

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 029**

51 Int. Cl.:

C07C 319/20 (2006.01)

C07C 319/28 (2006.01)

C07C 323/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09175209 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2186797**

54 Título: **Procedimiento para producir metionina**

30 Prioridad:

07.11.2008 JP 2008287060

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.02.2014

73 Titular/es:

**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)
27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8260, JP**

72 Inventor/es:

**KOIZUMI, YOSHIYUKI;
GOTO, AKINORI y
AZEMI, TAKUSHI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 443 029 T3

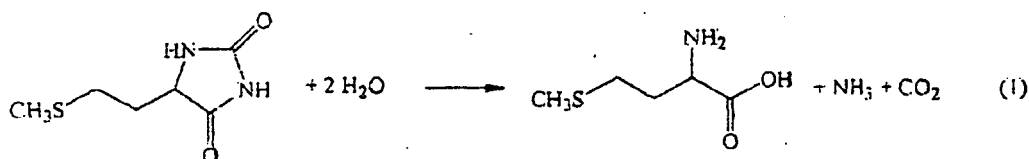
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir metionina

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la técnica**

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir metionina a partir de 3-metiltio propanal como materia prima mediante reacción de hidrólisis de 5-[(2-(metiltio) etil)]imidazolidin-2,4-diona [consulte la siguiente reacción de fórmula (1)]. La metionina es útil como aditivo para alimentos animales.

[Fórmula química 1]15 **Técnica anterior**

El documento EP-A-839 804 divulga un procedimiento para producir metionina que comprende las etapas de:

- 20 (A) añadir al menos un compuesto de potasio específico a una solución que contiene 5-(p-metilmercaptoetil)hidantoína para hidrolizar la 5-(p-metilmercaptoetil)hidantoína para obtener una solución que contiene metionina,
 (B) saturar la solución que contiene metionina con gas dióxido de carbono para depositar la metionina y separar la metionina depositada dejando el primer filtrado atrás,
 25 (C) dividir el primer filtrado en una primera parte y una segunda parte, devolviendo la primera parte a la etapa (A) y transfiriendo la segunda parte a la etapa (D), donde la primera parte del primer filtrado puede estar ausente.
 (D) calentar la segunda parte del primer filtrado para obtener un filtrado tratado con calor, añadir un disolvente miscible en agua al primer filtrado tratado con calor y saturar el filtrado tratado con calor con gas dióxido de carbono para depositar la metionina y el bicarbonato potásico y separar la metionina y el bicarbonato potásico depositados dejando un segundo filtrado atrás, y
 30 (E) descargar el segundo filtrado o devolverlo a la etapa (A).

El procedimiento siguiente se conoce como uno de los procedimientos para producir metionina: es decir, la 5-[(2-(metiltio)etil)]imidazolidina-2,4-diona se hidroliza en condiciones básicas usando un compuesto de potasio básico, tal como carbonato potásico o hidrogenocarbonato potásico, para producir de este modo metionina. En este procedimiento se introduce dióxido de carbono en la solución de reacción obtenida tras la hidrólisis para producir cristalización de modo que la metionina se separa y se obtiene como cristales. El licor madre obtenido tras la separación de metionina sigue conteniendo metionina a una concentración equivalente a una solubilidad y también contiene hidrogenocarbonato potásico, que se puede reciclar como el compuesto potásico básico descrito con anterioridad. Por tanto, este licor madre debe reciclarse para usar en la reacción de hidrólisis descrita con anterioridad. En esta etapa, cuando toda la cantidad del licor madre se recicla, las impurezas tienden a acumularse y, por consiguiente, se tiene que purgar el licor madre a una velocidad dada. Tratar el licor madre purgado de este modo como residuo líquido conduce a una pérdida de metionina y de hidrogenocarbonato potásico contenidos en el lico madre y los costes del tratamiento del residuo líquido son considerablemente altos. Por tanto, este procedimiento no es aconsejable.

