

WO 2014/009292 A1

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum

16. Januar 2014 (16.01.2014)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/009292 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 295/023 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/064321

(22) Internationales Anmelde datum:

5. Juli 2013 (05.07.2013)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12176375.9 13. Juli 2012 (13.07.2012) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder (nur für CY): BASF SCHWEIZ AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder: BOUCHEDID, Roland; E 7, 3, 68159 Mannheim (DE). MELDER, Johann-Peter; Fichtenstr. 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). DOSTALEK, Roman; Steinhauerweg 3, 67271 Neuleiningen (DE). PASTRE, Jörg; Frankenstr. 12, 64625 Bensheim (DE). TAN, Aik Meam; Webergasse 10 a, 67346 Speyer (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

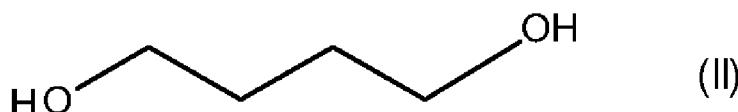
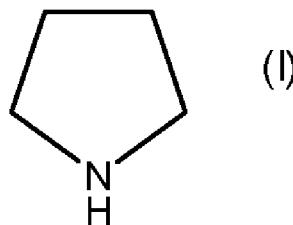
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PYRROLIDINE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PYRROLIDIN



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing pyrrolidine of formula (I) by reacting 1,4-butandiol (BDO) of formula (II) with ammoniac in the presence of hydrogen and a supported, metal-containing catalyser, characterised in that, prior to its reduction with hydrogen, the catalytically active mass of the catalyst contains oxygen-containing compounds of aluminium, copper, nickel and cobalt and oxygen-containing compounds of tin in the wt.% range of 0.2 to 5.0%, calculated as SnO, and in that the reaction is performed in the liquid phase at an absolute pressure in the range of 160 to 220 bar, at a temperature in the range of 160 to 230 °C, using ammoniac at a molar ratio to the used BDO of 5 to 50 and in the presence of 1.0 to 4.5 wt.% hydrogen relative to the quantity of BDO used.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

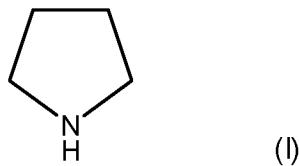


Verfahren zur Herstellung von Pyrrolidin der Formel (I) durch Umsetzung von 1,4-Butandiol (BDO) der Formel (II) mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und eines geträgerten, metallhaltigen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums, Kupfers, Nickels und Kobalts und im Bereich von 0,2 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO_x, enthält und man die Umsetzung in der Flüssigphase bei einem Absolutdruck im Bereich von 160 bis 220 bar, einer Temperatur im Bereich von 160 bis 230 °C, unter Einsatz von Ammoniak in einem Molverhältnis zu eingesetztem BDO von 5 bis 50 und in Gegenwart von 1,0 bis 4,5 Gew.-% Wasserstoff, bezogen auf die Menge an eingesetztem BDO, durchführt.

Verfahren zur Herstellung von Pyrrolidin

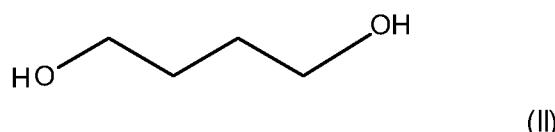
Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pyrrolidin der Formel I



durch Umsetzung von 1,4-Butandiol (BDO) der Formel II

10



mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und eines geträgeren, metallhaltigen Katalysators.

15

Pyrrolidin findet u.a. Verwendung als Zwischenprodukt und/oder Reagenz bei der Herstellung von Kraftstoffadditiven (US 3,275,554 A; DE 21 25 039 A und DE 36 11 230 A), Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, und als Zwischenprodukt und/oder Reagenz bei der Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern und Emulgatoren.

WO 03/051508 A1 (Huntsman Petrochemical Corp.) betrifft Verfahren zur Aminierung von Alkoholen unter Verwendung von spezifischen Cu/Ni/Zr/Sn – haltigen Katalysatoren, die in einer weiteren Ausgestaltung Cr statt Zr enthalten (siehe Seite 4, Zeilen 10-16). Die in dieser WO-Anmeldung beschriebenen Katalysatoren enthalten kein Aluminiumoxid und kein Kobalt.

WO 2008/006750 A1 (BASF AG) betrifft bestimmte Pb, Bi, Sn, Sb und/oder In - dotierte, zirkoniumdioxid-, kupfer-, nickel- und kobalthaltige Katalysatoren und ihre Verwendung in Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin. Aluminiumoxid-Träger werden nicht gelehrt.

WO 2009/080507 A1 (BASF SE) betrifft bestimmte Sn- und Co-dotierte, zirkoniumdioxid-, kupfer- und nickelhaltige Katalysatoren und ihre Verwendung in Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons

mit Wasserstoff und Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin. Aluminiumoxid-Träger werden nicht gelehrt.

WO 2009/080506 A1 (BASF SE) beschreibt bestimmte Pb, Bi, Sn, Mo, Sb und/oder P - dotierte,

- 5 zirkoniumdioxid-, nickel- und eisenhaltige Katalysatoren und ihre Verwendung in Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin. Aluminiumoxid-Träger werden nicht gelehrt. Bevorzugt enthalten die Katalysatoren kein Cu und kein Co.

10

WO 2009/080508 A1 (BASF SE) lehrt bestimmte Pb, Bi, Sn und/oder Sb - dotierte, zirkoniumdioxid-, kupfer-, nickel-, kobalt- und eisenhaltige Katalysatoren und ihre Verwendung in Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin.

15 Aluminiumoxid-Träger werden nicht gelehrt.

WO 2011/067199 A1 (BASF SE) betrifft bestimmte aluminiumoxid-, kupfer-, nickel-, kobalt- und zinnhaltige Katalysatoren und ihre Verwendung in Verfahren zur Herstellung eines Amins aus einem primären oder sekundären Alkohol, Aldehyd und/oder Keton. Die Herstellung von Pyrrolidinen aus 1,4-Diolen wird auf Seite 22, Zeilen 13-15, und Seite 24, Zeilen 39-42, allgemein erwähnt.

