



PATENTSCHRIFT 237 987 A1

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	237 987	(44)	06.08.86	Int. Cl. ⁴ 4(51)	C 07 C 13/42 C 07 C 7/04
(21)	WP C 07 C / 222 717	(22)	18.07.80		

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Baumann, Wolfgang; Firnow, Jörg; Glöde, Karin; Hertzog, Günter, Dipl.-Ing.; Heßler, Mario, Dipl.-Ing.; Moll, Karl-Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Ramhold, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Reinicke, Uwe, Dipl.-Ing.; Roschka, Erhard, Dr. Dipl.-Ing.; Rürup, Carl-Ernst, Dr. Dipl.-Chem.; Steinbrecher, Martin, Dr. Dipl.-Chem.; Weber, Heinz-Dieter, Dipl.-Ing., DD

(54) Vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung von reinem Norbornen

(57) Vereinfachtes Verfahren zur destillativen Gewinnung von reinem Norbornen aus einem Produktgemisch seiner Synthese aus Dicyclopentadien bzw. Cyclopentadien und Ethylen. Die Destillation wird in nur einer einzigen Kolonne durchgeführt, wobei das im Synthesegemisch enthaltene Cyclopentadien und andere, leichter als das Norbornen flüchtige Verunreinigungen am Kopf der Kolonne abgenommen werden und das im Synthesegemisch enthaltene Dicyclopentadien gemeinsam mit Restmengen von weniger als 12 % Norbornen und schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffen als Sumpfprodukt aus dem Dünnschichtverdampfer dieser Kolonne so abgeleitet werden, daß das Sumpfprodukt mit einer Verweilzeit von unter 60 sec auf einer Temperatur von weniger als 433 K erhitzt wird, und wobei das Norbornen an einer Stelle oberhalb des Zulaufs des zu destillierenden Produktgemisches in einer Reinheit von mehr als 99,9 % in flüssiger Phase gewonnen wird.



VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, den 3.6.1980

LP 8020

Titel der Erfindung

Vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung von reinem Norbornen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein vereinfachtes Verfahren zur destillativen Gewinnung von reinem Norbornen aus einem ungefähr 90 %igen Produktgemisch seiner Synthese aus Dicyclopentadien bzw. Cyclopentadien und Ethylen.

Wegen seiner vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten wird Norbornen für die Herstellung zahlreicher organischer Produkte eingesetzt. Für einige Verwendungszwecke wird ein hochreines Norbornen benötigt. In den aus Dicyclopentadien und Ethylen gewinnbaren Syntheseprodukten befinden sich aber neben Norbornen zahlreiche Verunreinigungen, da immer mit anderen Codimeren des Cyclopentadiens gemischtes Dicyclopentadien in die Synthese eingesetzt wird. Diese Codimeren finden sich entweder unverändert im Reaktionsprodukt wieder oder werden im Verlauf der Synthesereaktion von Norbornen in im Vergleich zu Norbornen niedrig- oder hochsiedende Verbindungen umgewandelt. Andererseits reagiert ein Teil des Ausgangsproduktes Dicyclopentadien nicht mit Ethylen und gelangt so als Dicyclopentadien oder Cyclopentadien in das Reaktionsprodukt. Während die destillative Abtrennung der meisten Nebenprodukte von Norbornen in

bekannter Weise erfolgen kann und lediglich eine Frage der Leistungsfähigkeit der Kolonnen ist, bereitet die Abtrennung von Cyclopentadien und Dicyclopentadien von Norbornen erhebliche Schwierigkeiten, da beide unter Destillationsbedingungen chemisch reagieren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Norbornen aus seinem Synthesegemisch von den vergleichsweise leichter und schwerer flüchtigen Verunreinigungen destillativ zu reinigen. Zur Gewinnung von hochreinem Norbornen ist bisher in jedem Fall ein Zwei-Kolonnensystem erforderlich.

Das angereicherte oder weitgehend vorgereinigte Norbornen kann in der ersten Kolonne als Kopfprodukt und in der zweiten Kolonne als Sumpfprodukt abgetrennt werden. Die Isolierung des Norbornens kann aber auch so erfolgen, daß Norbornen in der ersten Kolonne als Sumpfprodukt und in der zweiten Kolonne als Kopfprodukt abgetrennt wird (DD-PS 140 451).

Es ist auch bekannt, eine an Norbornen angereicherte Fraktion als Seitenstrom einer ersten Kolonne zu gewinnen, wobei eine Dimerenfraktion im Sumpf der Kolonne und eine vorwiegend cyclopentadienhaltige Fraktion am Kopf der Kolonne abgezogen wird. Die Seitenstromfraktion wird danach in einer weiteren Kolonne destilliert und reines Norbornen aus dem unteren Teil der Kolonne abgeleitet (DE-AS 1114 485 US-PS 3 007 977).

Dieses Verfahren sind technisch und energetisch aufwendig und bedingen Ausbeuteverluste an Norbornen. Eine Vereinfachung dieser Reinigungstechnologien wurde bisher nicht für möglich gehalten, da die dem Destillationsverlauf in dem Kolonnensystem überlagerte chemische Reaktion der Dimerisierung von Cyclopentadien bzw. der Monomerisierung von Dicyclopentadien keine ausreichenden Reinheiten an Norbornen in Hinsicht auf

Cyclopentadien bzw. Dicyclopentadien gewährleistet (DE-AS 1 114 485).