45 En estas circunstancias se han comunicado muchos procedimientos para recuperar a partir de licores madre como se han descrito anteriormente, metionina e hidrogenocarbonato potásico como los denominados segundos cristales. Por ejemplo, el procedimiento siguiente se divulga en el documento JP-B-54-9174: el licor madre descrito anteriormente se mezcla con un disolvente hidrosoluble tal como un alcohol (p. ej., alcohol metílico) o acetona y, después, se introduce dióxido de carbono en la mezcla resultante para producir cristalización. El procedimiento siguiente también se divulga en el documento JP-A-51-1415: el licor madre descrito anteriormente se concentra y, después, se introduce dióxido de carbono en el concentrado resultante para producir cristalización. El procedimiento siguiente también se divulga en el documento JP-A-5-320124: el licor madre descrito anteriormente se mezcla con alcohol isopropílico y, después, se introduce dióxido de carbono en la mezcla tratada resultante para producir cristalización. El procedimiento siguiente también se divulga en el documento JP-A-2007-63141:

55 el licor madre descrito anteriormente obtenido tras la separación de los primeros cristales se concentra, después el concentrado resultante se somete a un tratamiento térmico a 165°C, después, la solución tratada se mezcla con alcohol isopropílico; y después se introduce dióxido de carbono en la mezcla resultante para producir cristalización. Esta publicación de patente también divulga un procedimiento de recuperación de metionina como los terceros

crisales del siguiente modo; el licor madre obtenido tras la separación de los segundos cristales se concentra; y se introduce dióxido de carbono en el concentrado resultante para producir cristalización.

Sumario de la invención

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento rentable para producir metionina al mismo tiempo que se recuperan con eficiencia componentes útiles.

10 Los presentes inventores realizaron el ensayo siguiente: es decir, el licor madre obtenido después de la separación de los segundos cristales se concentró y, después, el concentrado resultante se recicló para usar en la segunda etapa de cristalización. No obstante, la velocidad de la filtración para la separación fue mala, lo que conduce a un coste de producción más alto. Como resultado de estudios adicionales de los presentes inventores, se descubrió que la cantidad de metionina dipéptido en el licor madre obtenido después de la separación de los segundos cristales proporciona una influencia sobre una velocidad de la filtración de metionina; en otras palabras, cuando la cantidad de metionina dipéptido es grande, la cristalinidad de la metionina obtenida mediante la cristalización es mala, de modo que la velocidad de la filtración de metionina se hace menor. Después, en base a este hallazgo, el licor madre obtenido después de la separación de los segundos cristales se concentró y, después, el concentrado resultante se trató con calor para hidrolizar metionina dipéptido y convertirla en metionina y, después de esta etapa, el licor madre resultante se recicló para usar en la segunda etapa de cristalización. Al hacer esto, se encontró que la cristalinidad de la metionina obtenida mediante la cristalización mejoraba, de modo que la velocidad de filtración de la metionina mejoraba considerablemente. La presente invención se realiza sobre la base de este hallazgo.

La presente invención proporciona:

25 [1] Un procedimiento para producir metionina, que comprende las etapas (1), (2), (3) y (4) siguientes:

- (1) una etapa de reacción de hidrólisis de 5-[2-(metiltio)etil]imidazolidin-2,4-diona en presencia de un compuesto de potasio básico;
- 30 (2) una primera etapa de cristalización de introducir dióxido de carbono en la solución de reacción obtenida en la etapa (1) para precipitar de este modo la metionina y separar la pasta resultante en un precipitado y un licor madre;
- (3) una segunda etapa de cristalización de concentrar el licor madre obtenido en la etapa (2), mezclar el concentrado resultante con un alcohol inferior seleccionado de un alcohol de alquilo que tiene un grupo alquilo C₁₋₅, introducir dióxido de carbono en la mezcla resultante para precipitar de este modo la metionina y el hidrogenocarbonato potásico y separar la pasta resultante en un precipitado y un licor madre; y
- 35 (4) una etapa de calentamiento de concentrar el licor madre obtenido en la etapa (3), tratar el concentrado resultante calentando a una temperatura de 150 a 200°C y reciclar la solución tratada resultante para usar en la etapa (3).

