

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月24日(24.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/017415 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 319/28 (2006.01) C07C 323/58 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027014

(22) 国際出願日: 2018年7月19日(19.07.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-140093 2017年7月19日(19.07.2017) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 古泉善行 (KOIZUMI, Yoshiyuki);
〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号
住友化学株式会社内 Ehime (JP). 山城直也 (YAMASHIRO, Naoya); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 守本玲 (MORIMOTO, Akira); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 山尾憲人, 外 (YAMAO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PURIFIED METHIONINE AND METHOD FOR PREVENTING CAKING OF METHIONINE

(54) 発明の名称: 精製メチオニンの製造方法及びメチオニンの固結防止方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for producing purified methionine, the method being capable of preventing the caking of methionine. The present invention pertains to a method for producing purified methionine from crude methionine, the method comprising (1) a step for obtaining a wet cake of washed crude methionine, (2) a step for adjusting the pH of the wet cake, and (3) a step for drying the wet cake after the pH adjustment, wherein the pH of the wet cake after the pH adjustment is 5.2-6.1.

(57) 要約: 本発明は、メチオニンの固結を防止できる、精製メチオニンの製造方法の提供することを課題とする。本発明は、粗製メチオニンから精製メチオニンを製造する方法であって、該方法は、(1) 水洗された粗製メチオニンのウェットケーキを得る工程と、(2) 前記ウェットケーキのpHを調整する工程と、(3) pH調整後の前記ウェットケーキを乾燥する工程とを含み、pH調整後の前記ウェットケーキのpHは5.2以上6.1以下である、精製メチオニンの製造方法に関する。



WO 2019/017415 A1

明 細 書

発明の名称：

精製メチオニンの製造方法及びメチオニンの固結防止方法

技術分野

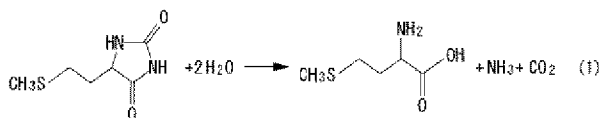
[0001] 本特許出願は日本国特許出願第2017-140093号（出願日：2017年7月19日）についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、精製メチオニンの製造方法及びメチオニンの固結防止方法に関する。

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-（メチルチオ）エチル）イミダゾリジン-2,4-ジオンの加水分解反応により得られる。

[0003] [化1]



[0004] 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及び2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-143617公報

特許文献2：特開2007-063141公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 製品としてのメチオニンは、粉末状を呈している。しかし保管中に、メチオニンは固結することがあり、固結が促された場合、メチオニンの塊ができてしまう。粉末状のメチオニンの中にメチオニンの塊が含まれると、製品としてのメチオニンの取り扱い性が損なわれる恐れがある。このため、メチオニンの塊ができないよう、メチオニンの固結を防止できる技術の確立が求められている。
- [0007] 前述の特許文献1では、取り扱い性が容易な嵩比重の大きいメチオニンを製造する方法を提供することを課題として、メチオニンのウェットケーキを機械攪拌下で乾燥する技術について検討されている。しかしながら、この特許文献1には、メチオニンの固結を防止する技術については何ら開示されていない。
- [0008] 前述の特許文献2では、コスト的に有利に、また、廃水処理の点でも有利に、メチオニンを製造するための技術について検討されている。しかしながら、この特許文献2においても、メチオニンの固結を防止する技術については何ら開示されていない。
- [0009] このように、メチオニンは長きに亘り製造され続けているが、メチオニンの固結防止については十分に検討されていない状況にある。
- [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、メチオニンの固結を防止できる、精製メチオニンの製造方法及びメチオニンの固結防止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

- [0011] 本発明者らは、メチオニンの固結を防止できる技術について鋭意検討し、乾燥処理を施すべきメチオニン、すなわち、メチオニンのウェットケーキのpHがメチオニンの固結に関与しているという知見を見出し、本発明を完成するに至った。つまり、本発明に係る精製メチオニンの製造方法は、粗製メチオニンから精製メチオニンを製造する方法であって、該方法は、
- (1) 水洗された粗製メチオニンのウェットケーキを得る工程と、

(2) 前記ウェットケーキのpHを調整する工程と、

(3) pH調整後の前記ウェットケーキを乾燥する工程と

を含み、ここで、pH調整後の前記ウェットケーキのpHは5.2以上6.1以下であることを特徴とする。

[0012] この精製メチオニンの製造方法では、メチオニンの固結防止に関する前述の知見に基づき、特定のpHに調整されたウェットケーキに対して乾燥処理が施される。この製造方法で得られる精製メチオニンにおいては、固結が効果的に防止される。これにより、塊状のメチオニンの形成が抑えられるので、この精製メチオニンの取り扱い性は極めて良好である。

