

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102216247 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 12

(21) 申请号 200980146775. 7

代理人 顾敏

(22) 申请日 2009. 11. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 21/00 (2006. 01)

61/116, 056 2008. 11. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/064145 2009. 11. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02010/059496 EN 2010. 05. 27

(71) 申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 M·Y·艾尔希科 P·波内特

J·A·威斯马

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

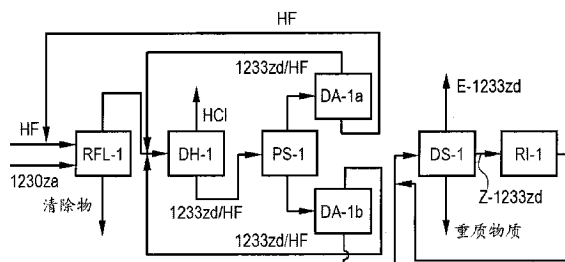
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于制造氢氯氟烯烃的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于制造反式 1- 氯 3, 3, 3- 三氟丙烯 (E-1233zd) 的方法。该方法的第一步骤包括将 1, 1, 3, 3- 四氟丙烯 (1230za, CCh = CH-CHCl) 和 / 或 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烷 (240fa) 氟化成一种包括顺式 1233zd (Z-1233zd) 和反式 1233zd (E-1233zd) 的混合物。该方法的第二步骤包括将第一步骤中形成的混合物分离, 以便从该混合物中分离出顺式 1233zd (Z-1233zd)。该方法的第三步骤包括将顺式 1233zd 异构化成反式 1233zd。



1. 一种用于制备反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (E-1233zd) 的方法,该方法包括至少一个从顺式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯到反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的异构化步骤。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述异构化是在液相中在一种均相催化剂的存下或在气相中在一种非均相催化剂的存下下进行的。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述非均相催化剂是选自下组,该组由以下各项组成: Sb^{V} 、 Ti^{IV} 、 Sn^{IV} 、 Mo^{VI} 、 Nb^{V} 和 Ta^{V} 的可溶性路易斯酸,铈的卤化物类,酸性分子筛类, Cr 以及沸石类。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中所述非均相催化剂是负载型的或非负载型的。

5. 如权利要求 3 所述的方法,其中所述非均相催化剂进一步包括一种选自下组的一种助催化剂,该组由以下各项组成: 钴、镍、锌以及锰。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述助催化剂存在的量值为所述催化剂的从约 1 至 5 重量百分比。

7. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述均相催化剂是选自下组,该组由以下各项组成: 铝、钛、钽、钼、硼、锡、铈和它们的盐类以及路易斯酸。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述盐是氯化物类、氟化物类或氯氟化物类。

9. 如权利要求 4 所述的方法,其中所述载体是选自下组,该组由以下各项组成: 氟处理的氧化铝、氟处理的氧化铬、HF 处理过的活性碳以及氟处理的石墨。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述 1233zd 通过 1230za 和 / 或 240fa 的氟化作用来制备。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述 1233zd 通过 1230za 在气相或液相中的氟化作用来制备。

12. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述 1230za 通过 CCl_4 与氯乙烯单体的反应以及随后的脱氯化氢作用而制备。

13. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述氟化作用是催化的或未催化的。

14. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述 1233zd 通过 240fa 在气相中的氟化作用来制备。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述 240fa 通过 CCl_4 与氯乙烯单体的反应以及随后的脱氯化氢作用而制备。

16. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述氟化作用是催化的或未催化的。

17. 一种用于由 1,1,3,3-四氯丙烯 (1230za) 和 / 或 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (240fa) 制造反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (E-1233zd) 的方法,该方法包括以下步骤:

将 1,1,3,3-四氟丙烯 (1230za) 和 / 或 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (240fa) 氟化成一种包括顺式 1233zd (Z-1233zd) 和反式 1233zd (E-1233zd) 的混合物;接着

