

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
30. August 2012 (30.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/113664 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 319/20 (2006.01) C07C 323/25 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/052367
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
13. Februar 2012 (13.02.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
61/445,781 23. Februar 2011 (23.02.2011) US
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** EVONIK DEGUSSA GMBH [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** BUSS, Dieter [DE/DE]; Bunsenweg 7, 63741 Aschaffenburg (DE). STEURENTHALER, Martin [DE/DE]; Raimundstraße 132, 60320 Frankfurt (DE). RINNER, Michael R [DE/US]; 1054 Linlen Avenue, Mobile, Alabama 36609 (US). KRETZ, Stephan [DE/DE]; Über der Kirche 4, 63599 Biebergemünd (DE). HASSELBACH, Hans Joachim [DE/DE]; Deutschordenstr. 6, 63571 Gelnhausen (DE). FINKELDEI, Caspar-Heinrich [DE/DE]; Schillerstraße 15, 63755 Alzenau (DE). KÖRFER, Martin [DE/DE]; Mainstraße 20, 63796 Kahl (DE). ZACCHI, Pablo [IT/DE]; Wilhelm-Busch-Ring 8, 63486 Bruchköbel (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING 2-HYDROXY-4-(METHYLTHIO)BUTANENITRILE FROM 3-(METHYLTHIO)PROPANAL AND HYDROGEN CYANIDE

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2-HYDROXY-4-(METHYLTHIO)BUTTERSÄURENITRIL AUS 3-(METHYLTHIO)PROPANAL UND CYANWASSERSTOFF

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing 2-hydroxy-4-(methylthio)butanenitrile, wherein 3-methylmercapto-propionaldehyde is reacted with hydrogen cyanide in the presence of a base as catalyst into nitrile in a main reaction zone, and residual gaseous hydrogen cyanide quantities that exit the main reaction zone are absorbed in an absorption- and post-reaction zone containing a mixture of 3-methylmercapto-propionaldehyde, catalyst, and optionally 2-hydroxy-4-(methylthio)butanenitrile, and said quantities are further reacted.

(57) **Zusammenfassung:** Offenbart wird ein Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril, bei dem 3-Methylmercapto-propionaldehyd mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator in einer Hauptreaktionszone zum Nitril umgesetzt wird und Restmengen an gasförmigem Cyanwasserstoff, welche die Hauptreaktionszone verlassen in einer Absorptions- und Nachreaktionszone enthaltend eine Mischung aus 3-Methylmercaptopropionaldehyd und Katalysator und wahlweise 2-Hydroxy-4-(methylthio)-buttersäurenitril absorbiert und weiter umgesetzt werden.



WO 2012/113664 A1

Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril aus 3-(Methylthio)propanal und Cyanwasserstoff

Gegenstand der Erfindung ist ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril (MMP-CN) aus 3-(Methylthio)propanal (= Methylmercapto-propionaldehyd, MMP) und Cyanwasserstoff (HCN). Insbesondere beschreibt die Erfindung einen Prozess zur Darstellung von lagerstabilem MMP-CN unter Verwendung stöchiometrischer Blausäuremengen, wobei das Produkt im Verhältnis zum nicht umgesetzten bzw. zum im Gleichgewicht zum MMP-CN stehenden MMP überstöchiometrische Mengen an Blausäure enthält.

2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril (MMP-Cyanhydrin) ist ein Intermediat für die Darstellung von D,L-Methionin und dem Methionin-Hydroxy-Analogen 2-Hydroxy-4-methylthio-buttersäure (MHA). Methionin ist eine essentielle Aminosäure, die u.a. als Ergänzung in Futtermitteln eingesetzt wird. MHA ist ein flüssiger Methioninersatzstoff mit geringerer biologischer Verfügbarkeit.

Stand der Technik

Aus MMP lässt sich durch Reaktion mit Cyanwasserstoff (Blausäure) unter Verwendung geeigneter Katalysatoren das MMP-Cyanhydrin (2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril) herstellen. Geeignete Katalysatoren sind z.B. Pyridin oder Triethylamin. Durch Hydrolyse von MMP-Cyanhydrin mit z.B. Mineralsäuren erhält man MHA. Methionin entsteht durch Reaktion von MMP-Cyanhydrin mit Ammoniumhydrogencarbonat unter Bildung von Hydantoin, das mit einer Base, z.B.

Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid verseift werden kann. Die Freisetzung des Methionins geschieht mit Kohlendioxid oder Schwefelsäure.

Es ist beispielsweise aus dem Patent US A 4 960 932
5 bekannt, Methionin nach einem vierstufigen Verfahren herzustellen. Im ersten Schritt wird durch Addition von HCN an MMP in Gegenwart von Triethylamin das MMP-Cyanhydrin hergestellt. Die eingesetzte Menge an HCN entspricht 1,05 Mol in Bezug zur eingesetzten Menge an MMP. Dann wird das
10 MMP-Cyanhydrin in einem zweiten Schritt mit Ammoniak umgesetzt, wodurch das 2-Amino- 4-methylthiobutyronitril gebildet wird, das dann in einem dritten Schritt in Gegenwart eines Ketons und eines Alkalihydroxids unter Bildung des Methylthiobutyramids hydrolysiert wird, das
15 schließlich zu einem Alkalimethioninat verseift wird.

Im Falle der Herstellung von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure (MHA) wird das 2-Hydroxy-4-methylthio-butyronitril durch Umsetzung von MMP und HCN in einem Medium erhalten, das Pyridin oder ein Amin enthält
20 (siehe Patent US A 2 745 745, Spalte 2, Zeilen 52 bis 55). Überschüssiges HCN wird lediglich abdestilliert, z.B. im Vakuum. Das erhaltene 2-Hydroxy-4-methylthio-butyronitril wird dann mit Schwefelsäure hydrolysiert, wodurch unmittelbar das Amid von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure
25 und schließlich die 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure gebildet wird. Ein ähnliches Verfahren ist auch in EP A 330 527 A1 bzw. in US 4 912 257 beschrieben.

Weiterhin wird in WO 96/40631 A1 die Herstellung von MMP-Cyanhydrin durch die Umsetzung von MMP mit Cyanwasserstoff
30 in Gegenwart eines geeigneten Additionsreaktions-

katalysators beschrieben. Dort wurde gefunden, dass Triisopropanolamin, Nicotinamid, Imidazol, Benzimidazol, 2-Fluorpyridin, Poly-4-vinylpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Picolin und Pyrazin als
5 Additionsreaktionskatalysator zur Herstellung von MMP-Cyanhydrin dienen können. Ferner können auch Trialkylamine mit drei bis achtzehn Kohlenstoffatomen in jedem der an das Stickstoffatom gebundenen Alkylsubstituenten und tertiäre Amine, in denen wenigstens einer der an das Stickstoffatom
10 gebundenen Nicht-Wasserstoff-Substituenten gemäß obiger Beschreibung eine Arylgruppe enthält, dazu dienen, die Reaktion zwischen MMP und Cyanwasserstoff zu MMP-Cyanhydrin zu katalysieren.

Vorzugsweise wird dabei der Cyanwasserstoff in einem
15 molaren Überschuss von etwa 2 % bezogen auf MMP eingesetzt.

