



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03819967.X

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

[11] 公开号 CN 1678559A

[22] 申请日 2003.6.18 [21] 申请号 03819967.X

[30] 优先权

[32] 2002.6.25 [33] US [31] 60/391,389

[32] 2002.8.8 [33] US [31] 60/401,916

[32] 2003.6.2 [33] US [31] 10/250,067

[86] 国际申请 PCT/US2003/019359 2003.6.18

[87] 国际公布 WO2004/000780 英 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.23

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 简·V·德布罗克 斯蒂芬·鲍温斯
马尔滕·坎普曼 丹尼尔·法夫尔
科尼利斯·A·M·范戈尔
利昂·卡尔 小乔治·P·莫洛尼

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

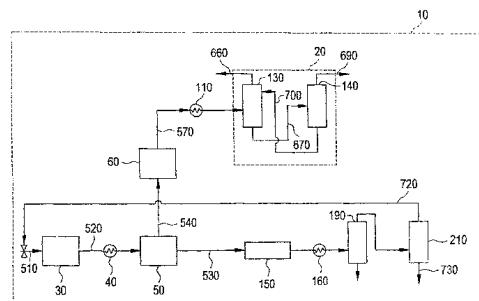
代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于制备碳酸二烷酯的方法和装置

[57] 摘要

一种制备碳酸二烷基酯的方法，包括：反应烷醇、氧、一氧化碳和催化剂以形成包括碳酸二烷基酯和氯甲酸烷基酯的混合物。将该混合物分离为液体部分和气体部分，并且从气体部分除去氯甲酸烷基酯。本发明也描述了用于实施该方法的装置。所述方法对于防止冷洗单元(20)中的腐蚀特别有用，该单元进一步从气体部分除去有机杂质。



1. 一种制备碳酸二烷基酯的方法，其包括：
 反应烷醇、氧、一氧化碳和催化剂以形成包含碳酸二烷基酯和氯甲酸烷基酯的混合物；
 从该混合物中分离出包含氯甲酸烷基酯的气体部分；和
 从气体部分中除去氯甲酸烷基酯。
2. 一种用于制备碳酸二烷基酯的装置，其包括：
 用于反应烷醇、氧、一氧化碳和催化剂以形成包含碳酸二烷基酯、氯甲酸烷基酯、盐酸、水、二氧化碳和一氧化碳的混合物的设备；
 用于从混合物中分离出包含一氧化碳和氯甲酸烷基酯的气体部分的设备；和
 用于从气体部分中除去氯甲酸烷基酯的设备。
3. 权利要求 1 所述的方法或权利要求 2 所述的装置，其中所述烷醇包含甲醇。
4. 权利要求 1 所述的方法或权利要求 2 所述的装置，其中所述除去氯甲酸烷基酯包括利用至少一种选自以下的技术：冷凝、吸附、吸收、膜分离、暴露于化学计量剂、以及包含至少一种前述技术的组合。
5. 权利要求 4 所述的方法，其中所述吸收包括将气体部分和能从气体部分吸收氯甲酸烷基酯的吸收流体接触，并且另外其中该吸收流体包含所述烷醇、碳酸二烷基酯或其组合。
6. 权利要求 1 所述的方法或权利要求 2 所述的装置，其中除去氯甲酸烷基酯包括将所述气体部分输送至分离罐(120)。
7. 权利要求 1 所述的方法，其中从所述气体部分除去了至少约 80% 的氯甲酸烷基酯。
8. 权利要求 1 所述的方法，还包括将所述气体部分输送至冷洗单元(20)。
9. 权利要求 1 所述的方法，其中烷醇、氧和一氧化碳以(约 0.5 至约 0.7 烷醇): (约 0.04 至约 0.06 氧): (约 0.8 至约 1.2 一氧化碳)的摩尔比进行反应。
- 30 10. 权利要求 1 所述的方法或权利要求 2 所述的装置，其中所述气体部分还包含一氧化碳，并将气体部分的一氧化碳循环回反应器(30)。

用于制备碳酸二烷酯的方法和装置

5 相关申请的交叉引用

本申请要求 2002 年 6 月 25 日提交的序列号为 60/391,389 的美国临时专利申请和 2002 年 8 月 8 日提交的序列号为 60/401,916 的美国临时专利申请的优先权，在此将两者全部引入作为参考。