[0013] この精製メチオニンの製造方法では、pH調整後の前記ウェットケーキのpHは、好ましくは、5.7以上である。かかる構成によれば、精製メチオニンの固結をさらに効果的に防止できる。

[0014] さらに、本発明に係るメチオニンの固結防止方法は、メチオニンの固結を防止する方法であって、該方法は、

(1) メチオニンのウェットケーキを得る工程と、

(2) 前記ウェットケーキのpHを調整する工程と、

(3) pH調整後の前記ウェットケーキを乾燥する工程と

を含み、ここで、pH調整後の前記ウェットケーキのpHは5.2以上6.1以下であることを特徴とする。

[0015] このメチオニンの固結防止方法においても、特定のpHに調整されたウェットケーキに対して乾燥処理が施される。このため、この固結防止方法が適用されたメチオニンにおいては、固結が効果的に防止される。これにより、塊状のメチオニンの形成が抑えられるので、このメチオニンの取り扱い性は極めて良好である。

[0016] このメチオニンの固結防止方法では、pH調整後の前記ウェットケーキのpHは、好ましくは、5.7以上である。かかる構成によれば、メチオニンの固結をさらに効果的に防止できる。

発明の効果

[0017] 本発明の製造方法では、固結が防止された精製メチオニンが得られる。また、本発明の固結防止方法の適用により、メチオニンの固結が防止される。すなわち、本発明によれば、メチオニンの固結を効果的に防止することを可能とする、精製メチオニンの製造方法及びメチオニンの固結防止方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る精製メチオニンの製造方法に含まれる工程のフローを示す工程図である。

[図2]図2は、固液分離を行なうための装置にスラリーが投入された状態を示す概略図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態において、ウェットケーキを形成する工程を示す概略図である。

[図4]図4は、実施例1においてウェットケーキのpHを調整する工程を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、適宜図面を参照しつつ、好ましい実施形態に基づいて本発明を詳細に説明する。

[0020] [精製メチオニンの製造方法]

図1には、本発明の一実施形態に係る精製メチオニンの製造方法に含まれる工程のフローが示されている。この製造方法は、反応工程2、晶析工程4、分離工程6、水洗工程8、調整工程10及び乾燥工程12を含んでいる。以下に、各工程の内容を説明する。

[0021] 本発明の一実施形態では、反応工程2から水洗工程8までの一連の工程により、後述する、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキを得てよく、反応工程2、晶析工程4、分離工程6及び水洗工程8の各工程に特に制限はない。この製造方法では、反応工程2、晶析工程4、分離工程6及び水洗工程8の各工程は、従来公知の製造方法における各工程の内容と同様の内容で構成されてよい。

[0022] (反応工程 2)

反応工程 2 では、5-〔2-（メチルチオ）エチル〕イミダゾリジン-2, 4-ジオンを原料に用い、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、これを加水分解する。これにより、アルカリ塩としてメチオニンを含有する反応液が得られる。

[0023] この反応工程 2 では、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、カリウム又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。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-ジオンの質量に対して、通常 2～20 倍の質量に設定される。通常、加水分解は、ゲージ圧力が 0.5～1 MPa、温度が 150～200℃に設定された反応槽（図示されず）において行われる。通常、反応時間は、10 分～24 時間の範囲で設定される。

[0024] (晶析工程 4)

晶析工程 4 では、反応工程 2 で得た反応液に二酸化炭素が導入される。この二酸化炭素の導入により、メチオニンのアルカリ塩からメチオニンが遊離し、反応液中にメチオニンが析出する。これにより、メチオニンを固体成分に含むスラリーが得られる。

[0025] この晶析工程 4 では、反応液が入っている反応槽に二酸化炭素が供給される。この二酸化炭素の供給により、反応槽内のゲージ圧力が通常 0.1～1 MPa、好ましくは 0.2～0.5 MPa に調整される。反応槽内の温度（晶析温度ともいう）は、通常 0～50℃、好ましくは 10～30℃に設定される。晶析に要する時間（晶析時間ともいう）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。

[0026] (分離工程 6)