将所述顺式 1233zd (Z-1233zd) 与所述反式 1233zd (E-1233zd) 分离;接着

将所述顺式 1233zd (Z-1233zd) 异构化以形成反式 1233zd (E-1233zd)。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中所述异构化过程是在气相或液相中进行的。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中所述异构化是在一个液相中使用一种选自下组的均相催化剂进行的,该组由以下各项组成: 可溶的路易斯酸催化剂以及布朗斯台德酸催化剂。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述可溶的路易斯酸催化剂是选自 Sb^{V} 、 Ti^{IV} 、 Sn^{IV} 、 Mo^{VI} 、 Nb^{V} 、 Ta^{V} 、氧化物负载的催化剂、氟处理的氧化铝、氟处理的氧化铬、全氟化的活性炭、石墨碳、 SiC 、 Sb^{5} 。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其中所述氧化物负载的催化剂是选自下组,该组由 Al_2O_3 和 TiO_2 组成。

22. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述布朗斯台德酸催化剂是选自下组,该组由以下各项组成:三氟甲磺酸、甲磺酸、硫酸以及磺酸。

23. 如权利要求 18 所述的方法,其中所述异构化是在气相中使用一种高面积的负载型或非负载型的非均相 Cr 催化剂进行的。

24. 如权利要求 23 所述的方法,其中所述催化剂进一步包括一种选自下组的助催化剂,该组由以下各项组成:Co、Ni、Zn 和 Mn。

用于制造氢氯氟烯烃的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造氢氯氟烯烃的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 用于臭氧层保护的蒙特利尔议定书命令逐步淘汰氯氟碳类 (CFC) 的使用。对臭氧层更“友好”的材料,例如氢氟烷 (HFC) (例如 134a) 取代了氯氟碳类。后者的化合物已证明是温室气体,引起了全球变暖并且可受关于气候变化的京都议定书所管辖。因此需要环境上可接受、即具有可以忽略的臭氧消耗潜势 (ODP) 以及可接受的低的全球变暖潜势 (GWP) 的材料。本发明描述了用于制造氢氯氟烯烃 - 反式 1233zd (E-1233zd, 1-氯 -3,3,3-三氟丙烯) 的方法,该氢氯氟烯烃作为一种低 ODP 并且低 GWP 的发泡剂 (用于热固性以及热塑性泡沫)、溶剂、热传递流体 (例如在热泵中) 以及制冷剂 (例如用于冷却器的低压制冷剂) 是有用的。

[0004] US 专利公开文件 US2008/0051610 和 US2008/0103342 披露了一种方法,该方法包括顺式 1234ze 至反式 1234ze 的催化异构化步骤。US 7,420,094 披露了使用一种基于 Cr 的催化剂将 1234ze 异构化成 1234yf。US2008/0051611 描述了通过蒸馏来从包括顺式 1234ze 和反式 1234ze 的一种混合物中回收反式 1234ze。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明涉及一种用于制造这种氢氯氟烯烃 - 反式 1-氯 -3,3,3-三氟丙烯 (E-1233zd) 的方法。该方法包括从顺式 1233zd (Z-1233zd) 至反式 1233zd (E-1233zd) 的一个异构化步骤。

[0007] 附图简要说明

[0008] 图 1 是根据本发明的一种液相方法的示意图。

[0009] 图 2 是根据本发明的一种气相方法的示意图。

[0010] 发明详细说明

[0011] 本发明提供了一种用于制造反式 1-氯 -3,3,3-三氟丙烯 (E-1233zd) 的方法。该方法的第一步包括将 1,1,3,3-四氯丙烯 (1230za, $\text{CCl}_2 = \text{CH}-\text{CHCl}_2$) 和 / 或 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (240fa) 氟化成顺式 1233zd (Z-1233zd) 与反式 1233zd (E-1233zd) 的一种混合物的方法。该方法的第二步包括将第一步中形成的混合物分离以从该混合物中分离出顺式 1233zd (Z-1233zd)。该方法的第三步包括将顺式 1233zd (Z-1233zd) 异构化成反式 1233zd (E-1233zd)。

[0012] 在第一步中使用的 1230za 可以通过 CCl_4 与氯乙烯单体 (VCM, $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) 之间形成 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (240fa) (可以将其脱氯化氢以生产 1230za) 的反应而获得。

