

Даний винахід відноситься до способу одержання гранул метіоніну, що вільно течуть, придатних для використання як харчова добавка для тварин.

Метіонін використовується як харчова добавка для тварин, зокрема, для жуйних тварин і домашньої птиці, і придатний для виробництва тваринних білків. Метіонін виробляється шляхом перетворення нітрилу метіоніну на амід метіоніну з подальшим омиленням амідів. Одержуваний продукт метіоніну є тонким порошком, і проблемою, з якою стикаються на виробництві, є наявність статичної електрики, що створює високий ризик вибуху. Щоб подолати цю проблему, порошок метіоніну перекристалізують. Для цього в процес включають додаткову стадію. Перекристалізований метіонін потім можна використовувати в цій формі як харчову добавку.

Альтернативні засоби розв'язання даної проблеми описані в європейському патенті № 0992490, в якому порошок метіоніну перетворюють на гранули. Цей спосіб включає формування екструдату з порошкового метіоніну і потім переробку екструдатів з одержанням по суті сферичних частинок. [EP-A-0992490] розкриває спосіб виробництва гранул метіоніну для використання в кормі для тварин, який усуває проблему пилу і неминучого ризику, пов'язаного зі статичною електрикою.

Розроблений спосіб одержання гранул метіоніну, який безпосередньо дає сферичні гранули метіоніну без необхідності додаткової стадії обробки гранул для одержання бажаної сферичної форми.

Відповідно даний винахід представляє спосіб одержання гранул метіоніну, причому даний спосіб включає: (а) формування суміші порошку метіоніну, зв'язувального засобу і води; (b) застосування до суміші перемішування з високим ступенем зсуву, з утворенням тим самим гранул із вказаної суміші; і (c) сушіння вказаних гранул.

У способі даного винаходу усувається необхідність формувати продукт. Також виявлено, що одержані гранули мають сприятливі властивості, які роблять їх особливо зручними для включення в корм для тварин, зокрема, володіють хорошою здатністю змішування.

Для цілей даного винаходу "порошок метіоніну" визначається як частинки метіоніну, із яких менше ніж 40% частинок мають розмір більше ніж 150 мікрон. Зокрема, краще, щоб менше ніж 10% частинок були розміром більше ніж 150 мікрон, і щоб порошок мав об'ємну густину від 300 до 500 кг/м³ і густина порошку в контейнері, ущільненого при певних умовах, складає від 500 до 600 кг/м³.

Спосіб за даним винаходом включає першу стадію формування суміші порошку метіоніну, зв'язувальної речовини і води. Порошок метіоніну може використовуватися, як є, у твердій формі, або може використовуватися у вигляді суспензії метіоніну у воді. Підходяще, суміш містить від 30 до 82 масових %, переважно від 55 до 80 масових % метіоніну.

Підходящі зв'язувальні речовини для включення до суміші включають целюлози, наприклад, мікрокристалічну целюлозу, гідроксипропілметилцелюлозу і карбоксиметилцелюлозу; крохмаль, наприклад, природний, попередньо желований і модифікований крохмаль; гідроколоїдні камеді, наприклад, ксантанову камедь, гуарову камедь, камедь річкового дерева та аравійську камедь; полівініловий спирт; полівінілпіролідон; цукри і сиропи цукрів, наприклад, суміш оліго- і полісахаридів. Переважною зв'язувальною речовиною є крохмаль або гідроколоїдна камедь, особливо ксантанова або аравійська камедь. Відповідно, зв'язувальна речовина присутня в суміші в кількості від 0,3 до 10% за масою, переважно, від 0,5 до 5% за масою. Зв'язувальна речовина може бути додана у твердій формі або в рідкій формі, особливо у вигляді водного розчину.

Вода може бути змішана з іншими компонентами перед перемішуванням із високим ступенем зсуву або може бути додана під час змішування з високим зусиллям зсуву. Вода може бути присутньою в суміші в кількості від 15 до 65% за масою, переважно, від 15 до 40% за масою.

У суміші можуть бути присутніми додаткові компоненти. До суміші може бути додана поверхнево-активна речовина. Відповідні поверхнево-активні речовини (ПАР) включають неіонні ПАР, такі як складний ефір поліоксіетиленсорбітану і жирних кислот 20 і 80, або аніонні ПАР, такі як додецилсульфонат натрію. ПАР можуть бути присутніми в кількості від 0 до 1,5% за масою, переважно, від 0,1 до 1% за масою.