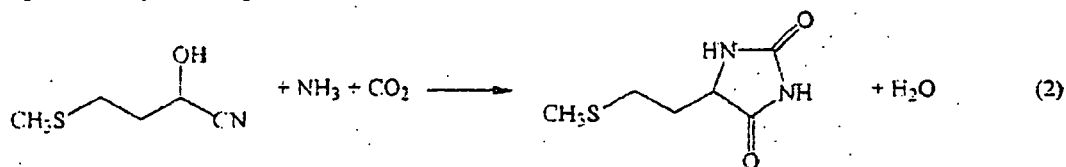
- 40 [2] El procedimiento definido en el punto [1] anterior donde el alcohol inferior usado en la etapa (3) se selecciona de alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico y alcohol t-butilico.
- [3] El procedimiento definido en el punto [1] o [2], anterior donde el tratamiento térmico se continúa durante de 0,3 a 10 horas en la etapa [4].
- 45 [4] El procedimiento definido en uno cualquiera de los puntos [1] a [3] anteriores, donde el precipitado obtenido en la etapa (3) se recicla para usar en la etapa (1).

De acuerdo con la presente invención, la velocidad de la filtración en la segunda etapa de cristalización después del reciclado mejora, de modo que la recuperación de los segundos cristales se puede llevar a cabo con eficiencia, con el resultado de que la metionina se puede producir de forma ventajosa a la luz de los costes.

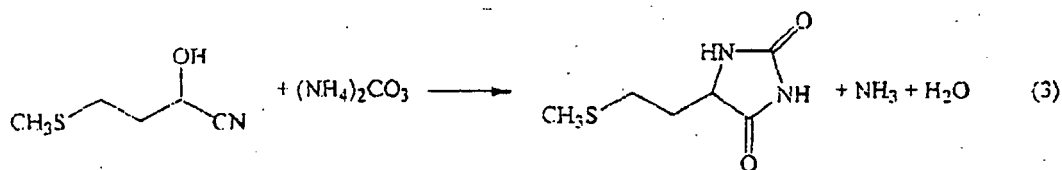
Descripción detallada de la invención

55 En la presente invención se usa 5-[2-(metiltio)etil]-imidazolidina-2,4-diona como material de partida que se hidroliza en presencia de un compuesto de potasio básico para obtener de este modo una solución de reacción que contiene metionina como sal de potasio [la etapa de reacción (1)]. Por ejemplo, el material de partida, es decir usa 5-[2-(metiltio)etil]-imidazolidina-2,4-diona, se puede preparar haciendo reaccionar 2-hidroxi-4-metiltiobutanonitrilo con amoníaco y dióxido de carbono o con carbonato amónico [consúltese la siguiente fórmula de reacción (2) o (3)].

[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



5 Ejemplos del compuesto potásico básico incluyen hidróxido potásico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato potásico etc. Dos o más seleccionados de estos se pueden usar opcionalmente en combinación. La cantidad del compuesto potásico básico a usar normalmente es de 2 a 10 equivalentes, preferentemente de 3 a 6 equivalentes, en términos de potasio, por un equivalente de 5-[2-(metiltio)-etil]imidazolidina-2,4-diona. La cantidad de agua a usar normalmente es de 2 a 20 veces en peso mayor que la de 5-[2-(metiltio)-etil]imidazolidina-2,4-diona.

10 Preferentemente, la hidrólisis se realiza a presión, una presión manométrica de aproximadamente 0,5 a 1 MPa calentando el material de partida hasta una temperatura de aproximadamente 150 a 200°C. El tiempo de reacción normalmente es de 10 minutos a 24 horas.

15 Para obtener metionina de la solución de reacción de hidrólisis obtenida de este modo, se introduce dióxido de carbono en la solución de reacción para realizar la cristalización y la pasta resultante se separa en un precipitado y un licor madre mediante filtración o decantación, obteniendo de este modo la metionina precipitada como los primeros cristales [la primera etapa de cristalización (2)].

20 Se deja que la solución de reacción absorba el dióxido de carbono mediante la introducción de dióxido de carbono de modo que la sal de potasio de la metionina precipite como la metionina libre. Preferentemente, la introducción de dióxido de carbono se lleva a cabo a una presión manométrica de normalmente 0,1 a 1 MPa y, preferentemente de 0,2 a 0,5 MPa.

25 La temperatura de cristalización normalmente es de 0 a 50°C y, preferentemente, de 10 a 30°C. El tiempo de cristalización se puede determinar en base al periodo de tiempo durante el cual el dióxido de carbono se satura en la solución de reacción de hidrólisis para precipitar suficiente metionina y normalmente es de 30 minutos a 24 horas.

