

Verfahren zur Umsetzung von Methylmercaptopropionaldehyd aus Roh-Acrolein und Roh-Methylmercaptan

Die Erfindung betrifft eine Reaktivrektifikationskolonne zur Umsetzung von aus Roh-Acrolein und Roh-Methylmercaptan hergestelltem Methylmercaptopropionaldehyd zu 2-Hydroxy-4-methylmercaptobuttersäure und/oder Methionin sowie ihre Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-4-methylmercaptobuttersäure und/oder Methionin.

Zur Synthese von Acrolein sind prinzipiell mehrere Routen denkbar. Im Stand der Technik wird die Kondensation von Formaldehyd und Acetaldehyd oder auch die Dehydratisierung von Glycerol genutzt. Ein weiteres übliches Verfahren, das im technischen Maßstab dominiert, ist die Partialoxidation von Propen. Zur Herstellung von Acrolein wird die Reaktion in einem konventionellen Verfahren beispielsweise in einem Rohrbündelreaktor durchgeführt, der mit einem Katalysator gefüllt ist. Bei der heterogenkatalysierten Oxidation von Propen entstehen neben dem Zielprodukt Acrolein verschiedene Nebenkomponenten, hauptsächlich Acrylsäure und Kohlenoxide (CO, CO₂). Weitere Nebenkomponenten sind vor allem Acetaldehyd, Formaldehyd, Propionaldehyd, ungesättigte organische Säuren, Ketone und Wasser (siehe US 6,057,481 und DE 1 618 889). Das das Acrolein enthaltende Reaktionsgas wird daher zunächst mit Wasser oder mit einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch gewaschen, um es von hochsiedenden Verbindungen wie Acrylsäure und Essigsäure sowie Polymerrückständen zu befreien. Durch Einleiten des gereinigten Reaktionsgases in kaltes Wasser wird eine wässrige Acroleinlösung erhalten. Nicht-kondensierbare Gase wie N₂, überschüssiges Propen und ggf. Propan (je nach Propenqualität), CO und CO₂ verlassen den Absorber über Kopf und können teilweise als Inertisierungsmedium im Reaktionsteil verwendet werden. Die restlichen Anteile des Abgases werden einer Verbrennungsanlage zugeführt. Das von hochsiedenden Verbindungen und nicht-kondensierbaren Gasen gereinigte Roh-Acrolein wird unter vermindertem Druck und bei erhöhten Temperaturen aus der wässrigen Acroleinlösung erhalten und mit geeigneten Stabilisatoren, z.B. Hydrochinon, versetzt, um einer Polymerisation entgegenzuwirken.

Im Stand der Technik werden Acetaldehyd und Wasser als bei der Herstellung von Acrolein entstehende Nebenkomponenten genannt, die im Roh-Acrolein enthalten sind. Eine Destillation des Roh-Acroleins ist möglich, jedoch würde durch Destillation

gereinigtes Roh-Acrolein noch Spuren von Acetaldehyd enthalten. Sollte das Roh-Acrolein nun im Folgenden mit Methylmercaptan (MC) zu 3-Methylmercaptopropionaldehyd (MMP) umgesetzt werden, so ist im Stand der Technik beschrieben (US 6,057,481, DE 1 618 889), dass Acetaldehyd (und andere leichtflüchtige

5 Nebenkomponenten aus dem Roh-Acrolein in vorteilhafter Weise erst nach dessen Umsetzung zu MMP abgetrennt werden. Der Grund dafür ist, dass das leichtflüchtige Acrolein dann zu einer höher siedenden Komponente umgesetzt wird und so leichter von Acetaldehyd bzw. generell Leichtsiedern getrennt werden kann und diese Komponenten die Synthese von 3-Methylmercaptopropionaldehyd aus Acrolein und Methylmercaptan

10 nicht in negativer Weise beeinflussen. Gleiches gilt, wie in der DE 103 59 636 A1 bereits beschrieben, für den Einsatz von Roh-Methylmercaptan, aus dem nach Umsetzung mit Acrolein zu 3-Methylmercaptopropionaldehyd die nicht umgesetzten Edukte H₂S und Methanol leichter abgetrennt werden können.

15 Desweiteren ist beschrieben, dass das Roh-Acrolein neben den bekannten Verbindungen wie Acetaldehyd auch Spuren an Allylkohol enthalten kann (siehe Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim 2007, Kapitel Acrolein und Methacrolein, Abschnitt 4, S.10). Durch Untersuchungen der Erfinder wurde nun gefunden, dass ebenfalls weitere ungesättigte Verbindungen wie Allylacrylat, Allylacetat

20 und Benzaldehyd, vorliegen können, die als Nebenprodukte der Partialoxidation von Propen an einem heterogenen Katalysator anfallen. Die Allylkomponenten, insbesondere Allylkohol, werden selbst nach der Umsetzung des Roh-Acroleins mit Methylmercaptan in Gegenwart eines Katalysators zu 3-Methylmercaptopropionaldehyd und der anschließenden Aufarbeitung (siehe DE 103 596 36 A1) nicht vollständig abgetrennt und

25 können sich in Folgeprozessen, insbesondere bei der Umsetzung von 3-Methylmercaptopropionaldehyd über Methylmercaptopropionaldehyd-Cyanhydrin zu Methionin (oder auch zu 2-Hydroxy-4-methylmercaptobuttersäure (MHA)) anreichern. In Beispiel 24 der Patentschrift US 5,905,171 wird ebenfalls dargestellt, dass nach Umsetzung von Acrolein, das aus der katalytischen Oxidation von Propen stammt, mit MC

30 zu MMP, im finalen Produkt Allylkohol vorliegt. Nicht beschrieben ist jedoch, wie diese Komponente in den Folgeprozessen zu Methionin und/oder MHA wieder aus dem Produkt abgetrennt bzw. aus dem Prozess ausgeschleust wird.

Untersuchungen der Erfinder haben bestätigt, dass die Anreicherung, insbesondere von

35 Allylkohol, im Kopfteil der Kolonne, in der die alkalische Hydrolyse (z.B. EP 2 133 329 A2 oder EP 0 780 370 A2) von 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin stattfindet (siehe

Formel III), erfolgt. Eine Ausschleusung der unerwünschten Nebenprodukte über den Sumpf ist bei den vorherrschenden Bedingungen, wie in EP 0 780 370 A2, allerdings ausgeschlossen.

- 5 Eine Abtrennung dieser ungesättigten Verbindungen ist jedoch notwendig, da allylische Komponenten wie Allylalkohol prinzipiell eine höhere Toxizität aufweisen als ihre korrespondierenden gesättigten Alkylkomponenten. Die aus dem Acrolein herzustellenden Produkte Methionin und/oder MHA werden als Futtermitteladditive in der modernen Tierernährung eingesetzt. Durch den Herstellungsprozess muss daher gewährleistet sein,
- 10 dass alle toxischen Verbindungen entfernt werden. Aus technischer Sicht stört eine Anreicherung der ungesättigten Nebenkomponten wie Allylalkohol zudem die nachfolgenden Prozessschritte. Beispielsweise wird in dem Verfahren zur Herstellung von Methionin die Produktlösung nach der Hydrolyse an Aktivkohle als Adsorbens aufgereinigt. Eine erhöhte Konzentration an Verunreinigungen würde folglich zu einem
- 15 erhöhten Verbrauch an Aktivkohle führen und die Standzeit somit deutlich verkürzen, was zur Produktion von größeren Mengen an Abfallströmen und/oder Emissionen der Anlage führen würde. Aufgrund der geringen Konzentration im Roh-Acrolein ist eine destillative Trennung jedoch nur mit hohen Investitions- und Betriebskosten realisierbar. Darüber hinaus würde in dem zusätzlichen Aufarbeitungsschritt wertvolles Acrolein verloren
- 20 gehen, was die Gesamtausbeute des Prozesses vermindert. Aus Gründen der Prozesssicherheit ist eine Umsetzung des Roh-Acroleins und nachfolgende Abtrennung der Nebenkomponten ebenfalls günstiger, da Acrolein eine deutlich höhere Reaktivität aufweist als das Folgeprodukt MMP. Die Folge davon ist eine erhöhte Anlagenverfügbarkeit, da eine Destillation von höher konzentriertem Acrolein zu
- 25 Ablagerungen in verschiedenen Apparaten oder Rohrleitungen führen kann, was intensive und vermehrte Reinigungsschritte nach sich ziehen würde.