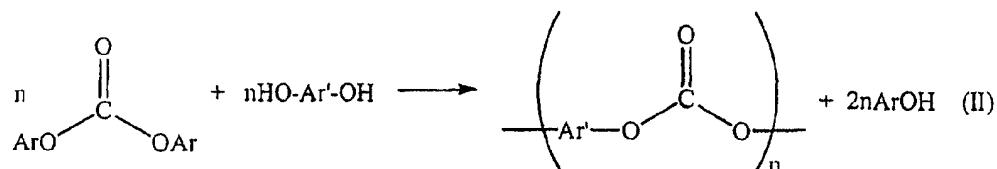
10 背景技术

由于其重要的物理性质和光学性质，聚碳酸酯树脂是一种有价值的材料。用于制备聚碳酸酯树脂的方法包括界面法和熔化法。在界面法中，例如 Sikdar 的美国专利 No. 4,360,659 中描述的，双酚和碳酸氯在溶剂存在下进行反应。在熔融法中，例如 Fox 的美国专利 No. 3,153,008 中描述的，双酚和碳酸二烷基酯进行反应。目前优选熔融法，因为该方法能避免使用碳酸氯和溶剂。

采用熔融法合成聚碳酸酯要求有工业上有效的方法来生产碳酸二烷基酯。有几种已知的用于生产碳酸二烷基酯的方法。Illuminati 等的美国专利 No. 4,182,726 描述了其中的一例。在该方法中，通过碳酸二烷基酯和芳基氢氧化物反应制备碳酸二烷基酯(见下面的路线图 I)。

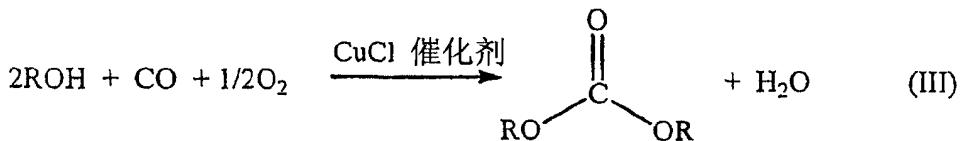


美国专利 No. 4,182,726 也表明碳酸二烷基酯可以与二羟基酚进行反应以制备聚碳酸酯(见下面的路线图 II)。



25 一种用于制备碳酸二烷基酯的优选方法示于下面的路线图 III 中，并在如 Rivetti 等的美国专利 No. 5,527,943 和 Romano 等的美国专利 4,218,391 和

4,318,862 中进行了描述。



美国专利 No. 5,527,943(专利'943)还描述了根据路线图 III 制备碳酸二烷基酯的已知的缺点：产生副产物水。同样，可以将盐酸(HCl)不断加入至 5 反应混合物中以保持氯化物和铜所需的摩尔比。因此，通常在反应容器出来的物流(stream)中发现存在 HCl、CuCl 催化剂和水。在水存在下盐酸和氯化铜具有很强的腐蚀性，因此在通过该方法生产碳酸二烷基酯的化学车间的反应部分必须采用由防腐蚀材料制成的设备如玻璃衬里容器。由于防腐蚀设备十分昂贵，因此在车间希望其使用最少化。

10 根据路线图 III 制备碳酸二烷基酯的车间可包括三个部分：用于将原料转化为碳酸二烷基酯的反应部分，用于从未反应的原料和副产物中分离出碳酸二烷基酯的分离部分，和用于除去水和进一步分离出碳酸二烷基酯的精制部分。如果在过量的一氧化碳下进行反应，分离部分可包含用于从离开反应器的一氧化碳和二氧化碳混合物中除去有机杂质的分部分 15 (subsection)，以下称为“冷洗(cold wash)单元(unit)”。然后可以对一氧化碳和二氧化碳混合物进行进一步分离和/或精制，这样一氧化碳可循环回反应器。

专利'943 教导，通过在反应部分之后立即从工艺流(process stream)中除去 HCl 可以使需要的抗腐蚀设备的数量最少化。该方法免去在车间的分离 20 和精制部分使用昂贵的抗腐蚀材料的需要。专利'943 还提出，通过将由反应得到的气-液混合物暴露于由其中一种工艺流体(process fluid)组成的液体流中，可以在反应部分之后立即将 HCl 和卤化铜从物流中除去。

