

(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
2. März 2006 (02.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/021268 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 319/20**,
323/52

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007530

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2005 (12.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 041 250.2 26. August 2004 (26.08.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÖLLER, Alexander**
[DE/DE]; Philipp-Reis-Strasse 10, 63571 Gelnhausen
(DE). **HASSEBERG, Hans-Albrecht** [DE/DE]; Sommer-
bergstrasse 34, 63584 Gründau-Lieblos (DE). **HEINZEL,**
Harald [DE/DE]; Töpferstrasse 2, 63674 Altenstadt
(DE). **HÄFNER, Volker** [DE/DE]; Am Brühl 8, 63505
Langenselbold (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; Intellectual
Property Management, Patente und Marken, Standort
Hanau, Postfach 13 45, 63403 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF 2-HYDROXY-4-METHYLTHIOBUTYRIC ACID

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON 2-HYDROXY-4-METHYLTHIOBUTTERSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 2-hydroxy-4-methylthiobutyric acid, in which special alloy steel and/or nickel alloys are used in the various method steps.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Prozess zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure, in dem der Einsatz von speziellen legiertem Stahl und/oder Nickellegierungen.



WO 2006/021268 A1

Herstellung von 2-Hydroxy-4-Methylthiobuttersäure

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Prozess zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure, die den Einsatz von speziellen Werkstoffen für die
5 unterschiedlichen Verfahrensstufen beschreibt.

Stand der Technik

Nutritivitätsverbessernde Futtermittelzusatzstoffe sind heute ein unverzichtbarer Bestandteil der Tierernährung. Sie dienen der besseren Verwertung des Nahrungsangebotes,
10 stimulieren das Wachstum und fördern die Eiweißbildung. Einer der wichtigsten dieser Zusatzstoffe ist die essentielle Aminosäure Methionin, die vor allem in der Geflügelaufzucht als Futtermitteladditiv eine herausragende Stellung einnimmt. Auf diesem Gebiet haben, aber auch
15 sogenannte Methionin-Ersatzstoffe wie das Methionin-Hydroxy-Analog (abgekürzt MHA) nicht unerhebliche Bedeutung, da sie ähnliche wachstumsstimulierende Eigenschaften aufweisen wie die dafür bekannte Aminosäure.

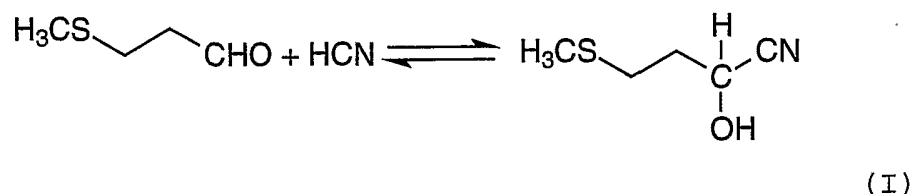
Die racemische Form der 2-Hydroxy-4-methylthio-buttersäure
20 ist ein seit langem bekannter Methionin-Ersatzstoff, der hauptsächlich in der Tierernährung, insbesondere bei der Aufzucht von Geflügel, als Futtermittelzusatz Verwendung findet. Dieses MHA kann statt Methionin verwendet werden und verbessert wie dieses beispielsweise die Ausbeute an
25 Brustfleisch bei Geflügel. Darüber hinaus findet es in Form seines Calciumsalzes bei Behandlung der Nierensuffizienz auch pharmazeutische Verwendung.

Eingesetzt wird MHA meist in Form wässriger Konzentrate, wobei diese neben dem Monomeren noch einen gewissen Anteil
30 an Oligomeren, hauptsächlich die di- und trimeren linearen Estersäuren enthalten. Der Gehalt an diesen Oligomeren hängt von den Herstellungsbedingungen und der gewählten Konzentration ab.

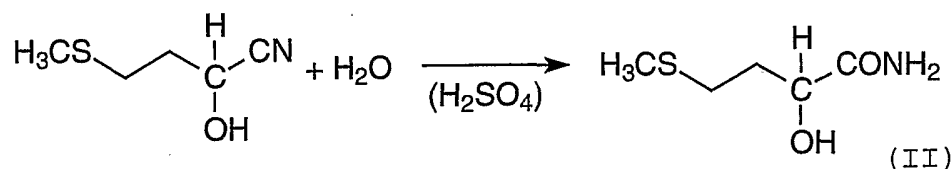
Es ist allgemein bekannt, dass 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure durch Hydratisierung und sukzessive Hydrolyse von 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril im schwefelsauren Medium kontinuierlich oder batchweise
 5 hergestellt werden kann.

