

PATENTSCHRIFT 140 451

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 140 451 (44) 05.03.80 3(51) C 07 C 13/42
(21) WP C 07 C / 208 384 (22) 11.10.78

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

Zur PS Nr. 140 451...

ist eine Zweitschrift erschienen.

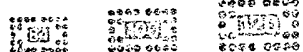
(Teilweise aufgehoben gem. § 6 Abs. 1 d. Änd. Ges. z. Pat. Ges.)

(73) siene (12)

(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 422 Leuna 3

(54) Verfahren zur Gewinnung von Norbornen

(57) Das Verfahren zur Gewinnung von Norbornen aus den Reaktionsgemischen der Synthese von Norbornen aus Dicyclopentadien bzw. Cyclopentadien und Äthylen wird angewendet, wenn eine Überlagerung der Destillation von Norbornen und eine Dimerisierung von Cyclopentadien zu Dicyclopentadien bzw. eine Spaltung von Dicyclopentadien zu Cyclopentadien vorliegt. Ziel der Erfindung ist es, hochreines Norbornen wirtschaftlich zu gewinnen. Die zu lösende Aufgabe besteht darin, eine hohe Ausbeute zu erreichen, einfache technologische Mittel anzuwenden, Produktströme im Kreislauf zu vermeiden und einen geringen Energieaufwand zu haben. Zur Lösung wird in einer Destillationskolonne das im Reaktionsprodukt enthaltene sowie das durch Spaltung von Dicyclopentadien gebildete Cyclopentadien zusammen mit anderen leichter als Norbornen flüchtigen Stoffen im Kopfprodukt angereichert, wobei ein Teil des angereicherten Cyclopentadiens zu Dicyclopentadien dimerisiert oder in einem nachgeschalteten Reaktor zu Dicyclopentadien umgesetzt wird, und die schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffe werden im unteren Teil einer zweiten Destillationskolonne abgetrennt, wobei das hochreine Norbornen im Sumpf der Kolonne oder als Destillat erhalten wird.





PATENTSCHRIFT 140 451

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

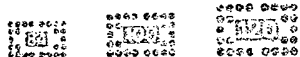
Int. Cl.³

(11) 140 451 (44) 05.03.80 3(51) C 07 C 13/42
(21) WP C 07 C / 208 384 (22) 11.10.78

-
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, DD
(72) Baumann, Wolfgang; Fiernow, Jörg; Heßler, Mario; Moll, Karl-Klaus, Dr.; Pester, Rolf, Dr.; Ramhold, Klaus, Dr.; Reinicke, Uwe; Roschka, Erhard, Dr.; Rürup, Carl-Ernst, Dr.; Steinbrecher, Martin, Dr., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 422 Leuna 3
-

(54) Verfahren zur Gewinnung von Norbornen

(57) Das Verfahren zur Gewinnung von Norbornen aus den Reaktionsgemischen der Synthese von Norbornen aus Dicyclopentadien bzw. Cyclopentadien und Äthylen wird angewendet, wenn eine Überlagerung der Destillation von Norbornen und eine Dimerisierung von Cyclopentadien zu Dicyclopentadien bzw. eine Spaltung von Dicyclopentadien zu Cyclopentadien vorliegt. Ziel der Erfindung ist es, hochreines Norbornen wirtschaftlich zu gewinnen. Die zu lösende Aufgabe besteht darin, eine hohe Ausbeute zu erreichen, einfache technologische Mittel anzuwenden, Produktströme im Kreislauf zu vermeiden und einen geringen Energieaufwand zu haben. Zur Lösung wird in einer Destillationskolonne das im Reaktionsprodukt enthaltene sowie das durch Spaltung von Dicyclopentadien gebildete Cyclopentadien zusammen mit anderen leichter als Norbornen flüchtigen Stoffen im Kopfprodukt angereichert, wobei ein Teil des angereicherten Cyclopentadiens zu Dicyclopentadien dimerisiert oder in einem nachgeschalteten Reaktor zu Dicyclopentadien umgesetzt wird, und die schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffe werden im unteren Teil einer zweiten Destillationskolonne abgetrennt, wobei das hochreine Norbornen im Sumpf der Kolonne oder als Destillat erhalten wird.