20 WO 2011/157710 A1 (BASF SE) beschreibt die Herstellung bestimmter zyklischer tertärer Methylamine, wobei man einen Aminoalkohol aus der Gruppe 1,4-Aminobutanol, 1,5-

25 Aminopentanol, Aminodiglykol (ADG) bzw. Aminoethyl-ethanolamin, mit Methanol bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines kupferhaltigen Heterogenkatalysators in der Flüssigphase umsetzt.

30 WO 2012/049101 A1 (BASF SE) betrifft ein Verfahren zur Herstellung bestimmter zyklischer tertärer Amine, indem man einen Aminoalkohol aus der Gruppe 1,4-Aminobutanol, 1,5-Aminopentanol, Aminodiglykol (ADG) bzw. Aminoethyl-ethanolamin, mit einem bestimmten primären oder sekundären Alkohol bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines kupferhaltigen Heterogenkatalysators in der Flüssigphase umsetzt.

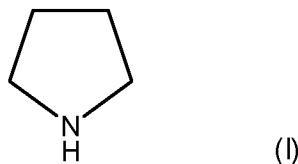
35 DE 198 59 776 A1 (BASF AG) betrifft bestimmte Aminierungsverfahren unter Einsatz von Katalysator-Formkörpern, die sauerstoffhaltige Verbindungen des Titans und des Kupfers und metallisches Kupfer umfassen.

40 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Wirtschaftlichkeit bisheriger Verfahren zur Herstellung von Pyrrolidin der Formel I zu verbessern und einem Nachteil oder mehreren Nachteilen des Stands der Technik abzuhelfen. Es sollten Bedingungen gefunden werden, die technisch in einfacher Weise herzustellen sind und die es erlauben, das Verfahren mit ho-

hem Umsatz, hoher Ausbeute, Raum-Zeit-Ausbeute (RZA), Selektivität bei gleichzeitig hoher mechanischer Stabilität des Katalysatorformkörpers und geringer ‚Durchgehgefahr‘, durchzuführen.

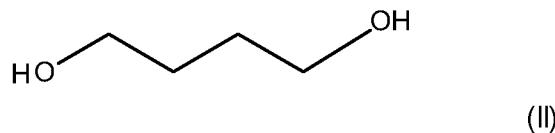
- 5 [Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in ‚Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)‘ (kg / (l_{kat.} • h)) und/oder ‚Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)‘ (kg / (l_{Reaktor} • h)].

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Pyrrolidin der Formel I



10

durch Umsetzung von 1,4-Butandiol (BDO) der Formel II



15

mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und eines geträgerten, metallhaltigen Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums, Kupfers, Nickels und Kobalts und im Bereich von 0,2 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO, enthält und man die Umsetzung in der Flüssigphase bei einem Absolutdruck im Bereich von 160 bis 220 bar, einer Temperatur im Bereich von 160 bis 230 °C, unter Einsatz von Ammoniak in einem Molverhältnis zu eingesetztem BDO von 5 bis 50 und in Gegenwart von 1,0 bis 4,5 Gew.-% Wasserstoff, bezogen auf die Menge an eingesetztem BDO, durchführt.

25

Insbesondere werden Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor deren Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von

15 bis 80 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums, berechnet als Al₂O₃,

1 bis 20 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

30

5 bis 35 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO,

5 bis 35 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, und

0,2 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO, enthält, im o. g. Aminierungsverfahren eingesetzt.

- 35 Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt ist eine kontinuierliche Fahrweise.

In der Kreisgasfahrweise werden die Ausgangsstoffe (BDO, Ammoniak) in einem Kreisgasstrom verdampft und gasförmig dem Reaktor zugeführt. Die Edukte (BDO, Ammoniak) können auch als wässrige Lösungen verdampft und mit dem Kreisgasstrom auf das Katalysatorbett geleitet
5 werden.

Bevorzugte Reaktoren sind Rohrreaktoren. Beispiele für geeignete Reaktoren mit Kreisgasstrom finden sich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. B 4, Seiten 199-238, „Fixed-Bed Reactors“.

10 Alternativ erfolgt die Umsetzung vorteilhaft in einem Rohrbündelreaktor oder in einer Monostranganlage. Bei einer Monostranganlage kann der Rohrreaktor, in dem die Umsetzung erfolgt, aus einer Hintereinanderschaltung mehrerer (z. B. zweier oder dreier) einzelner Rohrreaktoren bestehen. Optional ist hier vorteilhaft eine Zwischeneinspeisung von Feed (enthaltend das BDO
15 und/oder Ammoniak und/oder H₂) und/oder Kreisgas und/oder Rektoraustrag aus einem nachgeschalteten Reaktor möglich. Das Kreisgas enthält bevorzugt mindestens 10, besonders 50 bis 100, ganz besonders 80 bis 100, Vol.% H₂.

Die Kreisgasmenge liegt, im Fall eines H₂-Gehalts von 80 Vol.%, bevorzugt im Bereich von 10
20 bis 450 Nm³ / [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h], insbesondere im Bereich von 15 bis 450 Nm³ / [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h], weiter besonders im Bereich von 20 bis 400 Nm³ / [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h], ganz besonders im Bereich von 25 bis 400 Nm³ / [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h], z.B. 35 bis 360 Nm³ / [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h].
Bei einem anderen H₂-Gehalt ändern sich die o.g. Kreisgasmengen rechnerisch entsprechend,
25 um die H₂-Menge (in Nm³ / [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h]) konstant zu halten.
[Nm³ = Normkubikmeter = auf Normalbedingungen (20 °C, 1 bar abs.) umgerechnetes Volumen].
(Normaldruck = 1 bar abs.).

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Katalysatoren bevorzugt in Form von Katalysatoren eingesetzt, die nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem Verformungshilfsmittel (wie z. B. Graphit oder Stearinsäure), falls der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, bestehen, also keine weiteren katalytisch aktiven Begleitstoffe enthalten.
30 In diesem Zusammenhang wird das oxidische Trägermaterial Aluminiumoxid (Al₂O₃) als zur katalytisch aktiven Masse gehörig gewertet.

35 Die Katalysatoren werden dergestalt eingesetzt, dass man die katalytisch aktive, zu Pulver vermahlene Masse in das Reaktionsgefäß einbringt oder, dass man die katalytisch aktive Masse nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und Temperung als Katalysatorformkörper — beispielsweise als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate (z. B. Stränge) — im Reaktor anordnet.