Die Synthese wird beispielsweise gemäß EP- A-0 874 811, aber nicht ausschließlich wie folgt durchgeführt:

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung von MHA geht von 3-Methylthiopropionaldehyd, auch als
 10 Methylmercaptopropionaldehyd oder MMP bezeichnet, aus, der mit Cyanwasserstoff zum 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril, auch als MMP-Cyanhydrin oder MMP-CH bezeichnet, umgesetzt wird (Gleichung I).

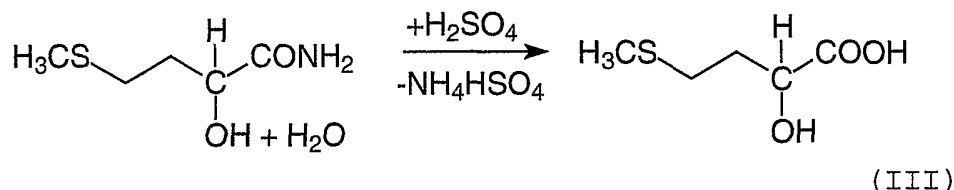


15 Das entstandene MMP-Cyanhydrin wird anschließend üblicherweise mit starken Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Salzsäure über die Zwischenstufe des 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramids, auch als MHA-Amid bezeichnet (Gleichung II)



20

zum Methioninhydroxyanalogen (MHA) hydrolysiert (Gleichung III).



Diese Hydrolyse kann sowohl ein- als auch zweistufig durchgeführt werden, wobei unter „Stufen“ zu verstehen ist, dass zur Hydrolyse des MMP-CH's entweder einmal oder
 5 zweimal Mineralsäuren und/oder Wasser zugesetzt wird.

So wird beispielsweise die Hydrolyse des MMP-CH so geführt, dass in einer ersten Stufe das MMP-CH mit 60-85 gew.-%iger, bevorzugt mit 65-80 gew.-%iger Schwefelsäure im Molverhältnis MMP-CH zu H₂SO₄ von 1,0:0,5 bis 1:1,0, vorzugsweise 1:0,6 bis 1:0,95 bei Temperaturen von 30-90°C, vorzugsweise 50-70°C zur Herstellung von MHA-Amid
 10 hydrolysiert wird. Hierbei entsteht aus dem MMP-Cyanhydrin das MHA-Amid, wobei die entstehende Mischung weiterhin im wesentlichen frei von nicht-umgesetzten MMP-Cyanhydrin ist.
 15 Die Hydrolyse verläuft nahezu quantitativ. Das MHA-Amid wird in einer zweiten Stufe unter Zugabe von Wasser ohne weitere Zugabe von H₂SO₄ (es wird beispielsweise eine Schwefelsäurekonzentration von <40% eingestellt) bei Temperaturen bis 140°C, bevorzugt ≤ 110°C hydrolysiert.

20 Es werden darüber hinaus weitere Verfahren beschrieben, die sich in der Regel lediglich durch den Downstream-Prozess unterscheiden. So wird in der Schrift JP-B-7-97970 die Extraktion von MHA aus der Reaktionsmischung mit Methylisobutylketon beschrieben. EP-A-863 135 beschreibt
 25 ein anderes Verfahren mit Zugabe von Ammoniumbisulfat zur Hydrolyselösung. Nach der Reaktion wird ein mit Wasser nicht mischbares, organisches Lösungsmittel zugegeben, mit dem Ergebnis, dass sich in der organischen Phase das MHA anreichert. Es ist weiterhin beschrieben, dass die wässrige
 30 Phase mit einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel

versetzt werden kann, um das entsprechende Ammoniumsulfat auszufällen.

