



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(51) Int. Cl.⁶: **C 07 C 13/42**

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 07 C / 258 076 7	16. 12. 83	20. 03. 85	04. 05. 95

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: Reinicke, Uwe, Dipl.-Ing., 06217 Merseburg, DE; Eckert, Gerfried, Dipl.-Ing., 06122 Halle-Neustadt, DE; Heßler, Mario, Dipl.-Ing., 06122 Halle-Neustadt, DE; Moll, Karl-Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 06231 Bad Dürrenberg, DE; Ramhold, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 06122 Halle-Neustadt, DE; Roschka, Erhard, Dipl.-Ing. Dr., 06122 Halle-Neustadt, DE; Rürup, Carl-Ernst, Dipl.-Chem. Dr., 06122 Halle-Neustadt, DE; Steinbrecher, Martin, Dipl.-Chem. Dr., 06122 Halle-Neustadt, DE

(73) Patentinhaber: Leuna-Werke GmbH, Am Haupttor, 06236 Leuna, DE

(54) Verfahren zur Aufarbeitung von Nebenprodukten der Norbornenherstellung

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DD 146 584	DD 215 526	US 2 733 279	US 2 733 280	US 2 933 539
US 3 007 977				

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Nebenprodukten der Norbornenherstellung durch thermische Spaltung und Destillation, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bei der Synthese und bei der destillativen Reinigung von Norbornen anfallenden schwerflüchtigen Nebenprodukte in einen ersten Reaktor geleitet werden, in dem sie bei einem Druck von 1,5 MPa bis 2,0 MPa in einer Vorwärmzone bei einer Verweilzeit von 10 s bis 30 s auf eine Reaktionstemperatur von 523 bis 573 K erwärmt werden, daß in einer Reaktionszone bei einer Verweilzeit von 10 bis 60 s in der Flüssigphase Dicyclopentadien zu Cyclopentadien gespalten wird, daß das gebildete Cyclopentadien mit einem Anteil an schwerer als Cyclopentadien flüchtigen Komponenten verdampft, die Dampfphase nach einer Verweilzeit von 10 s bis 60 s auf 423 bis 473 K abgekühlt, entspannt und in eine Destillationskolonne eingeleitet wird, und daß das flüssige Ausgangsprodukt des ersten Reaktors in einen zweiten Reaktor eingeleitet wird, in dem es bei einem Druck von 1,5 MPa bis 2,0 MPa in einer Vorwärmzone bei einer Verweilzeit von 10 s bis 30 s auf eine Reaktionstemperatur von 623 bis 673 K erwärmt wird, daß in einer Reaktionszone bei einer Verweilzeit von 10 s bis 60 s in der Flüssigphase Tetracyclododecen zu Norbornen und Cyclopentadien gespalten wird, wobei das gebildete Norbornen und Cyclopentadien mit einem Anteil an schwerer als Norbornen flüchtigen Komponenten verdampft, die Dampfphase nach einer Verweilzeit von 10 s bis 30 s auf 423 bis 473 K abgekühlt, entspannt und in die Destillationskolonne unterhalb des Einlaufs des Dampfstromes aus dem ersten Reaktor eingeleitet wird, und daß die Spaltprodukte in der Destillationskolonne gereinigt werden, wobei im Sumpf der Destillationskolonne bei einer Temperatur von 443 bis 463 K und einer Verweilzeit von 1 h bis 20 h das im Spaltgas des ersten Reaktors verbliebene Dicyclopentadien gespalten wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem flüssigen Eingangsprodukt des zweiten Reaktors ein Flußmittel zugesetzt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von komplex zusammengesetzten schwerflüchtigen Nebenprodukten der Norbornensynthese und der destillativen Reinigung von Norbornen durch thermische Spaltung und Destillation. Sowohl bei der Synthese von Norbornen (Bicyclo-[2.2.1]-hepten-2) aus Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien und Ethen als auch bei der destillativen Reinigung von Norbornen fallen schwerflüchtige Verbindungen an, die Wertstoffe wie Norbornen, Dicyclopentadien und Tetracyclododecen (1,4:5,8), Diendomethylen-[1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a]-Octahydronaphthalin) enthalten. Eine Verwertung dieser Stoffe ist aus ökonomischen Gründen anzustreben.