考虑到上述的情况，希望能建造一个车间，其中在反应部分之后可将 HCl 和所有铜的卤化物盐从物流中除去以防止车间的下游部分受到腐蚀。然而，一种与专利'943 所描述的相同的技术，即通过利用逆流共沸流体在塔内 25 处理汽化的进料从而将 HCl 和铜盐从反应混合物中除去的方法，不能防止冷洗单元中的腐蚀。

因此，需要确认并消除冷洗单元中腐蚀的原因的碳酸二烷基酯的方法。

发明内容

通过一种制备碳酸二烷基酯的方法可以减轻上述和其它的缺点和不利，该方法包括：反应烷醇、氧、一氧化碳和催化剂以形成包含碳酸二烷基酯和氯甲酸烷基酯的混合物；从混合物中分离出含有氯甲酸烷基酯的气体部分(gaseous fraction)；并且从气体部分除去氯甲酸烷基酯。

附图说明

现参见附图，其中相同的部件用相同的数字表示：

图 1 是一装置的简单示意图，该装置将反应器的排出物分离为气体部分和冷凝部分，并从气体部分除去氯甲酸烷基酯，从而防止冷洗单元中的腐蚀；

图 2 是包含两个气液分离器的装置的简单示意图，每个分离器将气体部分输送至去除氯甲酸烷基酯的吸收器(absorber)中。合并两个吸收器的气体流并送至冷洗单元；和

图 3 是一装置的简单示意图，在该装置中，在进入冷洗单元之前，合并来自两个气液分离器的气体部分并送至分离罐(knock out drum)。

优选实施方式

制备碳酸二烷基酯的方法的具体实施方式包括：反应烷醇、氧、一氧化碳和催化剂以形成包含碳酸二烷基酯和氯甲酸烷基酯的混合物；从混合物中分离出含有氯甲酸烷基酯的气体部分；并且从气体部分除去氯甲酸烷基酯。

已发现碳酸二烷基酯的合成能形成副产物氯甲酸烷基酯，该副产物在冷洗单元中引起腐蚀问题。例如，在甲醇、一氧化碳和氧形成碳酸二甲酯(以下指“DMC”)的反应中，可形成氯甲酸甲酯(以下称“MCF”)副产物。本发明的发明人发现当反应器的排出物分离为液体部分和气体部分时，气体部分可含有一部分氯甲酸烷基酯。气体部分中的氯甲酸烷基酯可与烷醇和/或水反应生成大量的腐蚀性 HCl，该 HCl 腐蚀冷洗单元。因此，确信在其进入冷洗单元之前，将氯甲酸烷基酯从气体部分除去是有利的。

对所述方法中所用的烷醇没有特别限定。合适的烷醇包括伯、仲和叔 C₁-C₁₂ 烷醇，并优选伯 C₁-C₆ 烷醇。高度优选的烷醇包括甲醇。

可以以任意形式，但优选以气体形式提供氧。合适的氧源包括，如空气，和具有占含氧气体总重量至少约 95wt% 的分子氧，优选占至少约 99wt% 的分子氧的含氧气体。合适的含氧气体可购自如 Air Products。

5 优选以含一氧化碳的气体的形式提供一氧化碳，该含一氧化碳的气体具有占含一氧化碳气体总重量的至少约 60wt%，优选占至少约 90wt%，更优选占至少约 95wt% 的一氧化碳。合适的含一氧化碳的气体可购自如 Air Products。

10 合适的催化剂可包含金属如铁、铜、镍、钴、锌、钌、铑、钯、银、镉、铼、锇、铱、铂、金、汞等，及包含至少一种上述金属的组合。优选的催化剂可包含铜。高度优选的催化剂包含约 0.5 至约 1.5 的摩尔比的铜和氯离子(chloride ion)。在此范围内，可优选至少约 0.8 的摩尔比。在此范围内，也可优选高达约 1.2 的摩尔比。高度优选的催化剂包括氯化亚铜(CuCl)和氯化铜(CuCl₂)，更优选氯化亚铜。在实施所述方法期间，可以通过加入盐酸(HCl)保持合适的氯离子浓度。