[0013] 本发明是针对一种由 1,1,3,3-四氯丙烯 (1230za, $\text{CCl}_2 = \text{CH}-\text{CHCl}_2$) 和 / 或 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (240fa) 生产反式 1-氯 -3,3,3-三氟丙烯 (E-1233zd) 的方法,该方法包括以下步骤:

[0014] a) 将 1,1,3,3-四氯丙烯 (1230za, $\text{CCl}_2 = \text{CH}-\text{CHCl}_2$) 和 / 或 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (240fa) 在气相中氟化、或将 1230za 液相氟化,以获得顺式 (Z) 和反式 (E) 1-氯 -3,3,3-

三氟丙烯 (1233zd, $\text{CF}_3\text{-CH}=\text{CHCl}$) 的一种混合物 ;接着

[0015] b) 将顺式 (Z) 1- 氯 -3,3,3- 三氟丙烯 (1233zd, $\text{CF}_3\text{-CH}=\text{CHCl}$) 和反式 (E) 1- 氯 -3,3,3- 三氟丙烯 (1233zd, $\text{CF}_3\text{-CH}=\text{CHCl}$) 分离 ;接着

[0016] c) 将来自第二步骤的顺式 1233zd(Z-1233zd) 异构化以形成反式 1233zd(E-1233zd)。

[0017] 该方法的第一步骤 (将 1230za 和 / 或 240fa 气相氟化成 1233zd 或将 1230za 液相氟化成 1233zd) 可以通过本领域已知的任何方法进行。例如 :在 US 专利号 5,877,359 中披露了 1230za 的未催化的液相氟化作用 ;在 US 专利号 5,811,603 中披露了 1230za 的催化的气相氟化作用 ;US 专利号 6,166,274 披露了在催化剂 (如三氟乙酸或三氟甲磺酸) 的存在下将 1230za 氟化成 1233zd。在 US 专利号 6,881,698 中描述了氟化作用的催化剂,如 TiCl_4 、 TiF_4 、 SnCl_4 、 SnF_4 、 SbF_5 、 SbCl_5 、 SbF_xCl_y ($x+y=5$), 或一种离子液体。当使用一种 Sb 类型的催化剂时,优选的是加入低水平的 Cl_2 以将这些 Sb 种类维持在活性形式。

[0018] 该方法的第二步骤包括将第一步骤中形成的顺式 1233zd 和反式 1233zd 通过一种适当的分离手段 (如蒸馏、液相分离或提取分离) 进行分离。在第一步骤中形成的顺式 1233zd 和反式 1233zd 可能包含 HF 和 HCl。优选地,首先将 HCl 在一个第一蒸馏柱中除去。此后,可以使用结合了共沸蒸馏的液相分离来除去 HF。顺式 1233zd 和反式 1233zd 的沸点差异使得它们能够通过常规的蒸馏、典型地在大气压下被分离。

[0019] 该方法的第三步骤涉及将来自第二步骤的顺式 1233zd 异构化成反式 1233zd。该异构化步骤可以在气相或液相中对应地使用一种非均相的或均相的催化剂来进行。

[0020] 这个异构化步骤是使用一种气相过程在一种非均相催化剂的存在下可实现的。一种适当的非均相催化剂是负载型或非负载型的高表面积 $\text{Cr}^{(\text{III})}$ 催化剂,该催化剂可以任选地包含低水平的一种或多种助催化剂,这些助催化剂选自钴、镍、锌或锰。对于负载型催化剂,该催化剂载体可以选自在本领域已知的与高的温度和压力过程相容的材料。例如,氟处理的氧化铝、HF 处理过的活性炭或碳石墨是合适的催化剂载体。一种优选的催化剂是一种高表面积的非负载型氧化铬催化剂,它在使用前用 HF 进行活化,任选地是在高于 50psi 的压力下。当存在时,助催化剂的水平可以从该催化剂的 1wt% 至 10wt%、优选地从 1wt% 至 5wt% 而变化。助催化剂可以通过本领域中已知的方法加入,如从水性或有机溶剂中吸附、接着进行溶剂蒸发。