Die technische Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, das eine Abtrennung von ungesättigten Nebenkomponten, insbesondere von Allylalkohol,

30 aus dem Herstellungsprozess von Methionin und/oder MHA ermöglicht.

Gelöst wird diese technische Aufgabe durch die erfindungsgemäße Reaktivrektifikationskolonne und ihre Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren.

- 35 Die Abtrennung der ungesättigten Nebenkomponten, insbesondere Allylalkohol, ist nach der Umsetzung des Acroleins zu Methionin und/oder MHA besonders vorteilhaft. Es

zeigte sich, dass die alkalische Hydrolyse (Verseifung) der Methionin-Vorstufe in der erfindungsgemäßen Reaktivrektifikationskolonne besonders geeignet ist, die Allylkomponenten, insbesondere Allylalkohol, aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Die Verseifung lässt sich als Kombination von Wasserdampfdestillation und dabei
5 stattfindender Hydrolysereaktion beschreiben.

Gegenstand der Erfindung ist eine Reaktivrektifikationskolonne (auch Reaktivdestillationskolonne oder Reaktivdestillation genannt) mit einer Wehrhöhe von 100 mm und mehr sowie ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Methionin-
10 Salzes unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kolonne.

Eine bevorzugte Ausführungsform weist die folgenden konstruktiven Merkmale auf:
Wehrhöhe **8**: 100 - 1000 mm, vorzugsweise 150 – 700 mm
Bodenabstände **9**: 500 – 1000 mm
15 Verhältnis: Kolonnendurchmesser **4** / Wehrlänge **3**: 1,1 - 1,3
Verhältnis: Querschnittsfläche / gasdurchströmten Fläche: 1,5 - 2
Bodenanzahl: 15 - 25, insbesondere 18 - 20.

Die Querschnittsfläche lässt sich mit Hilfe des Kolonnendurchmessers **4** errechnen. Die gasdurchströmte Fläche erhält man, wenn man von der Querschnittsfläche die Flächen
20 der beiden Ablaufsegmente (2) subtrahiert.

Auf die in den Unteransprüchen wiedergegebenen bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung wird ausdrücklich Bezug genommen. Die Erfindung betrifft insbesondere:

- 25
1. Reaktivrektifikationskolonne zur Herstellung eines Methionin-Salzes, wobei die Wehrhöhe 100 mm oder mehr beträgt.
 2. Reaktivrektifikationskolonne nach 1, wobei
30 die Wehrhöhe im Bereich von 100 bis 1000 mm, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 700 mm liegt,
die Bodenabstände im Bereich von 500 bis 1000 mm liegen,
das Verhältnis Kolonnendurchmesser zu Wehrlänge im Bereich von 1,1 bis 1,3 liegt,
35 das Verhältnis Querschnittsfläche zur gasdurchströmten Fläche im Bereich von 1,5 bis 2 liegt und

die Bodenanzahl im Bereich von 15 bis 25, vorzugsweise im Bereich von 18 bis 20 liegt.

3. Reaktivrektifikationskolonne nach 1 oder 2, wobei die Reaktivrektifikationskolonne eine Siebbodenkolonne, Schlitzbodenkolonne, Ventilbodenkolonne oder Glockenbodenkolonne ist.
4. Reaktivrektifikationskolonne nach 1 bis 3, wobei das Verhältnis Summe der Fläche aller Löcher / gasdurchströmten Fläche im Bereich von 0,04 bis 0,08 liegt und der Durchmesser der Einzellöcher im Siebboden im Bereich von 5 bis 10 mm liegt.
5. Reaktivrektifikationskolonne nach 1 bis 4, wobei die Wehrhöhen eine mittlere Verweilzeit des jeweiligen Gemischs von weniger als 0,5 min pro Boden gewährleisten.
6. Reaktivrektifikationskolonne nach 1 bis 5, wobei Zirkon als Werkstoff für produktberührte Teile verwendet wird.
7. Verwendung einer Reaktivrektifikationskolonne nach 1 bis 6 zur Herstellung von Methionin.

Die Querschnittsfläche lässt sich mit Hilfe des Kolonnendurchmessers **4** errechnen. Die gasdurchströmte Fläche erhält man, wenn man von der Querschnittsfläche die Flächen der beiden Ablaufsegmente **2** subtrahiert.

Handelt es sich bei der Kolonne um eine Siebbodenkolonne (s. Figur 1) sind folgende Merkmale bevorzugt:

Verhältnis: Summe der Fläche aller Löcher / gasdurchströmten Fläche: 0,04 - 0,08

Durchmesser der Einzellöcher im Siebboden 5 - 10 mm.

In der Figur 1 ist oben schematisch die Draufsicht eines Siebbodens und unten in einem Ausschnitt die Seitenansicht einer Kolonne einer bevorzugten Ausführungsform dargestellt. In der Seitenansicht erkennt man die Dampfphasen **5**, Flüssig-/Dampfphasen **6** und die Flüssigphasen **7** an den einzelnen Böden.

Erfindungsgemäß werden bevorzugt über Kopf neben Wasser, Ammoniak (NH_3) und CO_2 auch die unerwünschten Allylkomponenten abdestilliert. In einer besonderen Ausführungsform wird anschließend die gesamte NH_3 -Menge oder ein Teil davon in die Hydantoin-Synthese einkondensiert. Im Strom aus dem Sumpf der Reaktivdestillation
5 befindet sich das Alkalisalz, bevorzugt das Kaliumsalz des Methionins, das wie im Stand der Technik bekannt ist weiter zum Methionin aufgearbeitet wird, und/oder MHA.

Als Heiz- und Strippmedium wird bevorzugt Wasserdampf verwendet, der unter Druck unterhalb des untersten Siebbodens eingespeist wird. Menge, Geschwindigkeit und
10 Temperatur des Dampfstroms werden vorzugsweise derart gesteuert, dass im Auslauf der Reaktionsdestillationskolonne eine Temperatur von 180°C - 190°C erreicht wird, während die Gasphase am Kopf die Kolonne mit einer Temperatur von 160°C - 170°C verlässt. Dem genannten Temperaturbereich entspricht ein Druckbereich von 8 - 10 bar(ü) (= bar Überdruck). Die Dampfmenge ist darüber hinaus abhängig von den gewünschten
15 Durchsätzen.