15 可在一定的条件下进行烷醇、氧和一氧化碳的催化反应，该条件的选择使得在碳酸二烷基酯的产率最大的同时碳酸二烷基酯的降解最小。优选在大约 50°C 至大于 250°C 的温度下进行反应。在此范围内，温度可优选至少为约 100°C。在此范围内，温度可以优选高达约 150°C。反应物优选保持在大约 15 至大约 35 巴表压(bar gauge, barg)的压力下。在此范围内，可优选至少约 20 barg 的压力。在此范围内，也可优选高达约 28 barg 的压力。
20 在双反应器体系的情况下，催化剂可在罐之间循环。催化剂的浓度应足够高以得到合意的产率，但应保持在会引起反应器 30 中的催化剂沉积或使设备堵塞的浓度以下。优选分别以(约 0.5 至约 0.7): (约 0.04 至约 0.06): (约 0.8 至约 1.2)的摩尔比加入反应物烷醇、氧和一氧化碳。高度优选的烷醇:
25 氧: 一氧化碳的摩尔比为(约 0.6): (约 0.05): (约 1)。

相对于反应物所用的催化剂量将取决于催化剂的特性。例如，当催化剂含有 CuCl 时，高度优选的催化剂浓度为每升反应混合物约 40 至约 180 克的 CuCl。在操作期间，催化剂可以在初始从催化剂罐(未示出)加入。在反应进行期间，优选从盐酸罐(未示出)向反应器加入足够的 HCl 以保持 Cu:
30 Cl 的摩尔比接近 1.0。优选不断测定并通过加入 HCl 来控制 HCl 的浓度。HCl 进料(feeding)与总液体进料的典型的质量比(mass ratio)为大约 1×10^{-3}

至大约 3×10^{-3} 。

图 1 示出了碳酸二烷基酯车间 10。在反应器 30 中液体反应物 510(包括烷醇和催化剂组分)和氧与一氧化碳的反应生成包含碳酸二烷基酯和氯甲酸烷基酯的混合物。反应混合物还含有水、二氧化碳，及残留的烷醇、氧、
5 一氧化碳和催化剂组分，以及副产物如烷基氯和二烷基醚。该混合物通常以气体/蒸汽的形式作为反应混合物 520 从反应器 30 中排出。术语“蒸汽”指混合物的气态有机组分如汽化的碳酸二烷基酯、醇、氯甲酸烷基酯等，及水蒸汽。也就是说，术语“蒸汽”指在 1 大气压下具有至少为 -50°C 沸点的流体。相反，术语“气体”指气态的氧、二氧化碳、一氧化碳和任选的
10 氮气。也就是说，术语“气体”指在 1 大气压下具有小于 -50°C 沸点的流体。蒸汽可以在第一冷凝器 40 中至少部分冷凝，并输送至第一气-液分离器 50。所述装置可任选采用单个气-液分离器或多个(即至少 2 个，优选 2、3、4、5 或更多)气-液分离器。第一气-液分离器 50 可保持在反应器 30 压力的约 10% 的压力下，更优选为约 1% 的压力下。第一气-液分离器 50 分离出第一液体
15 部分 530 和第一气体部分 540。第一液体部分 530 经由液体部分的氯甲酸烷基酯除去体系 150 和第一热交换器 160，到达除酸塔 190 和共沸塔 210，最后得到烷醇/碳酸二烷基酯共沸物 720(循环回反应器 30)和水/碳酸二烷基酯混合物 730(去到用于进一步精制的精制部分(未图示))。

本发明的发明人意外地发现如果气体部分 540 直接去到冷洗单元 20，
20 该冷洗单元 20 遭到腐蚀。发明人认真细致的研究揭示此腐蚀是由于在反应器 30 中形成的副产物氯甲酸烷基酯引起的。当反应混合物 520 在气-液分离器中分离时，部分氯甲酸烷基酯存在于气体部分中，其在冷洗流体中降解形成盐酸，引起冷洗单元 20 内的腐蚀。在发现这一以前没有认识到的问题之后，本发明的发明人构思了各种用于从气体部分中除去氯甲酸烷基酯的方法和装置的实施方式，以使处理气体部分的车间的分部分中的腐蚀最小。
25