208384

- 1 -

Titel der Erfindung

Verfahren zur Gewinnung von Norbornen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Norbornen aus den Reaktionsprodukten der Synthese von Norbornen aus Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien und Äthylen. Norbornen wird wegen seiner vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten für die Herstellung zahlreicher organischer Produkte eingesetzt. Für einige Verwendungszwecke wird hochreines Norbornen benötigt. In den Reaktionsprodukten der Norbornensynthese befinden sich aber neben Norbornen zahlreiche Verunreinigungen, da das eingesetzte Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien mit anderen Codimeren des Cyclopentadiens verunreinigt ist, und die Codimeren entweder in unveränderter Form im Reaktionsprodukt enthalten sind oder während der Reaktion zu niedriger oder höher als Norbornen siedenden Verbindungen umgewandelt werden. Ein Teil des Dicyclopentadiens beziehungsweise Cyclopentadiens reagiert nicht mit Äthylen und ist ebenfalls im Reaktionsprodukt enthalten. In den Reaktionsprodukten der Norbornensynthese können sich folgende störende Verbindungen befinden: Niedriger als Cyclopentadien siedende Verbindungen, Cyclopentadien, 4-Methylcyclohexen, 3-Methylcyclohexen und 1-Methylcyclohexen,

Methylnorbornene, Isopropylnorbornen, n-Propylnorbornen, Dicyclopentadien und methylsubstituierte Dicyclopentadiene, Methyltetrahydroindene, 1,4:5,8-Diendomethylen-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin sowie andere hochsiedende Verbindungen. Die Gewinnung von hochreinem Norbornen aus diesem Reaktionsprodukt mittels thermischer Trennverfahren ist nur unter besonderen technischen und technologischen Voraussetzungen möglich, da unter den Betriebsbedingungen bei der Abtrennung der leichter als Norbornen flüchtigen Stoffe Cyclopentadien zu Dicyclopentadien dimerisiert und unter den Betriebsbedingungen bei der Abtrennung der schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffe Dicyclopentadien zu Cyclopentadien gespalten wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Es ist bekannt, daß zur Gewinnung von Norbornen aus den Reaktionsprodukten der Synthese von Norbornen aus Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien und Äthylen zwei Destillationskolonnen eingesetzt werden (US-Patentschrift 30 079 77). In der ersten Destillationskolonne wird ein Sumpfprodukt, bestehend aus Norbornen und Dicyclopentadien, über Kopf eine Fraktion, bestehend aus Cyclopentadien und Norbornen, und im Seitenstrom eine Fraktion, bestehend aus Norbornen und geringen Mengen Cyclopentadien, abgezogen. Das Seitenstromprodukt wird der zweiten Destillationskolonne zugeleitet, in der Cyclopentadien in verdünnter Konzentration als gasförmige Fraktion über Kopf der Kolonne abgetrennt wird. Dieses Produkt eignet sich für eine Rückführung in die erste Destillationskolonne oder in den Synthesereaktor. Aus dem unteren Teil der zweiten Kolonne wird reines Norbornen mit einem Gehalt von 0,1 Masseprozent Cyclopentadien als Endprodukt gewonnen. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in einer energetisch aufwendigen Kreislauffahrweise zwischen den Destillationskolonnen und dem Synthesereaktor, in der für verschiedene Einsatzzwecke unzureichenden Norbornenqualität, in der durch die Kreislauffahrweise und die angewendete Aufarbeitungs-

technologie bedingten hohen thermischen Belastung der Produkte und der dadurch bedingten größeren Nebenproduktbildung und in der infolge Nebenproduktbildung verminderten Norbornenausbeute.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, aus den Reaktionsprodukten der Synthese von Norbornen aus Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien und Äthylen hochreines Norbornen auf wirtschaftliche Weise zu gewinnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung von Norbornen, insbesondere zur Entfernung von Cyclopentadien und Dicyclopentadien zu entwickeln, bei dem bei Wahrung hoher Ausbeuten an Norbornen, unter Anwendung einfacher technologischer Mittel und unter Vermeidung wesentlicher im Kreislauf zu führender Produktströme mit geringem energetischen Aufwand ein hochreines Norbornen gewonnen wird.

