

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2017-242874号（出願日：2017年12月19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] メチオニンの製造方法では、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。）が準備される。このメチオニンヒダントインは、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。このメチオニンヒダントインは、3-メチルメルカプトプロピオンアルデヒド（以下、メチオニンアルデヒドと記すことがある。）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。

[0003] この製造方法では、メチオニンヒダントインは加水分解させられる。これにより、メチオニン塩が得られる。この製造方法では、この加水分解反応で得た反応液に二酸化炭素を吹き込むことによりこの反応液を中和し、メチオニンが析出させられる。

[0004] 前述のメチオニンヒダントインを得る反応では、過剰量のアンモニアが用いられる。このため、加水分解反応で得た反応液には、メチオニン塩だけでなく、アンモニアも含まれている。反応液がアンモニアを含んだ状態でメチオニンを析出させると、中和に用いる酸を多く必要とすることや、製品メチオニンにアンモニウム塩が混入し収率や純度等が低下することがある。このため、反応液に含まれるアンモニアの量は、極力少ない方が好ましい。

[0005] このような事情から、前述の加水分解反応により得られる反応液からアンモニアを除去する技術について、様々な検討が行われている（例えば、特許文献１）。

[0006] 特許文献１では、前述の反応液に含まれるアンモニアを除去する技術として、ボイラー等を用いて準備される蒸気（以下、加熱水蒸気と記すことがある。）によるストリッピング（以下、スチームストリッピングと記すことがある。）が検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２００６－２０６５３４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 前述の特許文献１に開示されたスチームストリッピングにより、前述の反応液からアンモニアを除去できるが、このスチームストリッピングよりもさらに効率的にアンモニアを除去できる技術の確立が求められている。

[0009] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、アンモニア除去効率の向上が達成可能な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

[0010] 本発明者らは、メチオニンの製造方法にはガスの排出を伴う工程が多く含まれていることに着目し、アンモニア除去効率の向上が達成可能な技術について鋭意検討した結果、ストリッピングで用いる加熱水蒸気を、メチオニンの製造過程において排出されるガスに置き換えることで、アンモニア除去効率の向上を図ることができることを見出し、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し、メチオニン塩を含む液を得る加水分解工程、

- ・前記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当該メチオニンのケーキと母液とに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、

- ・前記加水分解工程で得られるメチオニン塩を含む液を放散塔にその上部から供給するとともにストリッピングガスを当該放散塔にその下部から供給して、ストリッピングにより当該液に含まれるアンモニアを除去する除去工程を含み、

前記ストリッピングガスが、メチオニンの製造過程で生じるプロセスガスを含むことを特徴とする。

[0011] このメチオニンの製造方法では、メチオニンの製造過程で生じるプロセスガスを含むストリッピングガスを用いて、加水分解工程で得られる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。）からアンモニアが除去される。このストリッピングガスを使用するストリッピングでは、従来の加熱水蒸気のみを使用するストリッピングよりも、アンモニアの除去効率が向上する。また、このプロセスガスはメチオニンの製造過程で必然的に生じるガスであるため、このプロセスガスの使用により、加熱水蒸気の使用量の削減が可能である。この製造方法は、アンモニア除去効率の向上を図ることができ、しかも加熱水蒸気の使用量を削減できる。

[0012] 好ましくは、この製造方法は、

- ・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バブリング工程と、

- ・前記母液を濃縮する濃縮工程と

を含み、

前記ストリッピングガスが、前記バブリング工程で生じるプロセスガス、前記濃縮工程で生じるプロセスガス、及び、前記加水分解工程で生じるプロセスガスからなる群から選択される少なくとも一のプロセスガスを含むことを特徴とする。かかる構成は、プロセスガスの安定確保に貢献する。この製造方法によると、ストリッピングにおいてプロセスガスを安定に用いることができるので、アンモニアの除去効率の向上を図ることができる。プロセスガスを安定に確保し、アンモニアの除去効率の向上を図る観点から、前記ストリッピングガスが前記濃縮工程で生じるプロセスガスを含むのがより好ましい。