图 1 中描述了一种实施方式。主要由一氧化碳和二氧化碳组成的第一气体部分 540 进入气体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 60(在下面将进行更详细地描述)，该系统产生贫氯甲酸烷基酯(alkyl chloroformate-depleted)的第一气体部分 570。贫氯甲酸烷基酯的第一气体部分 570 经由冷却器 110(chiller)
30 至冷洗单元 20。该冷洗单元 20 包含冷洗吸收器(cold wash absorber)130 和冷洗再生器(cold wash regenerator)140，在冷洗吸收器 130 中冷洗流体物理吸

收并选择吸收贫氯甲酸烷基酯的第一气体部分 570 中的其它有机杂质，而在冷洗再生器 140 中，加热冷洗流体以蒸发有机副产物 690，该副产物 690 送至焚化器(未示出)。

冷洗吸收器 130 中冷洗流体的温度可以为约-32°C 至约 0°C。在此范围内，可优选采用至少约-20°C 的温度，更优选为至少约-15°C。

在冷洗再生器 140 中冷洗流体的温度可以为约 90°C 至约 125°C。在此范围内，可优选采用至少约 100°C 的温度，更优选为至少约 103°C。

基本上不含有机杂质的精制的一氧化碳/二氧化碳混合物 660 离开冷洗吸收器 130，并在任选的循环至反应器 30 之前，可任选进行处理以除去二氧化碳或将二氧化碳转化为一氧化碳。通过从吸收器至再生器 670 的冷洗循环和从再生器至吸收器 700 的冷洗循环，冷洗流体可以在冷洗吸收器 130 和冷洗再生器 140 之间不断循环。第一液体部分 530 经过液体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 150 和第一热交换器 160(可至少部分蒸发液体部分 530)，去到除酸塔 190(其从液体部分中除去盐酸和金属杂质)，到达共沸塔 210。

共沸塔 210 产生可循环回反应器 30 的烷醇/碳酸二烷基酯共沸物 720(通过与液体反应物合并)和去到精制部分(未示出)的水/碳酸二烷基酯混合物 730。在全部于 2001 年 8 月 14 日提交的共同未决的美国专利申请 No.09/682,284、No.09/682,285 和 No.09/682,286 中描述了各种与液体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 150 有关的方法和装置。

气体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 60 和液体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 150 可以采用适合分别从气体和液体部分中除去氯甲酸烷基酯的任何技术。应理解在混合物中关于特定化学种类的术语“去除(remove)”、“除掉(removing)”和“除去(removal)”包括能减少混合物中该种类浓度的所有化学或物理方法。可以通过任何方法从气体部分和液体部分中去除氯甲酸烷基酯。一些通过化学反应除掉氯甲酸烷基酯的优选方法包括加热、加压、增加停留时间、加入极性溶剂、暴露于化学计量试剂(stoichiometric reagent)、暴露于催化试剂如离子交换树脂等，及包含至少一种上述技术的组合。用于通过分离除掉氯甲酸烷基酯的一些优选方法包括冷却、降压、吸附、吸收、冷凝、膜分离(separating with a membrane)(包括气体和液体膜分离)、全蒸发(pervaporating)等，及包含至少一种上述技术的组合。