Diese Aufgabe zur Gewinnung von Norbornen aus den Reaktionsprodukten der Norbornensynthese, ausgehend von Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien und Äthylen, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einer Destillationskolonne das im Reaktionsprodukt enthaltene sowie das sich durch Zersetzung von Dicyclopentadien in der Kolonne gebildete Cyclopentadien zusammen mit anderen leichter als Norbornen flüchtigen Stoffen im Destillat angereichert und abgetrennt wird, wobei ein Teil des Cyclopentadiens in der Obersäule der Kolonne und im Kondensatorsystem zu Dicyclopentadien dimerisiert, oder in einem dem Kondensator nachgeschaltetem Reaktor zu Dicyclopentadien umgesetzt wird, und daß das im Reaktionsprodukt enthaltene und durch Dimerisierung von Cyclopentadien entstandene Dicyclopentadien zusammen mit anderen schwerer als Norbornen flüchtigen Verunreinigungen in thermisch schonender Weise in einer anderen Destillationskolonne abgetrennt wird, wobei Produktverweilzeiten in der Verdampfungsapparatur

realisiert werden, die eine Spaltung von Dicyclopentadien und anderer schwerflüchtiger Verbindungen sowie eine Reaktion von Norbornen mit diesen Produkten weitgehend verhindern.

Das Reaktionsprodukt aus der Norbornensynthese kann in einer ersten Kolonne von den leichter als Norbornen flüchtigen Stoffen befreit werden, wobei in dem dem Kondensator nachgeschalteten Reaktor mittlere Produktverweilzeiten von weniger als einer Stunde und Temperaturen zwischen 50° und 100°C zu realisieren sind, und in einer zweiten Kolonne die schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffe abgetrennt werden, wobei bei Produktverweilzeiten von weniger als einer Minute die Temperaturen in der Verdampfereinrichtung zwischen 105° und 160°C liegen können.

Die Abtrennung der leichter und der schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffe kann auch in anderer Reihenfolge erfolgen, wobei in einer ersten Kolonne die schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffe als Sumpffraktion abgetrennt werden und aus dem in der ersten Kolonne anfallenden Destillat in einer zweiten Kolonne die leichter als Norbornen flüchtigen Stoffe abgetrennt werden und das Norbornen als Sumpfprodukt anfällt. Dabei dürfen in der ersten Kolonne im Kolonnensumpf die Produktverweilzeiten nicht größer als dreißig Stunden sein und müssen die Temperaturen in der Verdampferapparatur zwischen 100° und 120°C liegen. Das in der zweiten Kolonne anfallende Norbornen enthält Anteile von Dicyclopentadien, die durch die Dimerisierung von Cyclopentadien bedingt sind.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Entsprechend der Figur 1 wird das Reaktionsprodukt der Norbornensynthese mit einer in Tabelle 1, Spalte 1, angegebenen Zusammensetzung bei Normaldruck in eine Destillationskolonne 1 eingeleitet. Das im Kondensator 2 auskondensierte Kopfprodukt wird in den Reaktor 3 eingeleitet, wo bei 70°C und einer

mittleren Verweilzeit von einer Stunde das Cyclopentadien zu Dicyclopentadien dimerisiert. Aus dem Reaktor wird das Kopfprodukt als Rücklauf wieder der Kolonne zugeführt. Die Rücklaufmenge beträgt das Zweifache der Einlaufmenge an Reaktionsprodukt. Zur Verdampfung der Produktes dient der Umlaufverdampfer 4. Das im Sumpf der Kolonne bei 105°C anfallende Stoffgemisch wird in die Destillationskolonne 5 eingeleitet. In zwei in Reihe geschalteten Dünnschichtverdampfern 6 und 7 wird bei Temperaturen von 105° bis 160°C und mittleren Produktverweilzeiten von jeweils etwa zehn Sekunden das norbornenhaltige Produkt verdampft, während die schwerer als Norbornen flüchtigen Bestandteile als Sumpfprodukt abgezogen werden. Das Kopfprodukt wird bei Normaldruck im Kondensator 8 auskondensiert. Das Rücklaufverhältnis beträgt 8 : 1. Als Destillat wird hochreines Norbornen der in Tabelle 1, Spalte 2, angegebenen Zusammensetzung gewonnen. Die Norbornenausbeute beträgt 98 % des im Reaktionsprodukt der Norbornensynthese enthaltenen Norbornens.