30 En caso necesario, la metionina separada se lava o se ajusta el pH y después se seca para obtener un producto. Preferentemente, el secado se lleva a cabo calentando a aproximadamente 50 a aproximadamente 120°C. a presión reducida muy ligera. Normalmente, el tiempo de secado es de 10 minutos a 24 horas.

35 El licor madre obtenido después de la separación de la metionina (en lo sucesivo en el presente documento denominado "un primer licor madre de cristalización") todavía contiene metionina a una concentración equivalente a la solubilidad y también contiene hidrogenocarbonato potásico que se puede reciclar como el compuesto de potasio básico descrito con anterioridad. De acuerdo con lo anterior, es deseable reciclar el primer licor madre de cristalización para usar en la reacción de hidrólisis en la etapa (1). Al mismo tiempo, este licor madre contiene impurezas, por ejemplo aminoácidos tales como glicina y alanina, aparte de metionina, y un componente colorante, atribuidas a las impurezas en el material de partida o la reacción secundaria de la hidrólisis. Por tanto, estas impurezas se llevan a una reacción de hidrólisis mediante reciclado del licor madre. Para evitar esta desventaja, es necesario reciclar el primer licor madre de cristalización en una cantidad tal que no se deja que estas impurezas se acumulen, pero no toda la cantidad del mismo. La proporción del primer licor madre de cristalización que se va a reciclar normalmente es de 50 a 90% en peso, preferentemente de 70 a 90% en peso, en base a la totalidad del peso del primer licor madre de cristalización

45 Antes de reciclar el primer licor madre de cristalización, es deseable concentrar el mismo licor madre y el concentrado resultante se usa como solución reciclada. Mediante esta concentración se destila dióxido de carbono del primer licor madre de cristalización y, por tanto, se puede obtener una solución reciclada con una propiedad básica incrementada, ventajosa para la reacción de hidrólisis. Asimismo, la concentración llevada a cabo a una temperatura tan alta como de 100 a 140 °C es eficaz para facilitar una reacción para convertir hidrogenocarbonato potásico en el licor madre en carbonato potásico ($2\text{KHCO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), de modo que se puede obtener una solución reciclada con una propiedad básica más incrementada ventajosa para la reacción de hidrólisis. Aunque esta concentración se puede realizar a presión atmosférica, una presión reducida o una presión elevada son eficaces para emplear una condición de presurización con el fin de llevar a cabo la concentración a una temperatura alta como se ha descrito anteriormente. Normalmente, la proporción de la concentración es de 2 a 4 veces, preferentemente de 1,5 a 3,5 veces. . A este respecto, la proporción de la concentración significa una proporción del peso de la solución antes de concentrar la misma y el peso de la misma solución después de concentrar la misma (el peso de la solución antes de la concentración de la misma/el peso de la misma solución después de la concentración de la misma) y este término significa lo mismo, a menos que se especifique lo contrario.

Una porción del primer licor madre de cristalización (concentrado), que no está reciclado se cristaliza para recuperar del mismo metionina e hidrogenocarbonato potásico como segundos cristales. En la presente invención, esta cristalización se deja que tenga lugar introduciendo dióxido de carbono en una mezcla del primer licor madre de cristalización concentrado con un alcohol inferior y la pasta resultante se separa en un precipitado y un licor madre mediante filtración o decantación, de modo que la metionina y el hidrogenocarbonato potásico precipitados se recuperan como los segundos cristales [la segunda etapa de cristalización (3)]. A este respecto, el primer licor madre de cristalización concentrado puede someterse completamente a esta cristalización sin reciclar el mismo.

Como alcohol inferior, normalmente se usa cualquiera de los alcoholes de alquilo que tienen un grupo alquilo C₁₋₅. Entre ellos se prefiere un alcohol de alquilo que se puede mezclar con agua en una proporción opcional, tal como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico o alcohol t-butílico, entre los cuales particularmente preferido es el alcohol isopropílico. La cantidad del alcohol inferior que se va a usar normalmente es de 0,05 a 5 veces, preferentemente de 0,1 a 2 veces más grande en peso que la cantidad del primer licor madre de cristalización que se va a someter a cristalización. El mezclado del primer licor madre de cristalización con el alcohol inferior se puede realizar antes de la introducción de dióxido de carbono o simultáneamente con la introducción de dióxido de carbono.

