



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 13/42, 7/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/28279 (43) Date de publication internationale: 10 juin 1999 (10.06.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02495 (22) Date de dépôt international: 23 novembre 1998 (23.11.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/15161 2 décembre 1997 (02.12.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): KOTWICA, Roland [FR/FR]; La Porte-Moneau-Moru, F-60700 Pontpoint (FR). MARBACH, André [FR/FR]; 21, rue des Grouettes, F-60550 Verneuil en Halatte (FR). (74) Mandataire: RIEUX, Michel; Elf Atochem S.A., Dépt. Pro- priété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PURIFYING NORBORNENE BY DISTILLATION		
(54) Titre: PROCEDE DE PURIFICATION DU NORBORNENE PAR DISTILLATION		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns a method for purifying norbornene obtained by reacting dicyclopentadiene or cyclopentadiene and ethylene, the raw reaction mixture containing light impurities, whereof the boiling points are less than that of norbornene; middle weight impurities, whereof the boiling points range between that of norbornene and that of ethyl norbornene; and heavy impurities, whereof the boiling points are higher than that of ethyl norbornene, the latter being moreover included among said heavy impurities. The invention is characterised in that it consists in carrying out a first distillation of the raw reaction mixture in a tailing out column (C1), thereby eliminating part of the heavy impurities and part of the middle weight impurities; then a second distillation of the tailed out raw mixture in a topping column (C2), thereby eliminating the light impurities; and then a third distillation of the resulting topped mixture in a tailing out column (C3), thereby eliminating the remaining heavy and middle weight impurities.</p>		
(57) Abrégé		
<p>Ce procédé de purification du norbornène obtenu par la réaction du dicyclopentadiène ou du cyclopentadiène et de l'éthylène, le mélange brut réactionnel contenant des impuretés légères, dont les températures d'ébullition sont inférieures à celle du norbornène; des impuretés mi-lourdes, dont les températures sont comprises entre celle du norbornène et celle de l'éthyl norbornène; et des impuretés lourdes, dont les températures sont supérieures à celles de l'éthyl norbornène, celui-ci étant par ailleurs inclus dans lesdites impuretés lourdes, est caractérisé par le fait qu'on effectue une première distillation du mélange brut réactionnel dans une colonne d'épuration (C1), éliminant une partie des impuretés lourdes et une partie des impuretés mi-lourdes; puis une seconde distillation du mélange brut ainsi épuré dans une colonne d'étêtage (C2), éliminant les impuretés légères; et ensuite une troisième distillation du mélange ainsi étêté dans une colonne d'épuration (C3), éliminant le reste des impuretés lourdes et mi-lourdes.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCÉDÉ DE PURIFICATION DU NORBORNÈNE PAR DISTILLATION.

La présente invention porte sur un procédé de purification du norbornène par distillation.

La synthèse du norbornène à partir de dicyclopentadiène (DCPD) ou de cyclopentadiène (CPD) et d'éthylène donne un norbornène brut contenant des impuretés telles que le DCPD, le diméthanooctahydronaphtalène (DMON), le CPD, etc... (ces impuretés seront décrites plus en détail ci-après). La séparation de ces impuretés à partir du norbornène est compliquée du fait des nombreuses réactions équilibrées existant entre ces produits : toute distillation d'un brut de synthèse conduit à une distillation réactive.

Le brevet américain US-A-3 007 977 décrit un procédé de purification du norbornène à partir d'un mélange réactionnel obtenu par réaction de l'éthylène avec le CPD et le DCPD, ledit mélange réactionnel comprenant du CPD n'ayant pas réagi et du norbornène. Ce procédé comprend les étapes consistant à :

- 20 - dans une première zone de fractionnement, fractionner ledit mélange réactionnel pour obtenir, en tant que fraction intermédiaire, du norbornène avec des quantités mineures de CPD, et rejeter le DCPD de ladite zone de fractionnement ;
- 25 - dans une seconde zone de fractionnement, fractionner ladite fraction intermédiaire en une fraction de tête comprenant du CPD et du norbornène et en une fraction comprenant essentiellement du norbornène.

Conformément à ce brevet américain US-A-3 007 977, il est donc fait appel, pour la purification d'un brut de synthèse du norbornène, à un système basé sur deux colonnes de distillation ; ce système est un système de base dans lequel le norbornène est successivement équeuté, puis étété.

