

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **215 526 A1**

3(51) C 07 C 13/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 250 058 4

(22) 21.04.83

(44) 14.11.84

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

(72) Moll, Karl-Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Rürup, Carl-Ernst, Dr. Dipl.-Chem.; Ramhold, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Steinbrecher, Martin, Dr. Dipl.-Chem.; Reinicke, Uwe, Dipl.-Ing.; Heßler, Mario, Dipl.-Ing.; Eckert, Gerfried, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zur destillativen Aufarbeitung von Nebenprodukten der Norbornensynthese**

(57) Verfahren zur destillativen Aufarbeitung von Nebenprodukten der Norbornensynthese mit dem Ziel die anfallenden komplexen Gemische von hochsiedenden Verbindungen ökonomisch sinnvoll zu nutzen. Durch Destillation unter einem Druck von 15 bis 113 KPa wird so destilliert, daß bei einer Sumpftemperatur von 403–473 K eine Verweilzeit von 5 bis 60 Sekunden eingehalten wird. Norbornen- und Dicyclopentadienkonzentrat werden in 2. Seitenströmen abgetrennt.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

VEB Leuna-Werke
H Walter Ulbricht H

Leuna,

LP 8346

Titel der Erfindung

Verfahren zur destillativen Aufarbeitung von Nebenprodukten der Norbornensynthese

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rueckgewinnung von Norbornenkonzentrat und Dicyclopentadienkonzentrat durch destillative Aufarbeitung von komplex zusammengesetzten hochsiedenden Nebenprodukten der Synthese von Norbornen und bzw. oder der destillativen Reinigung von Norbornen.

Sowohl bei der Synthese von Norbornen aus Dicyclopentadien bzw. Cyclopentadien und Ethen als auch bei der destillativen Feinreinigung des Norbornens entstehen Gemische hochsiedender Verbindungen, die noch Norbornen und Dicyclopentadien enthalten. Eine Rueckgewinnung dieser Substanzen bzw. ihre Rueckfuehrung in den Syntheseprozess ist aus oekonomischen Erwaegungen anzustreben.

Charakteristik der bekannten technischen Loesungen:

Die sich bei der Synthese von Norbornen bildenden hochsiedenden

Varianten der Synthese aus dem Reaktor entfernt werden (DD-WP 133 089, DD-WP 140 874, sowie die bei der destillativen Reinigung des Norbornens anfallenden hochsiedenden Verbindungen (DD-WP 140 451) enthalten vorwiegend Norbornen, Methylcycloketene, Methylnorbornene, Codimere der C₄- und C₅-Diene, Dicyclopentadiene, Methyltetrahydroindene, Tetracyclododecen, Tricyclopentadien und hoehersiedende organische Verbindungen.

Zur Nutzbarmachung dieser hochsiedenden Nebenprodukte wurde bisher nur vorgeschlagen, diese Sumpfprodukte direkt bei der Herstellung von Papierleim zu verarbeiten. Gegen die Gewinnung definierter Substanzen durch destillative Aufarbeitung der Sumpfprodukte gibt es in der Fachwelt offensichtlich Bedenken, da die eusserst komplex zusammengesetzten Stoffgemische bei thermischer Belastung einerseits leicht Spaltreaktionen eingehen und andererseits die thermische Belastung unweigerlich zur Bildung von sehr schwer zu behandelnden hoeheren Polymerisationsprodukten fuehrt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bei der Synthese und Reinigung des Norbornens anfallenden komplexen Gemische von hochsiedenden Verbindungen oekonomisch sinnvoll zu nutzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung von komplex zusammengesetzten hoehersiedenden Nebenprodukten der Synthese von Norbornen und seiner destillativen Reinigung zu entwickeln, bei dem unter Anwendung einfacher technologischer Mittel mit geringem energetischen Aufwand Norbornen und Dicyclopentadien weitgehend vollstaendig in solcher Konzentration gewonnen werden, dass sie einer weiteren technischen Verwendung zugefuehrt werden koennen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung von Nebenprodukten der Norbornensynthese, die

aus komplex zusammengesetzten hochsiedenden Nebenprodukten dieser Synthese oder der destillativen Reinigung des Norbornens bestehen, erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass das Gemisch der Nebenprodukte in einer kontinuierlich durchgeführten Destillation bei einem Druck von 15 bis 113 KPa destilliert wird, dass bei einer Sumpftemperatur von 403 bis 473 K eine Verweilzeit von 5 bis 60 Sekunden eingehalten wird, wobei die Konzentration an Dicyclopentadien im Sumpfprodukt unter 10 Masse-% gehalten wird und dass am Kopf der Kolonne ein Norbornenkonzentrat, in der Obersäule der Kolonne als flüssiger Seitenstrom ein Konzentrat der zwischen Norbornen und Dicyclopentadien siedenden Verbindungen sowie in einem zweiten Seitenstrom aus der Obersäule unterhalb des ersten Seitenstromes ein flüssiges Dicyclopentadienkonzentrat abgezogen wird.

Das Norbornen- und Dicyclopentadienkonzentrat können verschiedenen Verwendungszwecken zugeführt werden.

Bei der Ausführung des Verfahrens ist es besonders vorteilhaft, wenn bei einer Temperatur von 425 bis 445 K und unter einem Druck von 25 bis 45 KPa destilliert wird.

Die Wahl einer kurzen Verweilzeit ermöglicht es, die Destillation bei erhöhter Temperatur durchzuführen ohne dass sich Spaltprodukte und bzw. oder Polymerisationsprodukte bilden. Da sich bei der Destillation eine höhere Kopftemperatur von über 323 K einstellt ist es möglich, die Kondensation der Destillate mit normalem Kühlwasser durchzuführen. Ein weiterer Vorteil dieser Arbeitsweise besteht darin, dass das Norbornenkonzentrat am Kopf der Kolonne nicht auskristallisiert.