在一实施方式中，通过和水(见路线图 IV)或烷醇(见路线图 V)反应去除

氯甲酸烷基酯。



在图 2 的简单示意图中描述了所述方法和装置的优选实施方式。在碳酸二烷基酯车间 10 中，液体反应物 510(如烷醇)进入产生反应混合物 520 的反应器 30。反应混合物 520 经第一冷凝器 40 去到第一气-液分离器 50，该分离器 50 产生第一液体部分 530 和第一气体部分 540。第一液体部分 530 去到第二气-液分离器 80，该分离器 80 产生第二液体部分 580 和第二气体部分 590。所述装置可采用单个的气-液分离器或多个(如 2、3、4、5 或更多)气-液分离器。第一气-液分离器 50 可保持在反应器 30 压力的约 10% 的压力下，更优选为约 1% 的压力下。第二气-液分离器 80 可优选具有反应器 30 压力的约 20% 的压力(例如优选小于 3 巴表压，更优选约 0.2 巴表压)以优选得到在混合物中残留气体的至少约 90%，更优选至少为 95 重量% 的分离。在进入第一气-液分离器 50 之前，和在第一气-液分离器 50 和第二气-液分离器 80 之间，优选混合物中的蒸汽为部分冷凝的形式(即至少约 10% 被冷凝)，更优选为全部冷凝的形式(即至少约 90% 被冷凝)。第一气体部分 540 和第二气体部分 590 各自去到第一吸收器 70 和第二吸收器 90。在第一吸收器 70 中，通过在第一新鲜吸收流体(fresh absorbing fluid)550 中吸收氯甲酸烷基酯从第一气体部分 540 除去氯甲酸烷基酯，该第一新鲜吸收流体 550 表示一部分液体反应物 510，其继而(in turn)优选包含在碳酸二烷基酯合成中所用的烷醇。在第二吸收器 90 中，通过在第二新鲜吸收流体 600 中吸收氯甲酸烷基酯从第二气体部分 590 除去氯甲酸烷基酯，该第二新鲜吸收流体 600 表示一部分由共沸塔 210 产生的烷醇/碳酸二烷基酯共沸物 720。第一新鲜吸收流体 550 和第二新鲜吸收流体 600 可优选含有小于约 100 重量 ppm，更优选小于约 10 重量 ppm，最优选小于约 1 重量 ppm 的氯离子，该氯离子是在进入各吸收器之前氯甲酸烷基酯的降解产物。第一和第二新鲜

吸收流体 550 和 600 优选具有约-10°C 至 40°C 的温度。在此范围内，可优选采用高达约 30°C，更优选高达约 25°C 的吸收流体温度。通常，吸收流体的温度将低于氯甲酸烷基酯的常压沸点，但高于从烷醇反应物衍生得到的烷基氯或二烷基醚的常压沸点。因此，在冷却清洗单元中烷基氯和二烷基醚
5 可从气体部分中分离出来。

含有吸收的氯甲酸烷基酯的第一次用过的吸收流体 560 和第二次用过的吸收流体 610，每种流体优选通向液体部分的氯甲酸烷基酯除去体系 150 的上游位置，以使，从气体部分中吸收的氯甲酸烷基酯在车间的抗腐蚀部分中被化学破坏。例如，如图 2 中描述的，来自第一吸收器 70 的第一次用
10 过的吸收流体 560 可通向第一气-液分离器 50，及来自第二吸收器 90 的第一次用过的吸收流体 610 可通向第二气-液分离器 80。来自第一吸收器 70 的第一次用过的吸收流体 560 可通向反应器 30。

离开第二吸收器 90，贫氯甲酸烷基酯的第二气体部分 620 经压缩机 100 压缩至约 2 barg 之内，该压力为离开吸收器 70 的贫氯甲酸烷基酯的第一气
15 体部分 570 的压力。合并的贫氯甲酸烷基酯气体部分 630 经冷却器 110 去到冷洗单元 20，除了下面两点之外该过程和上述图 1 描述的相同。第一，冷洗流体包含烷醇/碳酸二烷基酯共沸物 680，它是离开共沸塔 210 的烷醇/碳酸二烷基酯共沸物 720 的一部分。第二，一部分冷洗流体，指定为通向第二气-液分离器的冷洗流体 710，从冷洗再生器 140 通向第二气-液分离器
20 80。

在图 2 所示的实施方式中，第一吸收器 70 和第二吸收器 90 共同构成气体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 60。

通常，除了吸收氯甲酸烷基酯之外，对用于第一吸收器 70 和第二吸收器 90 的吸收流体的组成没有特别限定。考虑到简单和效率，可优选采用从
25 车间出来的工艺流体作为吸收流体。例如，吸收流体可包含用作合成氯甲酸烷基酯的原料的烷醇。吸收流体还可包含单独的碳酸二烷基酯产物或其与烷醇的组合。合适的吸收方法和设备是本领域公知的并已进行了描述，例如 R. H. Perry 和 C. H. Chilton, Eds. 的 “Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th Edition”, McGraw-Hill, 1999, Chapter 14: Gas Absorption and
30 Gas-Liquid System Design。吸收设备的供货商包括，例如，Nutter Engineering、Kock-Glitsch、Jaeger Products、Rashig AG 和 Vereinigte-Füllkörper-Fabrilcen