WO 2006/015684 A2 offenbart schließlich ein Verfahren zur insbesondere kontinuierlichen Herstellung von MMP bzw. von MMP-Cyanhydrin, bei dem jeweils heterogene Amin-Katalysatoren für die Additionsreaktion verwendet werden.

20 Weiterhin ist aus dem Patent US 5 756 803 bekannt, einen Aldehyd mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines Puffers, mit dem der pH-Wert der Lösung über 4 eingestellt werden kann, umzusetzen, wobei Amine ausgenommen sind. Ganz allgemein können als Puffer Gemische von Alkalisalzen von Säuren und
25 Säuren oder Gemische von Säuren und Alkalihydroxiden verwendet werden. Der Puffer wird verwendet, um einerseits die Zersetzung der Ausgangsstoffe und des gewünschten Produktes zu vermeiden und andererseits die zur Stabilisierung von Cyanwasserstoff verwendeten Säuren zu
30 neutralisieren. Ebenfalls wird hier HCN in molarem

- Überschuss zum MMP dosiert, wobei der molare Überschuss vorzugsweise im Bereich von 2 % bis 5 % liegt. Bei der Umsetzung des MMP mit HCN in Gegenwart der üblicherweise verwendeten Basen erhöhen diese unter den angegebenen
- 5 Bedingungen zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, führen jedoch schnell zu einer Zersetzung des gebildeten Cyanhydrins und einer Zersetzung des anfänglich eingesetzten Aldehyds unter Bildung einer stark gefärbten Lösung.
- 10 Um die im Abgas des Reaktivabsorbers enthaltenen Restmengen an nicht umgesetzter HCN und MMP zurückzugewinnen, werden diese mittels eines Wasserwäschers ausgewaschen, wobei das Waschwasser in das Produkt gelangt. Der Wassergehalt im Produkt beträgt ca. 48 Gew-%.
- 15 Die wesentlichen Nachteile der bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren bestehen darin, dass zur Erreichung einer hohen MMP-CN-Ausbeute hohe molare Überschüsse an HCN eingesetzt werden müssen. Die überschüssigen Mengen an HCN gehen in den beschriebenen Verfahren verloren und bedeuten
- 20 einen großen wirtschaftlichen Nachteil. Weiterhin fördern die eingesetzten Katalysatoren in den beschriebenen Verfahren auch die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten aus den eingesetzten Aldehyden, die zu einer nicht tolerierbaren Verunreinigung des Produktes führen. Ein
- 25 Ansatz zur Lösung dieses Problems der Bildung von Nebenprodukten wird in US 5 756 803 beschrieben, wobei allerdings große Mengen an Wasser in das Produkt gelangen, die einerseits zur Herstellung von Methionin wenigstens teilweise wieder entfernt werden müssen und die
- 30 andererseits wiederum die Zersetzung des MMP-Cyanhydrins begünstigen, was jeweils einen nicht unerheblichen Nachteil

bedeutet. Daher ist das in dem Patent US 5 756 803 beschriebene Produkt nicht lagerstabil und muss zur Lagerung und insbesondere für den Transport aufwändig mittels destillativer Abtrennung des Wassers aufgearbeitet werden, was einen hohen wirtschaftlichen Nachteil des Verfahrens bedeutet.

Aufgabe der Erfindung

Es war Aufgabe dieser Erfindung, ein katalytisches Verfahren bereitzustellen, das sowohl die Reaktion von Aldehyd, insbesondere von MMP mit Cyanwasserstoff katalysiert, als auch ein lagerstabiles Cyanhydrin bereitstellt, wobei das Verfahren gleichzeitig deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Ausbeuten bzgl. des eingesetzten Aldehyds und des Cyanwasserstoffs aufweisen sollte.

Beschreibung der Erfindung

Diese und weitere Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-(methylthio)-buttersäurenitril, bei dem 3-(Methylmercapto)-propionaldehyd mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator in einer Hauptreaktionszone zum Nitril umgesetzt wird und Restmengen an gasförmigem Cyanwasserstoff (HCN), welche die Hauptreaktionszone verlassen in einer Absorptions- und Nachreaktionszone enthaltend eine Mischung aus 3-(Methylmercapto)-propionaldehyd und Katalysator und wahlweise 2-Hydroxy-4-(methylthio) buttersäurenitril absorbiert und weiter umgesetzt werden.

Der Restgehalt von HCN reagiert infolge der Absorption bzw. Kondensation mit dem Aldehyd zum Cyanhydrin. Aufgrund der effektiven Entfernung des HCN aus der Gasphase ist es möglich, im Unterschied zu den in der Literatur bekannten
5 Verfahren ein Molverhältnis von Cyanwasserstoff zu Aldehyd von 0,99 bis 1,01 zu verwenden, was einen großen wirtschaftlichen Vorteil für das Verfahren bedeutet.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Verfahren zur Additionsreaktion von Cyanwasserstoff an MMP in
10 Gegenwart einer Base, insbesondere eines Amins, wobei das Verfahren derart ausgestaltet ist, dass Restgehalte an gasförmigem Cyanwasserstoff außerhalb einer Hauptreaktionszone bei Temperaturen von etwa 0 °C bis 25 °C in eine flüssigen Mischung aus dem Aldehyd MMP und dem
15 Reaktionsprodukt aus MMP mit Cyanwasserstoff und Katalysator absorbiert und dann mit MMP weiterumgesetzt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können generell Aldehyde enthaltend 1 bis 6 Kohlenstoffatome, die
20 gegebenenfalls mit Alkyl, Alkoxy oder Alkylthio substituiert sind, vorteilhaft mit Cyanwasserstoff umgesetzt werden.

Dabei bevorzugt ist, dass die in der Absorptions- und Nachreaktionszone enthaltene Mischung zumindest teilweise
25 aus der Hauptreaktionszone stammt. Dadurch wird im Gegensatz zu US 5,756,803 eine Verdünnung mit Fremdstoffen oder -Lösemitteln verhindert.

Die Hauptreaktionszone kann sowohl einen Rührreaktor oder einen Schlaufenreaktor beinhalten. Beide Ausführungsformen

führen zu einer schnellen und guten Durchmischung und einem schnellen Umsatz von MMP und HCN.

Die Hauptreaktionszone kann auch zusätzlich eine Strahlpumpe beinhalten. Dies führt zu einer weiteren
5 Intensivierung der Mischung der Komponenten und kann besonders vorteilhaft zum Einsaugen von HCN in die Hauptreaktionszone mit verwendet werden.

Die Nachreaktion kann wie oben angegeben zwischen einem HCN-haltigen Gas und einer Flüssigkeit erfolgen. Sie findet
10 dann in einer Absorptions- und Nachreaktionszone statt, die vorzugsweise eine Vorrichtung zum In-Kontakt-Bringen eines Gases mit einer Flüssigkeit beinhaltet, insbesondere eine Kolonne wie beispielsweise eine Bodenkolonne, eine Füllkörperkolonne, einen Blasensäulenreaktor, eine
15 Tropfenkolonne oder wahlweise einen Reaktor mit mechanisch gerührtem Behälter oder einem Tauchstrahlreaktor.

Die Absorptionszone und die Nachreaktionszone kann auch Teil eines Schlaufenreaktors sein, was eine hohe Vermischung und schnelle Umsetzung der Komponenten bewirkt.