Tabelle 1

	Zusammensetzung in Masseprozent	
	Reaktionsprodukt aus der Norbornensynthese	Kopfprodukt der zweiten Kolonne
Cyclopentadien	1,33	0,01
Norbornen	92,21	99,99
Methylcyclohexene	0,04	
Methylnorbornene	0,19	
Isopropylnorbornen		
n-Propenylnorbornen	0,38	
und andere Codimere		
exo-Dicyclopentadien	0,90	
endo-Dicyclopentadien	1,68	
Methyltetrahydroindene	0,12	
Diendomethylenoctahydro-		
naphtalin	1,67	
Hochsiedende Verbindungen	1,48	

Beispiel 2

Gemäß Fig. 2 wird das Reaktionsprodukt der Norbornensynthese der in Tabelle 2, Spalte 1, angegebenen Zusammensetzung unter Normaldruck in die Destillationskolonne 1 eingeleitet. Bei einer Temperatur von 112°C und einer mittleren Verweilzeit von etwa dreißig Stunden wird im Umlaufverdampfer 4 ein großer Teil des norbornenhaltigen Produktes verdampft, während die höher als Norbornen flüchtigen Bestandteile mit einem größeren Anteil an Norbornen als Sumpfprodukt abgeführt werden. Das Kopfprodukt fällt im Kondensator 2 an, entsprechend Spalte 2. Das Destillat wird der Destillationskolonne 5 zugeführt. Am Kondensator 8 wird ein Destillat der in Tabelle 2, Spalte 3, angegebenen Zusammensetzung entnommen. Als Verdampfungseinrichtung dient der Umlaufverdampfer 9. Im Sumpf der Kolonne erhält man ein hochreines Norbornen mit einer in Tabelle 2, Spalte 4, angegebenen Zusammensetzung. Die Norbornenausbeute beträgt 96 % des im Reaktionsprodukt der Norbornensynthese enthaltenen Norbornens.

Tabelle 2

	Zusammensetzung in Masseprozent			
	Reaktions- produkt der Norbornen- synthese	Kopf- produkt der ersten Kolonne	Kopf- produkt der zwei- ten Kolonne	Sumpf- produkt der zweiten Kolonne
Cyclopentadien	0,33	0,53	3,17	0,01
Norbornen	93,14	99,47	96,83	99,78
Methylcyclohexene	0,05			
Methylnorbornene	0,21			
Isopropylnorbornen				
n-Propenylnorbornen	0,27			
und andere Codimere				
exo-Dicyclopentadien	0,85			0,21
endo-Dicyclopentadien	2,73			
Methyltetrahydroindene	0,10			
Diendomethylenocta-				
hydronaphthalin	1,34			

Zusammensetzung in Masseprozent

Reaktions- produkt der Nor- bornen- synthese	Kopf- produkt der ersten Kolonne	Kopf- produkt der zwei- ten Kolonne	Sumpf- produkt der zweiten Kolonne
--	---	---	--

Hochsiedende

Verbindungen

0,98

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung von Norbornen aus den Reaktionsgemischen der Synthese von Norbornen, ausgehend von Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien und Äthylen, dadurch gekennzeichnet, daß in einer Destillationskolonne das im Reaktionsprodukt enthaltene sowie das durch Spaltung von Dicyclopentadien in der Kolonne gebildete Cyclopentadien zusammen mit anderen leichter als Norbornen flüchtigen Stoffen im über Kopf weggehenden Produkt angereichert und abgetrennt wird, wobei ein Teil des angereicherten Cyclopentadiens in der Obersäule der Destillationskolonne und im Kondensatorsystem zu Dicyclopentadien dimerisiert, oder in einem dem Kondensator nachgeschalteten Reaktor bei mittleren Produktverweilzeiten von maximal einer Stunde und bei Temperaturen von 50° - 100°C zu Dicyclopentadien umgesetzt wird und daß das im Reaktionsprodukt enthaltene und aus der Dimerisierung von Cyclopentadien entstandene Dicyclopentadien gemeinsam mit anderen schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffen im unteren Teil einer anderen Destillationskolonne abgetrennt wird, wobei Produktverweilzeiten von weniger als einer Minute und Temperaturen in der Verdampferapparatur von 105° bis 160°C oder Temperaturen von 100° bis 120°C bei Produktverweilzeiten von weniger als dreißig Stunden einzuhalten sind.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Reaktionsprodukt der Synthese von Norbornen aus Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien und Äthylen in einer ersten Destillationskolonne die leichter als Norbornen flüchtigen Stoffe abgetrennt werden und daß man in einer zweiten Kolonne die schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffe in thermisch schonender Weise abtrennt, wobei in der Verdampferapparatur Produktverweilzeiten von weniger als einer Minute bei Temperaturen von 105° bis 160°C einzuhalten sind.