発明の効果

- [0013] 以上の説明から明らかなように、本発明の製造方法では、アンモニア除去効率の向上が達成可能である。しかもこの製造方法は、加熱水蒸気の使用量を削減できる。

図面の簡単な説明

- [0014] [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

- [0015] 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。

- [0016] [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、メチオニナルデヒドを出発原料として、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、バブリング工程、濃縮工程及び除去工程を含む。メチオニナルデヒドは、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。

- [0017] [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、メチオニナ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、メチオニンシアンヒドリンを、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、メチオニンヒダントイン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、メチオニナルデヒド、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。

- [0018] 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。
- [0019] 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。
- [0020] 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。
- [0021] 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。
- [0022] 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。
- [0023] 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。
- [0024] 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は、ガスクロマトグラフィーにより測定される。アンモニア濃度を測定するための分析条件は、次の通りである。

(ガスクロマトグラフィー分析条件)

カラム充填剤：HayeSep C 80/100 mesh

カラム：長さ2 m

キャリアガス流量：ヘリウム 80 mL/min

検出器：熱伝導度型検出器 (TCD)

[0025] 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。

[0026] メチオニン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、分解生成物としてメチルメルカプタンが発生する。このため、ヒダントイン液は、微量の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。

[0027] [加水分解工程]

加水分解工程では、ヒダントイン化工程で得たメチオニンヒダントインが、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。この加水分解工程では、圧力は通常、約0.5～1.0 MPa Gの範囲で設定される。温度は通常、150～200℃の範囲で設定される。加水分解反応液はアンモニアを含み、この加水分解反応液のアンモニア濃度は通常、0.2

～1質量%である。なお、このアンモニア濃度は、前述のガスクロマトグラフィにより測定される。

[0028] 加水分解工程では、反応槽内において、ヒダントイン液が加熱される。ヒダントイン液は水を含んでいるので、この加熱によりヒダントイン液から蒸気が留出する。言い換えれば、この加水分解反応においては、蒸気を主成分とするガスが発生する。メチオニンヒダントインの加水分解により、アンモニア及び二酸化炭素が発生するので、このガスには蒸気以外にアンモニア及び二酸化炭素が含まれている。

[0029] [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。

[0030] [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。

[0031] [バブリング工程]

この製造方法では、好適には、バブリング工程は加水分解工程の前に行なわれる。このバブリング工程では、ヒダントイン化工程で得た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、通常、アンモニア及び二酸化炭素が含まれている。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、このヒダントイン液からアンモニア及び二酸化炭素が放散される。これにより、このバブリング工程では、不活性ガス、アンモニア及び二酸化炭素が排出される。なお、前述したように、ヒ

ダントイン液は微量のメチルメルカプタンを含むことがある。この場合には、不活性ガスの吹き込みにより、このヒダントイン液からこのメチルメルカプタンも放散されるので、このバブリング工程では、メチルメルカプタンも排出される。

[0032] このバブリング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。不活性ガスの吹き込み量は、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。

[0033] このバブリング工程では、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、不活性ガスの吹き込みは、好ましくは、スパージャー等を用いて行われる。

[0034] 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、9～14である。不活性ガスの吹き込み時間は、通常200～1200分、好ましくは、400～800分である。

[0035] [濃縮工程]

前述したように、この製造方法では、メチオニンのスラリーを固液分離することで、液体成分として母液が得られる。この母液には、通常、メチオニン及び重炭酸カリウムが溶解している。メチオニンの製造において、メチオニン及び重炭酸カリウムは有価成分である。このため、濃縮工程では、メチオニン及び重炭酸カリウムを回収するために、母液を加熱し、この母液に含まれる水等の成分を蒸発させることで、母液が濃縮される。この濃縮工程では、母液の加熱温度は通常、100～140℃である。

[0036] 前述したように、この濃縮工程では、母液の濃縮により、この母液に含まれる水等の成分が蒸発する。言い換えれば、この濃縮工程においては、蒸気を主成分とするガスが発生する。晶析工程において二酸化炭素が吹き込まれるので、母液には二酸化炭素が含まれている。このため、母液の濃縮により生じるガスは、二酸化炭素を含んでいる。この母液にアンモニアが残存して