Weitere Verfahren zur Gewinnung von MHA ohne den Einsatz eines organischen Extraktionslösungsmittel, sind
5 beispielsweise in US 4,912,257 oder EP-A-1 149 073 beschrieben. Bei allen diesen Verfahren liegen unterschiedliche Medien komplexer Zusammensetzung mit unterschiedlichen pH-Werten und entsprechende Korrosivität vor. Diese Korrosivität bewirkt, dass jährlich erhebliche
10 Investitionsmittel für die Instandsetzung infolge von falscher Werkstoffauswahl bei oben genannten Prozess erforderlich sind.

Üblicherweise fertigt man die für Produktionsprozesse in korrosiven komplexen Medien benötigten Apparate und
15 Rohrleitungen aus emaillierten Bauteilen, die sich ausgewiesenermaßen durch hohe Korrosionsbeständigkeit für saure Medien auszeichnen. Emaillierte Bauteile besitzen den Nachteil, dass sie gegenüber mechanischen Belastungen, wie sie besonders bei der Montage oder dem täglichen
20 Produktionsbetrieb auftreten, sehr empfindlich sind. Ist die emaillierte Oberfläche erst einmal beschädigt, ist die Korrosion nicht mehr aufzuhalten, da das Trägermaterial in der Regel aus Normalstahl besteht, welcher bekanntermaßen gegenüber sauren Medien wenig beständig ist.

25 Ein weiterer Nachteil emaillierter Bauteile besteht darin, dass sie in gesonderten Produktionsstätten langwierig vorgefertigt werden müssen und häufig nicht in den gewünschten Abmessungen zur Verfügung stehen. Dies kann unter Umständen zu langen Anlagenstillständen und daraus
30 resultierenden ökonomischen Verlusten führen. Aufgrund der schlechten Wärmeübergangskoeffizienten von emaillierten Bauteilen müssen beispielsweise entsprechende Wärmetauscher großvolumiger gefertigt werden. Dies schlägt sich ebenso in höheren Investitionskosten nieder.

Ein weiterer Nachteil emaillierter Bauteile stellt aufgrund der begrenzten Fertigungsmöglichkeiten die daraus resultierende hohe Anzahl erforderlicher Flanschverbindungen dar, die als potentielle
5 Leckagemöglichkeiten erhöhte Aufwendungen für Umweltschutzmaßnahmen erforderlich machen. Ein weiterer Nachteil des Werkstoffes Emaille ist darin zu sehen, dass aufgrund fertigungstechnischer Hindernisse, konstruktive Freiheitsgrade bei der Fertigung von speziellen
10 ressourcenschonenden Apparaten stark limitiert sind.

Zwar ist beispielsweise für einen kontinuierlichen Prozess zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure in der Patentanmeldung WO96/40630 beschrieben, dass bei den eingesetzten Reaktionsapparaten, Pumpen und Wärmetauscher
15 auf korrosionsresistente Werkstoffe zu achten ist, aber eine Angabe um welche es sich hierbei handelt fehlt.

In der Dechema-Werkstoff-Tabelle (1969, 1971) werden für schwefelsaure Medien austenitische Stähle empfohlen, aber in den für die Reaktion benötigten Konzentrationen und
20 Temperaturen als nicht beständig eingestuft. Die angegebenen Abtragungsraten sind im Hinblick auf die eventuelle daraus resultierenden Schwermetallbelastungen für das in die Nahrungskette gelangende Endprodukt MHA nicht zu tolerieren. Die Korrosionsbeständigkeit von
25 Werkstoffen wird generell z.B. durch Messung der Abtragungsraten in mm p.a. als Maßstab für die erfolgte Korrosion (Definition in Römppe's Lexikon der Chemie, 1990, Seite 2344) ermittelt.

Im vorliegenden Zusammenhang, als korrosionsbeständig
30 anzusehen sind Werkstoffe mit Abtragungsraten mindestens kleiner als 0,06 mm p.a. bei Temperaturen von $\leq 60^{\circ}\text{C}$, oder kleiner als 0,10 mm p.a. bei Temperaturen von $\leq 110^{\circ}\text{C}$

Auch wurde in der Dechema-Werkstoff-Tabelle (1969) im Kapitel Schwefelsäure, Blatt 17, beschrieben, dass durch

Zulegieren von Kupfer die Korrosionsbeständigkeit erheblich erhöht werden kann, aber die Abtragungsraten weiterhin unbefriedigend hoch sind. Es besteht für NiCrMoCu-Legierungen eine sogenannte Beständigkeitslücke zwischen
5 31-82% wässrige Schwefelsäure und Temperaturen $>20^{\circ}\text{C}$. Die Abtragungsraten liegen beispielsweise bei 80°C und Schwefelsäure Konzentrationen zwischen 10 und 78% bei ca. 0,1 mm per annum (p.a.).