Bevorzugt können die Bödenabstände den unterschiedlichen Reaktionsphasen in der Kolonne angepasst werden. In einer Ausführungsform werden in der oberen Hälfte der Kolonne die Bodenabstände und die Wehrhöhen bevorzugt kleiner gehalten, um das
20 Ausstrippen von NH_3 und CO_2 zu beschleunigen, während in der unteren Hälfte die Bodenabstände und Wehrhöhen größer sind, um durch mehr Verweilzeit den Umsatz zu komplettieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Wehrhöhe bei den oberen Böden einer
25 Kolonne im Bereich von 100 bis 200 mm, bevorzugt bei 150 mm, bei einem Bodenabstand im Bereich von 800 bis 1000 mm, bevorzugt bei 1000 mm, und die Wehrhöhe bei den mittleren Böden im Bereich von 400 bis 600 mm, bevorzugt bei 500 mm, bei einem Bodenabstand im Bereich von 700 bis 900 mm, bevorzugt bei 800 mm, und die Wehrhöhe bei den unteren Böden im Bereich von 600 bis 800 mm, bevorzugt bei
30 700 mm, bei einem Bodenabstand im Bereich von 800 bis 1000 mm, bevorzugt bei 1000 mm. Der Bodenabstand wird jeweils von einem Boden zu dem tiefer liegenden Boden bestimmt. Bei Kolonnen mit 15 bis 17 Böden zählen bevorzugt die Böden 1 bis 4 zu den oberen, die Böden 5 bis 11 zu den mittleren und die tieferen Böden zu den unteren Böden. Bei Kolonnen mit 18 bis 21 Böden zählen bevorzugt die Böden 1 bis 5 zu den
35 oberen, die Böden 6 bis 12 zu den mittleren und die tieferen Böden zu den unteren Böden. Bei Kolonnen mit 22 bis 25 Böden zählen bevorzugt die Böden 1 bis 7 zu den

oberen, die Böden 8 bis 16 zu den mittleren und die tieferen Böden zu den unteren Böden.

Ein weiterer Gegenstand der Patentanmeldung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen
5 Herstellung eines Methionin-Salzes. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere
zur alkalischen Hydrolyse von 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin zu einem Methionin-
Salz geeignet, wobei das 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin aus 3-
Methylmercaptopropionaldehyd und Cyanwasserstoff (HCN) oder einer daraus
herstellbaren Komponente hergestellt wurde. In einer bevorzugten Ausführungsform des
10 Verfahrens wird auf dem obersten Boden der Reaktivrektifikationskolonne nur eine 5-(2-
Methylmercaptoethyl)-hydantoin-haltige Lösung eingespeist, während eine alkalische
Kreislauflösung auf einem darunter liegenden Boden, bevorzugt auf dem 2. Boden von
oben eingespeist wird. Bevorzugt enthält die alkalische Kreislauflösung ein
Alkalimetallcarbonat, vorzugsweise Kaliumcarbonat.

15

Die Erfindung betrifft insbesondere ein

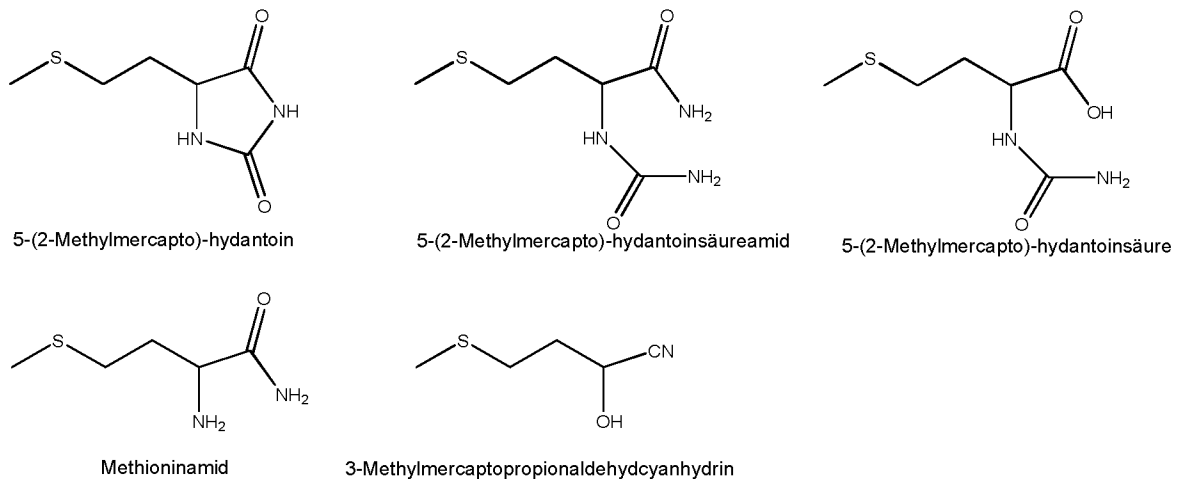
1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Methionin-Salzes, wobei das
Verfahren in einer Reaktivrektifikationskolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 6
20 durchgeführt wird.
2. Verfahren nach 1, wobei folgende Schritte durchgeführt werden
 - Umsetzung von 3-Methylmercaptopropionaldehyd und Cyanwasserstoff oder
von einer daraus herstellbaren Komponente, wobei eine 5-(2-
25 Methylmercaptoethyl)-hydantoin-haltige Lösung erhalten wird;
 - alkalische Hydrolyse des erhaltenen 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoins zu
einem Methionin-Salz in einer Reaktivrektifikationskolonne, wobei auf dem
obersten Boden der Reaktivrektifikationskolonne nur die 5-(2-
30 Methylmercaptoethyl)-hydantoin-haltige Lösung eingespeist wird und eine
alkalische Kreislauflösung auf einem darunter liegenden Boden, bevorzugt auf
dem 2. Boden von oben eingespeist wird.
3. Verfahren nach 2, wobei die alkalische Kreislauflösung ein Alkalimetallcarbonat,
vorzugsweise Kaliumcarbonat enthält.

35

4. Verfahren nach 1 bis 3, wobei Allylkomponenten, insbesondere Allylalkohol, über Kopf aus der Reaktivrektifikationskolonne entfernt werden.
 5. Verfahren nach 1 bis 4, wobei Wasser, Ammoniak und CO₂ über Kopf aus der Reaktivrektifikationskolonne entfernt werden und das entfernte NH₃ vollständig oder teilweise in die Synthese des 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin einkondensiert wird.
 6. Verfahren nach 1 bis 5, wobei die Konzentration des Ammoniaks im Sumpf der Rektifikationskolonne weniger als 120 ppm, bevorzugt weniger als 100 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 80 ppm beträgt.
 7. Verfahren nach 1 bis 6, wobei die alkalische Hydrolyse bei einer Temperatur im Bereich von 160°C bis 190°C durchgeführt wird.
 8. Verfahren nach 7, wobei die Temperatur des Reaktionsgemischs am Auslauf der Reaktivrektifikationskolonne im Bereich von 180°C bis 190°C liegt.
 9. Verfahren nach 7 oder 8, wobei die Temperatur der Gasphase am Kopf der Reaktivrektifikationskolonne im Bereich von 160°C bis 170°C liegt.
 10. Verfahren nach 1 bis 9, wobei die alkalische Hydrolyse bei einem Druck im Bereich von 8 bar(ü) bis 10 bar(ü) durchgeführt wird.
 11. Verfahren nach 1 bis 10, wobei als Heiz- und Strippmedium in der Reaktivrektifikationskolonne Wasserdampf verwendet wird.
- Bevorzugte Ausgangsstoffe zur Herstellung des 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin (auch Hydantoin-Derivat oder kurz Hydantoin genannt) sind 3-Methylmercaptopropionaldehyd, Cyanwasserstoff, Ammoniak und Kohlendioxid. Nebenprodukte dieser Reaktion sind die Komponenten 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin säureamid, 5-(Methylmercaptoethyl)-hydantoin säure, Methioninamid und in Spuren neben anderen Komponenten 3-Methylmercaptopropionaldehydcyanhydrin. Diese können in der alkalischen Hydrolyse ebenso wie das Hauptprodukt zu Methionin