いる場合には、この母液の濃縮により生じるガスにはアンモニアが含まれる。

[0037] [プロセスガス]

本発明において、メチオニンの製造過程で生じるガス、言い換えれば、このメチオニンの製造方法に含まれる各工程における反応又は処理により生じるガスはプロセスガスと称される。

[0038] バブリング工程においては、ヒダントイン液に不活性ガスを吹き込むという処理により、不活性ガスを主成分とするガス、詳細には、不活性ガス、アンモニア及び二酸化炭素を含むガスが生じる。ヒダントイン液が微量のメチルメルカプタンを含んでいる場合には、このバブリング工程において、不活性ガス、アンモニア、二酸化炭素及びメチルメルカプタンを含むガスが生じる。この製造方法では、ヒダントイン液に不活性ガスを吹き込むという処理により生じるガスは、プロセスガスであり、特に、バブリングプロセスガスと称される。

[0039] 加水分解工程においては、メチオニンヒダントインの加水分解反応により、蒸気を主成分とするガス、詳細には、蒸気、アンモニア及び二酸化炭素を含むガスが生じる。この製造方法では、メチオニンヒダントインの加水分解反応により生じるガスは、プロセスガスであり、特に、加水分解プロセスガスと称される。

[0040] 濃縮工程においては、母液を濃縮するという処理により、蒸気を主成分とするガス、詳細には、蒸気及び二酸化炭素を含むガスが生じる。母液にアンモニアが残存している場合には、この濃縮工程において、蒸気、二酸化炭素及びアンモニアを含むガスが生じる。この製造方法では、母液を濃縮するという処理により生じるガスは、プロセスガスであり、特に、濃縮プロセスガスと称される。

[0041] [除去工程]

前述の加水分解反応液には、通常、アンモニアが含まれている。このため、メチオニンの析出を効率よく行うために、この加水分解反応液からアンモ

ニアが除かれる。この製造方法では、加水分解反応液からアンモニアを除去するために、この加水分解反応液に対してストリッピングが行われる。

[0042] 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。この製造方法では、加水分解反応液のストリッピングはこの設備 2 を用いて行われる。この設備 2 は、放散塔 4、排ガスコンデンサー 6 及び貯槽 8 を備えている。放散塔 4 と排ガスコンデンサー 6 とは、気体を流すガス管 10 で繋がられている。排ガスコンデンサー 6 と貯槽 8 とは、液体を流す液管 12 で繋がられている。この設備 2 においては、放散塔 4 として充填塔が用いられている。この設備 2 では、この放散塔 4 として棚段塔が用いられてもよい。

[0043] この製造方法では、加水分解反応液が液管 12 を通じて放散塔 4 の上部に供給される。

この放散塔 4 への加水分解反応液の供給量は通常、10～100 t/h の範囲で適宜設定される。放散塔 4 に供給された加水分解反応液は、底部に繋がられている液管 12 を通じて排出される。放散塔 4 から排出される加水分解反応液は、晶析工程を行なうための反応槽（図示されず）に供給される。

[0044] この放散塔 4 は、加水分解反応液の供給量とその排出量との調整により、一定量の加水分解反応液が放散塔 4 の底部に滞留するように構成されている。本発明においては、放散塔 4 の底部に滞留する加水分解反応液の部分が液相部と称され、この液相部の上側部分が気相部と称される。つまり、放散塔 4 の下部には、加水分解反応液からなる液相部と、気相部とが形成される。この放散塔 4 では、液相部と気相部との境界（図示されず）、すなわち、液面が一定の位置に形成されるように、加水分解反応液の供給量とその排出量とが調整される。

[0045] ストリッピングは、ガスを用いて行われる。このストリッピングのために用いられるガスは、ストリッピングガス SG と称される。

[0046] この製造方法では、ストリッピングガス SG がガス管 10 を通じて放散塔 4 の下部に供給される。この放散塔 4 では、ストリッピングガス SG は、液

