



PATENTSCHRIFT 140 451

Wirtschaftspatent

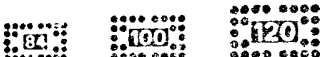
Teilweise aufgehoben gemäß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

(11) 140 451 (45) 27.05.81 Int. Cl.³ 3(51) C 07 C 13/42
(21) WP C 07 C / 208 384 (22) 11.10.78
(44)¹ 05.03.80

-
- (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, 4220 Leuna 3
-

(54) Verfahren zur Gewinnung von Norbornen

¹⁾ Ausgabetag der Patentschrift für das gemäß § 5 Absatz 1 AndG zum PatG erteilte Patent



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.

Ferner ist bekannt, daß Cyclopentadien aus einem C_5 -Kohlenwasserstoffstrom, der im wesentlichen aus Cyclopentadien, Isopren, Piperylen und leichter als Isopren flüchtigen Komponenten besteht, entfernt wird, nachdem es zuvor bei einer Temperatur von 90 bis 110 °C und einer Verweilzeit von 1 bis 3 Stunden in einem Behälter dimerisiert wurde (GB-PS 1 187 899). Nach der Dimerisierung wird das Produkt in drei in Reihe geschalteten Destillationskolonnen aufgearbeitet.

Im Sumpf der ersten Kolonne wird ein Dicyclopentadien-Konzentrat abgezogen, im Kopf der zweiten Kolonne fallen die leichter als Isopren flüchtigen Komponenten an, und in der dritten Kolonne wird ein Isoprenkonzentrat über Kopf und ein Piperylenkonzentrat im Sumpf abgezogen.

Es ist darüber hinaus bekannt, daß Cyclopentadien bei der Isoprengewinnung aus einem C_5 -Kohlenwasserstoffstrom nach erfolgter Dimerisierung destillativ entfernt wird (DE-PS 1 543 090). Bei einem hohen Cyclopentadiengehalt des C_5 -Kohlenwasserstoffstromes wird ein Teil des enthaltenen Cyclopentadiens in einer der Destillationsapparatur vorgeschalteten Kammer bei 100 bis 140 °C und mehreren Stunden dimerisiert. Danach erfolgt eine Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation. Im Bereich hoher Cyclopentadienkonzentrationen innerhalb der Kolonne wird ein flüssiger Seitenstrom entnommen. Nach erfolgter Dimerisierung, die bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C, einem Druck von 10 bis 30 atm und einer Verweilzeit von 10 min bis 6 h vorgenommen wird, wird der Seitenstrom wieder in die Kolonne zurückgeführt. Das zu gewinnende Isopren fällt als Kopfprodukt an, das entstandene Dicyclopentadien wird im Sumpf der Kolonne abgezogen.

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 und ggf. unter Nutzung der Dimerisierungsreaktion von Cyclopentadien 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 nachgeschalteten Reaktor zu Dicyclopentadien in an sich bekannter Weise 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 des 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-Cyclopentadien	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 Norbornenasbeute 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			
endo-Dicyclopentadien	2,73			0,21
Methyltetrahydroindene	0,10			
Diendomethylenocta-				
hydronaphthalin	1,34			
Hochsiedende				
Verbindungen	0,98			

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung von Norbornen aus den Reaktionsgemischen der Synthese von Dicyclopentadien beziehungsweise Cyclopentadien und Äthylen zu Norbornen und ggf. unter Nutzung der Dimerisierungsreaktion von Cyclopentadien, 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 bis 100 °C zu Dicyclopentadien in an sich bekannter Weise 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.

