

J321

L-グルタミン酸結晶多形の高選択的晶析プロセスの開発

(岩手大理工) ○ (正) 土岐規仁*, 丸山啓太, (正) 横田政晶
(佐竹マルチミクス) (正) 根本孝宏, (正) 加藤好一

1. はじめに

L-グルタミン酸 (L-Glu) はアミノ酸の1つで調味料などに使用されており、準安定形の α 形結晶、安定形の β 形結晶の2つの多形があることが知られている。 β 結晶が製品として流通されているが、多形制御に関する攪拌操作については不明な部分も多い。また、既往の研究では β 形結晶の晶析において、生産には17時間以上を必要とすること¹⁾ が報告されている。前報告²⁾ では、その生産時間の短縮に、攪拌操作を有効に利用し、効率的に β 形結晶を得られる攪拌環境の方向性を把握した。本研究では、さらに、L-Glu 結晶多形におよぼす冷却様式と種晶添加の影響について検討し、 β 形結晶の短時間での工業プロセスの構築を目指した。

2. 実験

L-Glu 61°C飽和濃度の水溶液を70°C加熱条件下で作成した。そして、加熱した吸引瓶とブフナーロートを用いて、吸引濾過を行った。その溶液をジャケット付き晶析槽に入れ、3枚プロペラ翼 (4枚バツフル)、RB Mixing System、HS604 (2枚バツフル)、3つの攪拌様式 (図1参照) を用い、攪拌制御 (Pv 制御) を合わせた

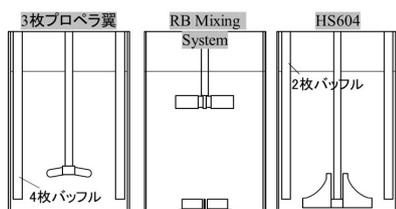


図1 攪拌形式の概略図

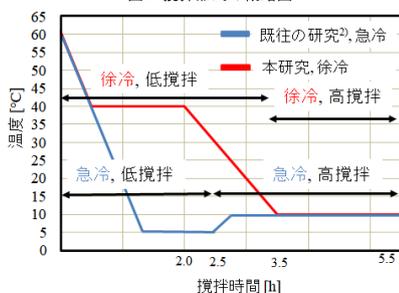


図2 攪拌時間と温度の関係

回転数にて冷却晶析実験を行った。本実験での攪拌制御・冷却様式を図2に示す。まず HS604 を用い、徐冷と急冷を比較した。その際、種晶添加量 (理論析出量の0.1, 1%) を変えた確認も行った。晶析終了後、得られた結晶を吸引濾過、洗浄し、乾燥機で一晩乾燥させ、実体顕微鏡および粉末 X線回折で評価した。

3. 結果と考察

表1に種晶添加冷却晶析実験の結果を示す。徐冷では、種晶添加量が0.1, 1%のいずれの場合も β 形結晶の存在率が90%以上と高い結果が得られている。一方、急冷では、種晶添加量が1%では90%以上であるものの、0.1%の場合には63.7%へと減少している。また、その際の結晶平均粒径も最も小さい結果となった。種晶が少なく、急冷により核発生が促進された状況では、 β 形結晶の存在率が低下すると推測される。

そこで、徐冷にて、種晶無添加および添加 (0.1%)

における攪拌様式の違い (HS604, RB Mixing System, 3枚プロペラ翼) の影響について検討した。表2に結果を示すが、種晶無添加の場合、 β 形結晶存在率は、HS604 > RB Mixing System > 3枚プロペラ翼の順であった。それに対して、種晶添加実験においては、HS604 > 3枚プロペラ翼 > RB Mixing System の順であった。

表1 種晶添加冷却晶析実験結果

攪拌翼	冷却法	種晶添加量 [%]	低攪拌		高攪拌		結晶存在率 [%]	平均粒径 [%]	収率 [%]
			攪拌速度 [rpm]	Pv [W/m ³]	攪拌速度 [rpm]	Pv [W/m ³]			
HS604	徐冷	1	60	4	175	100	99.7	266	92.7
		0.1	60	4	175	100	94.6	278	90.8
	急冷	1	60	4	175	100	98.6	224	95.5
		0.1	60	4	175	100	63.7	205	91.7

表2 種晶無添加・添加における冷却晶析実験結果 (徐冷)

	攪拌翼	低攪拌		高攪拌		結晶存在率 [%]	収率 [%]
		攪拌速度 [rpm]	Pv [W/m ³]	攪拌速度 [rpm]	Pv [W/m ³]		
種晶無添加	HS604	60	4	175	100	82.6	91.1
	RB Mixing System	95	4	275	100	40.3	85.2
	3枚プロペラ翼	195	4	570	100	17.3	87.6
種晶添加 (0.1%)	HS604	60	4	175	100	94.6	90.8
	RB Mixing System	95	4	275	100	17.7	91.5
	3枚プロペラ翼	195	4	570	100	42.8	88.5

いずれも HS604 で最も β 形結晶の存在率が高く、種晶無添加で82.6%であり、種晶を0.1%添加した際には94.6%に達した。他の攪拌様式では50%未満の存在率であるのに比べて、大きな差が見られている。

前報告²⁾ で CFD シミュレーションを用いて解析した結果、3枚プロペラ翼は十分な上昇流が得られず、槽上部では緩やかな流動状態となっていた。一方、RB Mixing System と HS604 では槽内全体的に渡る上下大循環流のフローパターンが形成されている。特に HS604 では結晶が淀み易い槽底部で良好な流動作用が得られることから、この流動状態の違い、また剪断作用などが製品結晶の特性と操作時間に大きく影響していることが示唆された。

以上から、 β 形結晶の工業プロセスとして結晶分散作用に優れた HS604 を用いて、徐冷条件下で低攪拌速度から始めることで α 形結晶の核発生と成長を抑制し、高攪拌速度に切り換える操作を行うことで溶液媒介転移を促進させ、高収率で高い β 形結晶存在率の L-グルタミン酸結晶を生成させることが出来た。

4. 結言

従来法と比較して効率的に β 形結晶を得られる攪拌・冷却操作の方向性を把握するに至った。

参考文献

- 1) Tsai-Ta C. Lai, *et al.*, *Org. Process Res. Dev.*, 18, 1382-1390 (2014)
- 2) 土岐, 丸山, 川原田, 横田, 根本, 加藤: 化学工学会第53回秋季大会 (長野), 研究発表講演要旨集, DI101 (2022)