Деякі солі, які, як відомо, мають ефективну дію у тварин, також можуть бути присутніми в суміші. Сіль може бути додана у вигляді окремого компонента перед перемішуванням із високим ступенем зсуву. Альтернативно, сіль може бути присутньою у вигляді домішки до метіонінового порошку і може гранулюватися з метіоніновим порошком. У такому випадку може використовуватися порошок метіоніну безпосередньо після способу виробництва, який може містити суміш метіоніну і солі, причому сіль утворилася одночасно під час стадії омилення. Зокрема, в порошок метіоніну можуть бути присутніми солі металів групи I або II Періодичної системи, наприклад, натрію або калію, особливо натрію. Підходящими солями є галогеніди, такі як хлорид натрію, сульфати, такі як сульфат натрію, і метіонінатна сіль, така як метіонінат натрію. Відповідно, сіль може бути присутньою в суміші в кількості від 0 до 30%, переважно, від 10 до 20% за масою.

Крім того, можуть також бути присутніми активні поживні добавки, наприклад, амінокислоти, такі як лізин, і вітаміни, такі як вітамін А і вітамін Е. Такі сполуки можуть бути присутніми в суміші в кількості від 0 до 20 масових %.

Друга стадія способу за даним винаходом включає перемішування з високим ступенем зсуву суміші для утворення гранул. Перемішування здійснюється із застосуванням апарату, який здатний забезпечити необхідне перемішування, наприклад, змішувачів із високим зусиллям зсуву і високошвидкісних змішувачів, особливо, імпульсного змішувача, в якому суміш центрифугується до стінок камери змішувача. Швидкість змішувача буде залежати від розміру та об'єму змішувача. Прийнятно, коли змішування здійснюється при швидкості, щонайменше, 5м/сек, переважно, між 30 і 80м/сек. Ця стадія грануляції може здійснюватися при кімнатній температурі або при підвищеній температурі, переважно, при кімнатній температурі.

Одержані гранули потім сушать, переважно, із використанням сушарки з псевдозрідженим шаром при температурі до 150°C, переважно, між 20 і 150°C.

Вищеназвані процеси здійснюються як безперервний процес або як періодичний процес.

Гранули, що одержуються за цим процесом грануляції, мають по суті сферичну форму і, таким чином, не

вимагають додаткової обробки. Особлива перевага гранул, що одержуються способом за даним винаходом, полягає в тому, що гранули мають об'ємну густину, подібну до густини одержуваних гранул корму для тварин, в які включаються гранули метіоніну. Одержувані метіонінові гранули проявляють хорошу змішуваність із кормом для тварин. Зокрема, було виявлено, що спосіб за даним винаходом забезпечує гранули метіоніну, що мають об'ємну густину, щонайменше, $0,6\text{г/см}^3$, переважно, щонайменше, $0,7\text{г/см}^3$, причому це знаходиться у тих же рамках, що і густина гранул корму для тварин. Таким чином, відповідно до іншого аспекту даного винаходу, представлені гранули метіоніну, одержані, як зазначено вище, що мають об'ємну густину, щонайменше, $0,6\text{г/см}^3$.

Гранули метіоніну підходяще мають розподіл розміру частинок від 50 до 2000 мікрон, переважно, від 100 до 1500 мікрон, особливо від 200 до 1200 мікрон, з менше ніж 10% гранул розміром менше ніж 200 мікрон, і менше ніж 10%-розміром більше ніж 1000 мікрон.

Гранули метіоніну, продюковані способом за даним винаходом, відповідно містять від 65 до 98% метіоніну, від 0,3 до 12% зв'язувальної речовини, менше ніж 1% води і від 0 до 1,7% ПАР за масою. Коли в суміші присутня сіль, відношення метіоніну до солі відповідно складає від 0,7 до 1.

Зокрема, виявлено, що гранули метіоніну, що містять хлорид натрію, мають об'ємну густину, рівну, щонайменше, $0,7\text{г/см}^3$ і розподіл розміру частинок представляє від 100 мікрон до 2000 мікрон, переважно, від 400 до 1500 мікрон.

Гранули метіоніну можуть використовуватися як харчова добавка для тварин і, таким чином, відповідно до додаткового аспекту даного винаходу представлена композиція корму для тварин, що містить гранули метіоніну, яким дане визначення тут раніше.