Auch ist nach H. Zitter, Werkstoffe und Korrosion 7 (1957),
10 758 bekannt, dass Stähle der Zusammensetzung 18% Cr, 22% Ni, 3% Mo und 2% Kupfer im Konzentrationsbereich von 60 bis 80% Schwefelsäure, bei 60°C Abtragungsraten von bis zu 1,8 mm p.a. aufweisen. Weiterhin ist aus der Dechema-Werkstoff-Tabelle bekannt, dass Nickel-Legierungen in
15 schwefelsauren Medien korrosionsresistent sind. So wird beispielsweise für Hastelloy F (48% Ni, 22% Cr, 15% Fe, 6,5% Mo, 2% NS+Ta) eine gute Beständigkeit im Konzentrationsbereich von 2-96% bei Raumtemperatur angegeben. Bei Temperaturen von 66 bzw. 80°C sind die für
20 den MHA-Prozess nicht akzeptablen Abtragungsraten von < 8 mm p.a. angegeben. Außerdem wird berichtet, dass Nickel-Molybdän-Chrom-Legierungen vom Typ (NiMo18Cr17W) bei Raumtemperatur allen Schwefelkonzentrationen widerstehen.

Bei 70°C und Schwefelsäurekonzentrationen von $< 15\%$ ist der
25 Abtrag noch als günstig zu bezeichnen. Bei höheren Konzentrationen betragen die Abtragungsraten in der Spitze bis zu 0,5-0,75 mm p.a. So beträgt beispielsweise gemäß Nickel-Informationsbüro GmbH, Düsseldorf (1961, Oktober), Seite 36, für die Legierung Hastelloy C (54% Ni, 16% Mo,
30 16% Cr, 4% W, 4-6% Fe, 0,05-0,07% C) bei 70°C in 40%iger Schwefelsäure die Abtragungsrate 0,2 mm p.a. Als einziger für die oben genannten Reaktionsbedingungen geeigneter Werkstoff mit akzeptablen Korrosionsraten ist Zirkon anzusehen, der sich aber in vielen Anwendungsfällen aus
35 ökonomischer Sicht verbietet. Auch wurden Normalstahl mit

Teflon-Beschichtung oder andere mögliche Werkstoffe, aber ohne näher auf diese einzugehen, genannt. In Beispiel 22 der WO96/40630, wird der Einsatz eines Strömungsrohres, gefertigt aus Normalstahl und mit einer Teflon-

- 5 Beschichtung, beschrieben. Solche Verbundkonstruktionswerkstoffe besitzen die gleichen Nachteile wie Emaille, beispielsweise aber nicht ausschließlich bezogen auf Wärmedurchgangskoeffizienten und/oder Freiheitsgrade bei der Konstruktion/Fertigung.

10 Aufgabe der Erfindung

Es ist daher Aufgabe dieser Erfindung, für die jeweiligen Verfahrensstufen des oben beschriebenen Prozesses geeignete Konstruktionswerkstoffe für Maschinen und Apparate bereitzustellen.

15 Beschreibung der Erfindung

- Es wurden nun für die Herstellung von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure Werkstoffe gefunden, die in der Regel die oben genannten Nachteile nicht besitzen. Das heißt, überflüssige Flanschverbindungen können dank anwendbarer
- 20 Fügetechniken vermieden werden. Das reduziert in hohem Maße die Leckageanfälligkeit und trägt in einem großen Maße zu einem verbesserten Umweltschutz bei. Mechanische Belastungen, wie sie im allgemeinen Produktionsbetrieb und bei der Montage auftreten, führen zu keinem das
- 25 Korrosionsverhalten beeinflussende Schäden. Der konstruktiven Optimierung von Reaktionsapparaten sind keine Grenzen gesetzt. Dank der niedrigen Wärmedurchgangswiderstände lassen sich beispielsweise Wärmetauscher mit geringem, ressourcenschonenden Bauvolumen
- 30 fertigen.