3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Reaktionsprodukt der Synthese von Norbornen aus Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien und Äthylen in einer ersten Destillationskolonne die schwerer als Norbornen flüchtigen Stoffe abgetrennt werden, wobei Produktverweilzeiten von weniger als dreißig Stunden und Temperaturen von 100° bis 120°C in der Verdampferapparatur einzuhalten sind, und daß in einer zweiten Destillationskolonne das Norbornen von leichter als Norbornen flüchtigen Stoffen abgetrennt wird.

Hierzu gehören 2 Blatt Zeichnung.

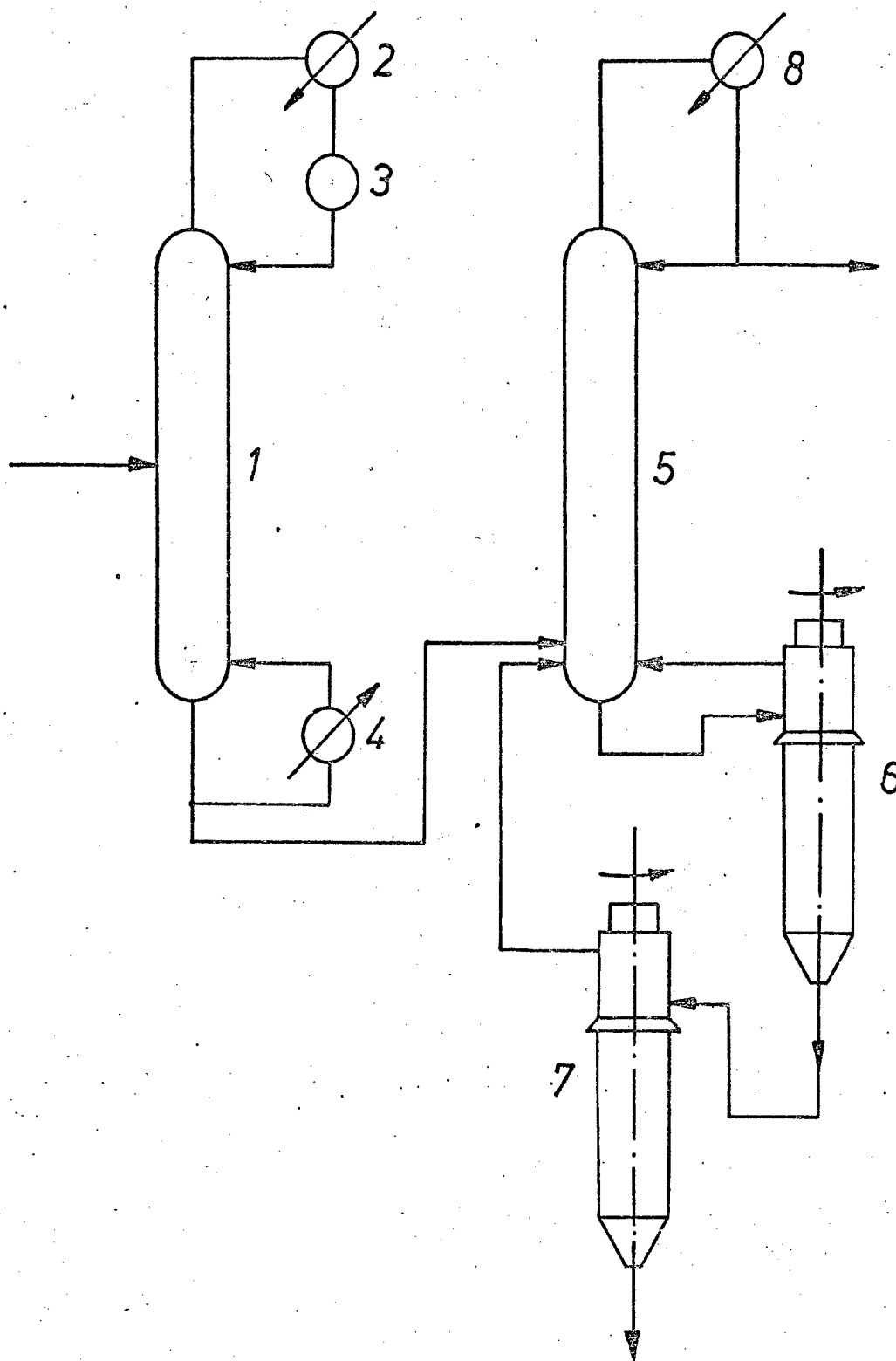


Fig.1

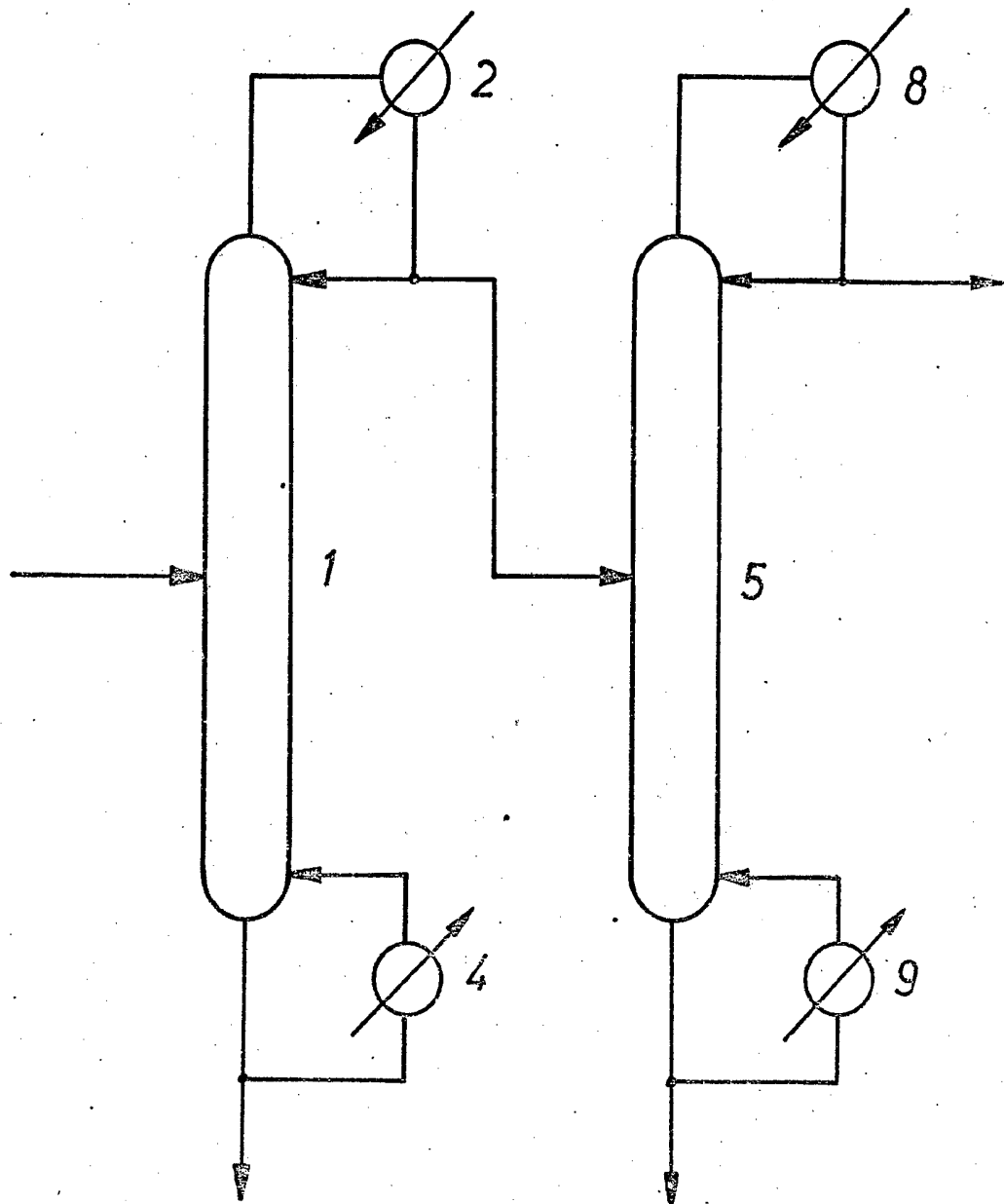


Fig. 2