[0021] 合适的非均相催化剂可以选自 :路易斯酸负载型催化剂,这些催化剂选自 Sb^{V} 、 Ti^{IV} 、 Sn^{IV} 、 Mo^{VI} 、 Nb^{V} 和 Ta^{V} 。载体本身是选自下组,该组为 :例如氟处理的氧化铝、氟化的氧化铬、HF 活性碳或石墨碳。负载的锑的卤化物类 (如 SbF_5) 在 US 专利号 6,528,691 中进行了描述并且是优选的催化剂。还可以使用其他固体催化剂,如 NAFION[®] 型聚合物、酸性分子筛、以及沸石类。

[0022] 对于该气相过程,温度可以在 20°C -500°C 之间、优选地在 100°C -400°C 之间变化。接触时间可以从 0.5 至 100 秒改变。可以使用在 0.01-0.1 体积百分比之间的一种低水平的氧化剂 (如氧气或含氧气体如空气,或氯气) 以延长该催化剂的寿命。

[0023] 该异构化步骤在一个液相过程中在一种均相催化剂的存在下也是可实现的,该催化剂优先选自元素周期表 (IUPAC 1988) 的第 3、4、5、13、14 和 15 族的金属化合物以及它们的混合物 (元素周期表中以前被称为 IIIA、IVa、IVb、Va、Vb 和 VIb 的族)。这些金属的

化合物旨在包括这些金属的氢氧化物类、氧化物类、以及有机或无机盐类、连同它们的混合物。优选的是铝、钛、钽、钼、硼、锡和锑的衍生物，例如 AlCl_3 、 TiCl_4 、 TaCl_5 、 MoCl_6 、 BF_3 、 SnCl_4 ，和 SbCl_5 。在根据本发明的方法中，优选的金属衍生物是盐并且这些优先选自卤化物类并且更特别地选自氯化物类、氟化物类和氯氟化物类，如 AlF_3 、 TiF_4 、 TaF_5 、 MoF_6 、 SnF_4 、 SbF_5 、 SbF_xCl_y ($x+y = 5$)。该催化剂必须在异构化步骤之前经受活化作用（通过 HF 或能够交换氟的任何分子）。在锑类型的催化剂的情况下，可以使用低水平的氯气作为氧化剂来将该锑催化剂维持在五价的氧化态。除了上述的路易斯酸类催化剂外，一种衍生自锑、钛、铌和钽的离子液体也适合于液相氟化过程。在 US 专利号 6,881,698 中披露了对制备此种催化剂的说明。

[0024] 用于一种液相过程的均相催化剂还可以选自布朗斯台德型系列的酸，如（但不限于）硫酸 H_2SO_4 ；磺酸类型的酸，如 ClSO_3H 或 FSO_3H 或三氟甲磺酸 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 或甲磺酸 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 。对于该液相过程，操作温度可以在约 20°C - 20°C 之间改变，其中接触时间在约 0.5-50 小时之间。

[0025] 本发明的方法可以在各步骤之间包括附加的分离步骤。这些分离的目的可以是：

[0026] 1. 从该流中完全或部分地除去任何氢酸 (HF、HCl)，如果要求的话，或

[0027] 2. 分离出一种所希望的产物以将其加入一个随后的步骤中，或

[0028] 3. 纯化一种产物并且除去有机杂质或副产物，或

[0029] 4. 干燥一种产物 (H_2O 的去除)。

[0030] 用来实现这些附加步骤的手段是本领域已知的并且包括但不限于：蒸馏、提取蒸馏或吸附作用。

[0031] 本发明的方法在附图中例示，这些附图列出了根据本发明的气相和液相方法的框式流程图。这些图中的方法是以过程模块的形式列出，这些模块被设计为实现一种特殊目的并且是根据本发明的方法而安排的。这些模块包括：