Die Konzentrationsangaben (in Gew.-%) der Komponenten des Katalysators beziehen sich jeweils — falls nicht anders angegeben — auf die katalytisch aktive Masse des fertigen Katalysators nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff.

- 5 Die katalytisch aktive Masse des Katalysators, nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff, ist als die Summe der Massen der katalytisch aktiven Bestandteile und der o. g. Katalysatorträgermaterialien definiert und enthält im Wesentlichen die folgenden Bestandteile:
Aluminiumoxid (Al_2O_3), sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, Nickels und Kobalts und
10 sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns.

Die Summe der o. g. Bestandteile der katalytisch aktiven Masse beträgt üblicherweise 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, besonders > 95 Gew.-%, ganz besonders > 98 Gew.-%, insbesondere > 99 Gew.-%, z. B. besonders
15 bevorzugt 100 Gew.-%.

Die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen I A bis VI A
20 und I B bis VII B und VIII des Periodensystems, enthalten.

Beispiele für solche Elemente bzw. deren Verbindungen sind:
Übergangsmetalle, wie Mn bzw. MnO_2 , W bzw. Wolframoxide, Ta bzw. Tantaloxide, Nb bzw.
Nioboxide oder Nioboxalat, V bzw. Vanadiumoxide bzw. Vanadylpyrophosphat; Lanthanide, wie
25 Ce bzw. CeO_2 oder Pr bzw. Pr_2O_3 ; Erdalkalimetalloxide, wie SrO ; Erdalkalimetallcarbonate, wie
 MgCO_3 , CaCO_3 und BaCO_3 ; Boroxid (B_2O_3).

Bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kein Rhenium, kein Ruthenium, kein Eisen
30 und/oder kein Zink, jeweils weder in metallischer (Oxidationsstufe = 0) noch in einer ionischen (Oxidationsstufe ≠ 0), insbesondere oxidierten, Form.

Bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kein Silber und/oder Molybdän, jeweils weder in
35 metallischer (Oxidationsstufe = 0) noch in einer ionischen (Oxidationsstufe ≠ 0), insbesondere oxidierten, Form.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren keine weitere katalytisch aktive Komponente, weder in elementarer (Oxidationsstufe = 0) noch in ionischer (Oxidationsstufe ≠ 0) Form.
40

In der besonders bevorzugten Ausführungsform ist die katalytisch aktive Masse nicht mit weiteren Metallen oder Metallverbindungen dotiert.

Bevorzugt sind jedoch aus der Metallgewinnung von Cu, Co, Ni, Sn herrührende übliche Begleit-Spurenelemente hiervon ausgenommen.

5

Bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse des Katalysators keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Siliziums und/oder des Zirkoniums.

Bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse des Katalysators keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Titans und/oder des Chroms.

10

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators enthält vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 0,2 bis 5,0 Gew.-%, besonders im Bereich von 0,4 bis 4,0 Gew.-%, weiter besonders im Bereich von 0,6 bis 3,0 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 2,5 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO.

15

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators enthält vor dessen Reduktion mit Wasserstoff bevorzugt im Bereich von 5,0 bis 35 Gew.-%, besonders im Bereich von 10 bis 30 Gew.-%, weiter besonders im Bereich von 12 bis 28 Gew.-%, ganz besonders 15 bis 25 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO.

20

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators enthält vor dessen Reduktion mit Wasserstoff weiterhin bevorzugt im Bereich von

15 bis 80 Gew.-%, besonders 30 bis 70 Gew.-%, weiter besonders 35 bis 65 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums, jeweils berechnet als Al₂O₃,

25

1 bis 20 Gew.-%, besonders 2 bis 18 Gew.-%, weiter besonders 5 bis 15 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, jeweils berechnet als CuO, und

5 bis 35 Gew.-%, besonders 10 bis 30 Gew.-%, weiter besonders 12 bis 28 Gew.-%, ganz besonders 15 bis 25 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, jeweils berechnet als NiO.

30

Das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer beträgt bevorzugt größer 1, besonders bevorzugt größer 1,2, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 8,5.

35

Die BET-Oberfläche (ISO 9277:1995) der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren liegt bevorzugt im Bereich von 30 bis 250 m²/g, besonders im Bereich von 90 bis 200 m²/g, weiter besonders im Bereich von 130 bis 190 m²/g, (jeweils vor der Reduktion mit Wasserstoff). Diese Bereiche werden insbesondere durch Calciniertemperaturen bei der Katalysatorherstellung im Bereich von 400 bis 600 °C, besonders 420 bis 550 °C, (vgl. unten) erzielt.

40

Zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren sind verschiedene Verfahren möglich. Sie sind beispielsweise durch Peptisieren pulvriger Mischungen

der Hydroxide, Carbonate, Oxide und/oder anderer Salze der Komponenten mit Wasser und nachfolgendes Extrudieren und Tempern (Wärmebehandlung) der so erhaltenen Masse erhältlich.

- 5 Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren Fällungsmethoden angewandt. So können sie beispielsweise durch eine gemeinsame Fällung der Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Sn-Komponenten aus einer diese Elemente enthaltenden, wässrigen Salzlösung mittels Basen in Gegenwart einer Aufschlämmung einer schwerlöslichen, sauerstoffhaltigen Aluminiumverbindung und anschließendes Waschen, Trocknen und Calcinieren des erhaltenen
10 Präzipitats erhalten werden. Als schwerlösliche, sauerstoffhaltige Aluminiumverbindungen können beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Aluminiumphosphat, -borate und -silikate Verwendung finden. Die Aufschlämmungen der schwerlöslichen Aluminiumverbindungen können durch Suspendieren feinkörniger Pulver dieser Verbindungen in Wasser unter kräftigem Rühren hergestellt werden. Vorteilhaft werden diese Aufschlämmungen durch Ausfällen
15 der schwerlöslichen Aluminiumverbindungen aus wässrigen Aluminiumsalzlösungen mittels Basen erhalten.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren über eine gemeinsame Fällung (Mischfällung) aller ihrer Komponenten hergestellt. Dazu wird zweckmäßigerweise eine die Katalysatorkomponenten enthaltende, wässrige Salzlösung in der Wärme und unter Röhren so lange mit einer wässrigen Base, - beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxid - versetzt, bis die Fällung vollständig ist. Es kann auch mit Alkalimetall-freien Basen wie Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbamid, Ammoniumoxalat, Ammoniummalonat, Urotropin, Harnstoff, etc. gearbeitet werden. Die Art der verwendeten Salze ist im Allgemeinen nicht kritisch:
20 Da es bei dieser Vorgehensweise vornehmlich auf die Wasserlöslichkeit der Salze ankommt, ist ein Kriterium ihre zur Herstellung dieser verhältnismäßig stark konzentrierten Salzlösungen erforderliche, gute Wasserlöslichkeit. Es wird als selbstverständlich erachtet, dass bei der Auswahl der Salze der einzelnen Komponenten natürlich nur Salze mit solchen Anionen gewählt
25 werden, die nicht zu Störungen führen, sei es, indem sie unerwünschte Fällungen verursachen oder indem sie durch Komplexbildung die Fällung erschweren oder verhindern.

