度に加熱して行われる。反応時間は通常10分~24時間である。

[0015] こうして得られる本反応液からメチオニンを取り出すため、本反応液に二酸化炭素を導入することによりメチオニンを析出させる〔（2）晶析工程〕。

[0016] 晶析工程では、本反応液に二酸化炭素を導入し、メチオニンを析出させる

操作が行われる。二酸化炭素の導入により本反応液に二酸化炭素が吸収され、メチオニンのアルカリ塩が遊離のメチオニンとなって析出する。

二酸化炭素の導入は、ゲージ圧力で通常0.1～1.0 MPa、好ましくは0.2～0.5 MPaの加圧下で行うのがよい。

晶析温度は、通常0～50℃、好ましくは10～30℃である。また、晶析時間は、本反応液が二酸化炭素で飽和されて、メチオニンが十分に析出するまでの時間を目安にすればよいが、通常10分～24時間である。

[0017] 本実施形態では、本反応液に、排メチオニンを加える工程（以下、工程1と記す）を包含する。本明細書において、「排メチオニン」とは、メチオニンの製造工程で発生するロスのうち、本反応液に二酸化炭素を導入することによりメチオニンを析出させる晶析工程より後の工程のいずれかで発生するメチオニンのロスを指し、より具体的には、微粉メチオニンであってメチオニンの製造工程から排出されていたメチオニンを包含する。該晶析工程より後の工程としては、例えば、固液分離工程、乾燥工程、篩い分け工程、搬送工程及び製品梱包工程が挙げられる。排メチオニンとしては、例えば、排気や排液に伴って系外へ排出されるメチオニンが挙げられる。より具体的には、本反応液に二酸化炭素を導入することにより析出したメチオニンと母液とを分離する固液分離工程で分離された母液に含まれるメチオニン、乾燥工程で排気に伴って系外へ排出されるメチオニン、篩い分け工程で篩の網目を通過したメチオニン、搬送工程で微粉化したメチオニン、及び、製品梱包工程でメチオニンを容器に充填する際に舞い上がるメチオニンが挙げられる。工程1では後述する方法により回収した排メチオニンを、本反応液に加える。

[0018] 工程1は、排メチオニンを本反応液に溶解させるか、別途用意された水に排メチオニンを溶解させてから本反応液に加えることにより行われる。排メチオニンを本反応液に溶解させる場合、工程1は排メチオニンが回収される個所近傍に、本反応液を輸送し、この輸送されてきた本反応液に溶解させたうえで反応工程の設備に戻すか、排メチオニンを反応工程の設備内へ輸送し、本反応液に溶解させる、ことにより行われる。本反応液にメチオニンを加

えるときの本反応液の温度は、通常、 $10 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 pH は、 $9 \sim 12$ であることが望ましい。

[0019] 晶析工程で析出したメチオニンは、固液分離により分離される〔(3) 固液分離工程〕。

固液分離工程では、ろ過やデカンテーション等の操作を行うことによりメチオニンと母液とが得られる。該固液分離工程では、分離できなかった微粉状のメチオニンが母液に残存することがある。その場合、該母液をフィルタでろ過することにより母液に含まれるメチオニンを回収することができる。特に、固液分離工程が遠心分離により行われる場合には、母液に含まれる微粉状のメチオニンの量が多くなるため、フィルタによる母液のろ過を行うことにより、メチオニンを回収することが好ましい。フィルタは、通常、通気度が $0.1 \sim 1000 \text{ cc}/\text{cm}^2/\text{s}$ のフィルタが使用され、好ましくは $0.5 \sim 500 \text{ cc}/\text{cm}^2/\text{s}$ のフィルタが使用される。フィルタの通気度の測定方法は、JIS L 1096:2010、8.26の通気性の項に記載されている方法による。固液分離工程で分離された母液に含まれるメチオニンの量は、通常、 $0.1 \sim 15\%$ （晶析工程で析出したメチオニンに対する重量％）である。こうして回収されたメチオニンは湿っている状態であるため、製品に加えるには乾燥する必要があるが、乾燥に要するエネルギーを節約するため、本発明においてはメチオニンを湿っている状態で本反応液に加えてもよい。