El primer licor madre de cristalización que se va a someter a la segunda cristalización se concentra, así como el primer licor madre de cristalización que se va a reciclar. Mediante esta concentración, la recuperación de los segundos cristales se puede mejorar. Esta concentración se puede llevar a cabo en las mismas condiciones que las de la concentración del primer licor madre de cristalización que se va a reciclar o, por el contrario, la totalidad de la cantidad del primer licor madre de cristalización se puede concentrar y, después, se puede dividir en una porción para reciclar y una porción para la segunda cristalización.

Durante la concentración del primer licor madre de cristalización, la propiedad básica del licor madre se potencia, de modo que la metionina libre formada mediante la conversión en la primera etapa de cristalización se forma de nuevo en una sal de potasio de metionina. De acuerdo con esto, también en la segunda etapa de cristalización, el dióxido de carbono se introduce en una mezcla del primer licor madre de cristalización concentrado con un alcohol inferior, para convertir de este modo la sal de potasio de metionina en metionina libre.

Preferentemente, el licor madre concentrado se somete a un tratamiento térmico. Al hacerlo, el dipéptido de metionina (un producto de concentración dehidro de dos moléculas de metionina) contenido en el licor madre se hidroliza para facilitar la reproducción de la metionina. Preferentemente, este tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 140 a aproximadamente 180 °C a una presión manométrica de 0,5 a 2 MPa y el tiempo de tratamiento térmico normalmente es de 10 minutos a 24 horas.

La introducción de dióxido de carbono se realiza a una presión manométrica de normalmente 0,1 a 1 MPa, preferentemente de 0,2 a 0,5 MPa, así como en la primera etapa de cristalización. La temperatura de cristalización normalmente es de 0 a 50°C, preferentemente, de 5 a 20°C. El tiempo de cristalización se puede seleccionar en base a un periodo de tiempo durante el cual el dióxido de carbono se satura en la mezcla de solución descrita con anterioridad para precipitar suficientemente la metionina e hidrogenocarbonato potásico y normalmente es de 10 minutos a 24 horas.

Preferentemente, los segundos cristales recuperados (una mezcla de metionina e hidrogenocarbonato potásico) se reciclan para usar en la reacción de hidrólisis en la etapa (1). A este respecto, desde el punto de vista de la eficiencia de operación, es preferible disolver los segundos cristales en el primer licor madre de cristalización a reciclar y reciclar la solución resultante.

El licor madre obtenido tras la separación de los segundos cristales (en lo sucesivo denominados "segundo licor madre de cristalización") todavía contiene metionina e hidrogenocarbonato potásico. En la presente invención, la metionina y el hidrogenocarbonato potásico se recuperan después del segundo licor madre de cristalización concentrando el segundo licor madre de cristalización, sometiendo el segundo licor madre de cristalización concentrado a un tratamiento térmico [la etapa de calentamiento (4)] y reciclando la solución tratada para usar en la segunda etapa de cristalización (3), (preferentemente mezclando la solución tratada con el concentrado del primer licor madre de cristalización) para recuperar de este modo la metionina y el hidrogenocarbonato potásico.

Concentrando el segundo licor madre de cristalización se mejora la recuperación de metionina. Esta concentración se puede llevar a cabo en las mismas condiciones que las de la concentración del primer licor madre de cristalización a reciclar.

Mediante el tratamiento térmico tras la concentración, el metionina dipéptido contenido en el licor madre se hidroliza para facilitar de este modo la producción de metionina. Este tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de 150 a 200°C, preferentemente de 160 a 180°C, a una presión manométrica de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 MPa. El tiempo del tratamiento térmico es, preferentemente, de 0,3 a 10 horas, más preferentemente de 0,5 a 5 horas.

Preferentemente, este tratamiento térmico se continúa hasta que la proporción de metionina dipéptido y metionina alcanza, preferentemente, 5 a 50% en peso, más preferentemente de 5 a 40% en peso.