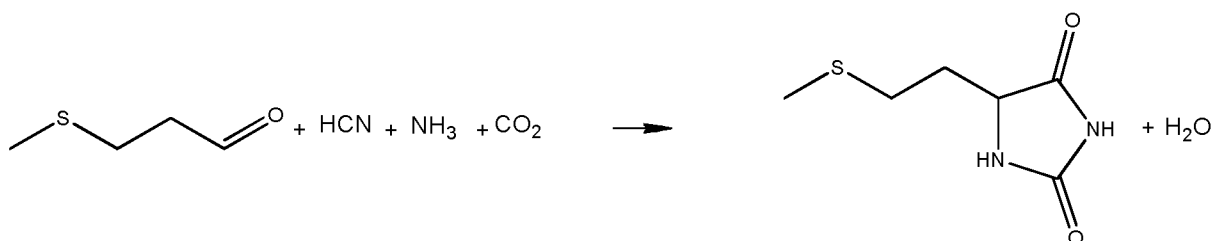
umgesetzt werden. Ausgenommen ist das 3-Methylmercaptopropionaldehydcyanhydrin, das bei der Hydrolyse zu 4-Methylmercapto-2-hydroxybutansäure wird. Die genaue Zusammensetzung des bei der Hydantoin-Reaktion entstehenden Produktgemischs kann mittels HPLC aufgeklärt werden.

5



Alternativ kann bei der Hydantoin-Herstellung auch zuvor synthetisiertes MMP-Cyanhydrin eingesetzt werden. Vorteilhaft für einen vollständigen Umsatz von MMP zum Hydantoin-Derivat ist es, wenn im Reaktivabsorber MMP und NH_3 in einem molaren Verhältnis von etwa 1 zu 3 eingesetzt werden, wobei die Basisgleichung der Hydantoin-Synthese wie folgt aussieht (Formel I):

10

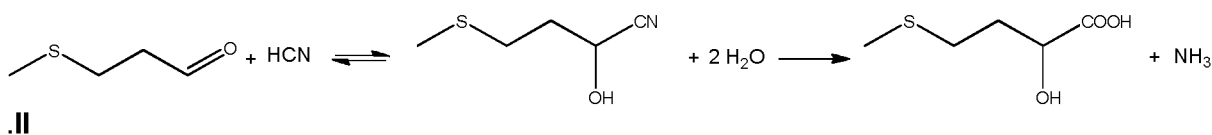


15

In einem nachfolgenden Schritt wird das Hydantoin-Derivat in der alkalischen Hydrolyse zu Methionin umgesetzt. Methionin bedeutet racemisches Methionin, das auch als D,L-Methionin bezeichnet wird. Bevorzugt wird dieser Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Siebbodenkolonne durchgeführt, die als Reaktivdestillation betrieben wird.

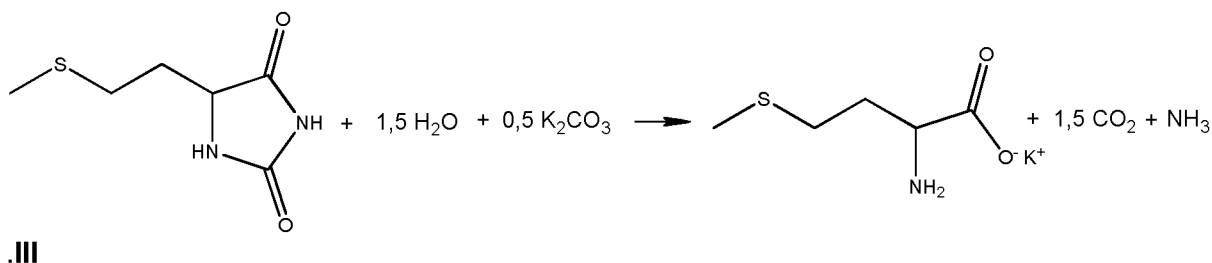
20

Die Reaktion zu 4-Methylmercapto-2-hydroxybutansäure (= Methioninhydroxyanaloges, MHA) verläuft nach der folgenden Reaktionsgleichung.



- 5 Die in dem beanspruchten Verfahren betriebene Reaktionsdestillationskolonne, die vorzugsweise mit Siebböden ausgestattet ist, bewirkt neben der sehr effektiven Abdestillation des Ammoniaks, vor allem eine sehr vorteilhafte Reaktionsführung zur alkalischen Hydrolyse des Hydantoins unter Bildung des Kaliumsalzes des Methionins. Diese erfolgt gemäß der Formel III.

10



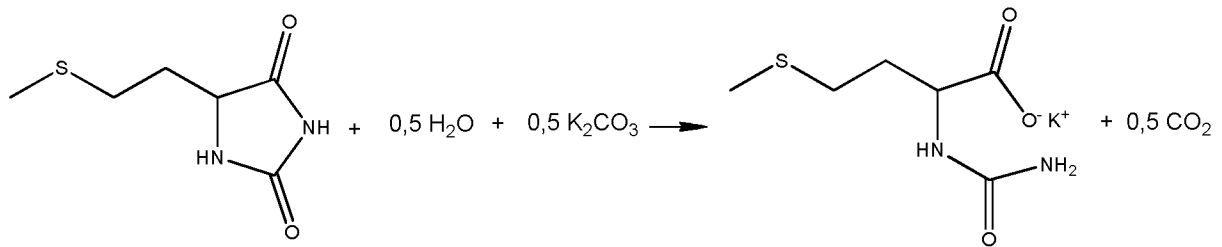
- Die erfindungsgemäße Reaktivrektifikationskolonne wird bevorzugt in einem gekoppelten Reaktionsdestillation-Reaktionsabsorber-System betrieben. Die hierzu benötigte NH3-Menge muss nicht separat bereitgestellt und dosiert werden, sondern zirkuliert im System. Bevorzugt beträgt die Konzentration des Ammoniaks im Sumpfprodukt weniger als 120 ppm, weiter bevorzugt weniger als 100 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 80 ppm. Durch diese Betriebsweise ist es vorteilhafterweise möglich im "steady state" völlig auf eine externe NH3-Dosierung zu verzichten.

20

Es hat sich gezeigt, dass bei der Durchführung der Hydantoin-Hydrolyse in einer als Siebbodenkolonne ausgelegten Reaktionsdestillation mehrere vorteilhafte Effekte erzielt werden können.

25

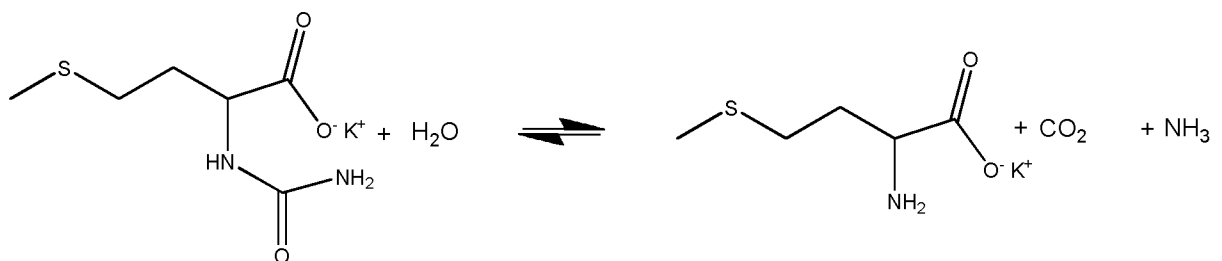
Intensive eigene Untersuchungen der Erfinder zum Reaktionsmechanismus der Hydantoin-Hydrolyse haben überraschenderweise gezeigt, dass sich zunächst ein stabiles Zwischenprodukt bildet, nämlich das Kaliumsalz der Hydantoinsäure, gemäß folgender Gleichung (Formel IV).