Ein Aspekt dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure, bei dem das durch Blausäureanlagerung an 3-Methylthiopropionaldehyd

erhaltene Additionsprodukt 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril mit Schwefelsäure über das Intermediat 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril zum 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid und die anschließende Umsetzung zu 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure in, für die eingesetzten Reaktionsmedien korrosionsbeständigen, aus legiertem Stahl oder entsprechenden Nickellegierungen gefertigten Reaktionsbehältern durchgeführt wird.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure, bei dem das durch Blausäureanlagerung an 3-Methylthiopropionaldehyd erhaltene Additionsprodukt 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril mit Schwefelsäure über das Intermediat 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Reaktionsbehältern aus legiertem Stahl oder entsprechenden Nickellegierungen durchgeführt wird, welche eine Abtragungsrate von $<0,06$ mm p.a., vorzugsweise $<0,025$ mm p.a., besonders bevorzugt $<0,015$ mm p.a., ganz besonders bevorzugt $<0,01$ mm p.a. bei Temperaturen $\leq 60^{\circ}\text{C}$, und $<0,1$ mm p.a., vorzugsweise $<0,06$ mm p.a., besonders bevorzugt $<0,05$ mm p.a., ganz besonders bevorzugt $<0,035$ mm p.a. bei Temperaturen $\leq 110^{\circ}\text{C}$ aufweisen.

Im Gegensatz zur oben beschriebenen Literatur, wurde überraschender Weise gefunden, dass Legierungen des Typs beispielsweise XNiMoCu oder NiMoCrW unter den oben genannten Prozessbedingungen eingesetzt werden können. Es wurde überraschend gefunden, dass Legierungen des Typs $X_1\text{NiMoCu}$ wie z.B. $X_1\text{NiCrMoCu}$ 32287 (1.4562) und NiMoCrW wie z.B. NiCr 31Mo14W (2.4602) oder NiMo16Cr15W (Hastelloy C-246) unter den beim MHA-Prozess herrschenden Bedingungen akzeptable Abtragungsraten aufweisen. Legierungen des Typs $X_1\text{NiMoCuN}$ beispielsweise der Typ $X_1\text{NiMoCuN}$ 25205 (1.4539)

bzw. X1NiCrMoCu 31274 (1.4563) sind allerdings nicht geeignet. Darüber hinaus hat sich der Werkstoff vom Typ NiCr23Mo16Al (2.4605) bzw. NiCr22Mo9Nb (2.4856) überraschenderweise als geeignet herausgestellt.

- 5 Im einzelnen wurden folgende Werkstoffe für die entsprechenden Verfahrensschritte gefunden:

Für die Verfahrensstufe, Umsetzung von 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril zu 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid eignen sich als Konstruktionswerkstoffe für Temperaturen
10 $\leq 60^{\circ}\text{C}$, für Reaktoren, Wärmetauscher, Pumpen und Rohrleitungen die Werkstoffe 2.4602, 2.4605, 2.4856, 1.4562.

Die Klassifizierung der Legierungen wurde gemäß DIN EN 10027-2 von 1992 vorgenommen.

- 15 Für die sogenannte Hydrolysestufe von 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid zur 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure bei Temperaturen $\leq 110^{\circ}\text{C}$ wurde für die Konstruktion der Reaktoren und Wärmetauscher nur Werkstoff 2.4605 als
geeignet gefunden. Für die Rohrleitungen eignen sich die
20 Werkstoffe 2.4602 und 2.4605. Als Konstruktionswerkstoff für Pumpen wurde gefunden, dass sich die Werkstoffe 2.4819 (Hastelloy C-276) und 2.4605 eignen.

- Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Diese dienen nur zur
25 Veranschaulichung der Erfindung und sind in keinem Fall als Limitierung in Art und Umfang dieser zu sehen.

Beispiel 1

- Der Reaktionsbehälter, in dem das 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril in Gegenwart von 65-70-%iger
30 Schwefelsäure bei $50-60^{\circ}\text{C}$ zu 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid umgesetzt wird, wurde mit Werkstoffproben vom Typ 1.4562 bestückt und nach 250

Stunden begutachtet. Es wurde eine Abtragungsrate von < 0,01 mm p.a. ermittelt.