Die bei diesen Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im Allgemeinen chemisch uneinheitlich und bestehen u.a. aus Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate 35 und unlöslichen und basischen Salze der eingesetzten Metalle. Es kann sich für die Filtrierbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d. h. wenn man sie noch einige Zeit nach der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von Luft, sich selbst überlässt.
40 Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren wie üblich weiterverarbeitet. Zunächst werden die Niederschläge gewaschen. Über die Dauer des Waschvorgangs und über die Temperatur und Menge des Wasch-

wassers kann der Gehalt an Alkalimetall, das durch die als Fällungsmittel eventuell verwendete (Mineral)base zugeführt wurde, beeinflusst werden. Im Allgemeinen wird durch Verlängerung der Waschzeit oder Erhöhung der Temperatur des Waschwassers der Gehalt an Alkalimetall abnehmen. Nach dem Waschen wird das Fällgut im Allgemeinen bei 80 bis 200 °C, vorzugs-

- 5 weise bei 100 bis 150 °C, getrocknet und danach calciniert. Die Calcinierung wird im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 800 °C, vorzugsweise bei 400 bis 600 °C, insbesondere bei 420 bis 550 °C ausgeführt.

- 10 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch durch Tränkung von Aluminiumoxid (Al_2O_3), das beispielsweise in Form von Pulver oder Formkörpern, wie Strängen, Tabletten, Kugeln oder Ringen, vorliegt, hergestellt werden.

Das Aluminiumoxid wird beispielsweise in der amorphen, gamma-, theta- und/oder delta- Form, als Aluminiumoxohydroxid (Böhmit), bevorzugt in der amorphen Form eingesetzt.

- 15 Die Herstellung von Formkörpern kann nach den üblichen Verfahren erfolgen.

- Die Tränkung erfolgt ebenfalls nach den üblichen Verfahren, wie z. B. in A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York (1983) beschrieben, durch Aufbringung einer jeweils entsprechenden Metallsalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen, wobei als Metallsalze z. B. entsprechende Nitrate, Acetate oder Chloride verwendet werden. Die Masse wird im Anschluss an die Tränkung getrocknet und optional calciniert.

- 25 Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der das Aluminiumoxid entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.

- Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und optional zu calcinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn das Aluminiumoxid mit einer größeren Metallmenge beaufschlagt werden soll.

- 30 Zur Aufbringung der Metallkomponenten auf das Aluminiumoxid kann die Tränkung gleichzeitig mit allen Metallsalzen oder in beliebiger Reihenfolge der einzelnen Metallsalze nacheinander erfolgen.

Anschließend werden die durch Tränkung hergestellten Katalysatoren getrocknet und bevorzugt auch calciniert, z. B. bei den bereits oben angegebenen Calciniertemperaturbereichen.

- 40 Nach der Calcinierung wird der Katalysator zweckmäßigerweise konditioniert, sei es, dass man ihn durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt oder dass man ihn nach seiner Vermahlung mit Formhilfsmitteln wie Graphit oder Stearinsäure vermischt, mittels einer Presse

zu Formlingen, z. B. Tabletten, verpresst und tempert. Die Tempertemperaturen entsprechen dabei bevorzugt den Temperaturen bei der Calcinierung.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten die katalytisch aktiven Metalle in

- 5 Form eines Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d. h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

Die z. B. wie oben beschrieben hergestellten Katalysatoren werden als solche gelagert und ggf. gehandelt. Vor ihrem Einsatz als Katalysatoren werden sie üblicherweise vorreduziert. Sie kön-

- 10nen jedoch auch ohne Vorreduktion eingesetzt werden, wobei sie dann unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung durch den im Reaktor vorhandenen Wasserstoff reduziert werden.

Zur Vorreduktion werden die Katalysatoren zunächst bei bevorzugt 150 bis 200 °C über einen Zeitraum von z. B. 12 bis 20 Stunden einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und

- 15 anschließend noch bis zu ca. 24 Stunden bei bevorzugt 200 bis 400 °C in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt. Bei dieser Vorreduktion wird ein Teil der in den Katalysatoren vorliegenden sauerstoffhaltigen Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallen reduziert, so dass diese gemeinsam mit den verschiedenartigen Sauerstoffverbindungen in der aktiven Form des Katalysators vorliegen.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet ist. Dabei ist sowohl eine Anströmung des Katalysatorfestbetts von oben als auch von unten möglich.

- 25 Der Ammoniak wird in der 5- bis 50-fachen molaren Menge, bevorzugt 11- bis 45-fachen molaren Menge, weiter bevorzugt 13- bis 40-fachen molaren Menge, besonders 15- bis 38-fachen molaren Menge, insbesondere in der 17- bis 36-fachen molaren Menge, in der ≥20- bis 36-fachen molaren Menge, z.B. 22- bis 35-fachen molaren Menge, jeweils bezogen auf das eingesetzte BDO, eingesetzt.

- 30 Der Ammoniak kann als wässrige Lösung, besonders als 30 bis 100 Gew.-%ige wässrige Lösung, z.B. 50 bis 90 Gew.-%ige wässrige Lösung, eingesetzt werden. Er wird bevorzugt ohne weiteres Lösungsmittel (Druckgas, Reinheit besonders 95 bis 100 Gew.-%) eingesetzt.

