

Lagerstables 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril

Gegenstand der Erfindung ist ein 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril (MMP-CN) mit sehr guter Lagerstabilität, das aus 3-(Methylthio)propanal (= 5 Methylmercaptopropionaldehyd, MMP) und Cyanwasserstoff (HCN) hergestellt wurde sowie das Verfahren zu seiner Herstellung. Insbesondere beschreibt die Erfindung einen Prozess zur Darstellung von lagerstabilem MMP-CN, wobei das Produkt im Verhältnis zum nicht umgesetzten MMP 10 überstöchiometrische Mengen an Blausäure enthält.

2-Hydroxy-4-(methylthio)butannitril (MMP-Cyanhydrin) ist ein Intermediat für die Darstellung von D,L-Methionin und dem Methionin-Hydroxy-Analogen 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure (MHA). Methionin ist eine essentielle 15 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 20 (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 25 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 bekannt, Methionin nach einem vierstufigen Verfahren herzustellen. Im ersten Schritt wird durch Addition von HCN an MMP in Gegenwart von Triethylamin das MMP-Cyanhydrin
5 hergestellt. Die eingesetzte Menge an HCN entspricht 1,05 Mol in Bezug zur eingesetzten Menge an MMP. Dann wird das MMP-Cyanhydrin in einem zweiten Schritt mit Ammoniak umgesetzt, wodurch das 2-Amino- 4-methylthiobutyronitril gebildet wird, das dann in einem dritten Schritt in
10 Gegenwart eines Ketons und eines Alkalihydroxids unter Bildung des Methylthiobutyramids hydrolysiert wird, das 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
15 einem Medium erhalten, das Pyridin oder ein Amin enthält (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
20 wird dann mit Schwefelsäure hydrolysiert, wodurch unmittelbar das Amid von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure 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.

25 Weiterhin wird in WO 96/40631 A1 die Herstellung von MMP-Cyanhydrin durch die Umsetzung von MMP mit Cyanwasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Additionsreaktionskatalysators beschrieben. Dort wurde gefunden, dass Triisopropanolamin, Nicotinamid, Imidazol, Benzimidazol,
30 2-Fluorpyridin, Poly-4-vinylpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Picolin und Pyrazin als

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
5 Amine, in denen wenigstens einer der an das Stickstoffatom gebundenen Nicht-Wasserstoff-Substituenten gemäß obiger Beschreibung eine Arylgruppe enthält, dazu dienen, die Reaktion zwischen MMP und Cyanwasserstoff zu MMP-Cyanhydrin zu katalysieren.

10 Vorzugsweise wird dabei der Cyanwasserstoff in einem 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-
15 Katalysatoren für die Additionsreaktion verwendet werden.

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
20 können als Puffer Gemische von Alkalisalzen von Säuren und 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
25 Stabilisierung von Cyanwasserstoff verwendeten Säuren zu 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
30 verwendeten Basen erhöhen diese unter den angegebenen

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
5 Lösung. Daher wirkt sich die Verwendung eines Puffersystems ebenfalls positiv auf die Produktstabilität aus.

Um die im Abgas des Reaktivabsorbers enthaltenen Restmengen an nicht umgesetzter HCN und MMP zurückzugewinnen und zur Vermeidung des Problems der Bildung von Nebenprodukten,
10 wird in US 5 756 803 eine Wasserwäsche nachgeschaltet, wobei große Mengen an Waschwasser in das Produkt gelangen, die einerseits zur Herstellung von Methionin wenigstens teilweise wieder entfernt werden müssen und die andererseits wiederum die Zersetzung des MMP-Cyanhydrins
15 begünstigen, was jeweils einen nicht unerheblichen Nachteil bedeutet. Der Wassergehalt im Produkt beträgt ca. 48 Gew.%.
20

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

JP2002-105048 offenbart schließlich ein Verfahren zur Herstellung von lagerstabilem 2-Hydroxy-4-
25 (methylthio)butannitril. Hierbei wird das 2-Hydroxy-4-(methylthio)butannitril aus MMP durch Reaktion mit Cyanwasserstoff (Blausäure) unter Verwendung geeigneter Katalysatoren hergestellt. Geeignete Katalysatoren sind z.B. Pyridin, Triethylamin oder eine anorganische Base wie
30 Kaliumkarbonat oder Ammoniak. Die eingesetzte Menge an

Cyanwasserstoff ist dabei 1 bis 1,1, vorzugsweise 1,02 bis 1,08 pro Mol MMP. Die Reaktion erfolgt bei 5 °C bis 40 °C bei Verweilzeiten zwischen 0,5 und 3 Stunden. Zur Stabilisierung des Cyanwasserstoffs wird der Mischung 30
5 bis 80 Gewichtsanteile (23 bis 44 Gew%) Wasser bezogen auf die eingesetzte Menge an 100 Gewichtsanteilen MMP zugegeben. Zur weiteren Produktstabilisierung wird dem Produkt auch nach einem eventuell nachgeschalteten Aufarbeitungsschritt eine Säure zugegeben, wobei der pH-
10 Wert zwischen 1 und 6, bzw. vorzugsweise zwischen 1 und 5 eingestellt wird.