Даний винахід буде тепер проілюстрований з посиланнями на наступні приклади.

Приклади з 1 по 7 ілюструють одержання гранул метіоніну за даним винаходом. Порівняльні приклади з А по D ілюструють одержання гранул за відомим способом.

У прикладах з 1 по 7 використане таке обладнання:

змішувач Egueta Diosna об'ємом 30 літрів,

сушарка з псевдозрідженим шаром Retsch TG-1.

У порівняльних прикладах з А по D використане таке обладнання:

міксер Lodge об'ємом 5 літрів,

екструдер Fuji Paudal DG-L1 (потік від 5 до 50кг/годину)

сушарка з псевдозрідженим шаром Retsch TG-1.

Для оцінки властивостей гранул проводилися такі стандартні випробування:

(1) Вміст води: Вміст води визначали за допомогою інфрачервоного урівноваження при 105°C до постійної маси.

(2) Розмір гранул: Розмір гранул вимірювали шляхом пропускання 100г гранул через сита Retsch із діаметром отворів 1,5мм протягом 10 хвилин.

(3) Об'ємна густина і густина ущільненого порошку: Об'ємну густину і густину ущільненого порошку вимірювали з допомогою волюміметра (230мл).

(4) Коефіцієнт Карра, що визначається як:

(Об'ємна густина - густина ущільненого порошку)/об'ємна густина.

(5) Коефіцієнт Дженіке (Jenike) вимірювали за допомогою тестера потоку, який представляє кільцеве напруження зсуву Шульце (пристрій стандартизований RST-01.01 Dr Ing. Dietmar Schulze, Wolfenbuttel, Germany). Коефіцієнт Дженіке визначається відношенням основного напруження при постійному потоці до напруження при вільному виході.

Гранули метіоніну, як описано в прикладах з 1 по 7, були одержані за такою методикою:

Стадія (1): Порошковий метіонін, зв'язувальну речовину та воду додавали у змішувач, що працює при швидкості перемішування, рівній 6м/сек. Перемішування продовжувалося протягом 10 хвилин.

Стадія (2): Коли використовували ПАР, порошок ПАР розчиняли у воді при перемішуванні при кімнатній температурі до одержання гомогенного розчину. Розчин ПАР впорскували у змішувач, використовуючи сопло, що працює при потоковій рідині між 3,6 і 10кг/годину. Впорскування продовжували протягом 10 хвилин. Потім приводили в рух дробильну турбіну на 30 хвилин.

Стадія (3): Одержані гранули сушили при 40°C протягом 60 хвилин.

Приклад 1

Порошковий метіонін, крохмальний зв'язувальний засіб, воду і ПАР використовували в таких кількостях:

Таблиця 1

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	81,28	97,85	2450,0
Попередньо гелюваний крохмаль	0,80	0,97	24,2
ПАР	0,15	0,18	4,6
Вода	17,76	1,00	535,3
Всього	100,0	100,0	3014,1

Концентрація ПАР у воді становила 0,8%.

Відношення метіоніну до зв'язувальної речовини становило 1%.

Одержані гранули мають середній діаметр D50, рівний 608 мікронам з $10\% < 200$ мікрон і $10\% > 1\text{мм}$. Об'ємна густина становила $0,650\text{г/см}^3$, густина порошку в ущільненому стані становила $0,720\text{г/см}^3$, коефіцієнт Карра становив 11% і коефіцієнт Дженіке був рівний 23.

Приклад 2

Процедуру з прикладу 1 повторювали, але зв'язувальну речовину вводили у вигляді суміші з ПАР у водному розчині із швидкістю 4,6кг/годину.

Таблиця 2

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	81,28	97,85	2000,0
Попередньо гелюваний крохмаль	0,80	0,97	19,7
ПАР	0,15	0,18	3,7
Вода	17,76	1,00	437,0
Всього	100,00	100,00	2460,4

Концентрація ПАР у воді становила 0,85%. Відношення метіоніну до зв'язувальної речовини становило 1%. Одержані гранули мали середній діаметр D50, рівний 610 мікронам з 13% менше ніж 200 мікрон і 5% більше 1000 мікрон. Об'ємна густина становила 0,643г/см³, густина ущільненого порошку становила 0,704г/см³, коефіцієнт Карра становив 9,5%.