5 Toda la cantidad del segundo licor madre de cristalización se puede concentrar y someter al tratamiento térmico y la solución tratada resultante se puede reciclar para usar en la segunda etapa de cristalización (3); o, por el contrario, una parte del segundo licor madre de cristalización se puede concentrar y someter al tratamiento térmico y se puede reciclar para usar en la segunda etapa de cristalización (3).

10 Asimismo, durante la concentración del segundo licor madre de cristalización, la propiedad básica del licor madre se potencia, de modo que la metionina libre formada mediante la conversión en la segunda etapa de cristalización se forma de nuevo en una sal de potasio de metionina. De acuerdo con esto, el dióxido de carbono se introduce en una mezcla del segundo licor madre de cristalización concentrado y sometido a tratamiento térmico con el primer licor madre de cristalización concentrado para convertir, de nuevo, la sal de potasio de metionina en metionina libre.

15 Todas las etapas anteriores (1) a (4) se pueden realizar mediante un procedimiento continuo o un procedimiento discontinuo o, por el contrario, algunas de estas etapas se pueden realizar mediante un procedimiento continuo y otras etapas pueden realizar mediante un procedimiento discontinuo.

20 En la presente invención, reciclando el segundo licor madre de cristalización concentrado y sometido a tratamiento térmico para usar en la segunda etapa de cristalización (3) se mejora la resistividad de la filtración a $0,5 \times 10^9$ a 3×10^9 m/kg, y, particularmente, se mejora la velocidad de la filtración a 1×10^9 a 2×10^9 m/kg.

Ejemplos

25 A continuación se ilustrarán los ejemplos de la presente invención. En los ejemplos, el % y parte como unidades de concentración y cantidades se basan en el peso, a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1

30 [Etapa de reacción (1)]

35 Se llevó a cabo una reacción de hidrólisis a una temperatura de 173 a 178°C durante un tiempo de residencia de una hora a una presión manométrica de 0,88 MPa, al mismo tiempo que se introduce en un reactor una solución acuosa que contiene 5-[2-(metiltio) etil]imidazolidina-2,4-diona a una concentración de 18,% (100 partes por hora), hidróxido potásico (1,0 parte por hora), una solución concentrada primaria (concentración de metionina 6,0%, y concentración de potasio: 13,5%) de un primer licor madre de cristalización preparado por separado (67,6 partes por hora), y una solución que contiene los segundos cristales preparados por separado (concentración de metionina: 7,6%, y concentración de potasio: 18,2%, es decir una solución concentrada de una segunda torta húmeda de cristalización en el primer licor madre de cristalización concentrado) (25,8 partes por hora).

40 [Primera etapa de cristalización (2)]

45 Una solución de reacción (133,1 partes por hora) obtenida mediante la reacción de hidrólisis descrita anteriormente se mezcló con agua (60,7 partes por hora) y alcohol polivinílico (0,023 partes por hora) y la mezcla resultante se introdujo en un cristizador y se cristalizó en él a 20°C a una presión manométrica de 0,3 MPa mediante dióxido de carbono, para precipitar la metionina. La pasta resultante se filtró y el residuo se lavó con agua y después se secó a una temperatura de 85 a 105°C a una presión reducida muy suave, para obtener de este modo metionina (15,6 partes por hora) (pureza: 99,6%, y rendimiento: 97%). Asimismo, un primer licor madre de cristalización (184,0 partes por hora) se recuperó como filtrado.

50 El primer licor madre de cristalización ((184,0 partes por hora) se introdujo en un concentrador y se concentró en él a 115°C y después a 140°C a una presión manométrica de 0,2 MPa, para obtener de este modo una solución concentrada primaria (106,4 partes por hora) (proporción de la concentración primaria: 1,7 veces), Esta solución concentrada primaria se analizó y se encontró lo siguiente: concentración de metionina: 6,0%, y concentración de potasio: 13,5% y una proporción de metionina dipéptido y metionina: 36,5%.