IV

Der weitere hydrolytische Abbau der Hydantoinssäure erfolgt gemäß folgender Gleichung

5 (Formel V):



V

10 Da das gebildete Kalium-Salz über die Gleichgewichtsreaktion wieder zum Salz der Hydantoinssäure zurückreagieren kann, ist es für einen möglichst vollständigen Umsatz bei technisch erforderlichen kurzen Reaktionszeiten von großem Vorteil, wenn während der Reaktion neben den Allylkomponenten effektiv auch Ammoniak und CO₂ aus der flüssigen Phase entfernt werden. Dazu wird in einer Ausführungsform eine Siebbodenkolonne

15 verwendet.

Die bevorzugte Kombination aus Reaktivrektifikationskolonne und einem Reaktivabsorber erlaubt die Bereitstellung von Prozessbedingungen, die die Herstellung von Methionin in ganz besonderem Maße wirtschaftlich attraktiv werden lässt. Zur Steuerung eines stabilen

20 NH₃-holdups im Reaktionsdestillations-Reaktionsabsorber-System kann daher in einer weiteren Ausführungsform gezielt aus dem gasförmigen Kopfprodukt ein kleiner Teilstrom entnommen und entsorgt werden. Auf diese Weise gelingt es den entstehenden NH₃-Überschuss umweltfreundlich und unter Vermeidung des Verlustes wertvoller Rohstoffe aus dem System abzuführen.

25

Die Reaktivrektifikationskolonne kann an einem oder mehreren oder allen Böden Probenahmestellen aufweisen. Bevorzugt weist sie an jedem vierte, jedem dritten, jedem zweiten bis vierten oder dritten, besonders bevorzugt an jedem zweiten Boden

Probenahmestellen auf. Die genommenen Proben werden bevorzugt abgekühlt und mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) auf Hydantoin, Hydantoinsäure, Methionin, Methionyl-methionin untersucht. Der NH_3 -Gehalt kann mittels einer ionenselektiven Elektrode potentiometrisch bestimmt werden.

5

Die mit Siebböden (s. Figur 1) ausgestattete Reaktivdestillation einer bevorzugten Ausführungsform kann mit einer Dampfmenge von weniger als 0,25 t Dampf pro t Prozesslösungen, die am Kolonnenkopf aufgegeben werden, betrieben werden. Dies ist völlig unerwartet, da bei den oben beschriebenen hohen Drücken in der

10 Reaktivdestillation und dem oben beschriebenen großen NH_3 -Kreislauf bei Nutzung eines Reaktionsdestillations-Reaktionsabsorber-Systems aus dem Kopf der Reaktivdestillation von etwa 0,4 t NH_3 pro t eingesetztem MMP mit wesentlich größeren NH_3 -Verlusten über den Sumpf der Kolonne zu rechnen war. Eine Untergrenze für die eingesetzte Dampfmenge ergibt sich dann, wenn die sogenannte Regengrenze der Siebböden
15 erreicht ist. Darunter versteht man den Effekt, dass ab einem bestimmten reduzierten Gasstrom von unten zunehmend Flüssigkeit direkt durch die Löcher des Siebbodens abfließt (regnet) und nicht mehr den vorgesehenen Weg über die Ablaufsegmente 2 (Downcomer) nimmt. Dadurch würde die Verweilzeit für die Hydrolysereaktion verloren gehen und damit eine gewünschte Funktion der Reaktivdestillation gestört. In detaillierten
20 Untersuchungen an dem vorliegenden Reaktionssystem wurde ermittelt, dass die Regengrenze bei 50 % der oben genannten spezifischen Dampfmenge liegt. Bevorzugt sind Dampfmen gen im Bereich von 0,13 t Dampf pro t Prozesslösung bis 0,4 t Dampf pro t Prozesslösung, am meisten bevorzugt im Bereich von 0,20 t Dampf pro t Prozesslösung bis 0,25 t Dampf pro t Prozesslösung.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Zirkon in der Reaktivdestillation und/oder in dem Reaktivabsorber und/oder in dem Nachreaktor als Werkstoff für die produktberührten Teile verwendet. Hierdurch können nachhaltig Korrosionsschäden an den produktberührten Teilen vermieden werden. Die mögliche Verfahrenskombination aus
30 Reaktivdestillation und Reaktivabsorption erweist sich vor dem Hintergrund, dass Zirkon ein kostenintensiver Werkstoff ist, als besonders vorteilhaft, da durch die enge Verknüpfung der beiden Verfahrensschritte die Anzahl und die Länge der verbindenden Rohrleitungen und die Anzahl von Pufferbehältern minimiert ist. Damit ist das beanspruchte Verfahren insgesamt sehr nachhaltig, da es den korrosiv bedingten Austrag
35 von umweltschädlichen Schwermetallen wie Chrom und Nickel vermeidet. Weiterhin kann durch den engen Verbund der Prozess-Schritte die beim Betrieb der Kolonne anfallende

Abwärme in idealerweise zum Aufheizen der Zulaufströme und zusätzlich zum Betrieb der Eindampfeinheit genutzt werden.

- Das erfindungsgemäße Reaktionssystem gewährleistet eine ausreichende Verweilzeit der Reaktionspartner in der Kolonne. Gleichzeitig ist es wegen der hohen Kosten für den Werkstoff Zirkon vorteilhaft, dass die Anzahl der Böden klein gehalten werden kann. Bevorzugt sind die Böden Siebböden. Andere gängige Bodenkonstruktionen (z. B. Schlitz-, Ventil- oder Glockenböden) sind anwendbar, haben aber den Nachteil, dass deren Herstellung aus dem Werkstoff Zirkon sehr schwierig ist. Es wird daher in dieser
- 10 Anmeldung auf Siebböden und Siebbodenkolonnen Bezug genommen. Die Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt, sondern bezieht sich gleichermaßen auf Schlitz-, Ventil- oder Glockenböden bzw. Schlitz-, Ventil- oder Glockenbodenkolonnen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes genannt ist.
- 15 In einer Ausführungsform erlaubt die Reaktivdestillationskolonne eine quantitative Hydrolyse des Hydantoins bei Temperaturen zwischen 160°C und 180°C im Druckbereich 8 bar(ü) bis 10 bar(ü) in einer Verweilzeit von weniger als 10 Minuten, wobei die Kolonne eine mittlere Verweilzeit von weniger als 0,5 Minuten pro Boden gewährleistet. Einen wesentlichen Einfluss auf die Verweilzeit des einzelnen Siebbodens hat dabei die
- 20 Wehrhöhe (s. Figur 1). Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass in dem beanspruchten Reaktionssystem wesentlich größere Wehrhöhen möglich sind, als die, die im Stand der Technik (s. z. B. Mersmann, Thermische Verfahrenstechnik, S. 222, Springer Verlag, 1980) beschrieben sind. Dort werden Wehrhöhen bis maximal 60 mm genannt, während im beanspruchten Fall Wehrhöhen bis 1000 mm eingesetzt werden.
- 25 Damit gelingt in einer bevorzugten Ausführungsform eine Minimierung des Einsatzes von Zirkon als Werkstoff, bei einer gleichzeitig auf weniger als 100 ppm reduzierten NH₃-Konzentration im Auslauf der Kolonne.