Приклад 3

Методику з прикладу 1 повторювали, але змінювали кількість крохмалю, і з такими кількостями компонентів:

Таблиця 3

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	80,18	96,82	2000,0
Попередньо гелюваний крохмаль	1,60	1,96	40,0
ПАР	0,18	0,22	4,5
Вода	18,04	1,00	450,0
Всього	100,00	100,00	2494,5

Концентрація ПАР у воді становила 1%.

Відношення метіоніну до зв'язувальної речовини становило 2%.

Одержані гранули мали середній діаметр D50, рівний 930 мікронам з 1%<200 мікрон і 40%>1мм. Об'ємна густина становила 0,68г/см³, густина ущільненого порошку становила 0,74г/см³, коефіцієнт Карра становив 8%.

Приклад 4

Методику з прикладу 1 повторювали, змінюючи кількість крохмалю і з такими кількостями компонентів:

Таблиця 4

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	78,00	94,12	2980,0
Попередньо гелюваний крохмаль	3,90	4,76	149,0
ПАР	0,10	0,12	3,7
Вода	18,00	1,00	688,0
Всього	100,00	100,00	3820,7

Концентрація ПАР у воді становила 0,5%.

Відношення метіоніну до зв'язувальної речовини становило 5%.

Одержані гранули мали середній діаметр D50, рівний 1мм з 1%<200 мікрон. Об'ємна густина становила 0,626г/см³, густина ущільненого порошку становила 0,678г/см³, коефіцієнт Карра становив 8%.

Приклад 5

Методику з прикладу 1 повторювали, але замінювали крохмаль ксантановою камеддю і з такими кількостями компонентів:

Таблиця 5

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	79,02	97,76	1700,0
Ксантанова камедь	0,79	0,99	17,0
ПАР	0,20	0,25	4,3
Вода	19,99	1,00	430,0
Всього	100,00	100,00	2151,3

Концентрація ПАР у воді становила 1%.

Відношення метіоніну до зв'язувальної речовини становило 1%.

Одержані гранули мали середній діаметр D50, рівний 1мм з 5% гранул менше ніж 200 мікрон. Об'ємна густина становила 0,610г/см³, густина ущільненого порошку становила 0,670г/см³, коефіцієнт Карра становив

10%.

Приклад 6

Методику з прикладу 1 повторювали, змінюючи кількість крохмалю і включаючи сіль, і з такими кількостями компонентів:

Таблиця 6

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	71,30	82,16	1700,0
Хлорид натрію	12,58	14,68	300,0
Попередньо гелюваний крохмаль	1,68	1,96	40,0
ПАР	0,18	0,20	4,2
Вода	14,26	1,00	340,0
Всього	100,00	100,00	2384,2

У цьому прикладі сіль, хлорид натрію, додавали у змішувач із порошковим метіоніном і зв'язувальною речовиною. Концентрація ПАР у воді становила 1,2%.

Відношення метіоніну до зв'язувальної речовини становило 2,35%. Одержані гранули мали середній діаметр D50, рівний 430 мікрон з 17%<200 мікрон і 5%>1мм. Об'ємна густина становила 0,716г/см³, густина ущільненого порошку становила 0,770г/см³, коефіцієнт Карра становив 8%. Коефіцієнт Дженіке становив 16,5.

Приклад 7

Методику з прикладу 6 повторювали, змінюючи кількість солі і з такими кількостями компонентів:

Таблиця 7

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	63,19	71,33	1700,0
Хлорид натрію	22,30	25,53	600,0
Попередньо гелюваний крохмаль	1,72	1,96	46,2
ПАР	0,16	0,18	4,2
Вода	12,63	1,00	340,0
Всього	100,00	100,00	2690,4

Концентрація ПАР у воді становила 1,2%.

Відношення метіоніну до зв'язувальної речовини становило 2,7%.

Одержані гранули мали середній діаметр D50, рівний 570 мікрон з 5%>1мм і 11%<200 мікрон. Об'ємна густина становила 0,774г/см³, густина ущільненого порошку становила 0,817г/см³, коефіцієнт Карра становив 8%. Коефіцієнт Дженіке становив 24,5.

Порівняльні приклади

Гранули метіоніну одержували методом екструзії з наступними стадіями:

Стадія (1): Зв'язувальну речовину розчиняли при перемішуванні у воді при кімнатній температурі доти, поки не одержували гомогенний розчин (2% маса/маса).