L'équilibre DCPD/CPD rend cependant un tel système peu efficace. En effet, le CPD formé dans la première colonne lors du chauffage de la charge se retrouve dans la fraction de tête. La température de la seconde colonne de

distillation étant plus faible, la réaction en retour conduit à un norbornène contenant des lourds résiduels, tels que DCPD, DMON, etc. De plus, le produit obtenu dans ce pied de colonne est coloré, ce qui en limite les applications.

La demande de brevet français FR-A-2 438 639 décrit un procédé de fabrication du norbornène à partir des produits de la réaction de synthèse de norbornène entre DCPD ou CPD et éthylène :

- 10 - conformément à un premier mode de réalisation (illustré par la Figure 1 de FR-A-2 438 639), on introduit le brut de synthèse dans une première colonne de distillation, dont le produit de tête est, après condensation, mis à réagir à 70°C avec un temps de séjour moyen d'une heure pour dimériser le CPD en DCPD, puis réintroduit dans la colonne. Le mélange des produits qui tombe dans le pied de colonne à 105°C est introduit dans une seconde colonne de distillation, le produit contenant le norbornène étant vaporisé et tous les composés lourds étant soutirés comme produit de pied de colonne ;
- 15
- 20 - conformément à un second mode de réalisation (illustré par la Figure 2 de FR-A-2 438 639), on introduit le brut de synthèse dans une première colonne de distillation, où, à 112°C et avec un temps de séjour moyen d'environ 30 heures, une grande partie du produit contenant le norbornène est vaporisée, les composants lourds étant soutirés comme produits de pied de colonne et contenant du norbornène dans une très grande proportion. Le produit de tête est amené dans une
- 25
- 30 seconde colonne de distillation, où l'on obtient en tête, du norbornène contenant encore des fractions de dicyclopentadiène, et, en pied, du norbornène de haute pureté.

35 L'inconvénient des deux systèmes décrits ci-dessus, sans étêtage, réside dans la présence d'impuretés légères, telles que l'isoprène, dont l'origine est le DCPD de

départ, impuretés qui ne sont pas séparées du norbornène. Cette présence d'impuretés oblige à utiliser des qualités spéciales de DCPD si l'on désire obtenir du norbornène de haute pureté.

5 Dans les procédés selon US-A-3 007 977 et FR-A-2 438 639, la pureté obtenue pour le norbornène est fonction, non seulement des taux de reflux et des températures, mais encore de la charge globale des colonnes. En effet, la monomérisation du DCPD n'est pas immédiate, si
10 bien que la composition est influencée également par les temps de séjour des produits dans les colonnes.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de purification du norbornène par distillation qui ne comporte plus aucun des inconvénients des procédés de la
15 technique antérieure et qui permette d'opérer industriellement pour l'obtention d'un norbornène de qualité satisfaisante.

Conformément à la présente invention, ce but est atteint, autrement dit, une qualité régulière de norbornène
20 la plus exempte possible de lourds et de légers résiduels peut être obtenue, sans perte excessive de produit, par un procédé mettant en jeu trois colonnes de distillation successives.

Le procédé selon la présente invention, pour la
25 purification du norbornène obtenu par la réaction du dicyclopentadiène ou du cyclopentadiène et de l'éthylène, le mélange brut réactionnel contenant :

- des impuretés légères, dont les températures d'ébullition sont inférieures à celle du norbornène ;
- 30 - des impuretés mi-lourdes, dont les températures sont comprises entre celle du norbornène et celle de l'éthyl norbornène ; et
- des impuretés lourdes, dont les températures sont supérieures à celles de l'éthyl norbornène, celui-ci
35 étant par ailleurs inclus dans lesdites impuretés lourdes,

est caractérisé par le fait qu'on effectue une première distillation du mélange brut réactionnel dans une colonne d'équeutage (C1), éliminant une partie des impuretés lourdes et une partie des impuretés mi-lourdes ; puis une seconde
5 distillation du mélange brut ainsi équeuté dans une colonne d'ététage (C2), éliminant les impuretés légères ; et ensuite une troisième distillation du mélange ainsi étété dans une colonne d'équeutage (C3), éliminant le reste des impuretés lourdes et mi-lourdes.

10 On peut par ailleurs poursuivre, dans un réservoir (R) interposé entre le colonne d'ététage (C2) et la colonne de second équeutage (C3), la recombinaison du cyclopentadiène en dicyclopentadiène qui commence dans la colonne d'équeutage (C1) et se poursuit dans la colonne
15 d'ététage (C2).