20 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird im Wesentlichen gasförmiger Cyanwasserstoff in die Hauptreaktionszone eingebracht, vorzugsweise ein cyanwasserstoffhaltiges Produktgas aus einem Cyanwasserstoffproduktionsverfahren.

Der Cyanwasserstoff-Gehalt des eingesetzten Gasgemisches
25 reicht von 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise von 5 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt von 6-22 Gew.%. Der Cyanwasserstoff wird insbesondere nach dem Andrussow-Verfahren gemäß DE 102007034715A1 oder auch nach dem sogenannten BMA-Verfahren

(Blausäure aus Methan und Ammoniak) gemäß DE1041476 (Reaktor) hergestellt. Beide Verfahren sind auch beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1987 VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Kapitel „Cyano Compounds Inorganic“, Abschnitt 1.2.1 -1.2.2. Der

5 enthaltene Ammoniak wird jeweils aus dem Produktgas entfernt. Das Produktgas aus dem Andrussow-Verfahren (Andrussow-Gas) enthält nach der Ammoniakabtrennung typischerweise etwa 10 Gew. % Cyanwasserstoff, das

10 Produktgas aus dem BMA-Verfahren (BMA-Gas) dagegen etwa 70 Gew. % Cyanwasserstoff.

So weisen die typischen Produktgaszusammensetzungen des Andrussow-Verfahrens etwa folgende Gehalte auf: 10,3 Gew. % HCN, 3,7 Gew. % H₂O, 1,3 Gew. % H₂, 75,8 Gew. % N₂, 0,4 Gew. %

15 O₂, 6,3 Gew. % CO, 0,6 Gew. % CO₂, 0,4 Gew. % CH₄, 1,3 Gew. % Ar, die des BMA-Verfahrens etwa 68,3 Gew. % HCN, 6,7 Gew. % H₂O, 17,3 Gew. % H₂, 3,6 Gew. % N₂, 4 Gew. % CH₄.

Die direkte Verwendung des Produktgases hat den erheblichen Vorteil, dass keine vorgeschaltete und energieintensive

20 Verflüssigung des Cyanwasserstoffs erfolgen muss und bei entsprechender Kopplung mit einer Anlage zur Herstellung von Cyanwasserstoffgas erhebliche Investitionen in entsprechende Verfahrensstufen zur Absorption und

Destillation des HCN eingespart werden. Die weiteren

25 Gasanteile neben HCN haben überraschenderweise keinen nachteiligen Einfluss auf die Cyanhydrin-Ausbeute.

Das Restgas der MMP-Cyanhydrin- und der Cyanwasserstoff-Herstellung kann anschließend gemeinsam verwertet oder verbrannt werden. Im letzten Fall kann die dabei gewonnene

30 Energie für den Betrieb beider Verfahren wiederverwendet

werden, was mehr Freiheitsgrade und einen erheblichen wirtschaftlichen Vorteil bedeutet.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. einer entsprechenden Vorrichtung ist in
5 **Fig. 1** skizziert, welche nachstehend näher erläutert wird:

Bei Verwendung einer Bodenkolonne oder einer Füllkörperkolonne zur reaktiven Absorption wird der Gasfluss, der die Blausäure enthält, in den Sumpf (A) der Kolonne (C) zugeführt oder vorzugsweise bereits über einen
10 Gasventilator (B) mit der Aldehydlösung in Kontakt gebracht, die mittels einer Pumpe (I) im Kreis (8) gefördert wird. Die Temperatureinstellung im Sumpf der Kolonne erfolgt mittels Wärmeübertrager (J). Insbesondere der Sumpf (A) und die Kolonne (C) dienen als
15 Hauptreaktionszone, wobei die Kolonne C gesondert mittels Wärmeübertrager (K) temperiert werden kann. Dabei wird die Temperatur der Ströme (7) und (8) so gewählt, dass die Reaktionswärme mit Kühlwasser entsprechend der Umgebungstemperatur abgegeben werden kann und die Reaktion
20 zwischen Aldehyd und HCN im Kolonnenteil (C) zu 80 % bis 99,9 % abgeschlossen ist.

Die Zufuhr des Aldehyds kann getrennt oder zusammen mit dem Katalysator erfolgen ((2), (3)). Vorzugsweise wird der Aldehyd oder die Aldehyd / Katalysatormischung (2) + (3)
25 mit einem Teilstrom (6) aus dem Absorptions- und Kondensationsteil (E) der Kolonne, der einem Zwischensumpf (D) entnommen wird, vermischt. Die Zufuhr des Katalysators kann z.B. auch über den Weg (4) erfolgen. In diesem Fall sollte der Katalysator über den Weg (13) anteilig auch in
30 den Kopfkreislauf gelangen. Die im Strom (6) enthaltenen

Restmengen an HCN werden mit dem zugeführten Aldehyd im Verweilzeitbehälter (G), der (zweiten) Nachreaktionszone, vollständig bzw. nahezu vollständig zum Cyanhydrin umgesetzt. Danach wird der Strom im Wärmetauscher (H) auf 0
5 °C bis 25 °C abgekühlt, um die möglichst vollständige Kondensation/Absorption von HCN zu gewährleisten. Insbesondere der Zwischensumpf (D), der Absorptions- und Kondensationsteil (E) und der Verweilzeitbehälter (G) dienen als Absorptions- und Nachreaktionszone. Aufgrund der
10 im Strom (5) enthaltenen Mengen an Cyanhydrin und der erfolgten Abkühlung enthalten die am Kolonnenkopf austretenden Restgase auch nur ganz wenige Restmengen des Aldehyds, sodass es keinerlei zusätzlicher Wäsche zur Rückgewinnung des Aldehyds aus dem Restgas bedarf. Die
15 Konzentration des Cyanhydrins kann über eine entsprechende Dosierung aus dem Kolonnensumpf (13) vorzugsweise im Bereich von 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% im Strom (5) eingestellt werden. Die gereinigten Gase werden vorteilhaft in eine Verbrennungsanlage geleitet. Das mit Strom (9)
20 austretende Produkt hat ein Molverhältnis von Cyanwasserstoff zu nicht umgesetztem Aldehyd von größer als 1, was zur Stabilisierung des Produktes wesentlich beiträgt. Weiterhin ist das Produkt klar und nur schwach gefärbt, was die außerordentlich hohe Selektivität dieser
25 Verfahrensausführung unterstreicht.

Nach dem Passieren eines Nachreaktors (L), in dem gegebenenfalls enthaltene Restanteile des Aldehyds bis zum Erreichen des Gleichgewichtes mit Cyanwasserstoff
abreagieren, wird der so erhaltene Produktstrom mit einer
30 Säure vermischt. Hierzu wird ein geeignetes Mischorgan (M) verwendet. Der dabei eingestellte pH-Wert des Produktes (Strom (11)) liegt zwischen 1 und 4, bevorzugt zwischen 2

und 3.