60 Una porción (67,6 partes por hora) de la solución concentrada primaria (106,4 partes por hora) del primer licor madre de cristalización descrito anteriormente se recicló para usar en una reacción de hidrólisis como se ha descrito anteriormente. Una porción (18,5 partes por hora) de la solución concentrada primaria se introdujo en un calentador y se trató en el mismo a 165°C a una presión manométrica de 1 MPa durante un tiempo de residencia de una hora. Después, la solución tratada con calor se introdujo en un concentrador y se concentró en él a 135°C y después a 140°C a una presión manométrica de 0,2 MPa, para obtener una solución concentrada secundaria (12,3 partes por hora) (proporción de la concentración secundaria: 1,5 veces y la proporción de la concentración global de las concentraciones primaria y secundaria: 2,6 veces), La porción restante (20,3 partes por hora) de la solución concentrada primaria se usó para disolver una segunda torta húmeda de cristalización descrita más adelante.

[Segunda etapa de cristalización (3)]

5 La solución concentrada secundaria (12,3 partes por hora) del primer licor madre de cristalización descrito anteriormente se mezcló con alcohol isopropílico (3,3 partes por hora) y la mezcla resultante se introdujo en un cristizador y se cristalizó en él a una temperatura de 12°C a 16°C a una presión manométrica de 0,3 MPa mediante dióxido de carbono. La pasta resultante se filtró para obtener una segunda torta húmeda de cristalización (7,8 partes por hora) como residuo. Asimismo, un segundo licor madre de cristalización (9,1 partes por hora) se recuperó como filtrado.

10 La torta húmeda de cristalización (7,8 partes por hora) se disolvió en la porción restante (20,3 partes por hora) de la solución concentrada primaria del primer licor madre de cristalización descrito anteriormente y la solución resultante se introdujo en un concentrador y se concentró en él a 80°C a presión atmosférica, para destilar de este modo el alcohol isopropílico contenido en los segundos cristales, de modo que se obtuvo una solución de los segundos cristales (25,8 partes por hora). Esta solución de los segundos cristales se analizó y se encontró lo siguiente:
15 concentración de metionina: 7,6%, y concentración de potasio: 18,2%. Esta solución de los segundos cristales (25,8 partes por hora) se recicló para usar en la reacción de hidrólisis descrita con anterioridad.

[Etapa de calentamiento (4)]

20 El segundo licor madre de cristalización anterior (9,1 partes por hora) se introdujo en un concentrador y se concentró en él a una temperatura de 80 a 110°C a presión atmosférica, para destilar el alcohol isopropílico, de modo que se obtuvo una solución concentrada primaria (6,0 partes por hora) (proporción de la concentración primaria: 1,5 veces). Esta solución concentrada primaria se analizó y se encontró lo siguiente: concentración de metionina: 3,14%, y concentración de potasio: 7,25% y una proporción de metionina dipéptido y metionina: 102,9%.

25 Una porción de la solución concentrada primaria del segundo licor madre de cristalización se introdujo en un concentrador y se concentró en él a 60°C a presión reducida (una presión absoluta de 8 kPa) hasta que la proporción de la concentración secundaria alcanzó 2,3 veces (proporción de la concentración global de las concentraciones primaria y secundaria: 3,5 veces), Esta solución concentrada secundaria se analizó y se encontró lo siguiente: concentración de glicina: 0,69%, y concentración de alanina: 1,07%.

30 La solución concentrada secundaria se vertió en un calentador y se calentó a 180 °C durante una hora. La solución calentada se analizó y se encontró lo siguiente: concentración de metionina: 10,39%, y concentración de metionina dipéptido: 3,72% y una proporción de metionina dipéptido y metionina: 35,8%.

35 La solución concentrada calentada descrita anteriormente (1,9 partes por hora) y la solución concentrada secundaria del primer licor madre de cristalización (7,8 partes por hora) se mezclaron con alcohol isopropílico (3,3 partes por hora) y la mezcla resultante se introdujo en un cristizador y se cristalizó en él a una temperatura de 12°C a 16°C a una presión manométrica de 0,3 MPa mediante dióxido de carbono. La pasta resultante se filtró a una presión manométrica de 0,2 MPa. La resistividad de la filtración de una torta húmeda fue 1.6×10^9 m/kg. Además, la misma pasta se separó por centrifugación durante 10 segundos usando un efecto centrífugo (una proporción de una fuerza centrífuga y la gravedad = $m\omega^2/mg$) 2300. La fase líquido-sólido se separó en dos fases y el sobrenadante era transparente.

