

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3620243号  
(P3620243)

(45) 発行日 平成17年2月16日(2005.2.16)

(24) 登録日 平成16年11月26日(2004.11.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 7 C 323/58

C O 7 C 323/58

C O 7 C 319/20

C O 7 C 319/20

C O 7 C 319/28

C O 7 C 319/28

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-298154	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成9年10月30日(1997.10.30)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開平10-182593		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成10年7月7日(1998.7.7)	(74) 代理人	100093285
審査請求日	平成13年5月14日(2001.5.14)		弁理士 久保山 隆
(31) 優先権主張番号	特願平8-290090	(72) 発明者	伊美 勝治
(32) 優先日	平成8年10月31日(1996.10.31)		愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		工業株式会社内
		(72) 発明者	塩崎 哲也
			愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
			工業株式会社内
		審査官	星野 紹英
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチオニンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

5 - ( - メチルメルカプトエチル) ヒダントインを炭酸カリウム、重炭酸カリウムおよび水酸化カリウムから選ばれたカリウム化合物の少なくとも1種を用いて加水分解した後、炭酸ガスの加圧下に晶析してメチオニンを分離、取得後、濾液を該ヒダントインの加水分解に循環、再使用するメチオニンの製造方法において、濾液の少なくとも一部を加熱処理し、その後該濾液に水溶性溶剤を添加し、炭酸ガスの加圧下にメチオニンおよび重炭酸カリウムを晶析し、分離回収することを特徴とするメチオニンの製造方法。

【請求項2】

濾液の加熱処理を、150 ~ 200、滞留時間0.3時間 ~ 10時間の範囲で行うことを特徴とする請求項1記載のメチオニンの製造方法。 10

【請求項3】

水溶性溶剤が、イソプロピルアルコール、メタノール、アセトンのいずれか1種であることを特徴とする請求項1記載のメチオニンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、動物用飼料添加剤として有用なメチオニンの製造方法に関する。更に詳しくは、メチオニンを5 - ( - メチルメルカプトエチル) ヒダントインから製造する際の、メチオニンを分離、取得した後の濾液からメチオニンおよび重炭酸カリウムを回収するメチ 20

オニンの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

メチオニンの製造法として、特公昭 5 4 - 9 1 7 4 号公報には 5 - ( - メチルメルカプトエチル) ヒダントインをアルカリ金属炭酸塩および / またはアルカリ金属重炭酸塩を用いて加水分解した後、炭酸ガスの加圧下に中和晶析し、メチオニンを分離、取得後、濾液をヒダントインの加水分解に循環、再使用方法が開示されている。

【 0 0 0 3 】

本方法においては不純物を含んだ濾液の再使用を繰り返すが、不純物や着色成分の増加を避けるため、一定の割合で濾液を系外に除く(所謂、部分パージを行う)必要がある。しかしながらこの部分パージする液中には有価成分(メチオニン、カリウム)が残存しているため、無処理で廃棄することは経済的にも、また環境保護からみても得策ではない。このため、この部分パージ液にメタノールやアセトンを添加した後、冷却下に炭酸ガスを飽和して、析出するメチオニンと重炭酸カリウムを濾別回収することが示されている。

【 0 0 0 4 】

一方、特公昭 5 5 - 4 2 9 8 5 号公報には、この部分パージ液を滴定できるカリウム含量が 1 2 0 g / l 以上に濃縮し、冷却下に炭酸ガス飽和を圧力 0 . 5 ~ 2 0 k g / c m<sup>2</sup> Gで行って、析出するメチオニンと重炭酸カリウムを濾別回収する方法が提案されている。

【 0 0 0 5 】

また、特開平 5 - 3 2 0 1 2 4 号公報には上記方法に際し、メチオニンを分離、取得後の濾液 1 重量部に対して 0 . 5 ~ 2 重量部のイソプロピルアルコールを添加し、冷却下に炭酸ガスを圧力 0 . 5 ~ 2 0 k g / c m<sup>2</sup> Gで飽和させてメチオニンおよび重炭酸カリウムを晶析し、分離回収することを特徴とするメチオニンの製造方法が開示されている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの方法ではメチオニンおよび重炭酸カリウムは効率よく回収できるが、該濾液中にメチオニンと同時に存在するメチオニン 2 量体は晶析せず、濾液中に残存する。メチオニン 2 量体は、ヒダントインの加水分解に循環される場合には、これも加水分解されメチオニンとなるので、メチオニン等価体として考えるべき物であるが、上記した従来の方法では濾液中に残存し廃棄されるため、結果としてメチオニンの収率を低下せると共に排水負荷を上げる原因となっている。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる濾液中のメチオニン 2 量体の有効な回収方法について鋭意検討を行った結果、メチオニンを分離、取得後の濾液を加熱処理し、メチオニン 2 量体をメチオニンに加水分解した後にイソプロピルアルコール等の水溶性溶剤を添加し、冷却下に炭酸ガスを飽和させてメチオニンおよび重炭酸カリウムを晶析し、分離回収することで、結果的にメチオニン 2 量体を有効に回収できることを見だし、本発明を完成した。