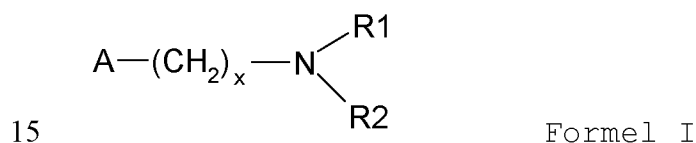
Handelt es sich beim Aldehyd um MMP, wie in Fig.1 dargestellt, so enthält der MMP-Eduktstrom des beschriebenen Verfahrens in der Regel einen kleinen Anteil an Methylmercaptan (MC), das zum überwiegenden Teil in den Abgasstrom (12) gelangen würde. Dieses überschüssige MC kann auch wahlweise mit Acrolein, das dem Verfahren z. B. über Strom (14) zugeführt werden kann, zu MMP und in Folge mit HCN zu MMP-CN umgesetzt werden und damit die Ausbeute weiter gesteigert werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als Katalysator niedermolekulare oder heterogene Amine oder Lösungen von anorganischen Basen oder Mischungen aus Säuren und niedermolekularen Aminen verwendet werden. Diese werden auch gebraucht, um den für die Reaktion benötigten optimalen pH-Bereich von ca. 4,5 bis 6,0, vorzugsweise 5,0 - 5,5 einzustellen, der mit einer pH-Elektrode (Typ: „Aquatrode Plus mit Pt 1000“, Hersteller: Metrohm Schweiz AG) direkt im Cyanhydrin mit einem typischen Wassergehalt von 2 - 14 Gew.% gemessen wird. Die Messungen erfolgen bei einer Temperatur von etwa 23° in einem gerührten Gefäß, wobei die pH-Messung temperaturkompensiert ist. Zur zeitnahen Nachverfolgung der Reaktionsbedingungen und zur Eliminierung von Messfehlern erfolgt im Abstand einer Stunde jeweils eine 4-fach-Messung des pH-Wertes mit Bildung des Mittelwertes, wobei jede Messung ungefähr 30 Sekunden lang dauert. Die Messung kann aber auch direkt während der Reaktion online im Reaktions-system bei der dort eingestellten Temperatur durchgeführt werden und auf den pH-Wert bei 23 °C umgerechnet werden, was die Verfahrenskontrolle weiter vereinfacht.

Niedermolekulare Amine, vorzugsweise mit 1 bis 36 C-Atomen, haben den besonderen Vorteil der praktisch unbegrenzten Mischbarkeit mit dem Reaktionsmedium, was wiederum eine schnelle Reaktion begünstigt.

- 5 Dabei bevorzugte niedermolekulare Amine sind Tri-(C₁-C₁₂-alkyl)-amine, vorzugsweise Triethylamin oder Triisopropanolamin, Dialkyalaralkylamine, vorzugsweise Dimethylbenzylamin, Dialkylaryllamine, vorzugsweise N,N-Dimethylanilin, heterozyklische Amine, vorzugsweise
- 10 Nicotinamid, Imidazol, Benzimidazol, 2-Fluorpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Picolin oder Pyrazin.

Alternativ können auch heterogene Amine der allgemeinen Formel



oder Polyvinylpyridin verwendet werden, wobei

- R₁ und R₂ Wasserstoff, Alkyl mit Kettenlängen zwischen C₁ und C₁₂, Aryl oder Heteroaryl sind;
- 20 R₁ kann verschieden von R₂ sein
- X ist eine Zahl zwischen 0 und 6, und
- A ist ein natürliches oder synthetisches Harz, vorzugsweise ein Polystyrol. Diese und die damit verbundenen Vorteile wie etwa leichtere Abtrennbarkeit, geringe Verschleppung in
- 25 nachfolgende Reaktionsstufen sind bereits in der WO 2006/015684 beschrieben.

Dabei bevorzugt ist, dass der Katalysator gemäß Formel I eine Polymer-gebundene Base ausgewählt aus der Gruppe der homologen Dialkylaminoalkylpolystyrole oder Dialkylamino-makroretikulären Harze ist.

- 5 Besonders bevorzugt wird, dass der Katalysator gemäß Formel I Diethylaminoethylpolystyrol,
Diethylaminomethylpolystyrol,
Dimethylaminomethylpolystyrol,
Diethylaminomethylmakroretikuläres Harz oder
10 Dimethylaminoethylpolystyrol ist.

- Als anorganische Base können vorteilhafterweise Alkalihydroxid, vorzugsweise NaOH oder KOH, Alkalicyanid, vorzugsweise NaCN oder KCN, Alkalicarbonat, vorzugsweise Na₂CO₃ oder K₂CO₃, oder Alkalihydrogencarbonat, vorzugsweise
15 NaHCO₃ oder KHCO₃, alleine oder in gemischter Form verwendet werden. Diese haben den Vorteil der besonders hohen katalytischen Wirkung, was wiederum eine sehr schnelle Reaktion begünstigt sowie des geringen Störpotentials der daraus entstehenden geringen Salzanteile
20 im nachfolgenden Verfahren. Allerdings muß hier für extrem gute Durchmischung und Temperaturkontrolle gesorgt werden, damit keine nennenswerte Nebenproduktbildung erfolgt.

- Als Katalysatoren können in vorteilhafter Weise auch Mischungen aus Säuren und den oben genannten
25 niedermolekularen Aminen eingesetzt werden, um den pH-Wert im gewünschten Bereich besser einstellen und durch die Pufferwirkung stabilisieren zu können. Besonders vorteilhaft hierbei ist die Verwendung von organischen Säuren wie kurzkettigen Fettsäuren z.B. Essigsäure,
30 Ameisensäure, Zitronensäure, und organische Sulfonsäuren,

z. B. Trifluormethansulfonsäure oder die Verwendung von Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure in Verbindung mit den niedermolekularen Aminen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Temperatur in der Hauptreaktionszone so gewählt, dass die frei werdende Reaktionswärme an Kühlwasser entsprechend der Umgebungstemperatur abgegeben werden kann, was einen weiteren großen wirtschaftlichen Vorteil des Verfahrens bedeutet.

10 Entsprechend wird die Hauptreaktionszone bei einer Temperatur von 20°C bis 80°C, vorzugsweise von 30°C bis 70°C, besonders bevorzugt von 35°C bis 65°C betrieben. In diesem Bereich verläuft die Reaktion auch vergleichsweise schnell.

15 Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist weiter bevorzugt, dass die Absorptions- und Nachreaktionszone bei einer Temperatur von 0°C bis 30°C, vorzugsweise von 4°C bis 15°C betrieben wird. Dies sorgt für eine besonders effiziente Absorption des Cyanwasserstoffs und ermöglicht immer noch eine
20 weitgehende Umsetzung von HCN mit dem MMP zum MMP-Cyanhydrin.

Außerdem vorteilhaft ist die Verwendung einer zweiten Nachreaktionszone kurz vor der Produktaustragsstelle des MMP-Cyanhydrins. Diese wird bei einer ähnlichen Temperatur
25 wie die Hauptreaktionszone von 20°C bis 80°C, vorzugsweise von 40°C bis 70°C, besonders bevorzugt von 45°C bis 65°C betrieben. So wird eine schnelle und praktisch quantitative Vervollständigung der Umsetzung von HCN und MMP zum MMP-Cyanhydrin kurz vor dem Produktaustrag gewährleistet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise unter einem Absolutdruck von 0,9 bis 5 bar, vorzugsweise von 1,0 bis 3 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 1,5 bar betrieben. Dies hat den Effekt, dass ein schnelles Ausgasen
5 des absorbierten HCN aus der Lösung und damit entsprechende Verluste verhindert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ferner dadurch gekennzeichnet, dass ein molares Verhältnis von Blausäure zu 3-(Methylthio)propanal von 0,98 bis 1,03, bevorzugt von
10 0,99 bis 1,01 eingestellt werden kann. Zum einen werden dadurch Verluste von Blausäure vermieden, die gerade im großtechnischen Maßstab von großem wirtschaftlichen Nachteil sind. Zum anderen werden unerwünschte Blausäureabbauprodukte wie z.B. polymere Blausäure oder das
15 Verseifungsprodukt Ameisensäure, welches korrosive Eigenschaften gegenüber diversen metallischen Werkstoffen hat, vermieden und damit entsprechende nachteilige Wirkungen in den nachgeschalteten Verfahrensstufen zum Methionin.