45 Ejemplo comparativo 1

50 La solución concentrada secundaria (1,9 partes por hora) del segundo licor madre de cristalización obtenido en el ejemplo 1 y la solución concentrada secundaria del primer licor madre de cristalización (7,8 partes por hora) se mezclaron con alcohol isopropílico (3,3 partes por hora) y la mezcla resultante se introdujo en un cristizador y se cristalizó en él a una temperatura de 12°C a 16°C a una presión manométrica de 0,3 MPa mediante dióxido de carbono. La pasta resultante se filtró a una presión manométrica de 0,2 MPa. La resistividad de la filtración de una torta húmeda fue $4,8 \times 10^9$ m/kg. Además, la misma pasta se separó por centrifugación durante 10 segundos usando un efecto centrífugo (una proporción de una fuerza centrífuga y la gravedad = $m\omega^2/mg$) 2300. La fase líquido-sólido se separó en dos fases y el sobrenadante estaba lodoso y tenía un contenido de sólidos residual.

55 Medición de la resistividad de la filtración

60 Se midió una velocidad de la filtración mediante el siguiente procedimiento para calcular la resistividad de la filtración. El líquido de la pasta se vertió en un frasco de presión que después se selló y comprimió hasta una presión predeterminada. Después, la válvula del fondo se abrió para iniciar la filtración. El peso del filtrado se midió a intervalos de tiempo predeterminados para calcular una velocidad de filtración. La filtración se terminó cuando no caía ningún filtrado y el frasco de presión se descomprimió. El frasco de presión se abrió y se midió el espesor de la torta húmeda tras la filtración. Se retiró la torta húmeda y se midió el peso y el contenido en humedad de la torta húmeda (el contenido en humedad se midió de acuerdo con el método de Karl Fischer).

65

Se calculó una resistividad de la filtración a partir de los datos de la velocidad de la filtración, el área de filtración, la viscosidad del filtrado, el peso y el contenido en humedad de la torta húmeda, el espesor de la torta húmeda tras la filtración y la presión de filtración usando la ecuación siguiente.

5

[Ecuación 1]

$$\theta/V = V/K + 2V_0/K$$

$$K = 2 \cdot \Delta P \cdot A^2 \cdot g_c / (\mu \cdot \alpha \cdot C)$$

$$V_0 = R_m \cdot A / (\alpha m \cdot C)$$

10

θ/V : un número inverso de una velocidad de filtración

ΔP : una diferencia de presiones (= una presión de filtración)

A: un área de filtración

g_c : una aceleración de la gravedad

15

αm : una resistividad de la filtración

C: una concentración de un contenido en sólidos

R_m : una resistencia al paño del filtro

20

De acuerdo con la presente invención, la velocidad de la filtración en la segunda etapa de cristalización después del reciclado mejora y la recuperación de los segundos cristales se puede llevar a cabo con eficiencia, y, por tanto, se puede producir metionina de forma ventajosa a la luz de los costes.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir metionina, que comprende las etapas (1), (2), (3) y (4) siguientes:

- 5 (1) una etapa de reacción de hidrólisis de 5-[2-(metiltio)etil]imidazolidin-2,4-diona en presencia de un compuesto de potasio básico;
- (2) una primera etapa de cristalización de introducir dióxido de carbono en la solución de reacción obtenida en la etapa (1) para precipitar de este modo la metionina y separar la pasta resultante en un precipitado y un licor madre;
- 10 (3) una segunda etapa de cristalización de concentrar el licor madre obtenido en la etapa (2), mezclar el concentrado resultante con un alcohol inferior seleccionado de un alcohol de alquilo que tiene un grupo alquilo C₁₋₅, introducir dióxido de carbono en la mezcla resultante para precipitar de este modo la metionina y el hidrogenocarbonato potásico y separar la pasta resultante en un precipitado y un licor madre; y
- 15 (4) una etapa de calentamiento de concentrar el licor madre obtenido en la etapa (3), tratar el concentrado resultante calentando a una temperatura de 150 a 200 °C y reciclar la solución tratada para usar en la etapa (3).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el alcohol inferior usado en la etapa (3) se selecciona de alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico y alcohol t-butílico.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, donde el tratamiento térmico se continúa durante de 0,3 a 10 horas en la etapa [4].
4. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, donde el precipitado obtenido en la etapa (3) se recicla para usar en la
- 25 etapa (1).