Die sich bei der Synthese von Norbornen bildenden hochsiedenden Nebenprodukte (DD-PS 124 040 und DD-PS 126 152), die bei allen Varianten der Synthese aus dem Synthesereaktor entfernt werden (DD-PS 133 089, DD-PS 140 874 sowie DD-PS 2 033 123 und DD-PS 2 033 131) sowie die bei der destillativen Feinreinigung des Norbornens anfallenden hochsiedenden Verbindungen (DD-PS 140 451) enthalten zahlreiche Wertstoffe, für deren Nutzbarmachung vorgeschlagen wurde, die hochsiedenden komplex zusammengesetzten Nebenprodukte direkt bei der Herstellung von Papierleimen zu verarbeiten.

Es wurde auch vorgeschlagen, aus den hochsiedenden Nebenprodukten durch ein spezielles Destillationsverfahren norbornen- und dicyclopentadienhaltige Konzentrate zurückzugewinnen (DD-PS 215 526).

Zur thermischen Spaltung von hochsiedenden Nebenprodukten der Norbornensynthese und destillativen Reinigung von Norbornen wurden bisher keine vorteilhaften Verfahren entwickelt; es besteht offensichtlich ein berechtigter technischer Vorbehalt gegenüber der Spaltung der Nebenprodukte, da die übliche thermische Behandlung zu äußerst schwierig zu behandelnden Polymerisationsprodukten führt, die eine störungsfreie kontinuierliche Führung des Spaltprozesses nicht erlauben. Die thermische Spaltung von Dicyclopentadien (DD-PS 129 898) und von Tetracyclododecen (DD-PS 146 584, Beispiel 1) ist auf die thermische Spaltung der komplex zusammengesetzten Nebenprodukte der Norbornensynthese nicht übertragbar.

Auch das in DD-PS 146 584, Beispiel 2, dargestellte Verfahren zur thermischen Spaltung von hochsiedenden Nebenprodukten der Norbornensynthese und destillativen Reinigung von Norbornen in einem elektrisch beheizten Reaktionsrohr ist mit entscheidenden Nachteilen behaftet. Das Produkt wird bei Normaldruck in den Reaktor eingeleitet. Bei einer im Apparat eingestellten Temperatur von 630 K verdampft ein Hauptanteil an eingeleitetem Produkt am Reaktoreingang, und die Spaltung findet im wesentlichen in der Gasphase statt. Ein Restanteil an nichtverdampftem höhersiedenden Produkt unterliegt im Reaktorrohr einer sehr hohen Verweilzeit und führt zur Verschmutzung bzw. Verkokung des Apparates.