分離工程 6 では、図 2 に示されているように、晶析工程 4 で得たスラリー

14が遠心分離機16のバスケット18に投入される。投入後、バスケット18が回転させられ、スラリー14が固液分離される。これにより、図3に示されているように、スラリー14中の固体成分が固まり（ウェットケーキ）20となってバスケット18に捕捉される。スラリー14中の液体成分は、ろ液として回収される。

スラリー14には、加水分解に使用したアルカリ化合物、メチオニンの二量体、メチオニンの分解により生じるグリシン及びアラニン等の不純物が含まれている。このため、バスケット18に捕捉されている固まり20には、メチオニン以外に、この不純物が含まれている。本発明においては、不純物が共存している状態にあるメチオニンが粗製メチオニンである。したがって、前述の反応工程2で得られるスラリー14は粗製メチオニンのスラリーであり、バスケット18に捕捉されている前述の固まり20は粗製メチオニンのウェットケーキである。つまり、この分離工程6においては、粗製メチオニンのスラリー14が固液分離され、粗製メチオニンのウェットケーキ20が得られる。

[0027] 本発明においては、スラリー14の固液分離は遠心分離方式に限られない。固液分離のための諸条件は、好適には、ウェットケーキ20の含水率が40質量%以下になるように、適宜設定される。

[0028] （水洗工程8）

水洗工程8では、分離工程6で得たウェットケーキ20が水洗水で洗浄される。図示されていないが、この水洗工程8では、スプレーを用いてウェットケーキ20に水洗水が吹き付けられる。これにより、ウェットケーキ20全体が水洗され、このウェットケーキ20から前述の不純物が除去される。本発明においては、不純物が除去されたウェットケーキ20が、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20w（水洗ウェットケーキ20wともいう）である。すなわち、この水洗工程8において、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20wが得られる。なお、この水洗工程8では、水洗水の温度は通常5～35℃の範囲で適宜設定される。

- [0029] 本発明においては、不純物が除去された粗製メチオニンは清浄メチオニンとも称される。つまり、前述の、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20wは、清浄メチオニンのウェットケーキである。
- [0030] 本発明においては、粗製メチオニンのウェットケーキ20から不純物が除去された状態とは、水洗後のウェットケーキ20、すなわち、水洗ウェットケーキ20wにおける、メチオニン100質量部に対する不純物の合計質量部数の比率が、水洗前のウェットケーキ20における、メチオニン100質量部に対する不純物の合計質量部数の比率の50%以下である状態を意味する。
- [0031] 前述したように、粗製メチオニンのスラリー14を固液分離するとウェットケーキ20が得られ、このウェットケーキ20をさらに水洗して得られるウェットケーキが、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20wである。本発明においては、粗製メチオニンのスラリー14に水洗水を加えて得たメチオニンのスラリーを、固液分離して得られるウェットケーキも、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20wである。
- [0032] この水洗工程8においては、不純物を十分に除去する観点から、粗製メチオニンのウェットケーキ20に吹き付ける水洗水の質量は、このウェットケーキ20の質量100gに対して、100g以上が好ましく、300g以下が好ましい。この水洗水の質量は、ウェットケーキ20の質量100gに対して、150g以上がより好ましく、250g以下がより好ましい。
- [0033] 水洗水としては、水が用いられてもよく、メチオニンを含む水溶液が用いられてもよい。ウェットケーキ20に含まれるメチオニンの、水洗水への溶解を防止し、製品におけるメチオニンの収率を向上させる観点から、この水洗水としては、メチオニンを含む水溶液が好ましい。この場合、水洗水に含まれるメチオニンの濃度は、1.0質量%以上が好ましく、2.0質量%以上がより好ましい。常温常圧におけるメチオニンの水への飽和溶解度が3.0質量%であることから、この水洗水におけるメチオニンの濃度の上限は3.0質量%である。つまり、水洗水に含まれるメチオニンの濃度は、3.0

質量%以下である。

[0034] 本発明において使用する水は、特に限定されない。この水としては、蒸留水、純水、イオン交換水、水蒸気の凝縮水等が例示される。

[0035] (調整工程10)

調整工程10では、前述の水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20wのpHがpH調整水を用いて調整される。本発明においては、pH調整水によってpHが調整されたウェットケーキ20wが、pH調整後のウェットケーキ20p(調整ウェットケーキ20pともいう)である。

[0036] 図示されていないが、調整工程10では、好適には、遠心分離機16のバスケット18に捕捉された状態にある、水洗ウェットケーキ20wに向かって、スプレーを用いてpH調整水が吹き付けられることにより、このウェットケーキ20wのpHが調整される。このpH調整水の温度は、通常5～35℃の範囲で適宜設定される。