Ebenso beschreibt JP2002-105048 für die bessere Stabilität von Cyanwasserstoff die Zugabe von Wasser in der Reaktion, vorzugsweise bis zu einem Gehalt von 23 bis 44 Gew.%
15 bezogen auf eingesetztes MMP, was zu ebensolchen Nachteilen führt.

Für das in JP2002-105048 bereitgestellte MMP-Cyanhydrin wurde auch lediglich anhand von Farbwerten eine Lagerstabilität für einen Zeitraum von nur 11 Tagen (264 h)
20 gezeigt. Eine Langzeitstabilität im Bereich mehrerer Wochen wurde nicht gezeigt und wird mit einem Produkt gemäß JP2002-105048, wie die Erfinder herausgefunden haben, auch nicht erreicht. Gerade eine Langzeitstabilität im Bereich mehrerer Wochen ist jedoch wünschenswert, weil nur so eine
25 dauerhaft sichere und verlustfreie Lagerung bewerkstelligt werden kann, und das Produkt nur dann auch nach mehreren Wochen Zwischenlagerung oder Transportzeit vorteilhaft in der Produktion der bereits genannten Wertstoffe Methionin oder MHA eingesetzt werden kann.

30 Die wesentlichen Nachteile der bisher in der Literatur

beschriebenen MMP-Cyanhydrin-Produkte und der zugehörigen Herstellverfahren bestehen darin, dass die Produkte nur vergleichsweise kurze Zeit, also im Bereich von einigen Tagen ausreichend lagerstabil sind bzw. die Verfahren
5 lediglich kurzzeitig stabile Produkte zur Verfügung stellen.

Weiter nachteilig ist, dass zur Erreichung einer hohen MMP-CN-Ausbeute im Herstellverfahren bisher hohe molare Überschüsse an HCN eingesetzt werden müssen. Die
10 überschüssigen Mengen an HCN gehen in den beschriebenen Verfahren verloren und bedeuten 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
15 nicht tolerierbaren Verunreinigung des Produktes führen.

Aufgabe der Erfindung

Es war Aufgabe dieser Erfindung, ein längere Zeit insbesondere mindestens 4 Wochen lagerstabilen Cyanhydrin, vorzugsweise MMP-Cyanhydrin bereitzustellen sowie ein
20 Verfahren bereitzustellen, das die Reaktion von Aldehyden, insbesondere von MMP mit Cyanwasserstoff katalysiert. Das Verfahren sollte gleichzeitig deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Ausbeuten bzgl. des eingesetzten Aldehyds und Cyanwasserstoff aufweisen. Insbesondere sollte das
25 Verfahren ein Produkt mit einem möglichst geringen molaren Restgehalt an MMP bereitstellen. Weiterhin sollte das Verfahren im Gegensatz zu den aus der Literatur beschriebenen Verfahren möglichst ohne weiteren Zusatz von

Wasser auskommen.

Beschreibung der Erfindung

Diese und weitere Aufgaben werden gelöst durch ein

Gemisch enthaltend 86 bis 97 Gew% 2-Hydroxy-4-
5 methylthiobuttersäurenitril, 2 bis 14 Gew% Wasser, 0,05 bis
0,5 Gew% HCN und aufweisend einen pH-Wert von 1 bis 4,
gemessen mit einer pH-Elektrode bei 23°C sowie ein
Verfahren zu dessen Herstellung.

Die Lagerstabilität eines 2-Hydroxy-4-methylthiobutter-
10 säurenitril enthaltenden Produktes mit dem
erfindungsgemäßen HCN- und Wassergehalt und pH-Bereich ist
besonders hoch, wie die Beispiele 3a, 3c, 5a und 5b zeigen.
Die Einstellung des pH-Wertes auf einen bevorzugten Bereich
von 2 - 3 unterstützt die Lagerstabilität des Produktes
15 noch zusätzlich (Beisp. 3a und 5a).

Es werden auf diese Weise Lagerstabilitäten von mindestens
128 Tagen erreicht, in denen unter 1% Verlust an 2-Hydroxy-
4-methylthiobuttersäurenitril, insbesondere maximal 0,01
bis 0,73 % Verluste, feststellbar sind. Das ist eine
20 deutliche Verbesserung im Vergleich zum Stand der Technik,
wie das nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiel 5c mit
einem 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäurenitril enthaltenden
Gemisch mit 0,01 Gew.% HCN und 18,12 Gew.% Wasser bei pH 4
zeigt, bei dem 3,28% Verlust an 2-Hydroxy-4-methylthio-
25 buttersäurenitril auftraten. Ebenso traten bei dem nicht
erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel 4b trotz
Säurestabilisierung bei pH 2 mit einem 2-Hydroxy-4-
methylthiobuttersäurenitril enthaltenden Gemisch mit 0,04

Gew.% HCN und 17,23 Gew.% Wasser 1,70% Verlust an 2-Hydroxy-4-methylthio-buttersäurenitril auf.