De façon particulièrement préférée, on recycle à l'entrée de la colonne de premier équeutage (C1) le flux de pied de la colonne de second équeutage (C3).

20 On va maintenant décrire plus en détail les caractéristiques et le fonctionnement d'ensemble des trois colonnes de distillation (C1), (C2) et (C3), avec référence à la Figure unique du dessin annexé qui est un schéma général de l'installation. Les pourcentages sont donnés en poids.

25 Colonne (C1)

Cette colonne, garnie d'éléments de remplissage, a pour but d'éliminer une partie des lourds et des mi-lourds; elle est alimentée par un flux (1) de norbornène brut, lequel titre environ 85 à 98% selon la qualité du DCPD
30 ou du CPD/DCPD mis en réaction et les conditions de fonctionnement de la synthèse (rapport molaire, débit). Les impuretés, dont on trouvera une liste dans les Tableaux 1 et 2 ci-après, sont classées en :

- impuretés légères représentant 0,1 - 1% ;
- 35 - impuretés mi-lourdes représentant 0,1 - 1% ; et

- impuretés lourdes représentant 1 - 15% (pour 100% au total).

Cette colonne (C1) travaille à la pression atmosphérique, avec une température de pied de 100 à 160°C et une température de tête, de 95 à 110°C.

En tête de colonne (C1), on obtient un flux (2) ayant la composition suivante (pour 100%) :

- 0,1 - 2% de légers ;
- 0,1 - 2% de mi-lourds ; et
- 10 - 0 - 0,2% de lourds,

le restant étant constitué par du norbornène.

En pied de colonne (C1), on élimine un flux (3) ayant la composition suivante (pour 100%) :

- 0 - 1% de légers ;
- 15 - 1 - 5% de mi-lourds ; et
- 50 - 80% de lourds,

le restant étant constitué par du norbornène.

Cette colonne (C1) permet d'éliminer, par exemple, dans le flux (3), environ 25 - 75% des mi-lourds méthylnorbornènes, qui sont dus au méthylcyclopentadiène, impureté classique et inévitable du CPD, et environ 95-99% des lourds (recombinaison du CPD en DCPD).

Colonne (C2) et Réservoir (R)

La colonne (C2), garnie d'éléments de remplissage, a pour but d'éliminer la majorité des légers.

Cette colonne travaille à la pression atmosphérique, avec une température de pied de 95 - 100°C et une température de tête de 94 - 100°C.

En tête, on obtient un flux (4) ayant la composition suivante (pour 100%) :

- 2 - 10% de légers ;
- 0 - 0,2% de mi-lourds ; et
- 0 - 0,5% de lourds,

le restant étant constitué par du norbornène.

Le flux (6) sortant du réservoir (R) en aval de la colonne (C2), a la composition suivante (pour 100%) :

- 0 - 0,1% de légers ;
 - 0 - 0,5% de mi-lourds ; et
 - 5 - 0 - 0,1% de lourds,
- le restant étant constitué par du norbornène.

Colonne (C3)

Cette colonne, garnie d'éléments de remplissage, a pour but d'éliminer le reste des lourds et des mi-lourds
10 (méthylnorbornènes).

Elle travaille à la pression atmosphérique, avec une température de pied de 95 - 100°C et avec une température de tête de 95 - 100°C.

En tête, on obtient le flux (7) recherché, ayant
15 la composition suivante (pour 100%) :

- 0 - 0,1% de légers ;
- 0 - 0,5% de mi-lourds ; et
- 0 - 0,1% de lourds,

Le restant étant constitué par du norbornène.

20 En pied, on obtient le flux (8) des lourds et mi-lourds, que l'on recycle dans le flux (1) et qui a la composition suivante (pour 100%) :

- 0 - 0,1% de légers ;
- 1 - 10% de mi-lourds ; et
- 25 - 0 - 0,5% de lourds,

le restant étant constitué par du norbornène.

Ainsi, le procédé selon la présente invention permet d'obtenir une qualité de norbornène meilleure que les procédés antérieurs, avec l'avantage complémentaire que
30 cette pureté supérieure est obtenue avec peu de pertes.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces Exemples, les pourcentages sont également donnés en poids.

Exemple 1

Dans la colonne (C1), fonctionnant à la pression atmosphérique, à une température de pied de 132°C et de tête de 98°C, on envoie 600 kg/h d'un flux (1) dont la composition est donnée dans le Tableau 1. En tête de colonne (C1), on renvoie une partie du flux distillé de façon à assurer un taux de soutirage de 0,86.