[0032] RFL，包括一个液相氟化作用反应器及精馏系统，该系统包括连接到一个精馏柱上的一个无搅拌的夹套式压力容器。该反应器还用作该精馏柱的再沸器。将 HF 和有机物 (1230za) 直接地加入该反应器中。HF 与有机物的摩尔进料比由反应的化学计量学和离开该反应器的 HF 的量以及精馏柱的塔顶馏出物和液相清除物 (purge) 所决定。通过反应器内容物的沸腾作用提供了混合。对于绝大部分，反应器排出物作为气体离开该反应器容器并且进入该精馏柱的底部。来自液相的少量清除物可以除去可能在该反应过程中形成的任何非挥发性物质。该精馏柱包含填料或塔盘，它们被设计为提供上流式气体与下流式液体之间的良好的质量传递。在该柱顶部的冷凝器通过冷却水、冷冻水或某种类型的制冷进行冷却。该冷凝器是一个分凝器，其中该液体排出物被直接回流到该柱中。蒸气排出物由 HCl、HF 以及多种有机组分构成。

[0033] DH，包括一个 HCl 蒸馏系统，由此纯的 HCl 从一个蒸馏柱的顶部被去除。这个柱可以在 100psig 与 300psig 之间运行。更典型地，该 HCl 在高于 120psig 的条件下被蒸馏以允许在该 HCl 柱的顶部使用常规的 (-40°C) 制冷。这个柱的底部残留物包含 HF 以及有机物与少量残余的 HCl。HF 与有机组分的比率典型地是接近共沸混合物。

[0034] PS，包括一个液相分离器用以分离两个液相，一个主要由氯氟烃 (HCFC) 组成并且另一个主要由 HF 组成。该 HF 相通常是较不稠密的，这样它从该相分离器的顶部离开并且

HCFC 作为底部相离开。在 HCFC 相中存在一些 HF 并且在 HF 相中存在一些 HCFC。然而,这两个相的组成与任何共沸组成相差甚远。该相分离器的操作温度可以在 -40°C 与 $+20^{\circ}\text{C}$ 之间。然而,温度越低,相分离作用越好。

[0035] DA,包括一个共沸蒸馏柱,该柱在顶部蒸馏出 HF 与有机物的一种共沸组合物,该有机物由一种或多种 HCFC(氯氟烃)以及 HFC(氢氟烷)组成。这些有机化合物可以是饱和的或烯属的。底部组合物或者完全是 HF 或者完全是有机物,取决于该柱的进料组合物是在该共沸混合物的富含 HF 一侧还是在富含有机物一侧。如果底部残留物是 HF,则通常使这个流再循环回到该反应器。如果底部流是有机物,则将其送至一个常规的蒸馏系统(distillation train)。

[0036] DS,包括一种直馏作用,它通常在压力下完成。

[0037] RI,包括一种气相异构化反应,该反应典型地在高于 400°C 的温度下在一个绝热的填充床反应器中完成。该模块由一个进料蒸发器和过热器组成。它可以包括一个“节约装置”,由此热的排出物被加入一个热交换器的一侧并且相对冷的反应器进料气体被加入另一侧。然后将排放的气体在进入一个蒸馏柱之前进一步冷却。异构化反应可以依据异构体的平衡分配而以变化的转化率进行。这些排出的异构体可以具有一起非常接近的沸点。然而,它们典型地展现出接近理想的行为,因此可以通过常规的蒸馏来分离。作为该气相的一个替代方案,这个反应可以作为一个均相催化的液相反应完成。在这种构型中,该反应器将是一个连续搅拌的罐,其中排出物作为蒸气被除去以完成与该催化剂的分离。

[0038] RFG,包括一个气相氟化作用反应器,该反应器是将气相进料到一种固体催化剂上方的一个绝热的填充床反应器。不需要冷却,因为该反应器具有低的单程转化率以及高的 HF 摩尔加料比。这种绝热式放热典型地是小于 100°C 。加入的 HF 和有机物在一个常见蒸发器中蒸发并且被过度加热至该反应器温度。与作为一种纯的组分被蒸发时有可能的温度相比,常见蒸发器允许 1230za 和 / 或 240fa 在更低的温度下蒸发,由此使热降解最小化。这个模块还可以包括一个“节约装置”,由此热的排出物被加入一个热交换器的一侧并且相对冷的反应器进料气体被加入另一侧。然后将排放的气体在进入一个蒸馏柱之前进一步冷却。反应温度在 200°C 与 400°C 之间。该压力足够高以允许 HCl 副产物通过常规的制冷(优选地在 100psig 与 200psig 之间)进行蒸馏。