Bevorzugt wird daher ein Gemisch, dadurch gekennzeichnet, dass es 88 bis 92 Gew% 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäurenitril, 3 bis 12 Gew% Wasser und/oder 0,1 bis 0,3 Gew% HCN enthält und/oder einen pH-Wert von 2 bis 3 aufweist.

Das 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril enthaltende Gemisch wird erfindungsgemäß bevorzugt hergestellt nach einem Verfahren bei dem

- 10 a) 3-Methylmercaptopropionaldehyd mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator zum Nitril umgesetzt wird und währenddessen und/oder danach
 - b) der Wassergehalt ggf. durch Wasserzugabe auf 2 bis 14 Gew%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew% und der HCN-Gehalt ggf. durch HCN-Zugabe auf 0,05 bis 0,5 Gew% HCN, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew% HCN, und danach
 - 15 c) der pH-Wert ggf. durch Säurezugabe auf pH 1-4, vorzugsweise auf pH 2-3, eingestellt wird.
- 20 Dabei ist es möglich, bereits während der Reaktion von MMP mit HCN den gewünschten Wasser- bzw. HCN-Gehalt durch bereits in den Einsatzstoffen vorhandenes Wasser bzw. die entsprechend zugeführte HCN-Menge zu erhalten.

Genauso ist es möglich, im Anschluss an die Reaktion die Einstellung des Wasser- und HCN-Gehalts vorzunehmen. Ein so hergestelltes 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril enthaltendes Gemisch ist dabei besonders bevorzugt wegen

seiner besonderen Lagerstabilität und besonderen Eignung als Einsatzstoff für das Herstellungsverfahren für Methionin. Letztere hat ihre Ursache insbesondere im günstigen molaren HCN/MMP-Verhältnis von ≥ 1 .

- 5 Bevorzugt wird dabei ein Herstellungsverfahren, bei dem in Schritt a) 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
- 10 Hauptreaktionszone verlassen in einer Absorptions- und Nachreaktionszone enthaltend eine Mischung aus 3-Methylmercaptopropion-aldehyd und Katalysator und wahlweise 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril absorbiert und weiter umgesetzt werden.
- 15 Besonders bevorzugt werden auch die mit dem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril enthaltenden Gemische, da diese eine besonders gute Lagerstabilität aufweisen wie die erfindungsgemäßen Beispiele 3a) und 3c) zeigen.
- 20 Es werden auf diese Weise Lagerstabilitäten von mindestens 128 Tagen erreicht, in denen ein Verlust an 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäurenitril von nur maximal 0,01 bis 0,64 % feststellbar ist. Durch Herstellung des erfindungsgemäßen Gemisches mit dem angegebenen bevorzugten Verfahren wurde
- 25 also völlig überraschend eine weite Verbesserung der Lagerstabilität erreicht.

Der Restgehalt von HCN in der Gasphase reagiert beim bevorzugten Verfahren infolge der Absorption bzw. Kondensation überwiegend 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 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 auch auf ein Verfahren zur Additionsreaktion von Cyanwasserstoff an MMP in 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 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 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 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 Intensivierung der Mischung der Komponenten und kann besonders vorteilhaft zum Einsaugen von HCN in die
5 Hauptreaktionszone mit verwendet werden.

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

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

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

Der Cyanwasserstoff-Gehalt des eingesetzten Gasgemisches reicht von 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise von 5 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt von 6-22 Gew.%. Der Cyanwasserstoff
25 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 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 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.% 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 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 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 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 **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 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 Wärmeüberträger (J). Insbesondere der Sumpf (A) und die Kolonne (C) dienen als Hauptreaktionszone, wobei die Kolonne C gesondert mittels Wärmeüberträger (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 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) 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 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 °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

5 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

10 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)

15 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

20 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

25 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

30 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
5 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
10 niedermolekularen Aminen verwendet werden. Diese werden auch gebraucht, um den für die Reaktion (Schritt a)) 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:
15 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
20 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
25 Reaktionssystem bei der dort eingestellten Temperatur durchgeführt werden und auf den pH-Wert bei 23 °C umgerechnet werden, was die Verfahrenskontrolle weiter vereinfacht.

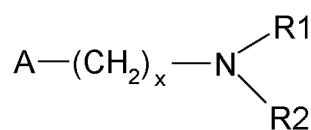
Niedermolekulare Amine, vorzugsweise mit 1 bis 36 C-Atomen,
30 haben den besonderen Vorteil der praktisch unbegrenzten

Mischbarkeit mit dem Reaktionsmedium, was wiederum eine schnelle Reaktion begünstigt.