調整工程10において、ウェットケーキ20w全体のpHを調整できればよく、pHを調整する方法、例えばウェットケーキ20wに対してpH調整水を吹き付ける要領に関して、特に制限はない。

[0037] 水洗ウェットケーキ20wへのpH調整水の吹き付けは、後述の乾燥工程12の前であればいつでもよい。メチオニンの製造では、通常、固液分離によって得たウェットケーキは、ホッパー(図示されず)を経由して、乾燥機に投入される。したがって、バスケット18からウェットケーキ20wを取り出し、このウェットケーキ20wをホッパーに投入した後、このホッパー内で、このウェットケーキ20wにpH調整水を吹き付けて、このウェットケーキ20wのpHが調整されてもよい。ホッパー内のウェットケーキ20wを乾燥機に投入するまでの間において、このウェットケーキ20wにpH調整水を吹き付けて、このウェットケーキ20wのpHを調整してもよい。ウェットケーキ20wのpHを調整するタイミングは、メチオニンの生産性を考慮して適宜決められる。

[0038] さらに本発明においては、例えば、清浄メチオニンのウェットケーキ20

wをpH調整水に投入し、清浄メチオニンのスラリーを得て、前述の分離工程6の要領でこのスラリーを固液分離し、pH調整後のウェットケーキ20pを得てもよい。

[0039] (乾燥工程12)

乾燥工程12では、従来公知の乾燥機(図示されず)を用いて、pH調整後のウェットケーキ20pを乾燥してよい。これにより、水分が除去され、粉末状の清浄メチオニン、すなわち、精製メチオニンが得られる。

[0040] 乾燥工程12において、十分に水分が除去された状態の精製メチオニンが得られればよく、ウェットケーキ20pの乾燥方法に特に制限はない。乾燥工程12は、従来公知の製造方法における乾燥工程と同様に構成してよい。乾燥温度は通常50～150℃であり、好ましくは100～140℃である。乾燥時間は通常10分～24時間であり、好ましくは30分～2時間である。十分に水分が除去された状態とは、精製メチオニンの含水率が5質量%以下である状態を意味する。

[0041] 以上説明したように、本発明の製造方法は、粗製メチオニンから精製メチオニンを製造する方法であって、その一実施形態では、通常、反応工程2、晶析工程4、分離工程6、水洗工程8、調整工程10及び乾燥工程12を含む。特に、この実施形態の製造方法では、反応工程2から水洗工程8までの一連の工程により、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20wが得られ、調整工程10において、ウェットケーキ20wのpHが調整され、そして、乾燥工程12において、pH調整後のウェットケーキ20pが乾燥させられる。つまり、この製造方法は、

- (1) 水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20wを得る工程、
 - (2) ウェットケーキ20wのpHを調整する工程
- 及び
- (3) pH調整後のウェットケーキ20pを乾燥する工程
- を含む。

[0042] しかも、この製造方法では、本発明者らにより、メチオニンの固結を防止

できる技術に関する検討において見出された「乾燥処理が施されるメチオニンのウェットケーキのpHがメチオニンの固結に深く関与している」という知見に基づき、水洗ウェットケーキ20wのpHは5.2～6.1の範囲で調整される。言い換えれば、pH調整後のウェットケーキ20pのpHは5.2以上6.1以下である。pH調整後のウェットケーキ20pに対して乾燥処理が施される。この製造方法で得られる精製メチオニンにおいては、固結が効果的に防止される。その結果、塊状のメチオニンの形成が抑えられるので、この精製メチオニンの取り扱い性は極めて良好である。

さらにこの製造方法では、乾燥処理を施すべきメチオニンのウェットケーキ20pのpHを把握することにより、乾燥処理によって得られる粉末状のメチオニンにおける固結の発生の有無を予測できる。ウェットケーキ20pのpH調整は1回でもよく、ある実施形態では例えば2回～5回であってよい（pHの再調整）。製品の間状態での再調整が可能なので、高品質な精製メチオニンを安定に製造することができる。この製造方法は、製造コストの低減にも貢献する。

[0043] pH調整後のウェットケーキ20pのpHは、精製メチオニンの固結をより効果的に防止できる点で、5.7以上であることが好ましい。また、pH調整後のウェットケーキ20pのpHは、精製メチオニンの固結をさらに効果的に防止できる点で、5.9以下であることが好ましい。pH調整後のウェットケーキ20pのpHは、特に好ましくは、5.7以上5.9以下である。