[0039] 用来标识这些模块的小写字母区分了同一过程中相同类型的模块的多种外形。

[0040] 图 1 是根据本发明使用一个液相氟化作用步骤将 1230za 转化成 E-1233zd 的方法的框式流程图。该图结合了以上描述的这些过程模块。图 1 披露了一种方法,其中将 1230za 和 HF 加入反应模块 RFL-1 中。典型地,该反应在主要富含 HF 的介质中发生,没有使用催化剂。HCl 和 1233zd/HF 离开 RFL-1 精馏柱的顶部。RFL-1 的蒸气排出物进入 DH-1 以便将 HCl 作为纯的塔顶产物除去。DH-1 的底部残留物主要由接近共沸组成的 1233zd(E 和 Z 异构体二者)和 HF 组成。将其加入模块 PS-1 中以便进行液相分离。将顶部的富含 HF 的相送至模块 DA-1a,在那里 HF 作为底部流被分离,用于再循环到该反应器。将顶部的 1233zd 与 HF 的共沸混合物再循环回到 DH-1,以允许任何残余的 HCl 和轻质有机物在该共沸混合物再循环到相分离作用之前在该柱中被汽提出。来自 PS-1 的底部流前往模块 DA-1b,该模块将缺乏 HF 的有机物流作为底部流除去。出于将 DA-1a 共沸混合物再循环到 DH-1 的相同原因,将来自 DA-1b 的塔顶馏出物再循环到 DH-1。将 DA-1b 的底部残留物送至过程模块 DS-1,该

模块将任何重质物质与 1233zd 分离。来自 DS-1 的塔顶馏出物是 E-1233zd, 这种所希望的反式异构体。Z-1233zd 是更高沸的并且被回收以用于加至过程模块 RI-1。将来自该异构化反应器的排出物再循环到 DS-1, 该模块完成了 E 与 Z 异构体的分离。

[0041] 图 2 是根据本发明使用一个气相氟化作用步骤将 1230za 或 240fa 转化成 E-1233zd 的方法的框式流程图。该图结合了以上描述的这些过程模块。在图 2 中, 该方法类似于图 1, 除了例如该液相氟化作用反应器 (RFL-1) 被一个气相氟化作用反应器 (RFG-1) 和共沸蒸馏柱 (DA-2a) 所代替。

[0042] 图 2 所概述的方法包括将 1230za 和 / 或 240fa 以及 HF 加入反应模块 RFG-2 中。该反应在气相中使用一种催化剂进行。反应器排出物主要由 HCl、1233zd、未反应的 1230za、以及过量的 HF 组成。RFG-2 的反应器排出物进入 DA-2a 中以便将 HF 以及未反应的 F1230za 作为底部残留物除去, 将其再循环到该反应器。将主要由 HCl 以及 HF 与 1233zd (E 和 Z 异构体二者) 的共沸混合物组成的塔顶馏出物送至 DH-2, 该模块将 HCl 作为纯的塔顶产物除去。DH-2 的底部残留物主要由接近共沸组成的 1233zd (E 和 Z 异构体二者) 和 HF 组成。将其加入模块 PS-2 中以便进行液相分离。将顶部富含 HF 的相送至 DA-2b, 在那里 HF 作为一种底部流被分离, 用于再循环到该反应器。将顶部的 1233zd 与 HF 的共沸混合物再循环回到 DH-2, 以允许任何残余的 HCl 和轻质有机物在该共沸混合物再循环到相分离作用之前在该柱中被汽提出。来自 PS-2 的底部流前往模块 DA-2c, 该模块将缺乏 HF 的有机物流作为底部流除去。出于将 DA-2b 共沸混合物再循环到 DH-2 的相同原因, 将来自 DA-2c 的塔顶馏出物再循环到 DH-2。将 DA-2c 的底部残留物送至过程模块 DS-2, 该模块将任何重质物质与 1233zd 分离。来自 DS-2 的塔顶馏出物是 E-1233zd, 这种所希望的反式异构体。Z-1233zd 是更高沸的并且被回收以用于加至过程模块 RI-2。将来自该异构化反应器的排出物再循环到 DS-2, 该模块完成了 E 与 Z 异构体的分离。