【 0 0 0 8 】

即ち本発明は、5 - ( - メチルメルカプトエチル) ヒダントインを炭酸カリウム、重炭酸カリウムおよび水酸化カリウムから選ばれたカリウム化合物の少なくとも 1 種を用いて加水分解した後に炭酸ガスの加圧下に晶析してメチオニンを分離、取得後、濾液を該ヒダントインの加水分解に循環、再使用するメチオニンの製造方法において、濾液の少なくとも一部を加熱処理し、その後該濾液に水溶性溶剤を添加し、炭酸ガスの加圧下にメチオニンおよび重炭酸カリウムを晶析し、分離回収することを特徴とするメチオニンの製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明方法について具体的に説明する。

本発明は、5 - ( - メチルメルカプトエチル ) ヒダントインを炭酸カリウム、重炭酸カリウムおよび水酸化カリウムから選ばれたカリウム化合物の少なくとも1種を用いて加水分解した後に炭酸ガスの加圧下に晶析してメチオニンを分離、取得後、濾液を該ヒダントインの加水分解に循環させ、再使用するメチオニンの製造法に適用するものであり、その特徴は、該ヒダントインの加水分解に循環、再使用する濾液の少なくとも一部をイソプロピルアルコール等の水溶性溶剤を添加し、炭酸ガスの加圧下に中和晶析し、メチオニンおよび重炭酸カリウムを晶析し、分離回収するに際し、該濾液を加熱処理した後にイソプロピルアルコール等水溶性溶剤を添加し、炭酸ガスの加圧下にメチオニンおよび重炭酸カリウムを晶析し、分離回収するものである。

【0010】

10

本発明において、5 - ( - メチルメルカプトエチル ) ヒダントインを炭酸カリウム、重炭酸カリウムおよび水酸化カリウムから選ばれたカリウム化合物の少なくとも1種を用いて加水分解した後に、炭酸ガスの加圧下に晶析してメチオニンを分離、取得する工程の製造条件は特に制限されるものではなく、例えば特公昭54-9174号公報に記載されるような公知の方法が適用される。

【0011】

即ち、5 - ( - メチルメルカプトエチル ) ヒダントインを炭酸カリウム、重炭酸カリウム等のカリウム化合物を用い、炭酸カリウム、重炭酸カリウム等のアルカリの使用量が、該ヒダントインに対し1倍量から5倍量、温度が約120～220 の範囲で加水分解した後、これに炭酸ガスを供給し、炭酸ガスによる飽和によってメチオニンを晶析する。析出したメチオニンは通常公知の固液分離方法により分離する。メチオニンを濾過・分離した後の濾液は循環系に戻し、5 - ( - メチルメルカプトエチル ) ヒダントインを加水分解するために循環使用する。濾液を長期に循環使用する場合には濾液中に不純物や分解生成物が蓄積され析出するメチオニンの純度が低下するので、濾液中の不純物や着色成分の増加を避けるため、必要に応じて一定の割合で濾液を系外に除く、所謂、部分パージを行うことが好ましい。本発明は該部分パージする濾液に対し、特に適用効果を発揮するものであるが、循環する濾液に対しても使用可能なものである。

20

【0012】

本発明において、部分パージする濾液の量は、循環濾液中に含まれる不純物や着色物の量によって変わるが、通常、該ヒダントインの加水分解後に循環させ、再使用する濾液全体量の約5～20%である。該濾液の加熱処理は、該濾液をそのまま、または濃縮してから用いられる。通常、加熱処理用の濾液には、約90～160 g / l の滴定できるカリウムおよび約30～60 g / l のメチオニン、更に約5～25 g / l のメチオニン2量体が含まれている。尚、本願に於けるカリウムの濃度は、滴定法により測定するものである。

30

【0013】

該濾液の加熱処理の温度は、含まれるメチオニン2量体の濃度により変わるが、通常約150～200、好ましくは約170～190 の範囲で加熱処理される。これより温度が低いとメチオニン2量体の加水分解速度が遅く、他方、200 を超える場合には、メチオニン2量体の加水分解は速やかに進行するが、同時にメチオニンの熱劣化や、反応器等の材質腐食が生じやすくなる。

40

【0014】

加熱処理時間についても、含まれるメチオニン2量体の濃度により変わるが、通常約0.3時間～10時間、好ましくは約1時間～3時間の範囲である。加熱処理時間が短いとメチオニン2量体の加水分解が不十分となり、また、処理時間が長くなると、メチオニン2量体の加水分解は進行するものの、同時にメチオニンの熱劣化や、反応器等の材質腐食が生じやすくなる。