[0044] 本発明において、ウェットケーキ20pのpHは、1.1gのウェットケーキ20pを水100mLに溶解させて得られる水溶液のpH値によって表わされる。このウェットケーキ20pのpHは次のようにして測定される。1.1gのウェットケーキ20pを蒸留水100mLに溶解させメチオニン水溶液が準備される。恒温槽等を用いて、この水溶液の液温は25℃に調整される。水溶液を攪拌しながら、ガラス電極式のpHメーターのガラス電極を、その先端部から3cm程度の長さの部分がこの水溶液に浸かる状態に固

定する。この状態を5分程度維持した後、pHメーターの表示値が安定していることを確認し、この表示値すなわちpH値を記録する。この記録されたpH値をウェットケーキ20pのpHとする。このpHの測定には、例えば、堀場製作所社製のガラス電極式pHメーターが用いられる。蒸留水には、例えば、和光純薬工業社製の商品名「蒸留水」が用いられる。

[0045] 前述したように、本発明の一実施形態では、調整工程10において、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20wにpH調整水を吹き付けることによってこのウェットケーキ20wのpHを調整してよい。メチオニンの固結が効果的に防止される観点から、ウェットケーキ20wに吹き付けられるpH調整水の質量は、ウェットケーキ20wの質量100gに対して、50g以上が好ましく、400g以下が好ましい。このpH調整水の質量は、ウェットケーキ20wの質量100gに対して、150g以上がより好ましく、300g以下がより好ましい。

[0046] メチオニンの固結が効果的に防止される観点から、pH調整水のpHは2以上が好ましく、5以下が好ましい。このpH調整水のpHは、2.6以上がより好ましく、3.5以下がより好ましい。

[0047] 調整工程10で使用するpH調整水は、特に限定されない。この調整工程10では、硫酸、塩酸等の酸の水溶液をpH調整水として用いてもよいし、前述の水洗水としてのメチオニンを含む水溶液のpHを、硫酸、塩酸等の酸で調整した水溶液、すなわち、メチオニンを含む酸性の水溶液をpH調整水として用いてもよい。pH調整水へのメチオニンの溶解を防止し、製品におけるメチオニンの収率を向上させる観点から、このpH調整水としては、メチオニンを含む酸性の水溶液が好ましい。この場合、pH調整水に含まれるメチオニンの濃度は、1.0質量%以上が好ましく、2.0質量%以上がより好ましい。このpH調整水に含まれるメチオニンの濃度は、3.0質量%以下が好ましい。

[0048] 通常、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ20wは水を含んでいる。前述したように、このウェットケーキ20wのpHが調整され、このp

H調整により得られるウェットケーキ20pのpHが特定の範囲内にあるとき、メチオニンの固結が防止される。

[0049] メチオニンの純度の確保及び変動費削減の観点から、ウェットケーキ20wの含水率は40質量%以下であることが好ましい。ここで、このウェットケーキ20wの含水率は、加熱乾燥重量測定法により得られる。

[0050] [メチオニンの固結防止方法]

乾燥処理が施されるメチオニンのウェットケーキのpHがメチオニンの固結に深く関与している、という前述の知見は、メチオニンの固結を防止する方法にも適用できる。以下に、本発明に係るメチオニンの固結防止方法について説明する。

[0051] このメチオニンの固結防止方法は、メチオニンの固結を防止する方法であって、該方法は、

(1) メチオニンのウェットケーキを得る工程、

(2) ウェットケーキのpHを調整する工程

及び

(3) pH調整後のウェットケーキを乾燥する工程

を含み、ここで、pH調整後のウェットケーキのpHは5.2以上6.1以下であることを特徴とする。

[0052] メチオニンのウェットケーキを得る工程（ウェットケーキ形成工程ともいう）では、メチオニンを含むスラリーが準備され、前述の分離工程6におけるスラリー14の固液分離と同様に、このスラリーを固液分離する。これにより、メチオニンのウェットケーキが得られる。

[0053] ウェットケーキのpHを調整する工程（調整工程ともいう）では、前述の製造方法における調整工程10について説明された要領と同様の要領で、ウェットケーキのpHが調整される。そして、pH調整後のウェットケーキを乾燥する工程（乾燥工程ともいう）において、pHが調整されたウェットケーキを、前述の製造方法における乾燥工程12について説明された要領と同様の要領で、乾燥する。これにより、粉末状のメチオニンが得られる。