Dabei bevorzugte niedermolekulare Amine sind Tri-(C₁-C₁₂-alkyl)-amine, vorzugsweise Triethylamin oder

- 5 Triisopropanolamin, Dialkylaralkylamine, vorzugsweise Dimethylbenzylamin, Dialkylarylamine, vorzugsweise N-,N-Dimethylanilin, heterozyklische Amine, vorzugsweise Nicotinamid, Imidazol, Benzimidazol, 2-Fluorpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Picolin oder Pyrazin.

- 10 Alternativ können auch heterogene Amine der allgemeinen Formel



Formel I

oder Polyvinylpyridin verwendet werden, wobei

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

- Dabei bevorzugt ist, dass der Katalysator gemäß Formel I
 25 eine Polymer-gebundene Base ausgewählt aus der Gruppe der

homologen Dialkylaminoalkylpolystyrole oder Dialkylamino-makroretikulären Harze ist.

Besonders bevorzugt wird, dass der Katalysator gemäß Formel I Diethylaminoethylpolystyrol,

- 5 Diethylaminomethylpolystyrol,
Dimethylaminomethylpolystyrol,
Diethylaminomethylmakroretikuläres Harz oder
Dimethylaminoethylpolystyrol ist.

Als anorganische Base können vorteilhafterweise

- 10 Alkalihydroxid, vorzugsweise NaOH oder KOH, Alkalicyanid, vorzugsweise NaCN oder KCN, Alkalicarbonat, vorzugsweise Na_2CO_3 oder K_2CO_3 , oder Alkalihydrogencarbonat, vorzugsweise NaHCO_3 oder KHCO_3 , alleine oder in gemischter Form verwendet werden. Diese haben den Vorteil der besonders
- 15 hohen katalytischen Wirkung, was wiederum eine sehr schnelle Reaktion begünstigt sowie des geringen Störpotentials der daraus entstehenden geringen Salzanteile im nachfolgenden Verfahren. Allerdings muß hier für extrem gute Durchmischung und Temperaturkontrolle gesorgt werden,
- 20 damit keine nennenswerte Nebenproduktbildung erfolgt.

Als Katalysatoren können in vorteilhafter Weise auch Mischungen aus Säuren und den oben genannten niedermolekularen Aminen eingesetzt werden, um den pH-Wert im gewünschten Bereich besser einstellen und durch die

- 25 Pufferwirkung stabilisieren zu können. Besonders vorteilhaft hierbei ist die Verwendung von organischen Säuren wie kurzkettigen Fettsäuren z.B. Essigsäure, 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
5 entsprechend der Umgebungstemperatur abgegeben werden kann, was einen weiteren großen wirtschaftlichen Vorteil des Verfahrens bedeutet.

Entsprechend wird die Hauptreaktionszone bei einer
10 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.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist weiter bevorzugt, dass
15 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 weitgehende Umsetzung von HCN mit dem MMP zum MMP-
20 Cyanhydrin.

Außerdem vorteilhaft ist die Verwendung einer zweiten Nachreaktionszone kurz vor der Produktaustragsstelle des MMP-Cyanhydrins. Diese wird bei einer ähnlichen Temperatur wie die Hauptreaktionszone von 20°C bis 80°C, vorzugsweise
25 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 erfindungsgemäße nach einem erfindungsgemäße 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril enthaltende Gemisch kann in besonders vorteilhafter Weise direkt verwendet werden zur Herstellung von Methionin und von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure. Dazu wird es entweder aminiert
15 (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 darüberhinaus überraschenderweise gefunden, dass
20 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 entstehende Rückstand nach der Reaktion deutlich geringer
25 ausfällt als vor der Reaktion zum MMP-Cyanhydrin.

- Insbesondere vorteilhaft erwiesen hat sich die Verwendung des erfindungsgemäßen 2-Hydroxy-4-(methylthio)-buttersäurenitril enthaltenden Gemisches als lagerstabile Form. Unter Lagerstabilität ist in diesem Zusammenhang zu
- 5 verstehen, dass bei Lagerung von mindestens 128 Tagen bei Raumtemperatur, also bei 20 bis 25 °C nur ein Verlust an 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäurenitril von unter 1%, analytisch feststellbar ist. Als Analysenverfahren eignen sich insbesondere die üblichen HPLC-Verfahren.
- 10 Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Verwendete Analysenmethoden:

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

- 5 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) trockentitriert. Eine Probenmenge von ca. 500 mg wurde der austitrierten Vorlage zugesetzt (Kunststoffeinwegspritze)
10 und mit Titriermittel bis zum Endpunkt titriert. Die Bestimmung der genauen Probeneinwaage erfolgte durch Differenzwägung.

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

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

- Die Durchführung der präparativen Cyanidabtrennung erfolgte z. B. bei Raumtemperatur an einer PRP-X 300 - Trennsäule, 250 mm Länge x 4,1 mm Innendurchmesser der Fa. Hamilton.
25 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 Marke aufgefüllt und 100 µl in den IC zur Cyanid-Bestimmung injiziert.