【0015】

本発明の於いて加熱処理後の濾液は、そのまま/または部分的に濃縮した後、水溶性溶剤を添加し、炭酸ガスの加圧下にメチオニンおよび重炭酸カリウムを晶析し、分離回収する。ここで適用し得る水溶性溶剤としては、例えばイソプロピルアルコール、メタノール等

50

のアルコールやアセトン等が挙げられる。

【0016】

使用する水溶性溶剤の量はそのまま／または部分的に濃縮した後の濾液 1 重量部に対して、約 0.2 ~ 2 重量部用いられる。約 0.2 重量部未満ではメチオニン、重炭酸カリウムの回収率が低下し、約 2 重量部を越えて用いてもメチオニンや重炭酸カリウムの回収率はそれに見合う程大きく向上することはない。

【0017】

使用する炭酸ガスの圧力はゲ - ジ圧換算で約 0.5 ~ 20 kg / cm<sup>2</sup> G であり、好ましくは 2 ~ 6 kg / cm<sup>2</sup> G である。約 0.5 kg / cm<sup>2</sup> G 未満では使用する水溶性溶剤の量にかかわらずメチオニンや重炭酸カリウムの回収率が不十分となり、又、約 20 kg / cm<sup>2</sup> G を超える場合にも、更なる回収率の向上はみられない。

また、晶析温度は低温であることが望ましい。この晶析温度は特に結晶析出の終了時点で - 10 ~ 約 40、普通には約 0 ~ 約 20、好ましくは 10 近辺である。

【0018】

本発明の於いては、濾液を加熱処理する前および／または加熱処理した後に、濃縮の操作を行ってもよいが、この濃縮操作の条件は、メチオニンの熱劣化が起こらない限り特に限定されず、基本的には種々の条件をとり得るものである。但し、エネルギー - 効率や反応器等の材質腐食の観点から、濃縮操作の温度は、好ましくは約 50 ~ 約 160 で、より好ましくは約 50 ~ 約 140 で行い、又濃縮操作の圧力は、好ましくはゲ - ジ圧換算で約 0 ~ 約 2 kg / cm<sup>2</sup> G の条件または減圧の条件で、より好ましくはゲ - ジ圧換算で約 0 ~ 約 1.5 kg / cm<sup>2</sup> G の条件で行う。尚、本発明に於いて濃縮操作と加熱処理の操作を組み合わせると同時に実施することも可能であり、その際には、前記加熱処理の操作条件で濃縮操作も行うことになるが、そのように濃縮操作を目的に、加熱処理の比較的厳しい操作条件を当てはめるのは、エネルギー - 効率その他の面からみて好ましくはない。

本発明に於いては、部分パ - ジした濾液を上記のように処理することより、濾液中のメチオニンと重炭酸カリウムを有効に回収しながら、循環系内にある不純物や着色成分を系外に除去することが可能となる。

また、本発明における循環濾液の工程は、回分式、連続式を問わず実施可能である。

【0019】

【発明の効果】

以上、詳述した本発明によれば、メチオニンの製造方法における濾液を、予め加熱処理し、次いで該濾液に水溶性溶剤を添加し、炭酸ガスの加圧下に晶析せしめる方法を採用するのみで、系内存在するメチオニン 2 量体をメチオニンとして有効に活用でき、メチオニンの収率を向上させ、排水負荷を大幅に低減させると共に、反応系内の不純物や着色物の混入を避け、容易に効率よくメチオニンと重炭酸カリウムを回収することを可能ならしめたものでその産業上の価値は極めて大きいものである。

【0020】

【実施例】

以下実施例、比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0021】

実施例 1

1 L ステンレス製オートクレーブに、カリウムの濃度が 100 g / l、メチオニンの濃度が 50 g / l の、およびメチオニン 2 量体の濃度が 20 g / l のである濾液を入れ、表 1 に示す所定温度で加熱を行った。濾液を経時的にサンプリングし、濾液中のメチオニン 2 量体の含量を液体クロマトグラフを用いて分析し、メチオニン 2 量体の分解率 (%) を以下の式により求めた。その結果を表 1 に示す。

尚、表中のメチオニン 2 量体の分解率 (%) = [ ( 加熱処理前の 2 量体含量 - 加熱処理後の 2 量体含量 ) / 加熱処理前の 2 量体含量 ] × 100

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

【 表 1 】

加熱温度	下記加熱時間経過後のメチオニン 2 量体分解率			
	0. 5 時間	1 時間	2 時間	3 時間
1 6 0℃	1 3 %	1 8 %	3 1 %	4 2 %
1 7 0℃	2 3 %	3 5 %	5 4 %	6 9 %
1 8 0℃	4 2 %	5 8 %	7 8 %	8 8 %
1 9 0℃	5 9 %	7 6 %	9 0 %	9 4 %
2 0 0℃	7 3 %	8 6 %	9 6 %	9 8 %