Стадія (2): Температуру змішувача встановлювали на 60°C. Порошковий метіонін вміщували у змішувач, що працює зі швидкістю перемішування, рівною 2м/сек. Розчин зв'язувальної речовини, одержаний на стадії (1), потім додавали зі швидкістю 500 грамів на хвилину, і одержану суміш перемішували доти, поки не утворювалася паста. Потім пасту охолоджували до кімнатної температури.

Стадія (3): Пасту вміщували в екструдер, на який встановлювали решітку з розмірами 0,7 мм. Екструдований матеріал переносили у сушарку з псевдозрідженим шаром, де гранули висушували при кімнатній температурі протягом 60 хвилин з подальшим сушінням ще протягом 60 хвилин при 60°C.

Порівняльний приклад А

Порівняння з прикладом 1.

Порошковий метіонін, крохмальну зв'язувальну речовину і воду використовували в таких кількостях:

Таблиця А

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	73,98	98,00	600,0
Попередньо гелюваний крохмаль	0,75	1,00	6,1
Вода	25,27	1,00	204,9
Всього	100,00	100,00	811,0

Концентрація крохмалю в розчині становила 3% маса/маса.

75% гранул мали розподіл за розміром між 200 і 1000 мікронами з 5% більше ніж 1000 мікрон і 20% менше ніж 200 мікрон. Об'ємна густина і густина ущільненого порошку становили 0,470г/см³ і 0,620г/см³, відповідно. Коефіцієнт Карра становив 15%.

Порівняльний приклад В

Порівняльний приклад до прикладу 4.

Процедуру з порівняльного прикладу А повторювали, використовуючи целюлозну зв'язувальну речовину з такими кількостями компонентів:

Таблиця В

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	69,93	95,92	400,0
Попередньо гелюваний крохмаль	2,97	4,08	17,0
Вода	27,10	1,00	155,0
Всього	100,00	100,00	572,0

Екструдер забезпечували решітками з отворами 1мм, і концентрація целюлози в розчині становила 11% маса/маса.

80% гранул мали розподіл за розміром між 500 і 1600 мікрон з 20% менше ніж 500 мікрон. Об'ємна густина і густина ущільненого порошку, як визначено, становили 0,420г/см³ і 0,530г/см³, відповідно. Коефіцієнт Карра, як визначено, становив 26%.

Порівняльний приклад С

Порівняльний приклад до прикладу 5.

Процедуру з порівняльного прикладу А повторювали, використовуючи ксантанову камедь як зв'язувальну речовину, і з такими кількостями компонентів:

Таблиця С

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	70,55	98,58	400,0
Ксантанова камедь	0,30	0,42	1,7
Вода	29,15	1,00	165,3
Всього	100,00	100,00	567,0

Концентрація ксантанової камеді в розчині становила 1% маса/маса.

97% гранул мали розподіл за розміром між 200 і 1600 мікрон з 3% більше ніж 1600 мікрон і 3% менше ніж 200 мікрон. Об'ємна густина і густина ущільненого порошку, як визначено, становили 0,540г/см³ і 0,610г/см³, відповідно. Коефіцієнт Карра, як визначено, становив 13%.

Порівняльний приклад D

Порівняльний приклад до прикладу 7.

Процедуру з порівняльного прикладу А повторювали з додаванням солі, хлориду натрію, і з такими кількостями компонентів:

Таблиця D

Компонент	Концентрація компонента (%)	Концентрація в сухих гранулах (%)	Маса (г)
Порошковий метіонін	52,00	68,33	416,0
Попередньо гелюваний крохмаль	0,50	0,67	4,0
Хлорид натрію	22,50	30,0	180,0
Вода	25,00	1,00	200,0
Всього	100,00	100,00	800,0

Концентрація крохмалю в розчині становила 2% маса/маса.

60% гранул мали розподіл за розміром між 200 і 1000 мікрон з 26% більше ніж 1000 мікрон і 14% менше ніж 200 мікрон. Об'ємна густина і густина ущільненого порошку, як визначено, становили 0,570г/см³ і 0,640г/см³, відповідно. Коефіцієнт Карра, як визначено, становив 12%.

З цих прикладів можна побачити, що спосіб за даним винаходом дає гранули з більшою об'ємною густиною, ніж спосіб екструзії.