相部及び気相部のそれぞれに供給される。ストリッピングガスSGは、放散塔4の内部を、下部から上部に向かって移動していく。ストリッピングガスSGは、放散塔4の頂部から排出される。

[0047] この製造方法では、加水分解反応液を放散塔4の上部に供給すると共に下部にストリッピングガスSGを吹き込み、ストリッピングにより加水分解反応液からアンモニアが除去される。

[0048] 前述したように、放散塔4から排出される加水分解反応液は、晶析工程を行なうための反応槽（図示されず）に供給される。この製造方法では、放散塔4から排出される加水分解反応液のアンモニア濃度は、この放散塔4に供給される加水分解反応液のアンモニア濃度よりも低い。つまり、晶析を行なうための反応槽には、アンモニアが除去された加水分解反応液が供給される。

[0049] この製造方法では、放散塔4の頂部から排出されるストリッピングガスSGのアンモニア濃度は、この放散塔4の下部に供給されるストリッピングガスSGのアンモニア濃度よりも高い。すなわち、この製造方法では、加水分解反応液からアンモニアを回収したストリッピングガスSGが放散塔4の頂部から排出される。この製造方法では、放散塔4の頂部から排出されるストリッピングガスSGは排ガスコンデンサー6に供給される。この排ガスコンデンサー6において、アンモニアを回収したストリッピングガスSGは、凝縮冷却され、アンモニア水として貯槽8に供給される。この貯槽8において、アンモニア水は、ヒダントイン化反応のための炭酸アンモニウム水の調整に用いられる。なお、排ガスコンデンサー6において未凝縮のアンモニア等は、排ガスとして、アンモニア洗浄塔（図示されず）に供給され、この洗浄塔において、排ガスからアンモニアが回収される。

[0050] 放散塔4の精留部14における加水分解反応液の滞留時間は、アンモニア除去効率及び処理量に影響する。この製造方法では、アンモニア除去効率の向上と処理量の確保の観点から、放散塔4の精留部14における加水分解反応液の滞留時間が通常10～120秒の範囲、好ましくは20秒以上、10

0 秒以下、さらに好ましくは 7 0 秒以下になるように、加水分解反応液は供給される。

[0051] 精留部 1 4 における加水分解反応液の滞留時間は、充填塔の場合には充填物の空隙率および充填容積から、棚段塔の場合には棚段の構造等から概略値は想定できるが、より正確には、ストリップングが定常状態に達した後、加水分解反応液及びストリップングガス S G の供給を停止し、精留部 1 4 から流下する加水分解反応液によって増加する塔底の液量を滞留液量とし、この滞留液量と供給量とから求められる。滞留時間は、滞留液量を計測することにより求めることができる。

[0052] この製造方法では、放散塔 4 の頂部から排出されるストリップングガス S G を冷却して得られる留出液の量、すなわち、放散塔 4 からの留出量が一定になるように、加水分解反応液及び／又はストリップングガス S G の供給量を調節して、ストリップングは行われる。

供給量の調節は、留出量を計測することで行うことができるが、通常、放散塔 4 の上部の温度が一定になるように、この供給量の調節が行われる。

[0053] この製造方法では、アンモニア除去効率と除去に要するエネルギーとのバランスから、放散塔 4 からの留出量は通常、加水分解反応液の放散塔 4 への供給量の 2 ～ 1 0 質量％であり、好ましくは、3 ～ 7 質量％である。

[0054] [ストリップングガス S G]

前述したように、この製造方法では、加水分解工程において、加水分解プロセスガスが発生する。バブリング工程において、バブリングプロセスガスが発生する。さらに濃縮工程において、濃縮プロセスガスが発生する。この製造方法では、加水分解プロセスガス、バブリングプロセスガス及び濃縮プロセスガスは、メチオニンの製造過程で生じるプロセスガスであり、前述のストリップングガス S G として用いることができる。図 1 に示されているように、プロセスガスは放散塔 4 の下部に供給される。なお、この製造方法では、プロセスガスの温度は通常、1 0 0 ～ 1 5 0 ℃である。プロセスガスの圧力は通常、0 ～ 0. 3 M P a G である。