Les compositions des flux de tête (2) (564 kg/h) et de pied (3) (36 kg/h) sont également données dans le Tableau 1.

Le flux (2) (564 kg/h) est adressé à la colonne de distillation (C2), fonctionnant à la pression atmosphérique, à une température de tête de 94°C et à une température de pied de 97°C. En tête de colonne (C2), on renvoie une partie du flux distillé, de façon à assurer un taux de reflux/soutirage de 20,97.

La composition du flux de tête (4) (31 kg/h) est également donnée dans le Tableau 1.

Le flux (6) sortant du réservoir (R) (533 kg/h) a une composition également donnée dans le Tableau 1.

Le flux (6) est adressé à la colonne de distillation (C3), fonctionnant à la pression atmosphérique, à une température de tête de 98°C et à une température de pied de 99°C. En tête de colonne (C3), on renvoie une partie du flux distillé de façon à assurer un taux de reflux/soutirage de 1,67.

Les compositions du flux de tête (7) (430 kg/h) et du flux de pied (8) (103 kg/h) sont données dans le Tableau 1.

Exemple 2

Dans la colonne (C1), fonctionnant à la pression atmosphérique, à une température de pied de 130°C et de tête de 99°C, on envoie 740 kg/h d'un flux (1) dont la composition est donnée dans le Tableau 2.

En tête de colonne (C1), on renvoie une partie du flux distillé de façon à assurer un taux de soutirage de 0,89.

Les compositions des flux de tête (2) (682 kg/h) et de pied (3) (58 kg/h) sont également données dans le Tableau 2.

Le flux (2) (682 kg/h) est adressé à la colonne de distillation (C2), fonctionnant à la pression atmosphérique, à une température de tête de 95,5°C et à une température de pied de 95,5°C. En tête de colonne (C2), on renvoie une partie du flux distillé, de façon à assurer un taux de reflux/soutirage de 26,79.

La composition du flux de tête (4) (28 kg/h) est également donnée dans le Tableau 2.

Le flux (6) sortant du réservoir (R) (654 kg/h) a une composition également donnée dans le Tableau 2.

Le flux (6) est adressé à la colonne de distillation (C3), fonctionnant à la pression atmosphérique, à une température de tête de 99°C et à une température de pied de 100°C. En tête de colonne (C3), on renvoie une partie du flux distillé de façon à assurer un taux de reflux/soutirage de 1,13.

Les compositions du flux de tête (7) (610 kg/h) et du flux de pied (8) (44 kg/h) sont données dans le Tableau 2.

Tableau 1

Composition (% en poids)	Colonne C1			Colonne C2		Colonne C3	
	Alimentation (1)	Tête (2)	Pied (3)	Tête (4)	Pied* (6)	Tête (7)	Pied (8)
	Ethylène + éthane	0,0444	0,0251	0	0,0402	0	0
2-Méthyl-1,3-butadiène	0,0446	0,0481	0	0,7842	0	0	0
Cyclopentadiène (CPD)	0,2246	0,2939	0,0067	3,8897	0,0003	0,0003	0,0007
Cis-1,3-pentadiène	0,0538	0,0632	0	1,0147	0	0	0
2-Méthyl-cyclopentadiène	0,0011	0,0009	0	0,0164	0	0	0
Benzène	0,011	0,0121	0	0,1356	0,0041	0,0057	0,0003
Cyclohexène	0,0074	0,0081	0	0,0364	0,006	0,0076	0,001
Autres légers	0,0418	0,0657	0,0009	0,8553	0,0003	0,0014	0,0023
Total Impuretés Légères	0,4287	0,5171	0,0076	6,7725	0,0107	0,015	0,0043
Norbornène	93,3247	98,9023	26,9426	92,95	99,316	99,7461	97,85
4-Méthyl- et 3-Méthyl-cyclohexène	0,0378	0,0295	0,0221	0,0152	0,0296	0,0201	0,0565
1-Méthylnorbornène	0,1643	0,1614	0,206	0,0366	0,1698	0,0884	0,4187
5-Méthylnorbornène	0,003	0,0021	0,0144	0	0,0022	0,0005	0,0082
6-Méthylnorbornène	0,0034	0,0022	0,0189	0	0,0025	0,0004	0,0085
2-Méthylnorbornène	0,3046	0,1892	1,6855	0,0119	0,2034	0,0213	0,756
Autres mi-lourds	0,17	0,1581	0,3921	0,0296	0,1652	0,0552	0,4694
Total Impuretés Mi-Lourdes	0,6831	0,5425	2,339	0,0933	0,5727	0,1859	1,7173
Exo-dicyclopentadiène	0,2049	0,0003	2,647	0,0028	0,0005	0	0,0025
Endo-dicyclopentadiène	0,5602	0,0105	6,7246	0,1739	0,0666	0	0,2773
5-Méthyl- et 6-Méthyl-tétrahydroindène	1,5522	0,0008	19,8542	0	0,0009	0	0,0042
Diméthanooctahydronaphtalène (DMON)	2,0612	0,002	26,3626	0,0065	0,0064	0	0,02
Autres lourds	1,185	0,0244	15,1224	0,0015	0,0268	0,053	0,1249
Total Impuretés Lourdes	5,5635	0,038	70,7108	0,1847	0,1012	0,053	0,4289