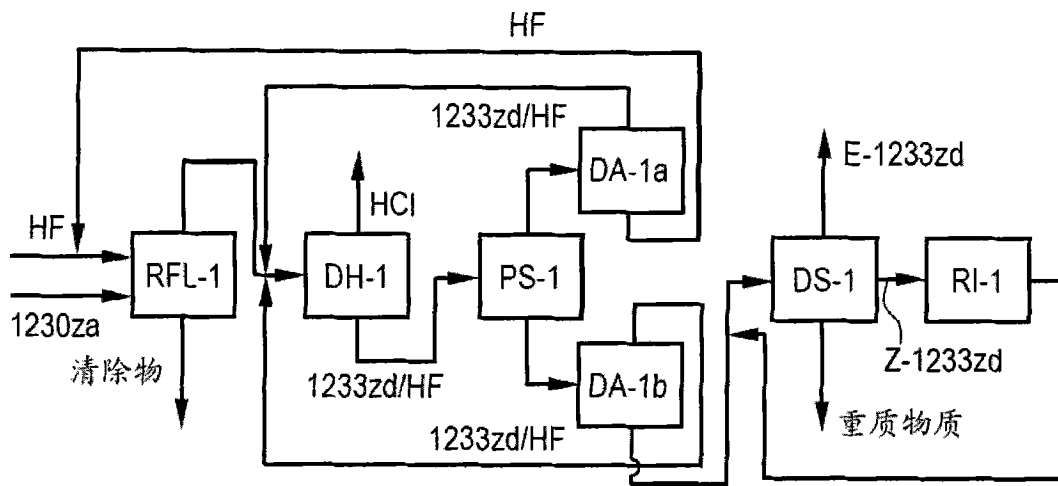


图 1

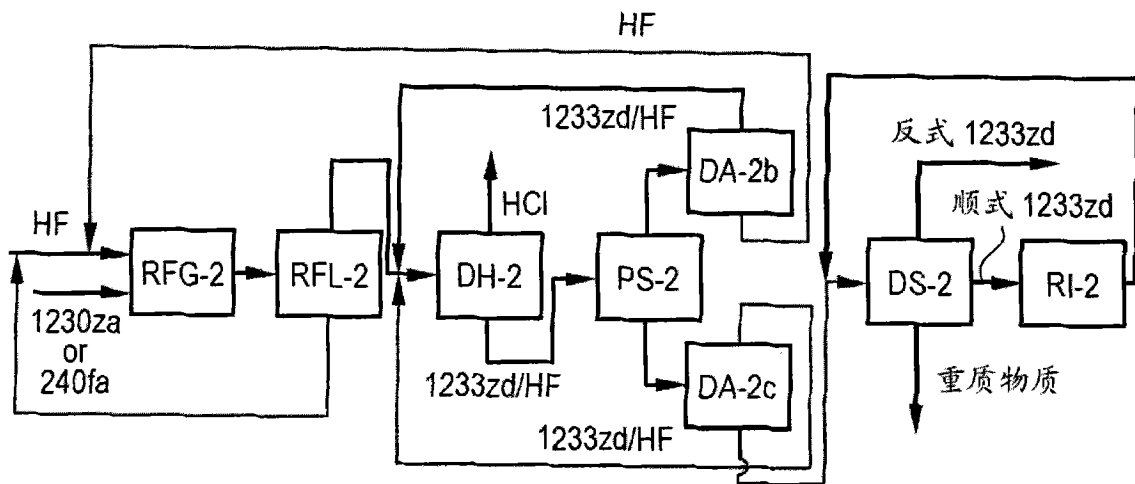


图 2