[0054] この固結防止方法においても、前述の製造方法と同様、乾燥処理が施すべきメチオニンのウェットケーキのpHを、5.2～6.1の範囲内に調整する。言い換えれば、pH調整後のウェットケーキのpHは5.2以上6.1以下である。つまり、この固結防止方法においても、特定のpHに調整されたウェットケーキに対して乾燥処理が施される。このため、この固結防止方法が適用されたメチオニンにおいては、固結が効果的に防止される。これにより、塊状のメチオニンの形成が抑えられるので、このメチオニンの取り扱い性は極めて良好である。

[0055] この固結防止方法では、pH調整後のウェットケーキのpHは、メチオニンの固結がより効果的に防止できる点で、5.7以上であることが好ましい。また、pH調整後のウェットケーキのpHは、メチオニンの固結がさらに効果的に防止できる点で、5.9以下であることが好ましい。pH調整後のウェットケーキのpHは、特に好ましくは、5.7以上5.9以下である。

[0056] この固結防止方法が対象とするメチオニンは、固結の効果的な防止の観点から、前述のアルカリ化合物等の不純物が除かれているメチオニン、すなわち、清浄メチオニンであることが好ましい。つまり、ウェットケーキ形成工程において、清浄メチオニンのウェットケーキを準備し、このウェットケーキに対して、調整工程及び乾燥工程を実行することにより、メチオニンの固結を効果的に防止することができる。

[0057] この固結防止方法は、メチオニンの製造過程で得られる粗製メチオニンに対しても適用できるが、この場合は、固結の効果的な防止の観点から、この粗製メチオニンを水洗して不純物を除いた上で、清浄メチオニンのウェットケーキを準備することが好ましい。

[0058] さらにこの固結防止方法は、製品として保管されているメチオニン（以下、製品メチオニンという）にも適用できる。この場合、製品メチオニンから不純物が既に除かれている場合には、この製品メチオニンのスラリーを得、このスラリーを前述の分離工程6と同様の要領で固液分離することにより、清浄メチオニンのウェットケーキを準備してよい。この製品メチオニンが不

純物を含んでいる場合には、固結の効果的な防止の観点から、粗製メチオニンに対して本発明の固結防止方法を適用する場合と同様にして、水洗によりこの不純物を除いた上で、清浄メチオニンのウェットケーキを準備することが好ましい。

[0059] このように本発明の固結防止方法は、様々な状況にあるメチオニンに対して適用できる。特に、製品メチオニンにおいて、保管中にメチオニンの塊の形成が確認された場合に、この固結防止方法を適用することにより、メチオニンの固結が解消され、高品質な精製メチオニンとして再生させることができる。

[0060] 以上の説明から明らかなように、本発明の製造方法により、固結が防止された精製メチオニンを得ることができ、本発明の固結防止方法の適用により、メチオニンの固結を防止または解消することができる。すなわち、本発明によれば、メチオニンの固結を防止（または解消）できる、精製メチオニンの製造方法及びメチオニンの固結防止方法が提供される。

実施例

[0061] 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ない。

[0062] [粉末状メチオニンの作製]

[実施例 1]

粗製メチオニンのスラリー 900 mL を、毎分 1500 回の回転数で回転している遠心分離機のバスケット（内径＝100 mm、高さ＝50 mm）に約 1 分かけて投入した。スラリーの固体成分をバスケットのろ布に捕捉するとともに、毎分 3600 回の回転数で 2 分間バスケットを回転させて水分を振り切り、粗製メチオニンのウェットケーキを得た。

このウェットケーキの質量は 100 g であった。

メチオニンを 3 質量%含む水溶液を水洗水として準備した。毎分 400～500 回の回転数でバスケットを回転させながら、後述の図 4 に示されたスプレー 22 の構成と同等の構成を有するスプレーを用いて、粗製メチオニン

のウェットケーキに水洗水（100 mL）を吹き付けて、粗製メチオニンのウェットケーキ全体を水洗した。これにより、水洗された粗製メチオニンのウェットケーキを得た。

メチオニンを3質量%含む水溶液に硫酸を混合して、pH調整水（pH＝2.98）を準備した。このpH調整水を前述の水洗された粗製メチオニンのウェットケーキに吹き付け、このウェットケーキのpHを調整した。表1に示されているように、pH調整後のウェットケーキのpHは5.72であった。

この実施例1では、pH調整後のウェットケーキを、真空乾燥機を用いて真空状態で90℃の温度にて20時間乾燥した。乾燥後、真空乾燥機内で室温まで冷却して、粉末状のメチオニンを得た。