20 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ein Gewichtsverhältnis von Katalysator zu 3-(Methylthio)propanal von 0,00005 bis 0,002, besonders bevorzugt von 0,0001 bis 0,001 verwendet. Dies hat den Effekt einer besonders geringen Nebenproduktbildung bei
25 gleichzeitig hoher Reaktionsgeschwindigkeit.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann wahlweise im Batch, halbkontinuierlich oder auch kontinuierlich durchgeführt wird, wobei die kontinuierliche Ausführungsform im großtechnischen Maßstab von über 10,000 tons/a besonders
30 wirtschaftlich zu betreiben ist.

Das erfindungsgemäß hergestellte MMP-Cyanhydrin hat typischerweise folgende Zusammensetzung:

MMP-CN: 86 - 97 Gew%,

MMP: 0 - 1 Gew%,

5 HCN: 0,05 - 0,5 Gew%,

H₂O: 2 - 14 Gew%,

Oligomere: 0,01 - 0,1 Gew%.

Die molaren Ausbeuten bezogen auf MMP betragen typischerweise 99,50 bis 99,99 %.

- 10 Das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Methylthiopropionaldehydcyanhydrin (MMP-Cyanhydrin) enthaltende Reaktionsprodukt kann in besonders vorteilhafter Weise direkt verwendet werden zur Herstellung von Methionin und von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure.
- 15 Dazu wird es entweder aminiert (Aminonitrilweg) oder mit einem Gemisch von Ammoniak und Kohlendioxid umgesetzt (Hydantoinweg), um das Methionin zu bilden oder direkt zu 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure (Methioninhydroxyanaloges, MHA) hydrolysiert. Es wurde
- 20 darüber hinaus überraschenderweise gefunden, dass in MMP bereits vorhandene hochsiedende MMP-Oligomere im erfindungsgemäßen Verfahren zum überwiegenden Teil zum gewünschten MMP-Cyanhydrin umgesetzt werden. Dies zeigt sich z.B. daran, dass der bei der Destillation der Produkte
- 25 entstehende Rückstand nach der Reaktion deutlich geringer ausfällt als vor der Reaktion zum MMP-Cyanhydrin.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Verwendete Analysemethoden:

Der Gehalt an H₂O in MMP-CN wurde nach der Methode der
5 Titration mit biamperometrischer Indikation des Endpunktes
(Karl-Fischer-Titration) bestimmt.

Hierzu wurden im Titriergefäß 20-30 ml Titriermedium (z.B.
Hydranal Solvent 5, Fa. Fluka) vorgelegt und mit
Titriermittel (z.B. Hydranal Titrant 5, Fa. Fluka)
10 trockentitriert. Eine Probenmenge von ca. 500 mg wurde der
austitrierten Vorlage zugesetzt (Kunststoffeinwegspritze)
und mit Titriermittel bis zum Endpunkt titriert. Die
Bestimmung der genauen Probeneinwaage erfolgte durch Diffe-
renzwägung.

15 Die Durchführung dieser Standardmethode ist dem Fachmann
bekannt (siehe z.B. P. A. Bruttel, R. Schlink:
Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration Metrohm AG).

Die Bestimmung des Produktgehaltes an freier Blausäure
erfolgte nach dem Prinzip der Ionenchromatographie (IC) mit
20 amperometrischer Cyaniddetektion an einer Ag-
Arbeitselektrode, wobei als Probenvorbereitung eine
Abtrennung der freien Blausäure von der Probenmatrix
mittels präparativer Säulenchromatographie erfolgte.

Die Durchführung der präparativen Cyanidabtrennung erfolgte
25 z. B. bei Raumtemperatur an einer PRP-X 300 - Trennsäule,
250 mm Länge x 4,1 mm Innendurchmesser der Fa. Hamilton.
Die mobile Phase bestand aus einer 5 mmolaren

Schwefelsäure. Bei einem Fluss von 1,0 ml/min wurden 100 µl der Probelösung (0,1 g Probe in 10 ml mobiler Phase) injiziert. Das Säuleneluat von 4 min bis 8 min wurde in einem 100 ml-Messkolben gesammelt, mit Reinstwasser zur
5 Marke aufgefüllt und 100 µl in den IC zur Cyanid-Bestimmung injiziert.

Analog der Probelösung wurde eine NaCN-Kalibrierlösung bekannten Gehaltes der präparativen Abtrennung mittels Säulenchromatographie unterzogen und 100 µl in den IC zur
10 Cyanidbestimmung injiziert.

Die Durchführung der ionenchromatographischen Cyanidbestimmung erfolgte bei Raumtemperatur z.B. an einer Carbo Pac PA1-Trennsäule, 250 mm Länge x 4,0 mm Innendurchmesser der Fa. Dionex. Die mobile Phase bestand
15 aus einer Lösung von 1,5 g Natriumchlorid und 1 ml Ethylendiamin in 1 l einer 50 mmolaren Natronlauge. Bei einem Fluss von 1,0 ml/min wurden 100 µl Probe- bzw. Kalibrierlösung injiziert. Die Auswertung erfolgte durch Peakflächenvergleich mittels der externen Standardmethode.

20 Die Durchführung dieser Standardmethode ist dem Fachmann bekannt.

Die Bestimmung des Produktgehaltes an MMP-CN und MMP erfolgte mittels isokratischer Ionenausschlusschromatographie an einem Kationenaustauscher mit anschließender UV-
25 Detektion bei 205 nm. Die Durchführung der Bestimmung erfolgte z. B. an einer PRP-X 300-Trennsäule, 250 mm Länge x 4,1 mm Innendurchmesser der Fa. Hamilton bei einer Temperatur von 25 °C. Die mobile Phase bestand aus einer 5 mmolaren Schwefelsäure. Bei einem Fluss von 1,0 ml/min

wurden 100 µl der jeweiligen Probelösung (0,5 g Probe für MMP-Bestimmung bzw. 0,06 g Probe für MMP-CN-Bestimmung in 50 ml Lösungsmittel) injiziert. Die Kalibrierung erfolgte durch Injektion von geeigneten Kalibrierlösungen (0,5 mg
5 MMP in 50 ml Lösungsmittel bzw. 50 mg MMP-CN in 50 ml Lösungsmittel).

Das Lösungsmittel bestand aus einer Mischung von 500 µl 0,5 molare H₂SO₄ und 5 ml Acetonitril, die mit Reinstwasser zu 50 ml verdünnt wurde.

10 Die Auswertung erfolgte durch Peakflächenvergleich mittels der externen Standardmethode.

Die Durchführung dieser Standardmethode ist dem Fachmann bekannt.