[0020] 固液分離により得られたメチオニンは、通常洗浄工程に付される〔(4) 洗浄工程〕。

洗浄方法は、例えば、メチオニンに洗浄液体をノズルで吹き付ける方法、メチオニンに洗浄液体を加えて攪拌する方法がある。洗浄液体としては、メチオニンが溶解し難い液体が使用され、好ましくはメチオニンの飽和水溶液が使用される。このメチオニンの飽和水溶液は、水に排メチオニンを溶解させて調製してもよい。また、洗浄工程で使用され、分離された洗浄液体を本反応液に加えることにより、洗浄液体に含まれるメチオニンを晶析工程で析

出させて回収することができる。

- [0021] 洗浄工程で洗浄されたメチオニンは、通常、乾燥工程に付される〔（５）乾燥工程〕。

乾燥工程におけるメチオニンを乾燥する操作は、微減圧下または大気圧下または加圧下に、５０～１６０℃程度に加熱して行うのがよく、乾燥時間は通常１０分～２４時間が好ましい。該乾燥工程では、微粉状のメチオニンが排気に伴って系外へ排出されるため、該メチオニンをバグフィルタにより捕集して回収することができる。乾燥工程で系外へ排出されるメチオニンの量は、通常、０．１～２０％（晶析工程で析出したメチオニンに対する重量％）である。回収されたメチオニンは、工程１に付される。

- [0022] 乾燥後のメチオニンは、必要に応じ、所定の大きさを満たさないメチオニンを分離する篩い分け工程に付される〔（６）篩い分け工程〕。

篩い分け工程で、篩を用いて分離されたメチオニンを回収することができる。篩い分け工程で分離されるメチオニンの量は、通常、０．１～２５％（晶析工程で析出したメチオニンに対する重量％）である。回収されたメチオニンは、工程１に付される。

- [0023] メチオニンを製品として出荷する際、ポリ袋や、フレキシブルコンテナ等の容器にメチオニンを充填する〔（７）製品梱包工程〕。

本実施形態では、この際に舞い上がった微粉状のメチオニンを吸引し、バグフィルタにより捕集して回収することができる。製品梱包工程で回収される微粉状のメチオニンの量は、通常、０．１～３０％（晶析工程で析出したメチオニンに対する重量％）である。回収されたメチオニンは、工程１に付される。

- [0024] なお、図１には記載していないが、搬送工程で微粉化したメチオニンも回収して工程１に付すことができる。搬送経路としては、例えば、固液分離工程で得られたメチオニンを洗浄工程へ搬送する搬送経路、洗浄工程で洗浄されたメチオニンを乾燥工程に搬送する搬送経路、乾燥工程で乾燥されたメチオニンを篩い分け工程へ搬送する搬送経路、篩い分け工程で分離されたメチ

オニンを製品梱包工程に搬送する搬送経路が挙げられる。これらの搬送工程における搬送方法は、ベルトコンベアや、スクリーコンベア、空気輸送やバケットによる輸送など特に限定されない。搬送工程で微細化したメチオニンとは、バケットによる輸送の場合はバケットへの接触、空気輸送の場合は管壁等への衝突により、微粉化したメチオニン等が挙げられる。これらの搬送工程で微粉化したメチオニンは、必要に応じてサイクロンで分級した後、バグフィルタにより捕集して回収することができる。搬送工程で微粉化するメチオニンの量は、通常、0.1～5%（晶析工程で析出したメチオニンに対する重量%）である。回収されたメチオニンは工程1に付される。

実施例

[0025] 次に本発明の実施例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。実施例における部は、特記ない限り重量部を表し、部/h rは、特記ない限り1時間当たりの流量を表す。