Beispiel 2

Es wurde gemäß Beispiel 1 verfahren, jedoch eine
5 Werkstoffprobe vom Typ 2.4605 eingesetzt. Es wurde eine Abtragungsrate von < 0,01 mm p.a. ermittelt.

Beispiel 3

Der Reaktionsbehälter, in dem das 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid durch Wasserzugabe
10 (Schwefelsäurekonzentration <40%) bei 110°C zu 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure umgesetzt wird, wurde mit Werkstoffproben vom Typ 2.4602 bestückt und nach 250 Stunden begutachtet. Es wurde eine Abtragungsrate von 0,031 mm p.a. ermittelt.

15 Beispiel 4

Es wurde gemäß Beispiel 3 verfahren, jedoch wurde eine Werkstoffprobe vom Typ 2.4605 500 Stunden den Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Es wurde eine Abtragungsrate von 0,02 mm p.a. ermittelt.

20 Beispiel 5

Es wurde gemäß Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde eine Werkstoffprobe vom Typ 2.4856 eingesetzt. Es wurde eine Abtragungsrate von < 0,01 mm p.a. ermittelt.

Vergleichsbeispiel A

25 Es wurde gemäß Beispiel 4 verfahren, jedoch wurde eine Werkstoffprobe vom Typ Emaille WWG911 (Lieferant Fa. Pfaudler, Pfaudler Strasse D-68723 Schwetzingen) eingesetzt. Es wurde eine Abtragungsrate von 0,021 mm p.a. ermittelt.

Vergleichsbeispiel B

- Es wurde gemäß Vergleichsbeispiel A verfahren. Eingesetzt wurde ein Emaille 3009 (Lieferant Fa. DeDietrich, Niederbronn / Frankreich). Die Abtragungsrate betrug
- 5 0,033 mm p.a..

Vergleichsbeispiel C

Es wurden Reaktionsbedingungen wie bei Beispiel 1 gewählt, jedoch wurde ein Werkstoff vom Typ 1.4539 eingesetzt. Die Abtragungsrate betrug 0,069 mm p.a.

10 Vergleichsbeispiel D

Es wurde gemäß Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde ein Werkstoff vom Typ 1.4563 eingesetzt. Es wurde eine Abtragungsrate von 0,06 mm p.a. ermittelt.

Vergleichsbeispiel E

- 15 Es wurde gemäß Beispiel 3 verfahren, jedoch wurde ein Werkstoff vom Typ 1.4562 für 250 Stunden den Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Es wurde eine Abtragungsrate von 0,37 mm p.a. ermittelt.

Vorgenannte Untersuchungen erfolgten gemäß ASTM G4-68.

- 20 Dabei wurden gebeizte Coupons (60 x 20 mm) aus dem betreffenden Werkstoff im Reaktionsmedium eingesetzt. Die Beizung wurde bei Raumtemperatur für 1 bis 2 Stunden durchgeführt. Als Beizlösung wurde 24 Vol.% wässrige HF (40%), 8 Vol.% wässrige HNO₃ (65%) in Wasser verwendet.

- 25 Nach Ablauf der Testzeit wurden die Proben nacheinander mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend mit einem Heißluftgebläse bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der durch Korrosion bedingte Gewichtsverlust wurde dann durch Wägung und Vergleich mit dem ursprünglichen Gewicht

des Coupons ermittelt. Aus dem Gewichtsverlust wurde die Abtragungsrate in mm p.a. berechnet.

Eine Zusammenfassung aller untersuchten Werkstoffe, deren Zusammensetzung ist in Tabelle 1 gegeben. Die Ergebnisse
5 der Beispiele 1- 5, sowie Vergleichsbeispiele A-E sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1

Werkstoffe zum Einsatz im MHA-Prozess
(Angaben zur Zusammensetzung in %)