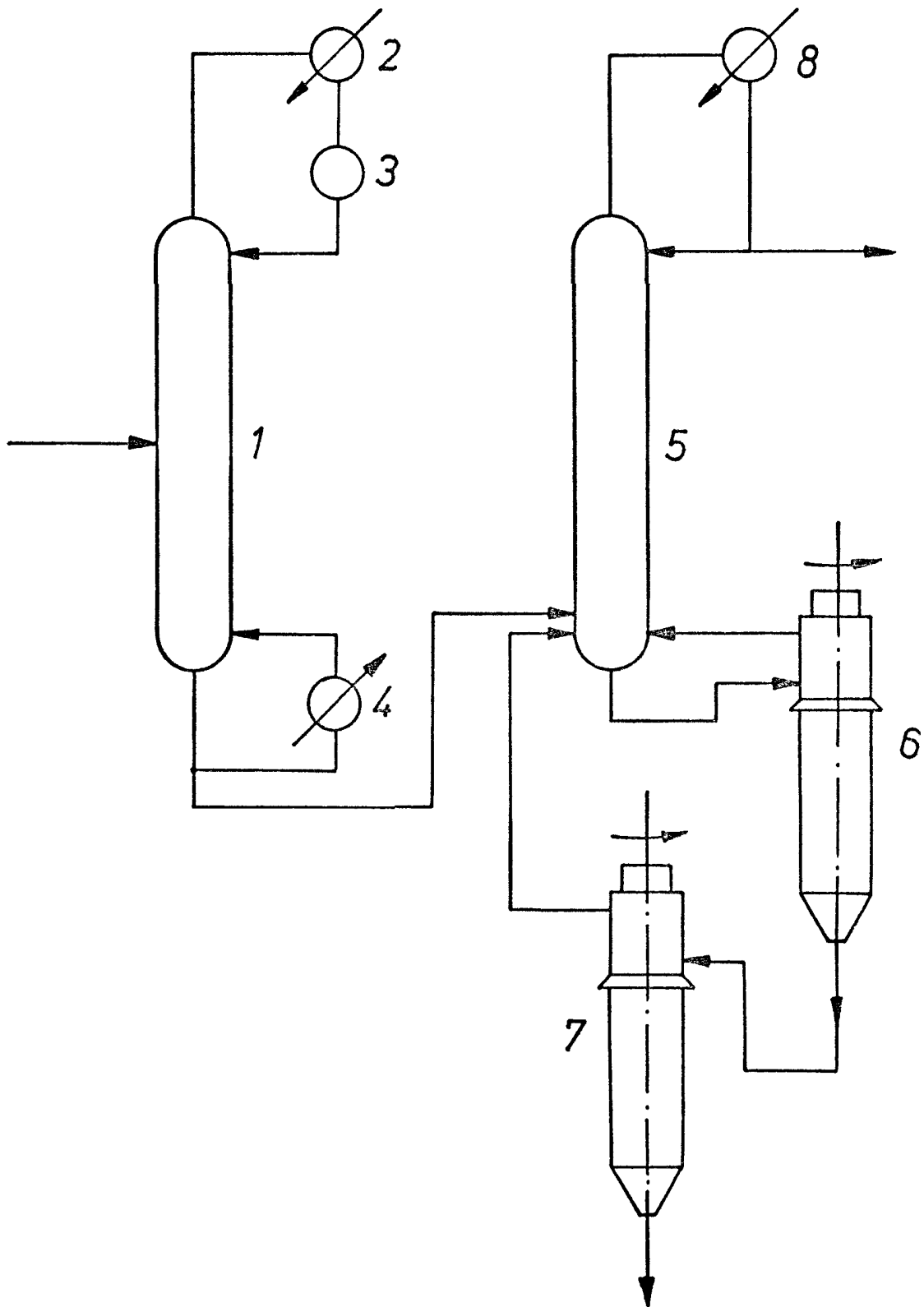


Fig.1

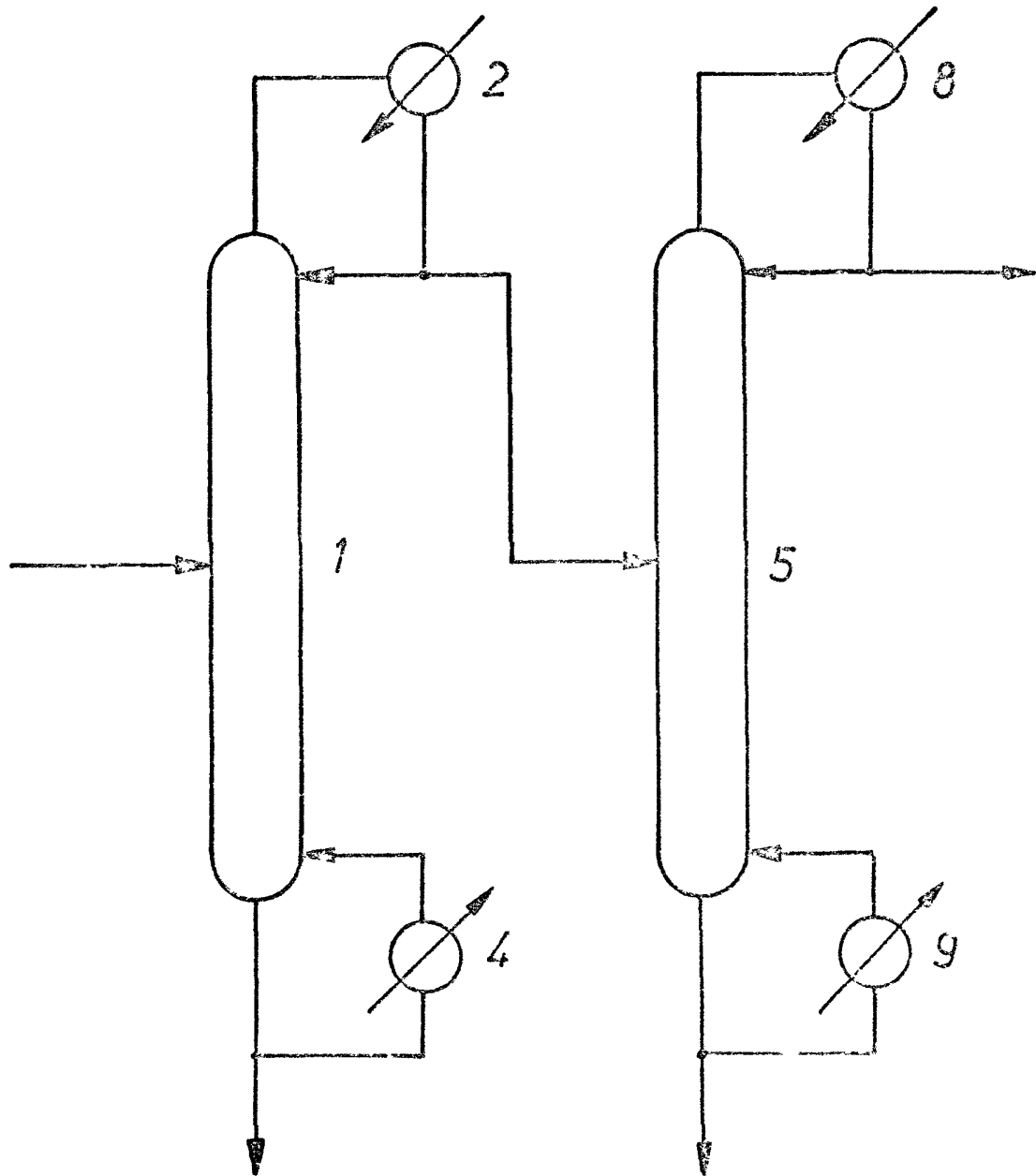


Fig. 2