Die Ausbeute an den Wertprodukten Norbornen und Cyclopentadien ist bei diesem Verfahren gering (s. Tab.-Beispiel 2).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bei der Norbornensynthese und Norbornenreinigung anfallenden komplexen Gemische schwerflüchtiger Verbindungen in ökonomisch sinnvoller Weise zu nutzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufarbeitung von schwerflüchtigen komplex zusammengesetzten Nebenprodukten der Norbornensynthese und der destillativen Norbornenreinigung zu entwickeln, das es gestattet, bei kostengünstigen technologischen und energetischen Aufwand eine cyclopentadien- und norbornenhaltige Fraktion zu gewinnen, die eine weitere technische Verwertung zuläßt.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Aufarbeitung von Nebenprodukten der Norbornenherstellung durch thermische Spaltung und Destillation; wobei erfindungsgemäß die bei der Synthese und bei der destillativen Reinigung von Norbornen anfallenden schwerflüchtigen Nebenprodukte in einen ersten Reaktor geleitet werden, in dem sie bei einem Druck von 1,5 MPa bis 2,0 MPa in einer Vorwärmzone bei einer Verweilzeit von 10 s bis 30 s auf eine Reaktionstemperatur von 523 bis 573 K erwärmt werden, daß in einer Reaktionszone bei einer Verweilzeit von 10 s bis 60 s in der Flüssigphase Dicyclopentadien zu Cyclopentadien gespalten wird, daß das gebildete Cyclopentadien mit einem Anteil an schwerer als Cyclopentadien flüchtigen Komponenten verdampft, die Dampfphase nach einer Verweilzeit von 10 s bis 60 s auf 423 bis 473 K abgekühlt, entspannt und in die Destillationskolonne eingeleitet wird, und daß das flüssige Ausgangsprodukt des ersten Reaktors in einen zweiten Reaktor eingeleitet wird, in dem es bei einem Druck von 1,5 MPa bis 2,0 MPa in einer Vorwärmzone bei einer Verweilzeit von 10 s bis 30 s auf eine Reaktionstemperatur von 623 bis 673 K erwärmt wird, daß in einer Reaktionszone bei einer Verweilzeit von 10 s bis 60 s in der Flüssigphase Tetracyclododecen zu Norbornen und Cyclopentadien gespalten wird, wobei das gebildete Norbornen und Cyclopentadien mit einem Anteil an schwerer als Norbornen flüchtigen Komponenten verdampft, die Dampfphase nach einer Verweilzeit von 10 s bis 30 s auf 423 bis 473 K abgekühlt, entspannt und in die Destillationskolonne unterhalb des Einlaufs des Dampfstromes aus dem ersten Reaktor eingeleitet wird, und daß die Spaltprodukte in der Destillationskolonne gereinigt werden, wobei im Sumpf der Destillationskolonne bei einer Temperatur von 443 bis 463 K und einer Verweilzeit von 1 h bis 20 h, das im Spaltgas des ersten Reaktors verbliebene Dicyclopentadien gespalten wird.

Durch die kurzen Verweilzeiten während der thermischen Spaltung wird gewährleistet, daß die Reaktionen unter Bildung einer möglichst geringen Menge an schwerflüchtigen Polymerverbindungen vonstattengehen und daß eine Weiteraufspaltung der dampfförmigen Spaltprodukte in vertretbarem Maße erfolgt.

Als Reaktoren können Fallfilmapparate eingesetzt werden. Um einen möglichen Feststoffausfall im zweiten Reaktor zu vermeiden, kann dem Eingangsprodukt des zweiten Reaktors ein schwerflüchtiges Flußmittel zugesetzt werden. Als für die Bildung wesentliche Nebenreaktion im Prozeß ist die Umlagerung des Methyltetrahydroindene zu Propenylnorbornenen im Reaktor 2 zu nennen.

Das als Kopfprodukt in der Destillationskolonne anfallende Zielprodukt besitzt einen hohen Anteil an Cyclopentadien und Norbornen und enthält keine schwerflüchtigen Polymerverbindungen mehr. Es eignet sich besonders für eine Rückführung in den Reaktor der Norbornensynthese. Außerdem kann es destillativ weiter aufgearbeitet werden.

Ausführungsbeispiel

100 kg/h eines Nebenproduktgemisches der Norbornenherstellung mit einer Zusammensetzung entsprechend Tabelle, Spalte 1, wurden mit der Pumpe 1 auf 1,5 MPa komprimiert und in den Fallfilmapparat 2 eingeleitet. Das Produkt wurde in einer Vorwärmzone bei einer Verweilzeit von 10 s von 333 K auf 533 K erwärmt. In der Reaktionszone wurde bei einer Verweilzeit in der Flüssigphase von 30 s das Dicyclopentadien gespalten. Das sich bildende Cyclopentadien verdampft zusammen mit einem Anteil an schwerer als Cyclopentadien flüchtigen Komponenten. Es entstanden 80,6 kg/h Dampf. Die Dampfphase, die eine Zusammensetzung entsprechend Tabelle, Spalte 3, aufwies, wurde nach einer Verweilzeit im Fallfilmapparat von 20 s im Wärmetauscher 3 auf 473 K abgekühlt, auf 0,1 MPa entspannt und der Destillationskolonne 4 im oberen Einlauf zugeführt. Das flüssige Ausgangsprodukt des Fallfilmapparates 2, das eine Zusammensetzung entsprechend Tabelle, Spalte 2, aufwies, wurde mit 5 kg/h einer schwerflüchtigen Kohlenwasserstoff-Fraktion, die als Flußmittel diente, versetzt und in einen unter dem Fallfilmapparat 2 angeordneten einstufigen Fallfilmapparat 5 eingeleitet. In der Vorwärmzone wurde es bei einer Verweilzeit von 10 s von 533 K auf 623 K erwärmt und der Reaktionszone zugeführt. In der Reaktionszone wurde bei einer Verweilzeit der Flüssigphase von 30 s Tetracyclododecen gespalten. Das entstehende Norbornen und Cyclopentadien verdampfte zusammen mit schwerer als Norbornen flüchtigen Komponenten. Als Dampfphase entstanden 15,7 kg/h mit einer Zusammensetzung entsprechend Tabelle, Spalte 5. Nach einer Verweilzeit im Fallfilmapparat von 20 s wurden der Dampf im Wärmetauscher 6 auf 473 K abgekühlt, auf 0,1 MPa entspannt und der Destillationskolonne 4 im unteren Einlauf zugeführt.