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

Die Durchführung der ionenchromatographischen Cyanidbestimmung erfolgte bei Raumtemperatur z.B. an einer
10 Carbo Pac PA1-Trennsäule, 250 mm Länge x 4,0 mm Innendurchmesser der Fa. Dionex. Die mobile Phase bestand 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.
15 Kalibrierlösung injiziert. Die Auswertung erfolgte durch Peakflächenvergleich mittels der externen Standardmethode.

Die Durchführung dieser Standardmethode ist dem Fachmann bekannt.

Die Bestimmung des Produktgehaltes an MMP-CN und MMP
20 erfolgte mittels isokratischer Ionenausschlusschromatographie an einem Kationenaustauscher mit anschließender UV-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
25 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 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
5 molare H_2SO_4 und 5 ml Acetonitril, die mit Reinstwasser zu 50 ml verdünnt wurde.

Die Auswertung erfolgte durch Peakflächenvergleich mittels der externen Standardmethode.

Die Durchführung dieser Standardmethode ist dem Fachmann
10 bekannt.

Die Bestimmung der Komponenten im HCN-haltigen Eduktgas Stickstoff (N_2), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4), Ammoniak (NH_3), Blausäure (HCN), Wasser (H_2O), Argon (Ar) / Sauerstoff (O_2) (entweder/oder),
15 Wasserstoff (H_2) (nur bedingt) und Benzol als internem Standard erfolgte mittels Gaschromatographie. Verwendet wurde hierbei 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
20 (hier wurden NH_3 , HCN , Wasser und Benzol getrennt), 2. Molsieb 30m*0,32mm*12µm (hier wurden H_2 , N_2 , O_2 , CO und Methan getrennt) und 3. Plot Q 30m*0,32mm*20µm (hier wurden CO_2 und Benzol getrennt), zwei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD), einer Druckmesseinheit
25 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.

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

Beispiel 1

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

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
25 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 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.

- 5 Der Methylthiopropionaldehyd wurde mit einem Durchsatz von 2,966 kg/h über die Zuführung (2) in den Reaktor (G) 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
10 der oben beschriebenen Zusammensetzung und 1 Gew.% Triethanolamin als Katalysator in den Reaktor (G) 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.
- 15 Das molare Eduktverhältnis HCN/MMP entsprach 1. Das Produkt verließ den Kolonnensumpf mit 4,20 kg/h und hatte bezogen 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
20 und hatte bezogen auf das Gewicht folgende Zusammensetzung: HCN: 0,00 %, MMP: 0,07 %, MC: 0,05 %, H₂O: 1,34 %, H₂: 1,48 %, N₂: 86,02 %, O₂: 1,64 %, CO: 6,31 %, CO₂: 1,26 %, CH₄: 0,44 %. Die Gase wurden einer Verbrennungsanlage zugeführt.

Beispiel 2

- 25 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
%, 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
5 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
Temperatur von 49,8 °C herrschte. Der Zulaufstrom (7) auf
die Packung (C) hatte bei 40 kg/h eine Temperatur von 35
10 °C.

Der Methylthiopropionaldehyd wurde mit einem Durchsatz von
2,976 kg/h über die Zuführung (2) in den Reaktor (G)
eingeführt. Er enthielt auf das Gewicht bezogen: MMP: 96,9
%, H₂O: 2,8 %, MC: 0,2 %. Über die Zuleitung (3) wurden
15 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)
eingeführt. Weiterhin wurden 2 kg/h des Sumpfproduktes über
den Weg (13) in den Reaktor (G) eingeführt. Der Gesamtstrom
20 (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.

Das molare Eduktverhältnis HCN/MMP entsprach 1. Das Produkt
verließ den Kolonnensumpf mit 4,25 kg/h und hatte bezogen
25 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
30 %, N₂: 86,60 %, O₂: 1,70 %, CO: 6,40 %, CO₂: 1,20 %, CH₄:

0,50 %. Die Gase wurden einer Verbrennungsanlage zugeführt.

Beispiel 3

Es wurde die Apparatur aus Beispiel 1 verwendet.

Mit dem Strom (1) wurden 8,94 kg/h rohes Produktgas der
5 Cyanwasserstoffherstellung nach dem Andrussow-Verfahren
über den Gasventilator (B) in den Kolonnensumpf A
zugeführt, das auf das Gewicht bezogen enthielt: HCN: 8,9
%, 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
10 Strahlpumpe (B) mit einem umlaufenden Strom (8) von 280
kg/h vermischt. Der Umlaufstrom war dabei so temperiert,
dass er im Kolonnensumpf (A) bei einem Füllstand von 50%
eine Temperatur von 52 °C hatte. Der Zulaufstrom (7) auf
die Packung (C) hat bei 40 kg/h eine Temperatur von 35 °C.

15 Der Methylthiopropionaldehyd wurde mit einem Durchsatz von
2,976 kg/h über die Zuführung (2) in den Reaktor (G)
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
20 der oben beschriebenen Zusammensetzung und 1 Gew.%
Triethanolamin als Katalysator in den Reaktor (G)
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)
25 und dem Produktstrom (13) betrug in der Zuführung zur oberen
Packung (E) 42 kg/h bei einer Temperatur von 5,5 °C.