- 35 Das Edukt BDO kann als Lösung, z.B. als wässrige Lösung, besonders als 75 bis 95 Gew.-%ige wässrige Lösung, oder ohne Lösungsmittel eingesetzt werden. Ganz besonders wird es ohne Lösungsmittel (bevorzugte Reinheit 95 bis 100 Gew.-%, besonders 98 bis 100 Gew.-%) eingesetzt.

- 40 Bevorzugt wird eine Abgasmenge von 1 bis 450 Normkubikmeter / (m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h), insbesondere 2 bis 200 Normkubikmeter / (m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h), gefahren.

[Normkubikmeter = auf Normalbedingungen (20 °C, 1 bar abs.) umgerechnetes Volumen].

Katalysatorvolumen-Angaben beziehen sich immer auf das Schüttvolumen.

Die Aminierung der primären Alkoholgruppen des Edukts BDO wird in der Flüssigphase durchge-

5 führt. Bevorzugt ist das Festbettverfahren in der Flüssigphase.

Beim Arbeiten in der Flüssigphase leitet man die Edukte (BDO, Ammoniak), bevorzugt simultan, in flüssiger Phase bei Drücken von 16,0 bis 22,0 MPa (160 bis 220 bar), bevorzugt 17,0 bis 21,0

10 MPa, weiter bevorzugt 18,0 bis 20,0 MPa, weiter bevorzugt 18,5 bis 19,5 MPa, und Temperaturen

von 160 bis 230 °C, besonders 165 bis 220 °C, bevorzugt 170 bis 215 °C, insbesondere 175 bis 210 °C, weiter besonders 180 bis 200 °C, weiter ganz besonders 180 bis 195 °C, z.B. 180 bis 190 °C, inklusive Wasserstoff über den Katalysator, der sich üblicherweise in einem bevorzugt

15 von außen beheizten Festbettreaktor befindet. Es ist dabei sowohl eine Riesel Fahrweise als auch eine Sumpf Fahrweise möglich. Die Riesel Fahrweise ist bevorzugt. Die Katalysatorbelastung liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 0,7, bevorzugt 0,15 bis 0,6, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5,

kg BDO pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde (BDO berechnet als 100 Gew.-%ig).

Gegebenenfalls kann eine Verdünnung der Edukte mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Wasser, Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon oder Ethylenglycoldimethylether, erfolgen. Es ist zweckmäßig, die Reaktanden bereits vor der Zuführung in das Reaktionsgefäß zu erwärmen,

20 und zwar bevorzugt auf die Reaktionstemperatur.

Die Umsetzung wird in Gegenwart von 1,0 bis 4,5 Gew.-% Wasserstoff, besonders in Gegenwart von 1,2 bis 4,5 Gew.-% Wasserstoff, weiter besonders in Gegenwart von 1,5 bis 4,0 Gew.-%

25 Wasserstoff, ganz besonders in Gegenwart von 2,0 bis 4,0 Gew.-% Wasserstoff, weiter ganz besonders in Gegenwart von 2,5 bis 3,7 Gew.-% Wasserstoff, jeweils bezogen auf die Menge an eingesetztem BDO, durchgeführt.

Der Wasserstoff wird der Reaktion bevorzugt in einer Menge im Bereich von 10 bis 45 Normliter pro Mol BDO, besonders 12 bis 45 Normliter pro Mol BDO, 15 bis 40 Normliter pro Mol BDO, 20

30 bis 40 Normliter pro Mol BDO, ganz besonders 25 bis 37 Normliter pro Mol BDO, (jeweils gemessen am Reaktoreingang) zugeführt.

[Normliter = NI = auf Normalbedingungen (20 °C, 1 bar abs.) umgerechnetes Volumen].

(Anmerkung: 1,0 bis 4,5 Gew.-% Wasserstoff, bezogen auf die Menge an eingesetztem BDO, entspricht einer Menge von 10 bis 45 NI H₂ pro mol BDO).

35

Der Druck im Reaktionsgefäß, welcher sich aus der Summe der Partialdrücke des Ammoniaks, des BDOs und der gebildeten Reaktionsprodukte sowie ggf. des mitverwendeten Lösungsmittels bei den angegebenen Temperaturen ergibt, wird zweckmäßigerweise durch Aufpressen von Wasserstoff auf den gewünschten Reaktionsdruck erhöht.

40

Bei dem kontinuierlichen Arbeiten in der Flüssigphase kann der überschüssige Ammoniak zusammen mit dem Wasserstoff im Kreis geführt werden.

Ist der Katalysator als Festbett angeordnet, kann es für die Selektivität der Reaktion vorteilhaft sein, die Katalysatorformkörper im Reaktor mit inerten Füllkörpern zu vermischen, sie sozusagen zu "verdünnen". Der Anteil der Füllkörper in solchen Katalysatorzubereitungen kann 20 bis
5 80, besonders 30 bis 60 und insbesonders 40 bis 50 Volumenteile betragen.

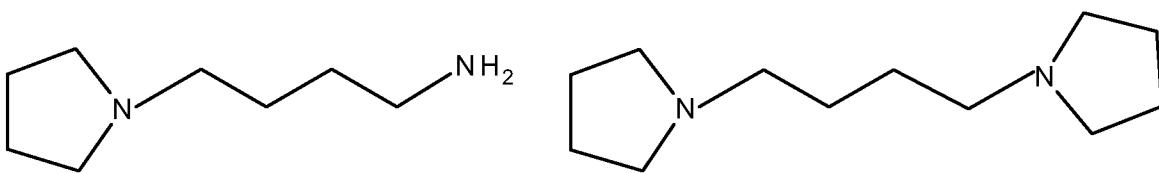
Das im Zuge der Umsetzung gebildete Reaktionswasser (jeweils ein Mol pro Mol umgesetzte Alkoholgruppe) wirkt sich im Allgemeinen auf den Umsetzungsgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Katalysatorstandzeit nicht störend aus und wird deshalb zweckmäßig-
10 igerweise erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus diesem entfernt, z. B. destilla- tiv.