- Zur alkalischen Hydrolyse des Hydantoins wird bevorzugt die Mutterlauge aus der Fällung des Methioninsalzes verwendet. Die Mutterlauge enthält die Kaliumsalze überwiegend als KHCO₃. Diese werden anschließend bevorzugt aufkonzentriert, um CO₂ und Wasser abzutrennen, was zu einer Lösung mit hohem Kaliumcarbonat-Anteil und damit erhöhter Basizität führt, die vorteilhaft für die Hydrolysereaktion ist.

- 35 Die zum Betrieb dieses Eindampfschrittes benötigte Energie kann in besonders geeigneter Weise aus der Abwärme der Kombination Reaktivdestillation-

Reaktivabsorption bezogen werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die zur Erzeugung der Dampfmengen, die zum Betrieb der Reaktivdestillation erforderlich sind, benötigte Wassermenge aus dem Kondensat des Eindampfschrittes bezogen. Damit kann der gesamte Methionin-Herstellprozess weitestgehend abwasserfrei betrieben werden, was aus ökologischen Gründen von großem Vorteil ist.

In einer besonderen Ausführungsform werden zur alkalischen Hydrolyse die Reaktionslösungen derart in die Reaktivrektifikationskolonne eingebracht, dass auf dem obersten Boden nur die das 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin enthaltene Lösung eingespeist wird und die alkalische Kalium-KreislaufLösung auf einem darunter liegenden Boden, bevorzugt auf dem 2. Boden von oben eingespeist wird. Damit werden aus der Hydantoinlösung zunächst bevorzugt NH_3 , CO_2 und HCN ausgestrippt und in die Hydantoinreaktion zurückgeführt. Dadurch wird vor allem der Verlust an HCN gemäß der Formel VI minimiert und gleichzeitig die Bildung von Kaliumformiat vermieden. Kaliumformiat ist als neutrales Salz nicht geeignet die Hydrolyse von Hydantoin zu unterstützen und muss daher aus dem Kalium-Kreislauf ausgeschleust werden. Die damit verbundenen Kaliumverluste müssen durch Einsatz von KOH ausgeglichen werden. Die sequentielle Einspeisung von Hydantoinlösung und alkalischer KaliumkreislaufLösung am Kopf der Reaktivdestillation vermeidet daher Kosten für Rohstoffe und Entsorgung.



VI

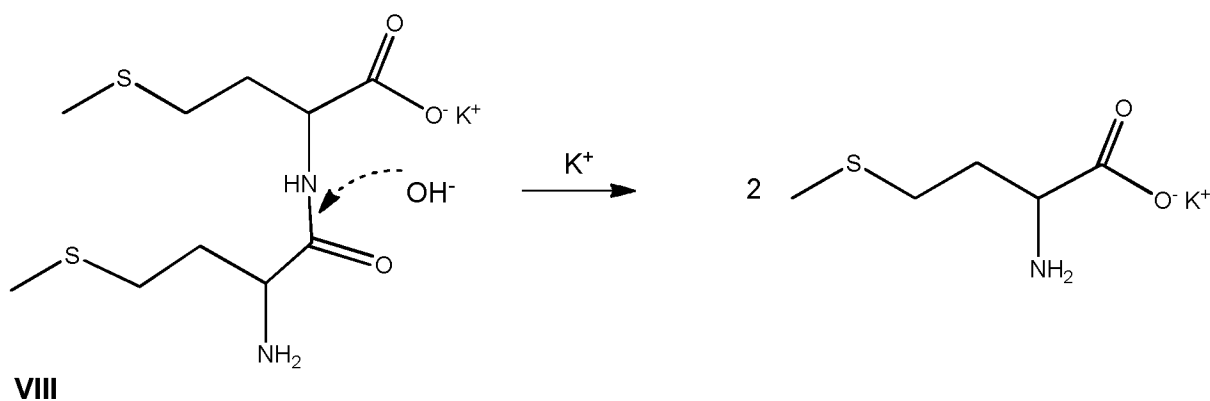
In einer bevorzugten Ausführungsform wird unter Verwendung einer Reaktivdestillation mit Siebböden auf vorteilhafter Weise die Bildung von Nebenprodukten wie Methionin-Dipeptid unterdrückt. Da für die Entstehung des Methionin-Dipeptids das gleichzeitige Vorliegen der Ausgangsverbindung Hydantoin und des Kaliumsalzes des Methionins notwendig ist, ist zur Vermeidung dieser Reaktion eine effiziente Trennung der Reaktionspartner vorteilhaft. Dies geschieht in besonders geeigneter Weise in einer mit Siebböden ausgerüsteten Reaktivdestillation, da in diesem System eine Rückvermischung weitestgehend unterdrückt wird. Die Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt, sondern bezieht sich gleichermaßen auf Schlitz-, Ventil- oder Glockenböden bzw. Schlitz-, Ventil- oder Glockenbodenkolonnen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes genannt ist. Auf diese Weise wird in der hydrolysierten Reaktionsmischung ein

Verhältnis von 98 mol-% Met und 2 mol-% Met-Dipeptid vorgefunden, wobei eine Verweilzeit von weniger als 10 Minuten benötigt wird.

Das bevorzugt beanspruchte Verfahren der alkalischen Hydantoin-Hydrolyse in einer Siebbodenkolonne minimiert die Bildung des Nebenproduktes Met-Dipeptid durch das Ausnutzen von zwei synergistischen Effekten. Zum einen wird durch die Bodenkonstruktion die Rückvermischung weitgehend verhindert und dadurch die Met-Dipeptid-Bildung gehemmt, zum anderen wird durch den intensiven Strippvorgang die Basizität in der Reaktionslösung erhöht, was durch nachfolgende Reaktionsgleichung dargestellt ist.



Ein erhöhter Basenanteil wiederum beschleunigt die Spaltung von entstandenem Met-Dipeptid. Der Mechanismus ist in Formel VIII dargestellt:



Damit wird verdeutlicht, dass die beanspruchte vielstufige Siebbodenkolonne sowohl die Met-Dipeptid-Bildung minimiert als auch den hydrolytischen Abbau des Dipeptids unterstützt, was insgesamt Verluste, die mit der Nebenproduktbildung als auch deren Entsorgung verbunden sind, stark reduziert.

Wesentlich für einen effizienten Umsatz des Hydantoin zum Methionin in der beanspruchten Kolonne ist das Vorhandensein einer ausreichenden Menge an nicht flüchtigen basischen Verbindungen in der Reaktionsmatrix. Diese sind Kaliumsalze, wie KOH, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kalium-Methioninat, Kaliumsalz des Met-Dipeptids. Da diese Kaliumsalze sehr weitgehend rezykliert werden, zugleich aber in

Nebenreaktionen auch Kaliumsalze starker Säuren entstehen ist es wichtig den Basizitätsgrad im Kalium-Kreislauf zu überwachen und stabil zu halten.