* Flux sortant du réservoir R

Tableau 2

Composition (% en poids)	Colonne C1			Colonne C2		Colonne C3	
	Alimentation (1)	Tête (2)	Pied (3)	Tête (4)	Pied* (6)	Tête (7)	Pied (8)
Ethylène + éthane	0,0148	0,0118	0	0,0202	0	0	0
2-Méthyl-1,3-butadiène	0,0273	0,0295	0	0,5563	0	0	0
Cyclopentadiène (CPD)	0,1372	0,1905	0,0056	2,6706	0,0005	0,0007	0,0003
Cis-1,3-pentadiène	0,0314	0,0344	0	0,6719	0	0	0
2-Méthyl-cyclopentadiène	0,0008	0,0011	0	0,0092	0,0002	0	0
Benzène	0,0081	0,009	0	0,0909	0,0036	0,0039	0
Cyclohexène	0,0058	0,0063	0	0,0286	0,0049	0,0052	0,0006
Autres légers	0,0226	0,0537	0	0,5175	0,0005	0,0003	0
Total Impuretés Légères	0,248	0,3363	0,0056	4,5652	0,010	0,010	0,0009
Norbornène	93,2515	99,1425	31,0239	95,2365	99,4059	99,6207	93,7096
4-Méthyl- et 3-Méthyl-cyclohexène	0,0258	0,0263	0,0239	0,0122	0,0271	0,025	0,074
1-Méthylnorbornène	0,1775	0,17	0,2612	0,0407	0,1777	0,1502	0,7974
5-Méthylnorbornène	0,0029	0,0018	0,0151	0	0,0019	0,0008	0,0255
6-Méthylnorbornène	0,0033	0,0018	0,0197	0	0,0019	0,0006	0,0277
2-Méthylnorbornène	0,2943	0,1561	1,7726	0,0088	0,1664	0,0484	2,5119
Autres mi-lourds	0,1602	0,141	0,4263	0,0255	0,1461	0,1019	1,0849
Total Impuretés Mi-Lourdes	0,664	0,497	2,5188	0,0872	0,5211	0,3269	4,5214
Exo-dicyclopentadiène	0,273	0,0007	3,1324	0,007	0,0009	0	0,0151
Endo-dicyclopentadiène	0,672	0,0023	7,5062	0,0976	0,037	0	1,2552
5-Méthyl- et 6-Méthyl-tétrahydroindène	1,4154	0,0008	16,2856	0	0,0009	0	0,0217
Diméthanooctahydronaphtalène (DMON)	2,3095	0,0009	26,2671	0,0043	0,0031	0	0,0825
Autres lourds	1,1666	0,0195	13,2604	0,0022	0,0214	0,0423	0,3935
Total Impuretés Lourdes	5,8365	0,0242	66,4517	0,1111	0,0633	0,0423	1,768

Flux sortant du réservoir R

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de purification du norbornène obtenu par la réaction du dicyclopentadiène ou du cyclopentadiène et de l'éthylène, le mélange brut réactionnel contenant :