10

20

【 0 0 2 3 】

実施例 2

1 L ステンレス製オートクレーブに、カリウムの濃度が 1 4 5 g / l、メチオニンの濃度が 5 0 g / l、およびメチオニン 2 量体の濃度が 2 0 g / l である濾液を入れ、表 2 に示す所定温度で加熱を行った。反応液は経時的にサンプリングし、濾液中のメチオニン 2 量体の含量を液体クロマトグラフを用いて分析し、その分解率を求めた。その結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 2 4 】

【 表 2 】

加熱温度	下記加熱時間経過後のメチオニン 2 量体分解率			
	0. 5 時間	1 時間	2 時間	3 時間
1 7 0℃	2 2 %	3 4 %	5 4 %	6 8 %
1 8 0℃	5 1 %	7 0 %	8 7 %	9 2 %

40

【 0 0 2 5 】

実施例 3

表 3 に記載した条件の断熱材で覆われたステンレス製反応管（直径 8 c m、長さ 1 3 4 c

50

m) に、カリウムの濃度が  $145 \text{ g/l}$ 、メチオニンの濃度が  $50 \text{ g/l}$ 、およびメチオニン 2 量体の濃度が  $20 \text{ g/l}$  である濾液を、直前に予熱して連続的に導入し、滞留時間 1 時間で連続的に抜き出した。抜き出した反応液は直ちに冷却され、濾液中のメチオニン 2 量体の分解量を液体クロマトグラフを用いて分析して、その分解率を求めた。その結果を表 3 に示す。

【0026】

【表 3】

入口温度	出口温度	2 量体分解率
155-167℃	144-150℃	13%
154-170℃	147-156℃	17%
164-178℃	153-160℃	26%
176-188℃	169-174℃	35%
184-198℃	173-181℃	39%

【0027】

#### 実施例 4

1 L ステンレス製オートクレーブに、カリウムの濃度が  $100 \text{ g/l}$ 、メチオニンの濃度が  $50 \text{ g/l}$ 、およびメチオニン 2 量体の濃度が  $20 \text{ g/l}$  である濾液を入れ、180、2 時間加熱を行った。冷却後、濾液を取り出し、それに等重量のイソプロピルアルコールを入れ、10 に保ち、炭酸ガスで系内の圧力がゲージ圧換算で  $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  の飽和状態になるまで供給した。内容物の pH 値は 8.0 になり、析出した結晶は殆どメチオニンと重炭酸カリウムであり、これらの結晶を濾別した後の濾液中、滴定できるカリウムとメチオニン、及び 2 量体はそれぞれ、 $6 \text{ g/l}$ 、 $7 \text{ g/l}$ 、 $2 \text{ g/l}$  であった。

【0028】

#### 比較例 1

濾液の加熱処理を行わなかった以外は、実施例 4 と同様に行った。イソプロピルアルコールを添加し、溶媒晶析を行い、結晶を濾別した後の濾液中、滴定できるカリウムとメチオニン、及び 2 量体はそれぞれ、 $6 \text{ g/l}$ 、 $7 \text{ g/l}$ 、 $10 \text{ g/l}$  であった。

【0029】

#### 実施例 5

1 L ステンレス製オートクレーブに、カリウムの濃度が  $145 \text{ g/l}$ 、メチオニンの濃度が  $50 \text{ g/l}$ 、およびメチオニン 2 量体の濃度が  $20 \text{ g/l}$  である濾液を入れ、180、1 時間加熱を行った。冷却後、取り出した液を重量が約 55 重量% になるまで濃縮し、その濃縮液に対し 40 重量% のイソプロピルアルコールを入れ、10 に保ち、炭酸ガスで系内の圧力が  $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  の飽和状態になるまで供給した。内容物の pH 値は 8.0 になり、析出した結晶は殆どメチオニンと重炭酸カリウムであり、これらの結晶を濾別した後の濾液中、滴定できるカリウムとメチオニン、及び 2 量体はそれぞれ、 $5 \text{ g/l}$ 、 $2 \text{ g/l}$ 、 $2 \text{ g/l}$  であった。

## 【 0 0 3 0 】

## 比較例 2

濾液の加熱処理を行わなかった以外は、実施例 5 と同様に行った。イソプロピルアルコールを添加し、溶媒晶析を行い、結晶を濾別した後の濾液中、滴定できるカリウムとメチオニン、及び 2 量体はそれぞれ、6 g / l、3 g / l、4 g / l であった。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05-320124(JP,A)  
特開昭61-293955(JP,A)  
特公昭54-009174(JP,B1)  
特開昭51-001415(JP,A)  
特公昭49-000819(JP,B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>,DB名)  
C07C323/00  
C07C319/00