Werkstoff Nr	Kurzname	Fe	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	N	W	Nb	Mn	Co
1.4539	X1NiCrMoCuN 25 20 5	Rest	19-21	24-25	4-5	1-2	----	0,04-0,15	---	---	---	---
1.4562	X1NiCrMoCu 32 28 7	Rest	26-28	30-32	6-7	1-1,4	---	0,15-0,25	---	---	---	---
1.4563	X1NiCrMoCu 31 27 4	Rest	26-28	30-32	3-4	0,8- 1,5	---	---	---	---	<=2	---
2.4602	NiCr21Mo14W	2-6	20-22,5	Rest	12,5-14,5	---	---	---	2,5-3,5	---	---	< 2,5
2.4605	NiCr23Mo16Al	max 1,5	22-24	Rest	15-16,5	---	0,1-0,4	---	---	---	max 0,5	max 0,3
2.4819	NiMo16Cr15W (Hastelloy C-276)	4-7	15-16,5	Rest	15-17	---	---	---	3-4,5	---	---	< 2,5
2.4856	NiCr22Mo9Nb	4	22	Rest	9	---	---	---	---	3,8	---	---

Tabelle 2

Beispiel / Vergleichsbsp.	Werkstoff	Temperatur, °C	Einsatzdauer, (h)	Abtragungsra- te, mm p.a.	Eignung des Werkstoffes
1	1.4562	50-60	250	<0,01	ja
2	2.4605	50-60	250	<0,01	ja
3	2.4602	110	250	0,031	ja
4	2.4605	110	500	0,02	ja
5	2.4856	50-60	250	<0,01	ja
A	Emaille WWG911	110	500	0,021	ja
B	Emaille 3009	110	500	0,033	ja
C	1.4539	50-60	250	0,069	nein
D	1.4563	50-60	250	0,06	nein
E	1.4562	110	250	0,37	nein

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure, bei dem das durch
Blausäureanlagerung an 3-Methylthiopropionaldehyd
5 erhaltene Additionsprodukt 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril mit Schwefelsäure über das Intermediat 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril zum 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid und die anschließende Umsetzung
10 zu 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure in, für die eingesetzten Reaktionsmedien korrosionsbeständigen, aus legiertem Stahl und/oder Nickellegierungen gefertigten Reaktionsbehältern durchgeführt wird.
15
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion 2-Hydroxy-4-methylthiobutyronitril zu 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid bei Temperaturen $\leq 60^{\circ}\text{C}$ in Reaktoren, Wärmetauscher, Pumpen und Rohrleitungen,
20 die aus einem Werkstoff ausgewählt aus der Gruppe von 2.4602, 2.4605, 2.4856 und 1.4562 gefertigt wurden, durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktoren, Wärmetauscher, Pumpen und
25 Rohrleitungen aus dem Werkstoff 2.4602 gefertigt wurden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktoren, Wärmetauscher, Pumpen und
30 Rohrleitungen aus dem Werkstoff 2.4605 gefertigt wurden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktoren, Wärmetauscher, Pumpen und Rohrleitungen aus dem Werkstoff 2.4856 gefertigt sind.

6. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktoren, Wärmetauscher, Pumpen und Rohrleitungen aus dem Werkstoff 1.4562 gefertigt sind.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Werkstoffe eine Abtragungsrate von $<0,06$ mm p.a. bei Temperaturen $\leq 60^\circ\text{C}$ aufweisen.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestufe von 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid zur 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure bei Temperaturen $\leq 110^\circ\text{C}$ in Reaktoren und Wärmetauschern aus Werkstoff 2.4605 durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestufe von 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid zur 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure bei Temperaturen $\leq 110^\circ\text{C}$ mit Rohrleitungen aus den Werkstoffen 2.4602 oder 2.4605 durchgeführt wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mit Rohrleitungen aus dem Werkstoff 2.4605 durchgeführt wird.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestufe von 2-Hydroxy-4-methylthiobutyramid zur 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure bei Temperaturen $\leq 110^\circ\text{C}$ mit Pumpen aus den Werkstoffen 2.4819 (Hastelloy C-276) oder 2.4605 durchgeführt wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mit Pumpen aus dem Werkstoff 2.4819 durchgeführt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 1, 8, 9 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Werkstoffe eine Abtragungsrate von $<0,1$ mm p.a. bei Temperaturen $\leq 110^{\circ}\text{C}$ aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/007530

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C319/20 C07C323/52

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)