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: 90,46 %,

H₂O: 8,81 %, MMP: 0,35 %, HCN: 0,18 %, MC: 0,00 %. 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 %.

5 Die Gase wurden einer Verbrennungsanlage zugeführt.

Aus dem so erhaltenen Produkt wurden zur Bestimmung der Lagerstabilität in weiterer Abhängigkeit vom Wassergehalt und vom pH-Wert weitere in Tabelle 1 aufgeführte Proben

10 durch entsprechende Wasser- und Schwefelsäurezugabe hergestellt und bei 20 °C bis zu 128 Tage gelagert.

Die Proben mit einem Wassergehalt von 18,26 bzw. 18,35 Gew.% (Bsp. 3b und 3d) entsprechen nicht dem erfindungsgemäßen Produkt, sondern dienen zum Vergleich.

15 **Tabelle 1:** Produkt aus Beispiel 3 mit weiterer Variation von pH-Wert und Wassergehalt (Gew.%).

	pH	Wassergehalt	HCN-Gehalt
Bsp 3a	2	8,73	0,18
Bsp 3b	2	18,26	0,16
Bsp 3c	4	8,78	0,18
Bsp 3d	4	18,35	0,16

Beispiel 4

Es wurde die Apparatur aus Beispiel 1 verwendet, aber ohne

Sumpfprodukteinspeisung (13) im Kopfproduktkreislauf.

Mit dem Strom (1) wurden 8,95 kg/h rohes Produktgas der Cyanwasserstoffherstellung nach dem Andrussow-Verfahren über den Gasventilator (B) in den Kolonnensumpf A
5 zugeführt, das auf das Gewicht bezogen enthält: HCN: 8,9 %, H₂O: 3,9 %, H₂: 1,3 %, N₂: 76,2 %, O₂: 1,4 %, 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,
10 dass er im Kolonnensumpf (A) bei einem Füllstand von 50% eine Temperatur von 65,0 °C hatte. Der Zulaufstrom (7) auf die Packung (C) hatte bei 40 kg/h eine Temperatur von 40 °C.

Der Methylthiopropionaldehyd wurde mit einem Durchsatz von
15 2,965 kg/h über die Zuführung (2) in den Reaktor (G) eingeführt. Er enthielt auf das Gewicht bezogen: MMP: 97,0 %, H₂O: 1,9 %, MC: 0,3 %. Über die Zuleitung (3) wurde gleichzeitig 0,2 kg/h eines Gemisches aus 99 Gew.% MMP in der oben beschriebenen Zusammensetzung und 1 Gew.%
20 Triethanolamin als Katalysator in den Reaktor (G) eingeführt. Der Gesamtstrom (5) bestehend aus den Edukten und dem Kreislaufstrom (6) betrug in der Zuführung zur oberen Packung (E) 39 kg/h bei einer Temperatur von 5,9 °C.

Das molare Eduktverhältnis HCN/MMP entsprach 0,997. Das
25 Produkt verließ den Kolonnensumpf mit 4,21 kg/h und hatte bezogen auf das Gewicht folgende Zusammensetzung: MMP-CN: 90,56 %, H₂O: 7,56 %, MMP: 0,16 %, HCN: 0,04 %. Das Abgas verließ den Kolonnenkopf mit 8,04 kg/h und hatte bezogen auf das Gewicht folgende Zusammensetzung: HCN: 0,05 %, MMP:
30 0,11 %, MC: 0,09 %, H₂O: 1,1 %, H₂: 1,40 %, N₂: 86,30 %, O₂:

1,60 %, CO: 6,20 %, CO₂: 1,20 %, CH₄: 0,40 %. Die Gase wurden einer Verbrennungsanlage zugeführt.

Aus dem so erhaltenen Produkt wurden zur Bestimmung der Lagerstabilität in weiterer Abhängigkeit vom Wassergehalt und vom pH-Wert weitere in Tabelle 2 aufgeführte Proben durch entsprechende Wasser- und Schwefelsäurezugabe hergestellt und bei 20 °C bis zu 128 Tage gelagert.

Die Proben Bsp. 4b und 4d in Tabelle 2 entsprechen nicht dem erfindungsgemäßen Produkt, sondern dienen zum Vergleich.

Tabelle 2: Produkt aus Beispiel 4 mit weiterer Variation von pH-Wert und Wassergehalt.

	pH	Wassergehalt	HCN-Gehalt
Bsp 4a	2	7,49	0,04
Bsp 4b	2	17,23	0,04
Bsp 4c	4	7,53	0,04
Bsp 4d	4	17,32	0,04

15

Während der Lagerversuche wurde über 128 Tage hinweg der Massengehalt (Gew.%) der einzelnen Proben per HPLC an MMP-CN bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 dargestellt.

Tabelle 3: Massenanteile MMP-CN in Abhängigkeit von Lagerdauer, pH-Wert, Wasser- und HCN-Gehalt.