Im beanspruchten kontinuierlich betriebenen Verfahren ist es daher wichtig, den Basizitätsgrad insbesondere am Ausgang der Kolonne zu erfassen. Dazu wird eine Probe entnommen und diese nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur einer klassischen Säure-Base-Titration unterzogen. Bevorzugt liegt der pH-Wert des Reaktionsgemischs am Ausgang der Kolonne im Bereich von 4 und 5. Bevorzugt liegen die Basizitätswerte in der Reaktionsmatrix am Ende der Reaktion im Bereich von 2,2 – 2,8 mol Base pro kg verseifte Lösung, vorzugsweise bei 2,5 mol Base/kg verseifte Lösung. Niedrigere Basizitäten führen zu verstärkter Met-Dipeptidbildung und höheren NH_3 -Konzentrationen im verseiften Produkt. Höhere Basizitätswerte bedeuten, dass bezogen auf die produzierte Met-Menge, ein größerer Kreislauf an alkalischen Kaliumsalzen im Verfahren betrieben werden muss. Dies ist energetisch zunehmend aufwendig und daher kontraproduktiv.

BEISPIELE

Beispiel 1

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung dient Figur 2.

Im Reaktionssystem **R-1** findet die Herstellung von Hydantoin statt. Die Rohstoffe HCN und MMP werden über die Einspeisestellen **S-1** und **S-2** in die etwa 20-fache Menge an Hydantoin-Reaktionslösung eingemischt, die durch die Pumpe **P-1** umgewälzt wird. Wärmetauscher **H-1** dient der Wärmeabfuhr und hält den Reaktorinhalt **R-1** bevorzugt bei einer Temperatur von 100°C – 120°C. Alternativ kann auch eine Vormischung aus MMP und HCN oder separat hergestelltes MMP-Cyanhydrin in den von Pumpe **P-1** umgewälzten Strom eingespeist werden. Der so erzeugte vereinigte Strom dient dann als Treibstrahl in einem Strahlmischer, der die teilkondensierten Leichtflüchter (**S-3**) aus dem Kopf der Reaktivdestillation **R-2** intensiv mit der Hydantoin-Prozesslösung in Kontakt bringt und in den Reaktor **R-1** zurückführt. Über den Strom **S-5**, der mit Wasser (**S-4**) NH_3 -freigewaschen wird, verlässt ein CO_2 -haltiger Strom den Reaktor **R-1**. Dieser CO_2 -Strom fällt an, weil gemäß Formel III bei der Hydantoin-Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumcarbonat stöchiometrisch 0,5 mol CO_2 pro Mol gebildetem Methionin mehr

entstehen als für die Hydantoin-Bildung gemäß Formel I benötigt werden. Der so gewonnene NH_3 -freie CO_2 -Strom wird sinnvoller Weise wie in US 7,655,072 B2 beschrieben wieder in den Aufarbeitungsteil zur Isolierung von kristallinem Methionin zurückgeführt, da dort zur Neutralisation der alkalischen Prozesslösung CO_2 eingesetzt wird.

Der flüssige hydantoinhaltige Strom **S-6** wird über einen Nachreaktor **R-3** geführt, um den Umsatz zu vervollständigen. Gleichzeitig wird damit der Eintrag von MMP-Cyanhydrin in den Hydrolysereaktor **R-2** verhindert. Um den Energiebedarf in der Reaktionsdestillation **R-2** zu minimieren, wird der hydantoinhaltige Prozessstrom **S-6** vor dem Eintritt auf den obersten Boden der Siebboden-Kolonne **R-2** mittels Wärmetauscher **H-2** bevorzugt auf 130°C vorgewärmt. Auf Boden 1 der Reaktionsdestillation wird zunächst bevorzugt noch vorhandene HCN ausgetrieben. Das vermindert die sonst in der Reaktionsdestillation im alkalischen stattfindende Hydrolyse der HCN zum Kaliumsalz der Ameisensäure (Formel VI).

Die Hydrolyse des Hydantoins zu Methionin beginnt mit dem Zusammentreffen der hydantoinhaltigen Prozesslösung und dem Strom **S-8**, der aus den aufkonzentrierten Filtraten der Aufarbeitung zum Methioninsalz-Feststoff **S-9** stammt. Der Strom **S-8** übernimmt soviel Wärme wie möglich aus dem Sumpfprodukt der Reaktivdestillation (Wärmetauscher **H-4**) und wird so bevorzugt auf 170°C erhitzt. Mit Hilfe der Verdampfereinheit **H-5** wird in bevorzugter Weise der Dampf zum Betrieb der Reaktivdestillation erzeugt, indem als Wasserquelle Kondensate aus der Aufarbeitung (Strom **S-7**) eingesetzt werden.

Über Strom **S-10** werden die unerwünschten Allylkomponenten entfernt. Darüber hinaus dient der Strom **S-10** zur Regulierung des Ammoniak-Haushalts im beanspruchten gekoppelten System, da einerseits der Einsatz von überschüssiger HCN in der Hydantoin-Synthese und deren Hydrolyse zu NH_3 und Ameisensäure zusätzliche NH_3 -Mengen entstehen, die an dieser Stelle sehr selektiv, d. h. ohne Verluste an Hydantoin oder Methionin, ausgeschleust werden können. Verdampfer **H-3** erzeugt aus Kesselspeisewasser Heizdampf der Druckstufe 3 bar(ü) (130°C), der bevorzugt in der Eindampfung der Methionin-Mutterlauge eingesetzt wird. Damit kann in idealer Weise Abwärme aus dem bei Temperaturen zwischen 170°C und 190°C betriebenen Reaktivdestillation in der weiteren Aufarbeitung genutzt werden, wodurch der gesamte

Herstellungsprozess für Methionin nach dem beanspruchten Verfahren energetisch äußerst günstig und daher wirtschaftlich attraktiv gestaltet ist.

5

Beispiel 2

Eine Siebbodenkolonne mit einem Durchmesser von 1 Meter und 18 Siebböden wie in
 10 Figur 2 dargestellt wird zur kontinuierlichen Produktion von Methionin eingesetzt. Die Anordnung der Siebböden, ihre Abstände und Wehrhöhen ergibt sich aus folgender Tabelle:

Boden-Nr.	Wehrhöhe [mm]	Bodenabstand [mm]
1 bis 5	150	1000
6 bis 12	500	800
13 bis 18	700	1000

- 15 Der Behälter **R-1** wird mit einem hold up von 3 m³ betrieben, der Nachreaktor hat einen hold up von 1 m³. Über die Pumpe **P-1** wird eine Umwälzmenge von 42 t/h eingestellt. In diesen Strom werden bei **S-1** 442 kg/h HCN (16,92 kmol/h) und bei **S-2** 1688 kg/h MMP (16,24 kmol/h) eingespeist. Über **S-3** wird ein Strom von 6063 kg/h mit einem NH₃-Gehalt von 11,6 Gew.-% an Kondensaten aus dem Kopf der Reaktivdestillation in die
 20 umgewälzte Prozesslösung eingemischt. Überschüssiges CO₂-Gas (400 kg/h) verlässt Behälter **R-1** über eine Waschkolonne, die am Kopf (**S-4**) mit 770 kg/h Wasser beaufschlagt wird, wodurch der Abgasstrom NH₃-frei gewaschen und dann rezykliert werden kann.
- 25 Mittels Kühler **H-1** wird die Temperatur im Ausgang von **R-1** bei 105°C einreguliert. Die Hydantoin-Reaktionslösung (**S-6**) wird zur Vervollständigung der Reaktion über den Nachreaktor **R-3** geführt, im Wärmetauscher **H-2** auf 130°C erhitzt und dann auf den obersten Boden der Siebbodenkolonne gespeist. Auf Boden 2 werden 14,14 t/h mit Wärmetauscher **H-4** auf 170°C erhitzte kaliumcarbonathaltige Prozesslösung (**S-8**)

gepumpt, die folgende Komponenten enthält: 66 g/kg Met, 158 g/kg Kalium, 48 g/kg Met-Met, 6,5 g/kg MHA, 12,5 g/kg Formiat, 3,6 mol Base/kg an Basizität.