Aus dem Reaktionsaustrag werden, nachdem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, der überschüssige Wasserstoff und das gegebenenfalls vorhandene überschüssige Aminie-
15 rungsmittel entfernt und das erhaltene Reaktionsrohprodukt gereinigt, z. B. durch eine fraktio- nierende Rektifikation. Geeignete Aufarbeitungsverfahren sind z. B. in EP 1 312 600 A und EP 1 312 599 A (beide BASF AG) beschrieben. Der überschüssige Ammoniak und der Wasserstoff werden vorteilhaft wieder in die Reaktionszone zurückgeführt. Das gleiche gilt für die eventuell nicht vollständig umgesetztes BDO.
20

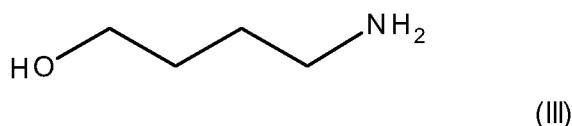
Eine Aufarbeitung des Produkts der Umsetzung ist bevorzugt wie folgt ausgestaltet (Schritte i – vi):

- (i) zunächst wird unumgesetzter Ammoniak durch Destillation über Kopf abgetrennt,
- 25 (ii) das Verfahrensprodukt Pyrrolidin (I) wird zusammen mit Wasser und ggf. vorhandenen Nebenprodukten mit einem niedrigeren Siedepunkt als dem des Verfahrensprodukts I (Niedersieder) durch Destillation über Kopf abgetrennt, wobei ggf. vorhandene Nebenprodukte mit einem höheren Siedepunkt als dem des Verfahrensprodukts I (Hochsieder) und ggf. vorhandenes unumgesetztes BDO (II) im Sumpf verbleiben,
- 30 (iii) das Pyrrolidin (I) wird in einer Extraktionskolonne entwässert,
- (iv) aus dem resultierenden Roh-Pyrrolidin werden Rest-Wassermengen durch Azeotropdestillation mit Pyrrolidin über Kopf abgetrennt,
- (v) das resultierende Pyrrolidin wird durch Destillation über Kopf weiter gereinigt, wobei es besonders in einer Reinheit von > 97 Gew.-%, ganz besonders 98 bis 100 Gew.-%,
35 anfällt.

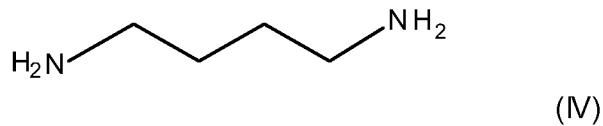
Nebenprodukte mit einem höheren Siedepunkt als dem des Verfahrensprodukts I (Hochsieder) sind z.B. Verbindungen mit den folgenden Formeln:



Bei der Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Nebenprodukte das 4-
5 Amino-1-butanol mit der Formel III



10 und auch das 1,4-Diamino-butan mit der Formel IV



15 entstehen, die beide jeweils unter Ringschluss (und Freisetzung von H2O bzw. NH3) weiter zu
Pyrrolidin (I) umgesetzt werden können.

20 Deshalb werden im Besonderen durch Destillation
 (vi) aus dem Sumpf des Schrittes ii ggf. vorhandenes unumgesetztes BDO (II) und/oder
 ggf. vorhandenes 4-Amino-1-butanol als Nebenprodukt mit der Formel III
 25 und/oder ggf. vorhandenes 1,4-Diamino-butan als Nebenprodukt mit der Formel IV
 über Kopf abgetrennt und in die Umsetzung zurückgeführt.

30 In Schritt i abgetrennter Ammoniak, besonders mit einer Reinheit von 90 bis 99,9 Gew.-%, weiter besonders 95 bis 99,9 Gew.-%, wird bevorzugt in die Umsetzung zurückgeführt, wobei in einer besonderen Ausgestaltung ein Teil des abgetrennten Ammoniaks, besonders 1 bis 30 Gew.-% des abgetrennten Ammoniaks, weiter besonders 2 bis 20 Gew.-% des abgetrennten Ammoniaks, ausgeschleust wird.

In Schritt iv abgetrenntes Wasser-Pyrrolidin-Azeotrop wird bevorzugt in die Extraktionskolonne (Schritt iii) zurückgeführt.

Alle Druckangaben beziehen sich auf den Absolutdruck.

- 5 Alle ppm-Angaben beziehen sich auf die Masse.

Beispiele

- 10 1. Herstellung des Katalysators A [= Beispiel 4 in WO 2011/067199 A (BASF SE)]

Eine wässrige Lösung aus Nickelnitrat, Kobaltnitrat, Kupfernitrat, Aluminiumnitrat, und Zinn(II)chlorid, die 3,9 Gew.-% Ni, 3,9 Gew.-% Co, 1,9 Gew.-% Cu, 5,5 Gew.-% Al₂O₃ und 0,5 Gew.-% Sn enthielt, wurde gleichzeitig in einem Rührgefäß in einem konstanten Strom mit einer

- 15 20 Gew.-%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 65-70 °C so gefällt, dass der mit einer Glaselektrode gemessene pH-Wert von 5,7 aufrechterhalten wurde. Nach der Fällung wurde für 1 Stunde Luft eingeblasen, danach wurde das pH des Lösungsmittels mit Natriumcarbonatlösung auf den Wert 7,4 eingestellt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit vollentsalztem Wasser gewaschen bis die elektrische Leitfähigkeit des Filtrats
20 ca. 20 mS betrug. Danach wurde der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxidcarbonatgemisch wurde nun bei einer Temperatur von 500 °C über 4 Stunden calciniert. Die Katalysatormasse wurde anschließend mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu Tabletten 3x3 mm verformt. Die auf diese Weise erhaltenen Tabletten werden bei einer Temperatur von 280-300 °C über mindestens 12
25 Stunden in Wasserstoff reduziert. Die Passivierung des reduzierten Katalysators wurde bei Raumtemperatur in verdünnter Luft (Luft in N₂ mit einem O₂-Gehalt von maximal 5 Vol.-%) durchgeführt. Der so erhaltene Katalysator hatte die Zusammensetzung wie in der folgenden Tabelle I dargestellt.