Die Bestimmung der Komponenten im HCN-haltigen Eduktgas
15 Stickstoff (N₂), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Ammoniak (NH₃), Blausäure (HCN), Wasser (H₂O), Argon (Ar) / Sauerstoff (O₂) (entweder/oder), Wasserstoff (H₂) (nur bedingt) und Benzol als internem Standard erfolgte mittels Gaschromatographie. Verwendet wurde hierbei
20 der Gaschromatograph 6890 (Agilent, auf Basis des HP 6890) Der Gaschromatograph war für diese Analytik mit drei Trennsäulen: 1. HP-CPWAX 52CB 25m*0,32mm*0,2µm (hier wurden NH₃, HCN, Wasser und Benzol getrennt), 2. Molsieb 30m*0,32mm*12µm (hier wurden H₂, N₂, O₂, CO und Methan
25 getrennt) und 3. Plot Q 30m*0,32mm*20µm (hier wurden CO₂ und Benzol getrennt), zwei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD), einer Druckmesseinheit und einem Massendurchflußmesser (MDM) für Helium ausgestattet. Die Säule 1 war über einen Back Injektor mit dem Back Detektor

verbunden. Die Säulen 2 und 3 waren mit einem Front Injektor mit dem Front Detektor verbunden.

Die Durchführung dieser Standardmethode ist dem Fachmann bekannt.

- 5 Die Die Bestimmung der Komponenten Methylmercaptan (MC) und Methylmercaptopropionaldehyd (MMP) und Acrolein (AC) des im Kolonnenkopf austretenden Restgases erfolgte mittels Gaschromatographie. Verwendet wurde hierbei der Gaschromatograph 7890A (Agilent). Der Gaschromatograph war
10 für diese Analytik mit einer Trennsäule (HP-INNOWAX 60m*0,32mm*0,25µm) und einem Back Detektor (FID) ausgestattet. Die Durchführung dieser Standardmethode ist dem Fachmann bekannt.

Beispiel 1

- 15 Es wurde eine Apparatur wie in Fig. 1 gezeigt mit einer Kolonne von 70 mm Durchmesser verwendet, die mit 2 Packungen (C) und (E) ausgestattet war und die eine Höhe von jeweils 2500 und 1700 mm aufwies. Zwischen den Packungen befand sich ein Zwischensumpf (D), dem zum
20 Betrieb eines Kopfkreislaufs ein Strom (6) entnommen werden kann. Unterhalb der Kolonne befand sich der Kolonnensumpf mit einem Volumen von 4 Litern. Das Schema dieser Vorrichtung ist beigefügt (siehe Figur 1).

- 25 Mit dem Strom (1) wurden 8,98 kg/h rohes Produktgas der Cyanwasserstoffherstellung nach dem Andrussow-Verfahren über den Gasventilator (B) in den Kolonnensumpf A zugeführt, das auf das Gewicht bezogen enthielt: HCN: 8,87%, H₂O: 3,88 %, H₂: 1,33 %, N₂: 76,01 %, O₂: 1,48 %, CO:

5,67 %, CO₂: 1,13 %, CH₄: 0,39 %. Das eintretende Gas wurde an der Strahlpumpe (B) mit einem umlaufenden Strom (8) von 300 kg/h vermischt. Der Umlaufstrom war dabei so temperiert, dass im Kolonnensumpf (A) bei einem Füllstand
5 von 50% eine Temperatur von 50 °C herrschte. Der Zulaufstrom (7) auf die Packung (C) hatte bei 40 kg/h eine Temperatur von 35 °C.

Der Methylthiopropionaldehyd wurde mit einem Durchsatz von 2,966 kg/h über die Zuführung (2) in den Reaktor (G)
10 eingeführt. Er enthielt auf das Gewicht bezogen:

MMP: 96,46 %, H₂O: 2,77 %, MC: 0,2 %. Über die Zuleitung (3) wurden gleichzeitig 0,211 kg/h eines Gemisches aus 99 Gew.% MMP in der oben beschriebenen Zusammensetzung und 1 Gew.% Triethanolamin als Katalysator in den Reaktor (G)
15 eingeführt. Der Gesamtstrom (5) bestehend aus den Edukten und dem Kreislaufstrom (6) betrug in der Zuführung zur oberen Packung (E) 40 kg/h bei einer Temperatur von 6 °C.

Das molare Eduktverhältnis HCN/MMP entsprach 1. Das Produkt verließ den Kolonnensumpf mit 4,20 kg/h und hatte bezogen
20 auf das Gewicht folgende Zusammensetzung: MMP-CN: 90,43 %, H₂O: 7,82 %, MMP: 0,14 %, HCN: 0,16 %, MC: 0,01 %. Das Abgas verließ den Kolonnenkopf mit 8,07 kg/h und hatte bezogen auf das Gewicht folgende Zusammensetzung: HCN: 0,00 %, MMP: 0,07 %, MC: 0,05 %, H₂O: 1,34 %, H₂: 1,48 %, N₂:
25 86,02 %, O₂: 1,64 %, CO: 6,31 %, CO₂: 1,26 %, CH₄: 0,44 %. Die Gase wurden einer Verbrennungsanlage zugeführt.

Beispiel 2

Es wurde die Apparatur aus Beispiel 1 verwendet.

Mit dem Strom (1) wurden 8,94 kg/h rohes Produktgas der Cyanwasserstoffherstellung nach dem Andrussow-Verfahren über den Gasventilator (B) in den Kolonnensumpf A zugeführt, das auf das Gewicht bezogen enthielt: HCN: 8,9
5 %, H₂O: 3,7 %, H₂: 1,3 %, N₂: 76,3 %, O₂: 1,5 %, CO: 5,6 %, CO₂: 1,1 %, CH₄: 0,4 %. Das eintretende Gas wurde an der Strahlpumpe (B) mit einem umlaufenden Strom (8) von 280 kg/h vermischt. Der Umlaufstrom war dabei so temperiert, dass im Kolonnensumpf (A) bei einem Füllstand von 50% eine
10 Temperatur von 49,8 °C herrschte. Der Zulaufstrom (7) auf die Packung (C) hatte bei 40 kg/h eine Temperatur von 35 °C.

Der Methylthiopropionaldehyd wurde mit einem Durchsatz von 2,976 kg/h über die Zuführung (2) in den Reaktor (G)
15 eingeführt. Er enthielt auf das Gewicht bezogen:

MMP: 96,9 %, H₂O: 2,8 %, MC: 0,2 %. Über die Zuleitung (3) wurden gleichzeitig 0,2 kg/h eines Gemisches aus 99 Gew.% MMP in der oben beschriebenen Zusammensetzung und 1 Gew.% Triethanolamin als Katalysator in den Reaktor (G)
20 eingeführt. Weiterhin wurden 2 kg/h des Sumpfproduktes über den Weg (13) in den Reaktor (G) eingeführt. Der Gesamtstrom (5) bestehend aus den Edukten und dem Kreislaufstrom (6) und dem Produktstrom (13) betrug in der Zuführung zur oberen Packung (E) 42 kg/h bei einer Temperatur von 5,5 °C.