[0026] 実施例1

5-[2-(メチルチオ)エチル]イミダゾリジン-2,4-ジオンを6.5重量%、メチオニンを2.1重量%、及びカリウムを5.0重量%の濃度で含む水溶液120.7重量部/h rを反応槽に投入し、ゲージ圧力0.88 MPaの加圧下、173～178℃にて滞留時間1時間で反応させ、反応液を得た。該反応液100重量部/h rを晶析槽へ輸送し、ゲージ圧力0.35 MPaの加圧下、20℃にて該反応液に二酸化炭素を導入し、メチオニンを析出させて、析出したメチオニン9.7重量部/h rを含むスラリーを得た。該スラリーを遠心効果1000 Gにて遠心分離し、メチオニンウェットケーキと母液とを得た。得られた母液をポリプロピレン製フィルタ（通気度36 cc/cm²/s、平均孔径15 μm、綾織）でろ過し、母液に含まれるメチオニンを回収した。母液に含まれるメチオニンの回収量は、乾燥重量として1.2重量部/h rであった。

乾燥工程で系外へ排出されたメチオニン、及び搬送工程で微粉化したメチオニンをそれぞれサイクロンで分級した後、ポリプロピレン製のフィルタに

より捕集して回収した。乾燥工程で系外へ排出されたメチオニンの回収量は 0.5 重量部/h r であり、搬送工程で微粉化したメチオニンの回収量は 1.1 重量部/h r であった。

[0027] 実施例 2

回収したこれらのメチオニン 2.8 重量部/h r を粉の状態に攪拌式タンクに投入し、液温 25℃ の前記反応液 100 重量部/h r に溶解させて晶析槽へ輸送する。前記反応液 100 重量部/h r にメチオニン 2.8 重量部/h r を溶解させて得られる液に、上記と同様に二酸化炭素を導入し、メチオニンを析出させる。

回収したメチオニン 2.8 重量部/h r は、晶析工程で析出したメチオニン 9.7 重量部/h r の 29 重量% に相当し、排メチオニンを回収しない場合には、29 重量% ロスすることになる。

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ化合物の存在下に、5－〔2－（メチルチオ）エチル〕イミダゾリジン－2，4－ジオンを加水分解して得られるメチオニンのアルカリ塩を含む反応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を含むメチオニンの製造方法であって、
- 排メチオニンを前記反応液に加える工程を含むことを特徴とするメチオニンの製造方法。
- [請求項2] 前記排メチオニンが、前記晶析工程で析出したメチオニンと母液とを分離する固液分離工程で分離された母液に含まれるメチオニンである、請求項1記載のメチオニンの製造方法。
- [請求項3] 排メチオニンを前記反応液に加える工程が、排メチオニンを前記反応液に溶解させて行われる、請求項1又は2記載のメチオニンの製造方法。
- [請求項4] 排メチオニンを前記反応液に加える工程が、排メチオニンを水に溶解させてから前記反応液に加えて行われる、請求項1又は2記載のメチオニンの製造方法。
- [請求項5] 前記晶析工程で析出したメチオニンを固液分離により分離し、該固液分離により得られるメチオニンを洗浄する洗浄工程を含み、該洗浄工程で分離した洗浄液体を前記反応液に加える工程を含む、請求項1から4のいずれか1項に記載のメチオニンの製造方法。
- [請求項6] a) 前記晶析工程の後に、b) 前記晶析工程で析出したメチオニンを含む反応液を、メチオニンと母液とに固液分離し、メチオニンと母液とを得る工程、c) 前記固液分離工程で得られる母液に含まれるメチオニンをろ過して回収メチオニンを得る工程、d) 前記固液分離工程で分離されたメチオニンを乾燥し、乾燥したメチオニンを得る工程、e) 乾燥したメチオニンを篩分け篩別されたメチオニンを得る工程、f) 篩分されたメチオニン粉末を製品梱包して、梱包されたメチオニン製品を得る工程、g) 前記c) からf) の各工程間でメチオニンを

搬送する工程を含むメチオニンの製造方法であって、加水分解反応工程に供される排メチオニンが、乾燥工程で排気に伴って系外へ排出されたメチオニン、篩い分け工程で篩の網目を通過した微粉化したメチオニン、製品梱包工程でメチオニンを容器に充填する際に舞い上がるメチオニン、および前記各搬送工程で排出されたメチオニンから選ばれる少なくとも一つの回収メチオニンをさらに含む排メチオニンである、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のメチオニンの製造方法。