- 30 Tabelle I

Katalysator *)	Ni	Co	Cu	Sn	BET **)	Träger
	%	%	%	%	m ² /g	
Katalysator A	18,6	17,3	10,6	1,1	187	Al ₂ O ₃

*) Katalysatorzusammensetzung in Gew.-%; Rest bis zu 100 Gew.-% ist der Träger

**) ISO 9277:1995

- 35

2. Umsetzung von BDO mit Ammoniak in Rieselfahrweise in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor (Schachtreaktor)

Ein beheizter Rohrreaktor mit 14 mm Innendurchmesser, einem zentral angebrachten Thermoelement und einem Gesamtvolumen von 1000 ml wurde im unteren Teil mit einer Schicht Glaskugeln (250 ml) gefüllt, darüber mit 500 ml des reduzierten Katalysators A und schließlich der restliche Teil wiederum mit Glaskugeln gefüllt. Vor der Reaktion wurde der Katalysator bei max.

- 5 280 °C unter Wasserstoff (25 NI / h) [NI = Normliter = auf Normalbedingungen (20 °C, 1 bar abs.) umgerechnetes Volumen] bei Normaldruck 24 Stunden aktiviert. Durch den Reaktor wurden von oben nach unten eine bestimmte Menge BDO (99 Gew.-%ige Schmelze), Ammoniak und Wasserstoff, wie in der folgenden Tabelle II angegeben, dosiert. Der Reaktor wurde bei einer Temperatur von ca. 178 bis 184 °C (siehe Tabelle) und einem Gesamtdruck von 190 bar gehalten. Die Reaktionstemperatur wurde so gewählt, dass das BDO voll umgesetzt wurde. Das aus dem Reaktor austretende Gemisch wurde abgekühlt und auf Normaldruck entspannt. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurden Proben vom Reaktionsgemisch genommen und mittels Gaschromatographie analysiert. Hierfür wurde eine 30 m lange GC Säule „RTX-5 Amine“ verwendet, mit einem Temperaturprogramm: 70 °C/5 Min., aufheizen auf 280 °C mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/Min., bei 280 °C/10 Minuten.
- 10
- 15

Die Ergebnisse der Versuche sind der folgenden Tabelle II zu entnehmen

Tabelle II

Beispiel	Temp.	Bel. BDO	MV	Wasserstoff	BDO Um-satz	PYR-Sel.	Einsatzzahl	Kapazität
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
B1	183	0,26	20	13,5	27	79	0,4	2,71
VB1a	182	0,26	20	40,5	81	236	1,2	8,10
VB1b	178	0,26	20	90	180	526	2,6	18,06
B2	183	0,26	25	13,5	27	79	0,4	2,71
VB2	184	0,26	25	40,5	81	236	1,2	8,10
B3	180	0,20	33	18	36	79	0,4	3,53
VB3	180	0,20	33	54	108	236	1,2	10,54
						100		75,5
						100		168
								118

Druck: 190 bar

5 Beispiele: Erfundungsgemäße Beispiele (B); Vergleichsbeispiele (VB)

Temp.: Temperatur im Reaktor in °C

Bel. BDO: Belastung Butandiol in kg pro Liter Katalysator und Stunde

MV: Molverhältnis NH₃ : BDOWasserstoff: angegeben in 4 Einheiten: (1) Normliter pro Mol Alkoholfunktion; (2) Normkubikmeter pro Kubikmeter Katalysator und Stunde
10 (5) Gew.-% bezogen auf die Menge an eingesetztem BDO

BDO Umsatz: Umsatz von Butandiol in %

PYR-Sel.: Selektivität von Pyrrolidin in mol%

Einsatzzahl: kg Butandiol pro 100 kg Pyrrolidin

15 Kapazität: kg Pyrrolidin pro Kubikmeter Katalysator und Stunde

Die Aufarbeitung kann bevorzugt durch die folgenden Schritte erfolgen:

Ausübung des Verfahrens mit Kreisgas (Kreisgasverfahren): Nach dem Durchgang durch den

- 5 Reaktor wird das Gemisch abgekühlt und die Gas- von der Flüssigphase abgetrennt. Die Gasphase, die hauptsächlich aus Wasserstoff und teilweise aus Ammoniak besteht, wird als Kreisgas in den Reaktor zurückgeführt. Verbrauch und Verlust an Wasserstoff wird mit Frisch-H₂-gas kompensiert, um den Druck im Reaktor konstant zu halten.
- Bei Ausübung des Verfahrens ohne Kreisgas wird das Frisch-H₂-gas in geradem Durchgang im
- 10 Reaktor eingespeist und nach dem Hochdruckabscheider entsorgt.

Vom Flüssigaustrag wird in einer Kolonne der Ammoniak (NH₃) abgetrennt und bevorzugt in den Reaktor zurückgeführt. Ggf. wird vorteilhaft ein Teil des Ammoniaks vom Kopf der Kolonne ausgeschleust. Danach wird der Flüssigaustrag aufgearbeitet:

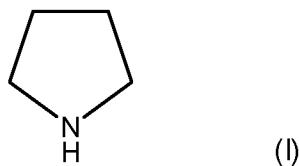
- 15 - In einer ersten Destillationskolonne werden Schwiersieder (höher siedende Nebenkomponenten) im Sumpf abgetrennt und Pyrrolidin zusammen mit Wasser und sonstigen Leichtsiedern über Kopf abgezogen.
- In einer Extraktionskolonne wird mit 50 Gew.-%iger Natronlauge entwässert.
- 20 - In einer zweiten Destillationskolonne wird das Rest-Wasser im Pyrrolidin als Azeotrop mit Pyrrolidin über Kopf abgetrennt und bevorzugt in die Extraktionskolonne zurückgeführt.
- In einer dritten Destillationskolonne wird reines Pyrrolidin, bevorzugt in einer Reinheit von 98 bis 100 Gew.-%, abdestilliert.

25

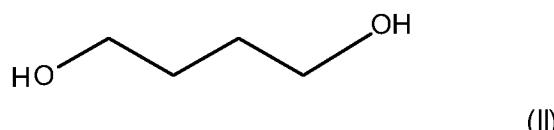
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pyrrolidin der Formel I

5



durch Umsetzung von 1,4-Butandiol (BDO) der Formel II



10

mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und eines geträgeren, metallhaltigen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums, Kupfers, Nickels und Kobalts und im Bereich von 0,2 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO₂, enthält und man die Umsetzung in der Flüssigphase bei einem Absolutdruck im Bereich von 160 bis 220 bar, einer Temperatur im Bereich von 160 bis 230 °C, unter Einsatz von Ammoniak in einem Molverhältnis zu eingesetztem BDO von 5 bis 50 und in Gegenwart von 1,0 bis 4,5 Gew.-% Wasserstoff, bezogen auf die Menge an eingesetztem BDO, durchführt.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 0,4 bis 4,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO₂, enthält.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 0,6 bis 3,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO₂, enthält.