- 5 - des impuretés légères, dont les températures d'ébullition sont inférieures à celle du norbornène ;
- des impuretés mi-lourdes, dont les températures sont comprises entre celle du norbornène et celle de l'éthyl norbornène ; et
10 - des impuretés lourdes, dont les températures sont supérieures à celles de l'éthyl norbornène, celui-ci étant par ailleurs inclus dans lesdites impuretés lourdes,

caractérisé par le fait qu'on effectue une première
15 distillation du mélange brut réactionnel (1) dans une colonne d'équeutage (C1), éliminant une partie des impuretés lourdes et une partie des impuretés mi-lourdes ; puis une seconde distillation du mélange brut ainsi équeuté dans une colonne d'ététage (C2), éliminant les impuretés légères ; et
20 ensuite une troisième distillation du mélange ainsi étété dans une colonne d'équeutage (C3), éliminant le reste des impuretés lourdes et mi-lourdes.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on poursuit, dans un réservoir (R) interposé
25 entre le colonne d'ététage (C2) et la colonne de second équeutage (C3), la recombinaison du cyclopentadiène en dicyclopentadiène qui commence dans la colonne d'équeutage (C1) et se poursuit dans la colonne d'ététage (C2).

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2,
30 caractérisé par le fait que l'on fait fonctionner la colonne de premier équeutage (C1) à la pression atmosphérique, à une température de pied de 100 à 160°C et une température de tête de 95 à 110°C.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3,
35 caractérisé par le fait que l'on fait fonctionner la colonne d'ététage (C2) à la pression atmosphérique, à une

température de pied de 95 à 100°C et à une température de tête de 94 à 100°C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on fait fonctionner la colonne de second équeutage (C3) à la pression atmosphérique, à une température de pied de 95 à 100°C et à une température de tête de 95 à 100°C.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on recycle à l'entrée de la colonne de premier équeutage (C1) le flux de pied de la colonne de second équeutage (C3).

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'on alimente la colonne d'équeutage (C1) pour un flux (1) de norbornène brut ayant de composition :

- 0,1-1% d'impuretés légères ;
- 0,1-1% d'impuretés mi-lourdes ;
- 1-15% d'impuretés lourdes,

le restant étant constitué par du norbornène, pour séparer :

- en tête, un flux (2) de composition :

- 0,1 à 2% d'impuretés légères ;
- 0,1 à 2% d'impuretés mi-lourdes ;
- 0 à 0,2% d'impuretés lourdes,

le restant étant constitué par du norbornène ; et

- en pied, un flux (3) de composition :

- 0 à 1% d'impuretés légères ;
- 1 à 5% d'impuretés mi-lourdes ;
- 50 à 80% d'impuretés lourdes,

le restant étant constitué par du norbornène ;

puis qu'on envoie le flux (2) dans la colonne d'étêtage (C2) pour séparer :

- en tête, un flux (4) de composition :

- 2 à 10% d'impuretés légères ;
- 0 à 0,2% d'impuretés mi-lourdes ;
- 0 à 0,5% d'impuretés lourdes,

- le restant étant constitué par du norbornène ; et
- en pied, un flux (6) de composition :
 - 0 à 0,1% d'impuretés légères ;
 - 0 à 0,5% d'impuretés mi-lourdes ;
 - 0 à 0,1% d'impuretés lourdes,
- 5 le restant étant constitué par du norbornène ;

puis qu'on envoie le flux (6) dans la seconde colonne d'épuration (C3) pour séparer :

- en tête, le flux (7) recherché de composition :
 - 10 • 0 à 0,1% d'impuretés légères ;
 - 0 à 0,5% d'impuretés mi-lourdes ;
 - 0 à 0,1% d'impuretés lourdes,
- le restant étant constitué par du norbornène ; et
- en pied, un flux (8) de composition :
 - 15 • 0 à 0,1% d'impuretés légères ;
 - 1 à 10% d'impuretés mi-lourdes ;
 - 0 à 0,5% d'impuretés lourdes,
- le restant étant constitué par du norbornène,
- les pourcentages étant en poids et toutes les compositions
- 20 étant indiquées pour un total de 100%.