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur destillativen Gewinnung von Norbornen zu finden, mit dem es möglich ist, in besonders wirtschaftlicher Weise Norbornen in höchster Qualität zu gewinnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur destillativen Entfernung von Verunreinigungen, insbesondere von Cyclopentadien und Dicyclopentadien, aus Norbornen zu entwickeln, bei dem unter Wahrung hoher Ausbeuten ein hochreines Norbornen mit sehr geringen Gehalten an Cyclopentadien und Dicyclopentadien auf technologisch einfache und wirtschaftliche Weise gewonnen wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur vereinfachten destillativen Gewinnung von hochreinem Norbornen aus einem Produktgemisch seiner Synthese aus Dicyclopentadien bzw. Cyclopentadien und Ethylen gelöst, indem die Destillation in nur einer einzigen Kolonne durchgeführt wird, wobei das im Synthesegemisch enthaltene Cyclopentadien und andere leichter als Norbornen flüchtige Verunreinigungen als Destillat am Kopf der Kolonne abgenommen werden, das im Synthesegemisch enthaltene Dicyclopentadien gemeinsam mit Restmengen von weniger als 12 % Norbornen und schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffen als Sumpfprodukt aus dem Dünnschichtverdampfer dieser Kolonne so abgeleitet werden, daß das Sumpfprodukt mit einer Verweilzeit von unter 60 Sekunden auf eine Temperatur von weniger als 433 K erhitzt wird, und wobei das Norbornen entweder von einem Destillationsboden im oberen Drittel des Kolonnenabschnitts zwischen Zulauf des zu destillierenden Produktgemisches und dem Kopf der Kolonne aus der flüssigen Phase oder von einem Destillationsboden im unteren Teil der

Kolonne in halber Höhe zwischen Zulauf und dem Sumpf der Kolonne aus der Gasphase in einer Reinheit von mehr als 99,9 % gewonnen wird.

Ausführungsbeispiel

41,6 l eines Reaktionsproduktes der Synthese von Norbornen aus Dicyclopentadien und Ethylen einer in Tabelle 1, Spalte 1, angegebenen Zusammensetzung werden unter Normaldruck in halber Höhe einer Füllkörperkolonne von 11 m Länge und 280 mm lichter Weite eingeleitet. Am unteren Ende der Kolonne wurde mittels eines Dünnschichtverdampfers das Sumpfprodukt bei einer mittleren Verweilzeit von 28 sec auf 431 K erhitzt, es wurde in einer Menge von 4 l/h mit einer Zusammensetzung entsprechend Tabelle 1, Spalte 2, kontinuierlich abgezogen. Am Kopf der Kolonne wurden unter einem Rückfluß von 1:18 4,2 l/h einer Fraktion der Zusammensetzung entsprechend Tabelle 1, Spalte 3, abgeleitet, welche nach 80 stündigem Erhitzen auf 355 K zusammen mit dem Reaktionsprodukt erneut der Kolonne zugeführt wurde. In einer Kolonnenhöhe von 8,5 m wurde aus der Flüssigphase 33,4 l/h eines hochreinen Norbornens gewonnen, dessen Analyse in Spalte 4 der Tabelle 1 angegeben ist. Die Menge des auf solche Weise gewonnenen Norbornens entspricht einer 96,5 %igen Ausbeute des im Reaktionsgemisch enthaltenen.

Tabelle 1:

Komponenten	Zusammensetzung in % (gaschromatographisch bestimmt)			
	1	2	3	4
Cyclopentadien	0,19	0,01	1,6	0,02
Norbornen	93,4	7,4	97,6	99,91
Dicyclopentadien	3,6	34,7	0,07	0,01
Tetracyclo- 6.2.1.1 ^{3,6} 0 ^{2,7} do- dec-4-en	1,9	26,5	0,01	0,01
weitere Kohlenwasser- stoffe	0,9	31,4	0,8	0,05

Erfindungsanspruch

Verfahren zur vereinfachten destillativen Gewinnung von hochreinem Norbornen aus einem Produktgemisch seiner Synthese aus Dicyclopentadien bzw. Cyclopentadien und Ethylen, gekennzeichnet dadurch, daß die Destillation in nur einer einzigen Kolonne durchgeführt wird, wobei das im Synthesegemisch enthaltene Cyclopentadien und andere leichter als Norbornen flüchtige Verunreinigungen als Destillat am Kopf der Kolonne abgenommen werden, das im Synthesegemisch enthaltene Dicyclopentadien gemeinsam mit Restmengen von weniger als 12 % Norbornen und schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffen als Sumpfprodukt aus dem Dünnschichtverdampfer dieser Kolonne so abgeleitet werden, daß das Sumpfprodukt mit einer Verweilzeit von unter 60 Sekunden auf eine Temperatur von weniger als 433 K erhitzt wird, und wobei das Norbornen entweder von einem Destillationsboden im oberen Drittel des Kolonnenabschnitts zwischen Zulauf des zu destillierenden Produktgemisches und dem Kopf der Kolonne aus der flüssigen Phase oder von einem Destillationsboden im unteren Teil der Kolonne in halber Höhe zwischen Zulauf und dem Sumpf der Kolonne aus der Gasphase in einer Reinheit von mehr als 99,9 % gewonnen wird.