なお、この実施例1では、pH調整水の吹き付けには、図4に示されたスプレー22を用いた。毎分400～500回の回転数で遠心分離機FのバスケットBを回転させながら、タンク24に充填されたpH調整水28を、ノズル26からウェットケーキ20wに向かって吹き付けた。これにより、ウェットケーキ20wのpH調整を行った。このようにして、pH調整後のウェットケーキ20pを得た。

[0063] [実施例2]

水洗水の量を350 ccとし、pH調整水のpHを3.2とした他は実施例1と同様にして、粉末状のメチオニンを得た。表1に示されているように、この実施例2では、pH調整後のウェットケーキのpHは5.86であった。

[0064] [実施例3]

水洗水の量を150 ccとし、pH調整水のpHを3.2とした他は実施例1と同様にして、粉末状のメチオニンを得た。表1に示されているように、この実施例3では、pH調整後のウェットケーキのpHは5.87であった。

[0065] [実施例4]

水洗水の量を50ccとし、pH調整水のpHを3.2とした他は実施例1と同様にして、粉末状のメチオニンを得た。表1に示されているように、この実施例4では、pH調整後のウェットケーキのpHは6.08であった。

[0066] [比較例1]

pH調整水のpHを2.5とした他は実施例1と同様にして、粉末状のメチオニンを得た。表1に示されているように、この比較例1では、pH調整後のウェットケーキのpHは5.08であった。

[0067] [比較例2]

水洗水の量を400mLとし、pH調整水によるウェットケーキのpHの調整を行わなかった他は実施例1と同様にして、粉末状のメチオニンを得た。この比較例2では、乾燥前におけるウェットケーキのpHは6.30であった。比較例2では、この乾燥前におけるウェットケーキのpHがpH調整後のウェットケーキのpHとして、表1に示されている。

[0068] [メチオニンの評価]

作製したメチオニン20gを、アルミホイル製の器に投入した。温度が50℃そして湿度が40%RHに調整された雰囲気下に、このメチオニンが投入された器を1時間静置した。静置後メチオニンの温度が室温になるまで、メチオニンを冷却した。冷却後、器にあるメチオニンの固結状態を評価した。この結果を、下記の格付けに基づいて、下記の表1に示す。

A・・・塊の形成がほぼ認めらなかった。

B・・・数mm程の大きさを有する塊の形成が確認された。

C・・・10～20mm程の大きさを有する塊の形成が確認された。

[0069] [表1]

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2
pH	5.08	5.72	5.86	5.87	6.08	6.30
固結状態	C	A	A	A	B	C

[0070] 表1に示されているように、pH調整後のウェットケーキのpHが5.2

よりも小さい比較例 1、及び、この pH が 6.1 よりも大きい比較例 2 では、10～20 mm 程の大きさを有する塊の形成が確認された。

[0071] これに対し、pH 調整後のウェットケーキの pH が 5.2～6.1 の範囲にある、実施例 1～4 では、実施例 4 において数 mm 程の大きさを有する塊の形成が確認された程度であった。特にこの pH が 5.7～5.9 の範囲にある実施例 1～3 では、塊の形成がほぼ認められなかった。

[0072] 以上の結果から明らかなように、実施例では、比較例よりもメチオニンの固結が防止されている。この評価結果から、本発明の優位性は明らかである。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明の精製メチオニンの製造方法及びメチオニンの固結防止方法によれば、固結が防止された高品質なメチオニンが得られる。

符号の説明

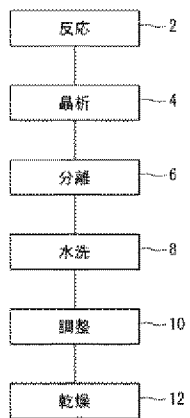
- [0074]
- 2 : 反応工程
 - 4 : 晶析工程
 - 6 : 分離工程
 - 8 : 水洗工程
 - 10 : pH 調整工程
 - 12 : 乾燥工程
 - 14 : スラリー
 - 16 : 遠心分離機
 - 18 : バスケット
 - 20 : 固まり (ウェットケーキ)
 - 20w : 水洗された粗製メチオニンのウェットケーキ
 - 20p : pH 調整後のウェットケーキ
 - 22 : スプレー
 - 24 : タンク
 - 26 : ノズル