- [0055] 図1に示されているように、この設備2は、放散塔4の下部に加熱水蒸気をストリッピングガスSGとして供給できるように構成されている。この製造方法では、ストリッピングガスSGは、前述のプロセスガス以外に、加熱水蒸気も含むことができる。この場合、この加熱水蒸気の温度は通常、100～180℃である。加熱水蒸気の圧力は通常、0～0.7MPaGである。
- [0056] このメチオニンの製造方法では、メチオニンの製造過程で生じるプロセスガスを含むストリッピングガスSGを用いて、加水分解反応液からアンモニアが除去される。このストリッピングガスSGを使用するストリッピングでは、従来の加熱水蒸気のみを使用するストリッピングよりも、アンモニアの除去効率が向上する。また、このプロセスガスは、メチオニンの製造過程で必然的に生じるガスであるため、このプロセスガスの使用により、加熱水蒸気の使用量の削減が可能である。この製造方法は、アンモニア除去効率の向上を図ることができ、しかも加熱水蒸気の使用量を削減できる。
- [0057] この製造方法では、ストリッピングガスSGは、バブリングプロセスガス、濃縮プロセスガス、及び、加水分解プロセスガスからなる群から選択される少なくとも一のプロセスガスを含んでいるのが好ましい。かかる構成は、プロセスガスの安定確保に貢献する。この製造方法は、ストリッピングにおいてプロセスガスを安定に用いることができるので、アンモニアの除去効率の向上を図ることができる。プロセスガスを安定に確保し、アンモニアの除去効率の向上を図る観点から、ストリッピングガスSGは濃縮プロセスガスを含むのがより好ましい。
- [0058] この製造方法では、プロセスガスのみではストリッピングガスSGとしての供給量が不十分な場合、このストリッピングガスSGは、加熱水蒸気を含むことができる。この場合、アンモニア除去効率の観点から、ストリッピングガスSG全量に対するプロセスガスの量の比率は通常10質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上である。

- [0059] 図1に示されているように、本発明の一実施形態に係るメチオニンの製造方法のための設備2では、ストリッピングガスSGは放散塔4の下部に供給される。特に、この設備2では、放散塔4の下部に構成される、液相部及び気相部のそれぞれに、ストリッピングガスSGが供給される。この製造方法では、気相部だけでなく液相部にもストリッピングガスSGが供給されるので、気相部又は液相部のみにストリッピングガスSGを供給する場合に比して、加水分解反応液のストリッピングが効果的に行われる。この製造方法は、アンモニア除去効率の向上を図ることができる。
- [0060] この製造方法では、放散塔4の下部に構成される液相部及び気相部のそれぞれにストリッピングガスSGは供給されるのが好ましい。これにより、アンモニア除去効率の向上を図ることができる。この観点から、この製造方法では、ストリッピングガスSGとしてプロセスガス及び加熱水蒸気を用い、液相部に加熱水蒸気を供給し、気相部には、プロセスガス単独、又は、プロセスガス及び加熱水蒸気の両方を供給するのがより好ましい。この場合、ストリッピングガスSG全量に対する液相部に供給する加熱水蒸気の量の比率は、10質量%以上30質量%以下が好ましい。特にこの製造方法では、アンモニア除去効率の向上の観点から、気相部に供給するストリッピングガスSG全量に対するプロセスガスの量の比率は10質量%以上が好ましい。
- [0061] この製造方法では、ストリッピングガスSGとしてプロセスガス及び加熱水蒸気を用い、液相部に加熱水蒸気を供給し、気相部にプロセスガス及び加熱水蒸気の両方を供給することがさらに好ましい。これにより、アンモニア除去効率の一層の向上を図ることができる。前述の通り、この製造方法では、放散塔4には、その上部から加水分解反応液が供給される。アンモニア除去効率のより一層の向上の観点から、気相部へのプロセスガスの供給量は、放散塔の上部への加水分解反応液の供給量の1質量%以上10質量%以下が好ましい。この気相部への加熱水蒸気の供給量は、加水分解反応液の供給量の0.5質量%以上5質量%以下が好ましい。液相部への加熱水蒸気の供給量は、加水分解反応液の供給量の0.5質量%以上5質量%以下が好ましい。