25 Das molare Eduktverhältnis HCN/MMP entsprach 1. Das Produkt verließ den Kolonnensumpf mit 4,25 kg/h und hatte bezogen auf das Gewicht folgende Zusammensetzung:

MMP-CN: 90,06 %, H₂O: 8,81 %, MMP: 0,75 %, HCN: 0,21 %, MC: 0,01 %. Das Abgas verließ den Kolonnenkopf mit 7,88 kg/h

und hatte bezogen auf das Gewicht folgende Zusammensetzung:

HCN: 0,00 %, MMP: 0,09 %, MC: 0,10 %, H₂O: 0,6 %, H₂: 1,50
%, N₂: 86,60 %, O₂: 1,70 %, CO: 6,40 %, CO₂: 1,20 %, CH₄:
0,50 %. Die Gase wurden einer Verbrennungsanlage zugeführt.

Patentansprüche

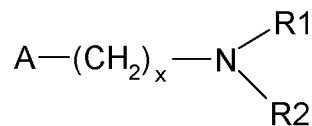
1. Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril, bei dem 3-Methylmercapto-propionaldehyd mit Cyanwasserstoff in
5 Gegenwart einer Base als Katalysator in einer Hauptreaktionszone zum Nitril umgesetzt wird und Restmengen an gasförmigem Cyanwasserstoff, welche die Hauptreaktionszone verlassen in einer Absorptions- und Nachreaktionszone enthaltend eine Mischung aus 3-
10 Methylmercaptopropion-aldehyd und Katalysator und wahlweise 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril absorbiert und weiter umgesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Absorptions- und Nachreaktionszone
15 enthaltene Mischung zumindest teilweise aus der Hauptreaktionszone stammt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptreaktionszone einen Rührreaktor oder Schlaufenreaktor beinhaltet.
- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptreaktionszone zusätzlich eine Strahlpumpe beinhaltet.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptions- und
25 Nachreaktionszone eine Vorrichtung zum In-Kontakt-Bringen eines Gases mit einer Flüssigkeit beinhaltet, vorzugsweise eine Kolonne, insbesondere eine Bodenkolonne, eine Füllkörperkolonne, einen

Blasensäulenreaktor, eine Tropfenkolonne oder wahlweise einen Reaktor mit mechanisch gerührtem Behälter, einem Tauchstrahlreaktor oder eine Strahlpumpe beinhaltet.

- 5 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptions- und Nachreaktionszone Teil eines Schlaufenreaktors sind.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Wesentlichen gasförmiger
10 Cyanwasserstoff in die Hauptreaktionszone eingebracht wird, vorzugsweise ein cyanwasserstoffhaltiges Produktgas aus einer Anlage zur Herstellung von Cyanwasserstoff.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet,
15 dass der Cyanwasserstoff-Gehalt des eingesetzten Gases von 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise von 5 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt von 6-22 Gew.% beträgt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator niedermolekulare
20 oder heterogene Amine, Lösungen von anorganischen Basen oder Mischungen aus Säuren und niedermolekularen Aminen verwendet werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet,
25 dass als niedermolekulare Amine Tri-(C₁-C₁₂-alkyl)-amine, vorzugsweise Triethylamin oder Triisopropanolamin, Dialkyalaralkylamine, vorzugsweise Dimethylbenzylamin, Dialkylaryllamine, vorzugsweise N,N-Dimethylanilin, heterozyklische Amine,

vorzugsweise Nicotinamid, Imidazol, Benzimidazol, 2-Fluorpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Picolin oder Pyrazin, verwendet werden.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
5 dass heterogene Amine der allgemeinen Formel



Formel I

oder Polyvinylpyridin verwendet werden, wobei

- 10 R_1 und R_2 Wasserstoff, Alkyl mit Kettenlängen zwischen C_1 und C_{12} , Aryl oder Heteroaryl sind;
 R_1 kann verschieden von R_2 sein
 X ist eine Zahl zwischen 0 und 6, und
 A ist ein natürliches oder synthetisches Harz, vorzugsweise ein Polystyrol.

- 15 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet dass der Katalysator gemäß Formel I eine Polymergebundene Base ausgewählt aus der Gruppe der homologen Dialkylaminoalkylpolystyrole oder Dialkylaminomakroretikulären Harze ist.

- 20 13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator gemäß Formel I
Diethylaminoethylpolystyrol,
Diethylaminomethylpolystyrol,
Dimethylaminomethylpolystyrol,
25 Diethylaminomethylmakroretikuläres Harz oder
Dimethylaminoethylpolystyrol ist.

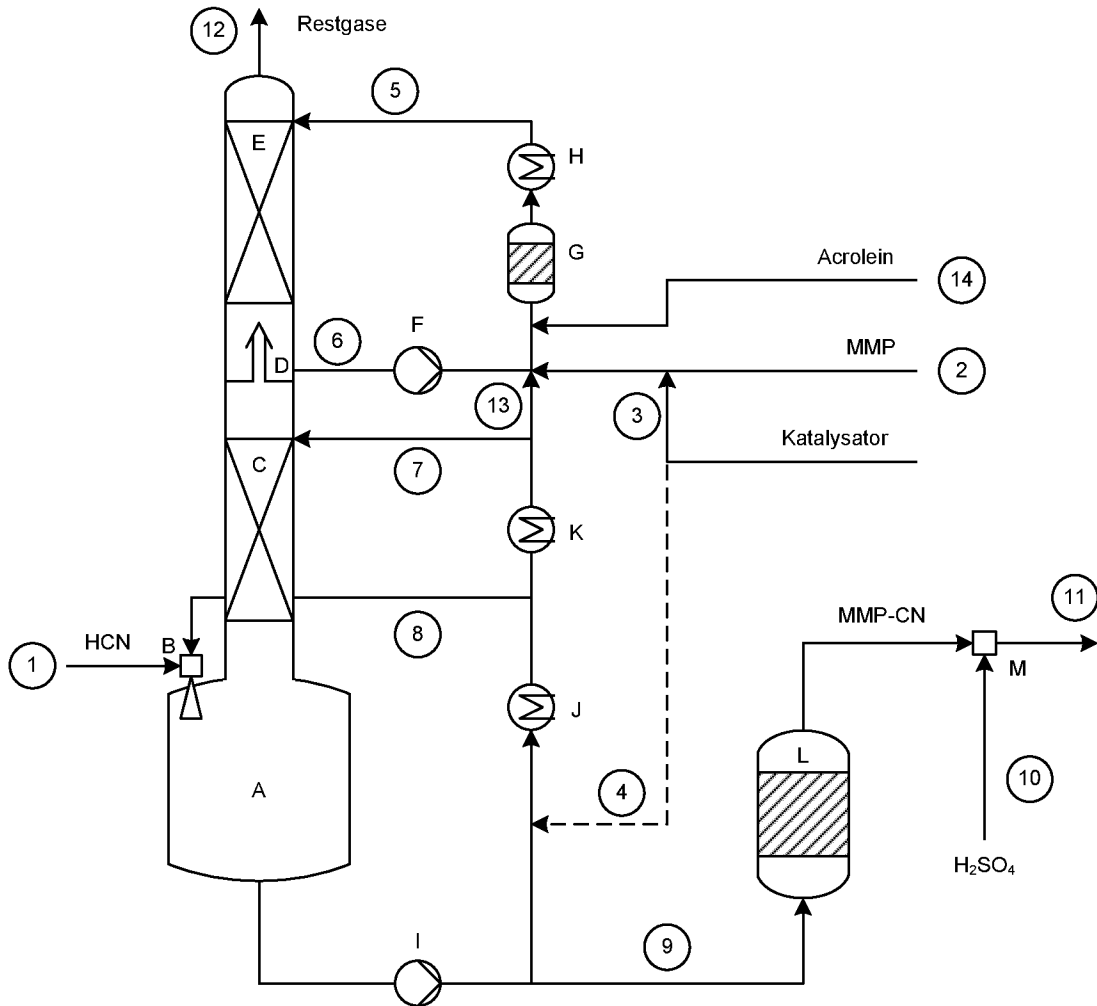
14. Verfahren gemäß Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet,
dass als anorganische Base Alkalihydroxid,
vorzugsweise NaOH oder KOH, Alkalicyanid, vorzugsweise
NaCN oder KCN, Alkalicarbonat, vorzugsweise Na₂CO₃
5 oder K₂CO₃, oder Alkalihydrogencarbonat, vorzugsweise
NaHCO₃ oder KHCO₃, alleine oder in gemischter Form
verwendet werden.
15. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
dass als Säure in den Mischungen aus Säuren und
10 niedermolekularen Aminen organischen Säuren,
vorzugsweise, kurzkettigen Fettsäuren, insbesondere
Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, oder
organische Sulfonsäuren, vorzugsweise
Trifluormethansulfonsäure oder Mineralsäuren,
15 vorzugsweise Schwefelsäure oder Phosphorsäure
verwendet werden.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch
gekennzeichnet, dass ein pH-Wert von 4,5 bis 6,0,
vorzugsweise 5,0-5,5 gemessen mit einer pH-Elektrode
20 bei 23°C und einem Wassergehalt von 2 bis 14 Gew.% in
der Hauptreaktionszone und der Absorptions- und
Nachreaktionszone eingestellt wird.
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptreaktionszone
25 bei einer Temperatur von 20°C bis 80°C, vorzugsweise
von 30°C bis 70°C, besonders bevorzugt von 35°C bis
65°C betrieben wird.
18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch
gekennzeichnet, dass die Absorptions- und