Tag		Bsp 3a	Bsp 3b	Bsp 3c	Bsp 3d	Bsp 4a	Bsp 4b	Bsp 4c	Bsp 4d
	pH	2	2	4	4	2	2	4	4
	Wasser- gehalt	8,73	18,26	8,78	18,35	7,49	17,23	7,53	17,32
	HCN- Gehalt	0,18	0,16	0,18	0,16	0,04	0,04	0,04	0,04
1	MMP- CN- Gehalt	89,66	80,30	90,14	80,68	89,75	80,30	90,24	80,69
2		89,64	80,29	90,14	80,67	89,75	80,28	90,22	80,69
4		89,67	80,28	90,12	80,65	89,73	80,24	90,22	80,58
8		89,65	80,26	90,09	80,61	89,68	80,14	90,13	80,44
16		89,64	80,23	90,08	80,52	89,67	80,05	90,13	80,25
32		89,68	80,17	89,93	80,43	89,47	79,85	89,98	79,60
64		89,67	79,96	89,86	79,94	89,22	79,42	89,48	78,76
128		89,65	79,61	89,50	79,33	88,75	78,60	88,91	77,29

Beispiel 5

Nach US A 4 960 932 wurde zunächst aus destilliertem MMP und destillierter und anschließend kondensierter HCN in einem gerührtem und auf 40 °C temperiertem Gefäß MMP-CN
5 hergestellt und durch Zugabe von 0,01 g Schwefelsäure (10%) pro g MMPCN stabilisiert. Dieses MMP-CN wurde mittels Molekulardestillation bei 1 mbar und 90 °C reindestilliert, wobei alle Verunreinigungen außer Wasser, und Resten an MMP und HCN abgetrennt wurden. Das Produkt enthielt zu 98 Gew.-
10 % MMP-CN und wurde in einem Gefäß auf 0°C abgekühlt. Aus dem so erhaltenen Produkt wurden zur Bestimmung der Lagerstabilität in weiterer Abhängigkeit vom Wassergehalt, vom HCN-Gehalt und vom pH-Wert weitere in Tabelle 2 aufgeführte Proben durch Wasser- und Schwefelsäurezugabe
15 und Zugabe von destillierter HCN hergestellt und bei 20 °C bis zu 130 Tage gelagert.

Die Probe nach Bsp 5c in Tabelle 4 entspricht nicht dem erfindungsgemäßen Produkt, sondern dient dem Vergleich.

Tabelle 4: Produkt aus Beispiel 5 mit weiterer Variation
20 von pH-Wert, HCN- und Wassergehalt.

	pH	Wassergehalt	HCN-Gehalt
Bsp 5a	2	6,62	0,19
Bsp 5b	4	6,51	0,19
Bsp 5c	4	18,12	0,01

Während der Lagerversuche wurde über 130 Tage hinweg der Massengehalt (Gew.%) der einzelnen Proben aus Beispiel 5 an MMP-CN bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 dargestellt.

Tabelle 5: Massenanteile (Gew.%) MMP-CN in Abhängigkeit von Lagerdauer, pH-Wert, Wasser- und HCN-Gehalt.

Tag		Bsp 5a	Bsp 5b	Bsp 5c
	pH	2	4	4
	Wassergehalt	6,62	6,51	18,12
	HCN-Gehalt	0,19	0,19	0,01
1	MMP-CN-Gehalt	91,45	91,80	80,98
4		91,46	91,78	80,88
7		91,43	91,76	80,67
14		91,48	91,63	80,43
21		91,45	91,62	79,72
35		91,48	91,47	78,78
56		91,43	91,43	77,96
130		91,44	91,07	77,70

Die Versuchsergebnisse belegen, dass die Stabilität des Produktes wesentlich vom HCN- und Wassergehalt beeinflusst

ist, wie sie durch das beschriebene Verfahren besonders vorteilhaft eingestellt werden können. Die Produkte mit dem höchsten HCN-Gehalt nach den Beispielen 3 und 5a und 5b zeigen allgemein die beste Stabilität. Weiterhin werden die

5 Produkte aus den Beispielen 3a, 3c, 5a und 5b durch den niedrigen Wassergehalt stabilisiert. Die Einstellung des pH-Wertes auf einen Wert von 2 unterstützt ebenfalls die Stabilisierung des Produktes, wobei der Einfluss der Säurezugabe bzw. des pH-Wertes aber im Vergleich zu den