。

[0062] 以上の説明から明らかなように、本発明の製造方法では、アンモニア除去効率の向上が達成可能である。しかもこの製造方法は、加熱水蒸気の使用量を削減できる。

実施例

[0063] 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。

[0064] 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、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重量%）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。

加水分解反応液に対してはストリッピングが行われた。なお、ストリッピングは、放散塔として充填塔（充填物＝カスケードミニリング）が配置された、図1に示された構成を有する設備において実施された。

次いで、ストリッピングが行われた加水分解反応液には、0.35MPaG、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-11

2) 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 600 g を、1700 毎分で回転させている遠心ろ過機に 600 g / 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 49.0 g 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、洗浄水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 °C 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。母液は、濃縮器に導入し、0.2 MPa G の加圧下で 115 °C、次いで 140 °C 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。

この母液の濃縮工程において、プロセスガスとして、蒸気を主成分とする、濃縮プロセスガスが生成された。

[0065] 実施例 1 では、加水分解反応液に対するストリッピングは次のようにして行われた。まず、加水分解反応液を放散塔の上部に供給した。放散塔の下部に、ストリッピングガスを供給した。放散塔の下部の気相部には、ストリッピングガスとしてのプロセスガス及び加熱水蒸気を供給し、液相部には、ストリッピングガスとしての加熱水蒸気を供給した。気相部へのプロセスガスの供給量は、放散塔の上部への加水分解反応液の供給量の 1.5 質量% に設定された。この気相部への加熱水蒸気の供給量は、該加水分解反応液の供給量の 3.0 質量% に設定された。液相部への加熱水蒸気の供給量は、該加水分解反応液の供給量の 1.5 質量% に設定された。なお、プロセスガスとしては、濃縮工程で生じた濃縮プロセスガスを用いた。

[0066] 比較例 1

実施例 1 の方法において、加熱水蒸気のみをストリッピングガスとして用いて、加水分解反応液のストリッピングを行なった。この比較例 1 において

も、加水分解反応液を放散塔の上部に供給した。放散塔の下部には、気相部及び液相部のそれぞれに加熱水蒸気を供給した。気相部への加熱水蒸気の供給量は、放散塔の上部への加水分解反応液の供給量の4.6質量%に設定された。

液相部への加熱水蒸気の供給量は、放散塔の上部への加水分解反応液の供給量の1.6質量%に設定された。

[0067] [アンモニア除去効率]

放散塔に導入する直前での加水分解反応液のアンモニア濃度と、放散塔から排出された直後での加水分解反応液のアンモニア濃度とを計測した。その結果は、

実施例1・・・導入直前のアンモニア濃度＝8040ppm

排出直後のアンモニア濃度＝390ppm

アンモニア除去率＝95.1%

比較例1・・・導入直前のアンモニア濃度＝7040ppm

排出直後のアンモニア濃度＝1200ppm

アンモニア除去率＝83.0%

であった。

実施例1では、アンモニア除去率は比較例1のそれよりも高い。実施例1の方法は、アンモニアの除去効率に優れている。この結果から、ストリッピングガスとしてプロセスガスを用いた本発明の優位性は明らかである。つまり、本発明の製造方法によれば、アンモニア除去効率の向上を達成できるのは明らかである。

産業上の利用可能性

[0068] 以上説明されたメチオニンの製造方法によれば、アンモニア除去効率の向上を達成できる技術の提供が可能である。

符号の説明

[0069] 2・・・設備

4・・・放散塔

6 . . . 排ガスコンデンサー

8 . . . 貯槽

10 . . . ガス管

12 . . . 液管

14 . . . 精留部