Der zum Betrieb erforderliche Dampfstrom (5470 kg/h) wird mittels Verdampfer **H-5 (S-7)** erzeugt und unterhalb des untersten Siebbodens eingespeist. Aus dem über Kopf destillierten Strom wird ein Teilstrom **S-10** (54 kg/h) abgezweigt und entsorgt. Die Menge an Allylalkohol in **S-10** ist dabei im Bereich von 0,5-1,7 kg/h.

Der Druck am Kopf der Siebbodenkolonne beträgt 8,2 bar(ü) und die Temperatur auf der Eingangsseite des Wärmetauschers **H-3** 165°C. Der Differenzdruck über alle Siebböden liegt bei 450 mbar.

Die Temperatur im Sumpf der Kolonne beträgt 189°C.

Am Ausgang der Kolonne fällt ein Strom **S-9** von 22,15 t/h an, der folgende Komponenten enthält 149 g/kg Met, 32 g/kg Met-Met, 101 g/kg Kalium, 8,2 g/kg Formiat, 4,2 g/kg MHA und hat einen Basizitätswert von 2,5 mol Base/kg.

An den Böden 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 und 18 ist die Siebbodenkolonne mit Probenahmestellen ausgerüstet. Die Proben werden sofort abgekühlt und mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) auf Hydantoin, Hydantoinsäure, Methionin, Methionyl-methionin untersucht. Der NH_3 -Gehalt wird mittels einer ionenselektiven Elektrode potentiometrisch bestimmt. Die Konzentrationen von Allylalkohol wurden unter Zuhilfenahme einer Aspen Simulation ermittelt. Eine direkte Analyse des Allylalkohols erfolgt im Roh-AC sowie in der Hydantoinsynthese (**R-1**). Die Zusammensetzung auf den verschiedenen Siebböden ist in folgender Tabelle und in Figur 3 zusammengefasst.

	Methionin	NH_3	Hydantoin	Hydantoinsäure	Methionyl-Met	Allylalkohol*
Siebboden-Nr.	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
2	31	14,2	131	18	30	1,1E+00
4	69	8,4	91	23	32	1,5E-01
6	101	5	56	26	34	2,1E-02
8	122	2,4	34	19	35	2,8E-03
10	141	1,5	15,1	10	35,5	3,5E-04
12	158	0,7	6,4	5	36	4,5E-05
14	164	0,6	3,2	2,4	35	5,9E-06
16	166	0,2	1,2	0,6	33	7,9E-07
18	167	0,1	0	0	32	9,9E-08

* Daten aus Aspen Simulation

Zur Bestimmung der Verweilzeit wird der Flüssigkeitsinhalt im kontinuierlichen Betrieb bestimmt, indem zunächst die Ströme **S-6**, **S-7**, **S-8** und **S-9** gleichzeitig gestoppt werden. Es wird abgewartet bis kein Niveauanstieg im Kolonnensumpf mehr registriert wird und
5 dann durch Abpumpen das Ausgangsniveau im Kolonnensumpf wieder hergestellt. Die Menge an abgepumpter Lösung beträgt 2,4 t. Da im kontinuierlichen Betrieb der Durchsatz bei 22,15 t/h liegt ergibt sich eine Verweilzeit der flüssigen Phase von 6,5 min.

Patentansprüche

1. Reaktivrektifikationskolonne zur Herstellung eines Methionin-Salzes, wobei die Wehrhöhe 100 mm oder mehr beträgt.
5
2. Reaktivrektifikationskolonne nach Anspruch 1, wobei
die Wehrhöhe im Bereich von 100 bis 1000 mm, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 700 mm liegt,
die Bodenabstände im Bereich von 500 bis 1000 mm liegen,
10 das Verhältnis Kolonnendurchmesser zu Wehrlänge im Bereich von 1,1 bis 1,3 liegt,
das Verhältnis Querschnittsfläche zur gasdurchströmten Fläche im Bereich von 1,5 bis 2 liegt und
die Bodenanzahl im Bereich von 15 bis 25, vorzugsweise im Bereich von 18 bis 20
15 liegt.
3. Reaktivrektifikationskolonne nach Anspruch 1 oder 2, wobei die
Reaktivrektifikationskolonne eine Siebbodenkolonne, Schlitzbodenkolonne, Ventilbodenkolonne oder Glockenbodenkolonnen ist.
20
4. Reaktivrektifikationskolonne nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
das Verhältnis Summe der Fläche aller Löcher / gasdurchströmten Fläche im Bereich von 0,04 bis 0,08 liegt und
der Durchmesser der Einzellöcher im Siebboden im Bereich von 5 bis 10 mm liegt.
25
5. Reaktivrektifikationskolonne nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Wehrhöhen eine mittlere Verweilzeit des jeweiligen Gemischs von weniger als 0,5 min pro Boden gewährleisten.
- 30 6. Reaktivrektifikationskolonne nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Zirkon als Werkstoff für produktberührte Teile verwendet wird.
7. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Methionin-Salzes, wobei das Verfahren in einer Reaktivrektifikationskolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 6
35 durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei folgende Schritte durchgeführt werden
- Umsetzung von 3-Methylmercaptopropionaldehyd und Cyanwasserstoff oder von einer daraus herstellbaren Komponente, wobei eine 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin-haltige Lösung erhalten wird;
 - alkalische Hydrolyse des erhaltenen 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoins zu einem Methionin-Salz in einer Reaktivrektifikationskolonne, wobei auf dem obersten Boden der Reaktivrektifikationskolonne nur die 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin-haltige Lösung eingespeist wird und eine alkalische Kreisauflösung auf einem darunter liegenden Boden, bevorzugt auf dem 2. Boden von oben eingespeist wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die alkalische Kreisauflösung ein Alkalimetallcarbonat, vorzugsweise Kaliumcarbonat enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei Allylkomponenten, insbesondere Allylalkohol, über Kopf aus der Reaktivrektifikationskolonne entfernt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei Wasser, Ammoniak und CO₂ über Kopf aus der Reaktivrektifikationskolonne entfernt werden und das entfernte NH₃ vollständig oder teilweise in die Synthese des 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoins einkondensiert wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei die Konzentration des Ammoniaks im Sumpf der Rektifikationskolonne weniger als 120 ppm, bevorzugt weniger als 100 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 80 ppm beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei die alkalische Hydrolyse bei einer Temperatur im Bereich von 160°C bis 190°C durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Temperatur des Reaktionsgemischs am Auslauf der Reaktivrektifikationskolonne im Bereich von 180°C bis 190°C liegt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Temperatur der Gasphase am Kopf der Reaktivrektifikationskolonne im Bereich von 160°C bis 170°C liegt.
- 5 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 15, wobei die alkalische Hydrolyse bei einem Druck im Bereich von 8 bar(ü) bis 10 bar(ü) durchgeführt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, wobei als Heiz- und Strippmedium in der Reaktivrektifikationskolonne Wasserdampf verwendet wird.
- 10 18. Verwendung einer Reaktivrektifikationskolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Methionin.