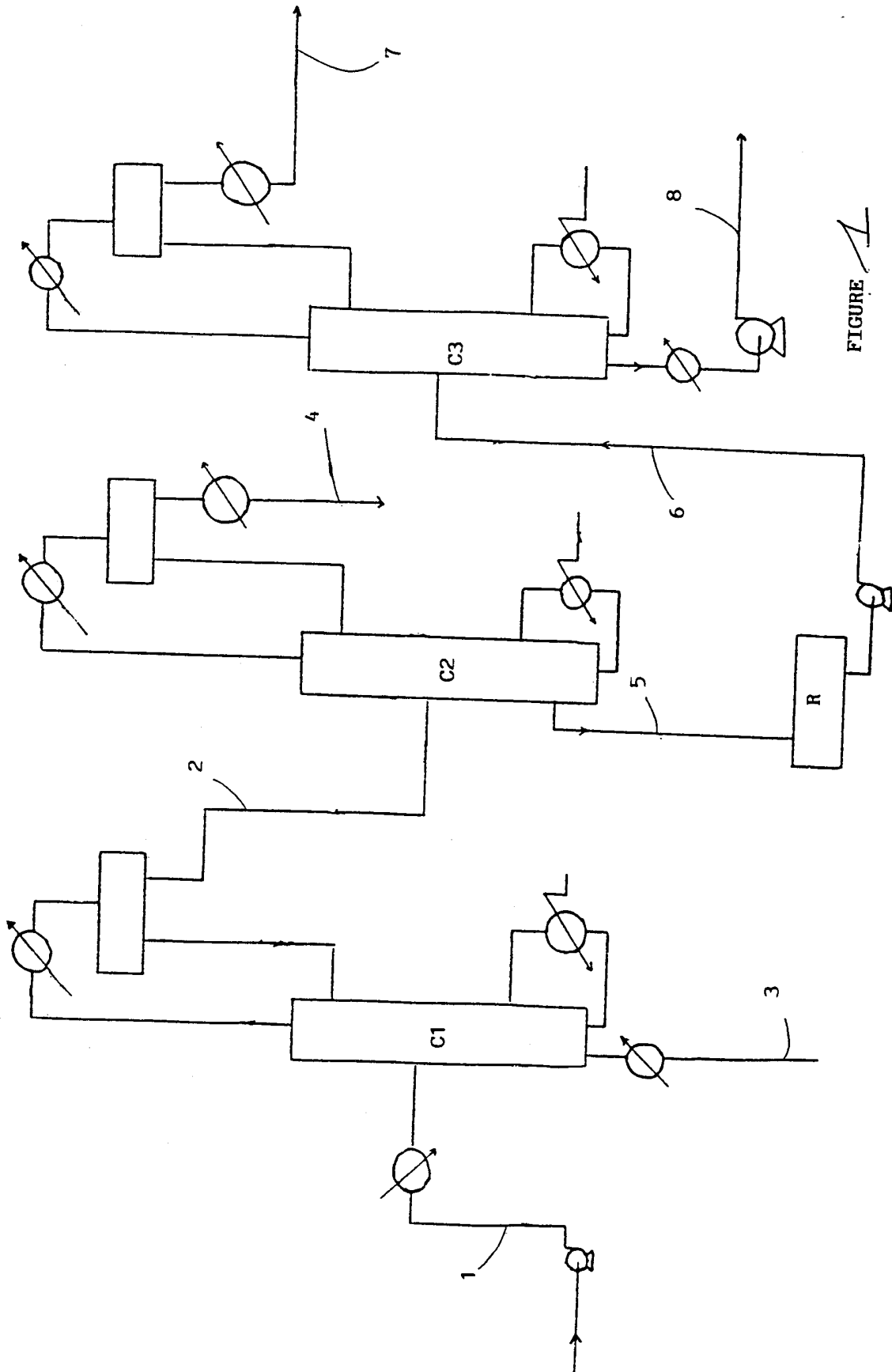


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07C13/42 C07C7/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C07C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 007 977 A (A. B. HILL ET AL) 7 November 1961 cited in the application see claims	1
A	---	
A	DD 215 526 A (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 14 November 1984 see claims	1
A	---	
A	DD 237 987 A (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 6 June 1986 see claims	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 February 1999

Date of mailing of the international search report

25/02/1999

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02495

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3007977	A	07-11-1961	NONE	
DD 215526	A	14-11-1984	NONE	
DD 237987	A	06-08-1986	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 98/02495

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C07C13/42 C07C7/04		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 007 977 A (A. B. HILL ET AL) 7 novembre 1961 cité dans la demande voir revendications	1
A	DD 215 526 A (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 14 novembre 1984 voir revendications	1
A	DD 237 987 A (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 6 juin 1986 voir revendications	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 février 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/02/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Van Geyt, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. e internationale No

PCT/FR 98/02495

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3007977 A	07-11-1961	AUCUN	
DD 215526 A	14-11-1984	AUCUN	
DD 237987 A	06-08-1986	AUCUN	