IPC 7 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/40630 A (NOVUS INTERNATIONAL, INC) 19 December 1996 (1996-12-19) cited in the application page 4, line 8 - line 15; example 22 ----- -/--	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

8 November 2005

Date of mailing of the international search report

17/11/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/007530

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KIRCHHEINER R ET AL: "NICROFER 5923 HMO, EIN NEUER HOCHKORROSIONSBESTAENDIGER WERKSTOFF FUER DIE CHEMISCHE INDUSTRIE, DIE UMWELTTECHNIK UND VERWANDTE ANWENDUNGEN" WERKSTOFFE UND KORROSION, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, DE, vol. 43, no. 8, 1 August 1992 (1992-08-01), pages 388-395, XP000349761 ISSN: 0947-5117 das ganze Dokument, insbesondere Seite 392, linke Spalte, letzter Absatz - Seite 393, linke Spalte, Zeile 6</p>	1-13
A	<p>KOHLER M ET AL: "NICROFER 2509 SI 7, EIN NEUER KORROSIONSBESTANDIGER WERKSTOFF FUR DIE HANDHABUNG HEISSER, HOCHKONZENTRIERTER MINERALSAUREN ALLOY 700 SI, A NEW CORROSION RESISTANT MATERIAL FOR HANDLING OF HOT, HIGHLY CONCENTRATED MINERAL ACIDS" WERKSTOFFE UND KORROSION, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, DE, vol. 46, no. 1, January 1995 (1995-01), pages 18-26, XP000494679 ISSN: 0947-5117 das ganze Dokument, insbesondere Seite 22, rechte Spalte, Zeile 5 - Seite 24, linke Spalte, Zeile 10</p>	1-13
A	<p>DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SUDO, SHOJI ET AL: "Preparation of methionines" XP002352909 retrieved from STN Database accession no. 2003:271701 abstract & JP 2003 104959 A2 (NIPPON SODA CO., LTD., JAPAN) 9 April 2003 (2003-04-09)</p>	1-13

Information on patient family members

PCT/EP2005/007530

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/007530

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003104959	A2	---	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/007530

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C319/20 C07C323/52

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96/40630 A (NOVUS INTERNATIONAL, INC) 19. Dezember 1996 (1996-12-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 8 - Zeile 15; Beispiel 22 ----- -/--	1-13



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 älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. November 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seufert, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>KIRCHHEINER R ET AL: "Nicrofer 5923 HMO, EIN NEUER HOCHKORROSIONSBESTÄNDIGER WERKSTOFF FÜR DIE CHEMISCHE INDUSTRIE, DIE UMWELTECHNIK UND VERWANDTE ANWENDUNGEN"</p> <p>WERKSTOFFE UND KORROSION, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, DE, Bd. 43, Nr. 8, 1. August 1992 (1992-08-01), Seiten 388-395, XP000349761 ISSN: 0947-5117</p> <p>das ganze Dokument, insbesondere Seite 392, linke Spalte, letzter Absatz - Seite 393, linke Spalte, Zeile 6</p> <p>-----</p>	1-13
A	<p>KOHLER M ET AL: "Nicrofer 2509 SI 7, EIN NEUER KORROSIONSBESTÄNDIGER WERKSTOFF FÜR DIE HANDHABUNG HEISSE, HOCHKONZENTRIERTER MINERALSAUREN ALLOY 700 SI, A NEW CORROSION RESISTANT MATERIAL FOR HANDLING OF HOT, HIGHLY CONCENTRATED MINERAL ACIDS"</p> <p>WERKSTOFFE UND KORROSION, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, DE, Bd. 46, Nr. 1, Januar 1995 (1995-01), Seiten 18-26, XP000494679 ISSN: 0947-5117</p> <p>das ganze Dokument, insbesondere Seite 22, rechte Spalte, Zeile 5 - Seite 24, linke Spalte, Zeile 10</p> <p>-----</p>	1-13
A	<p>DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SUDO, SHOJI ET AL: "Preparation of methionines"</p> <p>XP002352909 gefunden im STN Database accession no. 2003:271701 Zusammenfassung & JP 2003 104959 A2 (NIPPON SODA CO., LTD., JAPAN) 9. April 2003 (2003-04-09)</p> <p>-----</p>	1-13

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2005/007530

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Januar 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/007530

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2003104959 A2		---	