Die Zusammensetzung des Gemisches der hochsiedenden Nebenprodukte kann je nach seiner Herkunft in weiten Grenzen schwanken. Das Gemisch kann einen Norbornengehalt von 3 bis 30 % und einen Dicyclopentadiengehalt von 10 bis 80 % aufweisen. Der Gehalt an Codimeren der C₄- und C₅-Diene

kann zwischen 1 und 10 %, an Methyltetrahydroindenen zwischen 1 und 50 % und an Tetracyclododecen zwischen 0,1 und 30 % liegen. Das Nebenproduktgemisch, das vor seinem Einlauf in die Kolonne auf ueber 350 K aufgeheizt wird, wird in der Kolonne, die je nach der gemischten Zusammensetzung der Fraktionen zwischen 40 und 100 theoretischen Boeden besitzen kann und bei Ruecklaufverhaeltnissen von 1:5 bis 1:50 arbeiten sollte, in der beschriebenen weise aufgetrennt.

Groesste Aufmerksamkeit ist der Einhaltung der erfindungsge-
maessen Sumpftemperatur durch zweckmaessige Heizung und der
Einhaltung des Gehaltes an Dicyclopentadien im Sumpfprodukt
zu widmen, um einen stoerungsfreien Ablauf der Destillation
zu gewaehrleisten, die Bildung von Spaltprodukten zu ver-
meiden, um eine Abscheidung von noch fliessbaren Sumpfprodukt
zu erreichen.

Ausfuehrungsbeispiel

Zur Rueckgewinnung von Norbornen- und Dicyclopentadienanteilen
aus Komplex zusammengesetzten hochsiedenden Nebenprodukten
der Synthese von Norbornen und bzw. oder der destillativen
Reinigung von Norbornen wurden je Stunde 100 kg eines Ge-
mischtes der aus Tabelle 1 zu ersehenden Zusammensetzung in
eine Kolonne mit 40 theoretischen Boeden am 20 Boden einge-
spritzt. Das Einspritzprodukt wird auf 393 K gehalten.

Es wird ein Sumpfdruck von 38 kPa eingestellt. Mit Hilfe eines
Rotationsduennschichtverdampfer wird die Sumpftemperatur auf
433 K gehalten. Die Produktverweilzeit fuer das abzuziehende
Sumpfprodukt liegt bei 10 Sekunden. Das Ruecklaufverhaeltnis
in der Kolonne betraegt 30:1.

Als Destillat fallen im Kopf der Kolonne bei 333 K und 28 kPa
6,8 kg Norbornenkonzentrat je Stunde an. Die Zusammensetzung
ist aus Tabelle 1 ersichtlich.

Am 10. Boden, vom Kopf der Kolonne aus gerechnet, fallen je
Stunde 6,6 kg eines 1. Seitenstromes an, der hauptsaechlich
aus Codineren des Cyclopentadiens und C₄- und C₅-Dienen

sowie aus Methylnorbornen besteht. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Am 15. Boden, vom Kopf der Kolonne gerechnet, fallen je Stunde 53,5 kg eines Dicyclopentadienkonzentrats an; die Zusammensetzung ist in Tabelle 1 angegeben.

Je Stunde wurden 33,1 kg Sumpfprodukt aus dem Rotationsduenschichtxerdampfer entfernt. Die Tabelle 1 ist die Zusammensetzung des Sumpfproduktes wiedergegeben.

Tabelle 1

| | Einsatz- produkt | Kopf- produkt | 1.Seiten- strom | 2. Seiten- strom | Sumpf- produkt |
|---|---------------------|------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| Norbornen | 5,56 | 77,50 | 2,69 | 0,19 | - |
| Methylcyclo- hexene (u. C ₇ -KW) | 1,44 | 15,66 | 5,13 | 0,06 | - |
| MNB* | 6,32 | 6,84 | 85,11 | 0,48 | - |
| Dicyclopenta- dien | 40,75 | - | 6,42 | 74,15 | 1,90 |
| Methyltetra- hydroindene | 26,83 | - | 0,65 | 25,12 | 40,34 |
| Tetracyclo- dodecen und hoeher- sieder | 19,10 | - | - | - | 57,76 |
| Menge in kg | 100 | 6,8 | 6,6 | 53,5 | 33,1 |

*) MNB = Methylnorbornen und Codimere des Cyclopentadiens mit C₄- und C₅-Dienen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur destillativen Aufarbeitung von Nebenprodukten der Norbornensynthese, die aus komplex zusammengesetzten Nebenprodukten dieser Synthese oder der destillativen Reinigung des Norbornens bestehen, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch der Nebenprodukte in einer kontinuierlich durchgefuehrten Destillation bei 15 bis 113 KPa Druck destilliert wird, dass bei einer Sumpftemperatur von 403 bis 473 K eine Verweilzeit von 5 bis 60 Sekunden eingehalten wird, wobei die Konzentration an Dicyclopentadien im Sumpfprodukt unter 10 Ma-% gehalten wird und dass am Kopf der Kolonne ein Norbornenkonzentrat, in der Obersaeule der Kolonne als fluessiger Seitenstrom ein Konzentrat der zwischen Norbornen und Dicyclopentadien siedenden Verbindungen sowie in einem zweiten Seitenstrom aus oder Obersaeule unterhalb des ersten Seitenstroms ein fluessiges Dicyclopentadienkonzentrat abgezogen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Sumpftemperatur von 425 bis 445 K unter einem Druck von 25 bis 45 KPa destilliert wird.