30

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 5,0 bis 35 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.

35

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von

- 10 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 5 15 bis 80 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums, berechnet als Al₂O₃, 1,0 bis 20 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, und 5,0 bis 35 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, enthält.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums, berechnet als Al₂O₃, 15 2,0 bis 18 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, und 10 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, enthält.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Katalysator das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators kein Rhenium und/oder Ruthenium enthält.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators kein Eisen und/oder Zink enthält.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Siliziums und/oder des Zirkoniums und/oder des Titans enthält.
- 30 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche des Katalysators (ISO 9277:1995) im Bereich von 30 bis 250 m²/g beträgt.
- 35 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 165 bis 220 °C durchführt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einem Absolutdruck im Bereich von 170 bis 210 bar durchführt.
- 40 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ammoniak in der 11- bis 45-fachen molaren Menge bezogen auf das eingesetzte BDO eingesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart von 1,2 bis 4,5 Gew.-% Wasserstoff, bezogen auf die Menge an eingesetztem BDO, durchführt.
5
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Reaktor als Festbett angeordnet ist.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Rieselfahrweise erfolgt.
10
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es kontinuierlich durchgeführt wird.
- 15 20. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Rohrreaktor erfolgt.
21. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer KreisgASFahrweise erfolgt.
20
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das BDO lösungsmittelfrei einsetzt.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ammoniak als wässrige Lösung einsetzt.
25
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Katalysatorbelastung im Bereich von 0,1 bis 0,7 kg BDO / (l_{Kat.} • h) durchführt.
30
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt der Umsetzung durch die folgenden Schritte aufgearbeitet wird:
 - (i) zunächst wird unumgesetzter Ammoniak durch Destillation über Kopf abgetrennt,
 - 35 (ii) das Verfahrensprodukt Pyrrolidin (I) wird zusammen mit Wasser und ggf. vorhandenen Nebenprodukten mit einem niedrigeren Siedepunkt als dem des Verfahrensprodukts I durch Destillation über Kopf abgetrennt, wobei ggf. vorhandene Nebenprodukte mit einem höheren Siedepunkt als dem des Verfahrensprodukts I und ggf. vorhandenes unumgesetztes BDO (II) im Sumpf verbleiben,
 - (iii) das Pyrrolidin (I) wird in einer Extraktionskolonne entwässert,
40

20

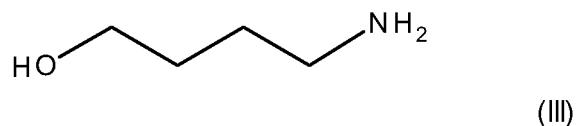
(iv) aus dem resultierenden Roh-Pyrrolidin werden Rest-Wassermengen durch Azeotropdestillation mit Pyrrolidin über Kopf abgetrennt,

(v) das resultierende Pyrrolidin wird durch Destillation über Kopf weiter gereinigt.

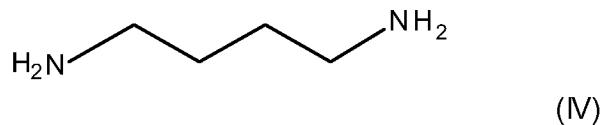
5

26. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass durch Destillation
- (vi) aus dem Sumpf des Schrittes ii ggf. vorhandenes unumgesetztes BDO (II) und/oder ggf. vorhandenes 4-Amino-1-butanol als Nebenprodukt mit der Formel III

10



15 und/oder ggf. vorhandenes 1,4-Diamino-butan als Nebenprodukt mit der Formel IV



20

über Kopf abgetrennt und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

27. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt i abgetrennter Ammoniak mit einer Reinheit von 90 bis 99,9 Gew.-% in die Umsetzung zurückgeführt wird.
28. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt iv abgetrenntes Wasser-Pyrrolidin-Azeotrop in die Extraktionskolonne (Schritt iii) zurückgeführt wird.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/064321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D295/023
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/067199 A1 (BASF SE [DE]; KUBANEK PETR [DE]; MAEGERLEIN WOLFGANG [DE]; MELDER JOHA) 9 June 2011 (2011-06-09) cited in the application the whole document -----	1-28
A	EP 1 312 600 A1 (BASF AG [DE]) 21 May 2003 (2003-05-21) cited in the application the whole document -----	1,25-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 August 2013	21/08/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fink, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/064321

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2011067199	A1 09-06-2011	CN EA EP JP SG US WO	102639231 A 201270641 A1 2506966 A1 2013512871 A 181100 A1 2011137030 A1 2011067199 A1	15-08-2012 30-01-2013 10-10-2012 18-04-2013 30-07-2012 09-06-2011 09-06-2011
EP 1312600	A1 21-05-2003	AT DE EP JP JP US US	273268 T 10153410 A1 1312600 A1 4597472 B2 2003146948 A 2003089592 A1 2005000791 A1	15-08-2004 15-05-2003 21-05-2003 15-12-2010 21-05-2003 15-05-2003 06-01-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/064321

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D295/023
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

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

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/067199 A1 (BASF SE [DE]; KUBANEK PETR [DE]; MAEGERLEIN WOLFGANG [DE]; MELDER JOHA) 9. Juni 2011 (2011-06-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- A EP 1 312 600 A1 (BASF AG [DE]) 21. Mai 2003 (2003-05-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-28 1,25-28

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. August 2013	21/08/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fink, Dieter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/064321

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011067199	A1 09-06-2011	CN 102639231 A EA 201270641 A1 EP 2506966 A1 JP 2013512871 A SG 181100 A1 US 2011137030 A1 WO 2011067199 A1	15-08-2012 30-01-2013 10-10-2012 18-04-2013 30-07-2012 09-06-2011 09-06-2011
EP 1312600	A1 21-05-2003	AT 273268 T DE 10153410 A1 EP 1312600 A1 JP 4597472 B2 JP 2003146948 A US 2003089592 A1 US 2005000791 A1	15-08-2004 15-05-2003 21-05-2003 15-12-2010 21-05-2003 15-05-2003 06-01-2005