28 : pH調整水

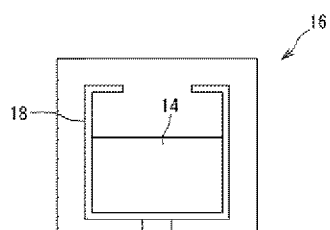
請求の範囲

- [請求項1] 粗製メチオニンから精製メチオニンを製造する方法であって、該方法は、
- 水洗された粗製メチオニンのウェットケーキを得る工程と、
- 前記ウェットケーキのpHを調整する工程と、
- pH調整後の前記ウェットケーキを乾燥する工程と
- を含み、ここで、
- pH調整後の前記ウェットケーキのpHは5.2以上6.1以下である、前記方法。
- [請求項2] pH調整後の前記ウェットケーキのpHは5.7以上である、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] メチオニンの固結を防止または解消する方法であって、該方法は、
- メチオニンのウェットケーキを得る工程と、
- 前記ウェットケーキのpHを調整する工程と、
- pH調整後の前記ウェットケーキを乾燥する工程と
- を含み、ここで、
- pH調整後の前記ウェットケーキのpHは5.2以上6.1以下である、前記方法。
- [請求項4] pH調整後の前記ウェットケーキのpHは5.7以上である、請求項3に記載の方法。

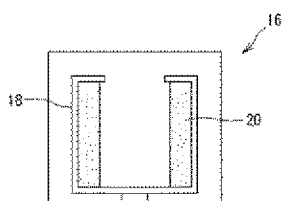
[図1]



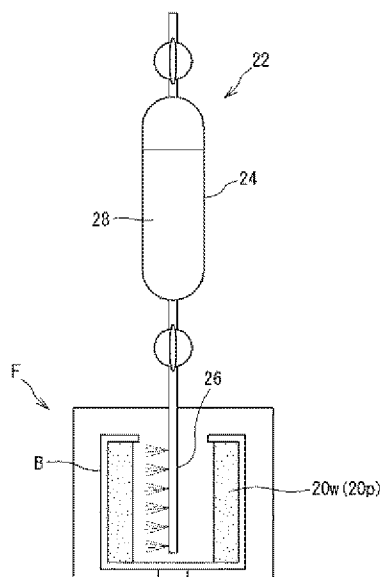
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C319/28 (2006.01) i, C07C323/58 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07C319/28, C07C323/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-143617 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 26 May 2000, claims, paragraphs [0008], [0014], examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2006-70024 A (MEIJI DAIRIES CORPORATION) 16 March 2006, claims, paragraphs [0001], [0002], examples (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 August 2018 (06.08.2018)

Date of mailing of the international search report

21 August 2018 (21.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027014

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/000867 A (SUNRESIN NEW METATERIALS CO., LTD., XI' AN) 05 January 2017, p. 1, claims & EP 3318552 A1(claims) & CN 104926701 A & SG 11201710689T A	1-4
A	WO 2013/129405 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06 September 2013, examples, claims & JP 2013-173717 A & US 2015/0038739 A1(claims) & EP 2821396 A1 & CN 104136418 A	1-4
A	US 2443391 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY) 15 June 1948, p. 1, claims (Family: none)	1-4
A	JP 49-86320 A (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER) 19 August 1974, claims, entire text & US 3931307 A(claims) & GB 1421073 A & DE 2259159 A & FR 2208891 A & BE 808107 A & ES 420853 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C319/28(2006.01)i, C07C323/58(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C319/28, C07C323/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-143617 A (住友化学工業株式会社) 2000.05.26, 特許請求の範囲、0008、0014、実施例 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2006-70024 A (明治乳業株式会社) 2006.03.16, 特許請求の範囲、0001、0002、実施例 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.08.2018

国際調査報告の発送日

21.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西澤 龍彦

4 H

5376

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2017/000867 A1 (SUNRESIN NEW METATERIALS CO.LTD,. XI' AN) 2017. 01. 05, 第 1 頁、請求の範囲 & EP 3318552 A1 (Claims) & CN 104926701 A & SG 11201710689T A	1-4
A	WO 2013/129405 A1 (住友化学株式会社) 2013. 09. 06, 実施例、請求の範囲 & JP 2013-173717 A & US 2015/0038739 A1 (Claims) & EP 2821396 A1 & CN 104136418 A	1-4
A	US 2443391 A (E. I. du Pont de Nemours & Company) 1948. 06. 15, 第 1 頁、請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 49-86320 A (ドイツエ・ゴールド・ウント・ジルベル・シヤイデアンスタルト・ フオールマールス・ロエツスレル) 1974. 08. 19, 特許請求の範囲、全文 & US 3931307 A (Claims) & GB 1421073 A & DE 2259159 A & FR 2208891 A & BE 808107 A & ES 420853 A	1-4