Das flüssige Ausgangsprodukt des Fallfilmapparates 5 wies eine Zusammensetzung entsprechend Tabelle, Spalte 4, auf. In der Destillationskolonne 4 wurde im Sumpf bei einer Verweilzeit des Sumpfproduktes von 1,5 h und einer Temperatur von 463 K das im Eingangsprodukt verbliebene Dicyclopentadien gespalten.

Es wurde ein Rücklaufverhältnis von 1 eingestellt. Das Sumpfprodukt wies eine Zusammensetzung entsprechend Tabelle, Spalte 6, auf.

Im Kopf der Kolonne wurden bei einer Verweilzeit von 0,2 h und einer Temperatur von 323 K 57,7 kg/h der gewünschten cyclopentadien- und norbornenhaltigen Fraktion, die eine Zusammensetzung entsprechend Tabelle, Spalte 7, aufwies, abgezogen.

Tabelle

Zusammensetzung in Ma.-%

Komponenten	Fallfilmapparat 2		
	Eingang	Ausgang – Flüssigphase	Ausgang – Dampfphase
Ethen			0,6
Isopren, Piperylen			47,0
Cyclopentadien	0,5	5,2	4,1
Norbornen	3,5	1,0	33,9
Propenylnorbornen	3,1	6,2	7,6
Dicyclopentadien	44,6		3,7
Methyltetrahydroindene	30,2	4,1	2,9
Tetracyclododecen	14,3	61,9	
Tricyclopentadien und höhersiedende Polymere	3,8	21,6	0,2
Schwerflüchtige Kohlenwasserstoff- Fraktionen			
	100,0	100,0	100,0

Tabelle

Zusammensetzung in Ma.-%

Komponenten	Fallfilmapparat 5		
	Eingang	Ausgang – Flüssigphase	Ausgang – Dampfphase
Ethen			3,2
Isopren, Piperylen			2,5
Cyclopentadien	4,1	2,3	30,6
Norbornen	0,8	1,1	26,1
Propenylnorbornen	4,9	1,2	5,1
Dicyclopentadien			0,6
Methyltetrahydroindene	3,3	1,1	12,1
Tetracyclododecen	49,2	1,2	
Tricyclopentadien und höhersiedende Polymere	17,2	35,6	19,8
Schwerflüchtige Kohlenwasserstoff- Fraktionen	20,5	57,5	
	100,0	100,0	100,0

Tabelle

Zusammensetzung in Ma.-%

Komponenten	Destillationskolonne 4	
	Sumpfprodukt	Kopfprodukt
Ethen		0,9
Isopren, Piperylen		1,6
Cyclopentadien		82,5
Norbornen		12,8
Propenylnorbornen	72,3	0,3
Dicyclopentadien	0,5	1,7
Methyltetrahydroindene	7,8	0,2
Tetracyclododecen	10,9	
Tricyclopentadien und höhersiedende Polymere	8,5	
Schwerflüchtige Kohlenwasserstoff- Fraktionen		
	100,0	100,0