10 Einflussfaktoren HCN- und Wassergehalt von nachrangiger Bedeutung ist.

Patentansprüche

1. Gemisch enthaltend 86 bis 97 Gew% 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäurenitril, 2 bis 14 Gew% Wasser, 0,05 bis 0,5 Gew% HCN und aufweisend einen pH-Wert von 1 bis 4, gemessen mit einer pH-Elektrode bei 23°C.
5
2. Gemisch gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es 88 bis 92 Gew% 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäurenitril, 3 bis 12 Gew% Wasser und/oder 0,1 bis 0,3 Gew% HCN enthält und/oder einen pH-Wert von 2 bis 3 aufweist.
10
3. Verfahren zur Herstellung eines 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril enthaltenden Gemisches gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
15
 - a) 3-Methylmercapto-propionaldehyd mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator zum Nitril umgesetzt wird und währenddessen und/oder danach
20
 - b) der Wassergehalt ggf. durch Wasserzugabe auf 2 bis 14 Gew%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew%, der HCN-Gehalt ggf. durch HCN-Zugabe auf 0,05 bis 0,5 Gew% HCN, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew%, und danach
25
 - c) der pH-Wert ggf. durch Säurezugabe auf pH 1-4, vorzugsweise auf pH 2 bis 3, eingestellt wird.
30

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem in Schritt a) 3-Methylmercapto-propionaldehyd mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator in einer Hauptreaktionszone zum Nitril umgesetzt wird und
5 Restmengen an gasförmigem Cyanwasserstoff, welche die Hauptreaktionszone verlassen in einer Absorptions- und Nachreaktionszone enthaltend eine Mischung aus 3-Methylmercaptopropion-aldehyd und Katalysator und wahlweise 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril
10 absorbiert und weiter umgesetzt werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Absorptions- und Nachreaktionszone enthaltene Mischung zumindest teilweise aus der Hauptreaktionszone stammt.
- 15 6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptreaktionszone einen Rührreaktor oder Schlaufenreaktor und wahlweise zusätzlich eine Strahlpumpe beinhaltet.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die Absorptions- und Nachreaktionszone eine Vorrichtung zum In-Kontakt-Bringen eines Gases mit einer Flüssigkeit beinhaltet, vorzugsweise eine Kolonne, insbesondere eine Bodenkolonne, eine Füllkörperkolonne, einen
25 Blasensäulenreaktor, eine Tropfenkolonne oder wahlweise einen Reaktor mit mechanisch gerührtem Behälter, einem Tauchstrahlreaktor oder eine Strahlpumpe beinhaltet.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Wesentlichen gasförmiger

Cyanwasserstoff in die Hauptreaktionszone eingebracht wird, vorzugsweise ein cyanwasserstoffhaltiges Produktgas aus einer Anlage zur Herstellung von Cyanwasserstoff.

- 5 9. Verfahren gemäß Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet, dass
der Cyanwasserstoff-Gehalt des eingesetzten
Produktgases von 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise von 5 bis
75 Gew.%, besonders bevorzugt von 6-22 Gew.% beträgt.
- 10 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 9 dadurch
gekennzeichnet, dass als Katalysator niedermolekulare
oder heterogene Amine, Lösungen von anorganischen Basen
oder Mischungen aus Säuren und niedermolekularen Aminen
verwendet werden.
- 15 11. Verfahren gemäß Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet,
dass als niedermolekulare Amine Tri-(C₁-C₁₂-alkyl)-
amine, vorzugsweise Triethylamin oder
Triisopropanolamin, Dialkylaralkylamine, vorzugsweise
Dimethylbenzylamin, Dialkylarylamine, vorzugsweise N-
,N-Dimethylanilin, heterozyklische Amine, vorzugsweise
20 Nicotinamid, Imidazol, Benzimidazol, 2-Fluorpyridin, 4-
Dimethylaminopyridin, Picolin oder Pyrazin, verwendet
werden.
- 25 12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,
dass als Säure in den Mischungen aus Säuren und
niedermolekularen Aminen organischen Säuren,
vorzugsweise, kurzkettigen Fettsäuren, insbesondere
Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, oder
organische Sulfonsäuren, vorzugsweise
Trifluormethansulfonsäure oder Mineralsäuren,

vorzugsweise Schwefelsäure oder Phosphorsäure verwendet werden.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) ein pH-Wert von 4,5
5 bis 6,0, vorzugsweise 5,0-5,5 gemessen mit einer pH-Elektrode bei 23°C und einem Wassergehalt von 2 bis 14 Gew.% eingestellt wird.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) eine Temperatur von
10 20°C bis 80°C, vorzugsweise von 30°C bis 70°C, besonders bevorzugt von 35°C bis 65°C verwendet wird.
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptions- und Nachreaktionszone bei einer Temperatur von 0°C bis
15 30°C, vorzugsweise von 4°C bis 15°C betrieben wird.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 15, 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.
- 20 17. 2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäurenitril enthaltendes Gemisch, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 3 bis 16.
18. Verwendung eines 2-Hydroxy-4-(methylthio)-buttersäurenitril enthaltenden Gemisches gemäß einem
25 der Ansprüche 1, 2 oder 17 zur Herstellung von D,L-Methionin oder von 2-Hydroxy-4-methylthiobuttersäure.

19. Verwendung eines 2-Hydroxy-4-(methylthio)-
buttersäurenitril enthaltenden Gemisches gemäß einem
der Ansprüche 1, 2 oder 17 als lagerstabile Form.