Nachreaktionszone bei einer Temperatur von 0°C bis 30°C, vorzugsweise von 4°C bis 15°C betrieben wird.

19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere Nachreaktionszone vor der Produktaustragsstelle von MMP-Cyanhydrin zur Vervollständigung der Umsetzung von HCN und MMP zum MMP-Cyanhydrin bei einer Temperatur von 20°C bis 80°C, vorzugsweise von 40°C bis 70°C, besonders bevorzugt von 45°C bis 65°C betrieben wird.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 dadurch gekennzeichnet, dass unter einem Absolutdruck von 0,9 bis 5 bar, vorzugsweise von 1,0 bis 3 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 1,5 bar gearbeitet wird.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Blausäure zu 3-(Methylthio)propanal von 0,98 bis 1,03, bevorzugt von 0,99 bis 1,01 ist.
22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gewichtsverhältnis von Katalysator zu 3-(Methylthio)propanal von 0,00005 bis 0,002 vorzugsweise von 0,0001 bis 0,001 verwendet wird.
23. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren im Batch, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird.

24. Verwendung eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 hergestellten MMP-Cyanhydrin-haltigen Reaktionsproduktes zur Herstellung von D,L-Methionin oder von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C319/20 C07C323/25
ADD.
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)
C07C
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 912 257 A (HERNANDEZ JAVIER A [ES] ET AL) 27 March 1990 (1990-03-27) Spalte 1, Reaktionsschema; Spalte 2, Zeilen 50-55;claims 1-7; examples 1,2 -----	1-24
X	US 5 756 803 A (CASSE CLAUDE [FR] ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) Spalte 1, Zeilen 20-32;claims 1-21; figure 1; example 3 -----	1-24

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 20 June 2012	Date of mailing of the international search report 02/07/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/052367

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4912257	A	27-03-1990	CA 1308419 C 06-10-1992
			DE 68902934 D1 29-10-1992
			DE 68902934 T2 08-04-1993
			DK 78889 A 22-08-1989
			EP 0330527 A1 30-08-1989
			ES 2005784 A6 16-03-1989
			ES 2045478 T3 16-01-1994
			GR 3005881 T3 07-06-1993
			HK 17793 A 12-03-1993
			IE 63393 B1 19-04-1995
			PT 89776 A 04-10-1989
			SG 125692 G 19-02-1993
			US 4912257 A 27-03-1990

US 5756803	A	26-05-1998	AR 001696 A1 26-11-1997
			AT 223364 T 15-09-2002
			AU 705292 B2 20-05-1999
			AU 5081696 A 07-11-1996
			BR 9601572 A 24-03-1998
			CA 2174808 A1 25-10-1996
			CN 1148041 A 23-04-1997
			DE 69623377 D1 10-10-2002
			DE 69623377 T2 17-04-2003
			EA 960019 A2 01-07-1996
			EP 0739870 A1 30-10-1996
			ES 2178695 T3 01-01-2003
			FR 2733231 A1 25-10-1996
			HU 9601061 A2 28-04-1997
			JP 2786424 B2 13-08-1998
			JP 8291137 A 05-11-1996
			NZ 286433 A 26-06-1998
			SG 87741 A1 16-04-2002
			US 5756803 A 26-05-1998
			ZA 9603178 A 11-11-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C319/20 C07C323/25
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 912 257 A (HERNANDEZ JAVIER A [ES] ET AL) 27. März 1990 (1990-03-27) Spalte 1, Reaktionsschema; Spalte 2, Zeilen 50-55; Ansprüche 1-7; Beispiele 1,2 -----	1-24
X	US 5 756 803 A (CASSE CLAUDE [FR] ET AL) 26. Mai 1998 (1998-05-26) Spalte 1, Zeilen 20-32; Ansprüche 1-21; Abbildung 1; Beispiel 3 -----	1-24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052367

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4912257	A	27-03-1990	CA 1308419 C 06-10-1992
			DE 68902934 D1 29-10-1992
			DE 68902934 T2 08-04-1993
			DK 78889 A 22-08-1989
			EP 0330527 A1 30-08-1989
			ES 2005784 A6 16-03-1989
			ES 2045478 T3 16-01-1994
			GR 3005881 T3 07-06-1993
			HK 17793 A 12-03-1993
			IE 63393 B1 19-04-1995
			PT 89776 A 04-10-1989
			SG 125692 G 19-02-1993
			US 4912257 A 27-03-1990

US 5756803	A	26-05-1998	AR 001696 A1 26-11-1997
			AT 223364 T 15-09-2002
			AU 705292 B2 20-05-1999
			AU 5081696 A 07-11-1996
			BR 9601572 A 24-03-1998
			CA 2174808 A1 25-10-1996
			CN 1148041 A 23-04-1997
			DE 69623377 D1 10-10-2002
			DE 69623377 T2 17-04-2003
			EA 960019 A2 01-07-1996
			EP 0739870 A1 30-10-1996
			ES 2178695 T3 01-01-2003
			FR 2733231 A1 25-10-1996
			HU 9601061 A2 28-04-1997
			JP 2786424 B2 13-08-1998
			JP 8291137 A 05-11-1996
			NZ 286433 A 26-06-1998
			SG 87741 A1 16-04-2002
			US 5756803 A 26-05-1998
			ZA 9603178 A 11-11-1996
-----	-----	-----	-----