(VFF)。

在另外的优选实施方式中，通过部分冷凝可以从气体部分去除氯甲酸烷基酯。例如，如图 3 所示，来自气-液分离器的合并的气体部分 635 可由冷却器 110 到分离罐 120 以分离冷凝的氯甲酸烷基酯，同时留下第三气体部分 640(气相中含有二氧化碳和一氧化碳)。可采用多个(例如 2、3、4、5 或更多的分离罐)分离罐 120。分离罐 120 的温度优选为约 -50°C 至约 0°C。在此范围内，可优选采用至少约 -40°C 的温度，更优选为至少约 -30°C。在此范围内，也可优选高达约 -10°C 的温度，更优选高达约 -20°C。合适的冷凝设备是本领域公知的并已进行了描述，例如，R. H. Perry 和 C. H. Chilton, Eds. 的 “Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th Edition”，McGraw-Hill, 1999, Chapter 11: Heat Transfer Equipment，并且可购买的有，例如，Alfa Laval Thermal AB, API Schmitdt-Bretten and Kurose Chemical Equipment Co. Ltd. 的管壳热交换器和板式热交换器。如图 3 所示，在分离罐 120 中产生的第三液体部分 650 可送至第二气液分离器 80。或者，第三液体部分 650 可送至第一气液分离器 50 或与液体反应物 510 合并。在所有这些情况下，都可以将第三液体部分 650 中存在的氯甲酸烷基酯在液体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 150 中去除。如图 2 所示第二液体部分 580 向下游流去。将从气体部分除去的氯甲酸烷基酯送至液体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 150，该系统将氯甲酸烷基酯从液体部分中除去。例如，液体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 150 可在约 50°C 至约 80°C 的温度下保持第二液体部分 580，及停留时间为约 1 小时至 10 小时。

在图 3 所示的实施方式中，分离罐 120 构成气体部分的氯甲酸烷基酯除去系统 60。

可优选从气体部分除去至少约 50%，较优选为至少约 90%，更优选为至少约 95%，最优选至少约 99% 的氯甲酸烷基酯。在一实施方式中，可优选将在气体部分中的氯甲酸烷基酯的浓度降低至小于 50ppm，更优选小于约 10ppm，最优选小于约 1ppm。

当从气体部分物理去除氯甲酸烷基酯并随后与液体部分结合时，优选采用使所需要的碳酸二烷基酯产物损失最小的方法从液体部分去除氯甲酸烷基酯。特别是，可优选除去小于约 10%，更优选小于约 5%，最优选小于约 1% 的碳酸二烷基酯。尽管这些方法可描述为“除掉小于约 10% 的碳酸二

烷基酯”，但应认识到碳酸二烷基酯的浓度无需降低而且甚至可能增加。例如，如果，氯甲酸烷基酯与烷醇在路线图 V 中的反应生成碳酸二烷基酯比碳酸二烷基酯由于其它反应分解快，则碳酸二烷基酯的浓度可能增加。

在优选的实施方式中，冷洗单元 20 和自共沸塔的下游车间部分不是抗腐蚀的。⁵ 反应器 30、第一气-液分离器 50、第二气-液分离器 80、第一吸收器 70 和第二吸收器 90 都优选为抗腐蚀的。例如，这些组件可以是玻璃衬里的。术语“抗腐蚀的”意指形容一种能抵挡在反应混合物中在约 50°C 至 135°C 的温度下 2000 ppm 含量的 HCl 而在相对较短的时间段(如六个月)内基本上没有腐蚀的材料。玻璃衬里的容器、贵金属(如钽)衬里的容器被认为是抗腐蚀的。¹⁰ 术语“抗腐蚀介质”意指形容一种能抵挡在约 0°C 至 55°C 的温度下 2000 ppm 含量的 HCl 而在相对较短的时间段(如六个月)内基本上没有腐蚀的材料。特殊钢如 HASTELLOY® 和 CHROMALLOY® 被认为是抗腐蚀介质材料。共沸塔 210 至少部分可以由抗腐蚀介质材料制成。¹⁵ 在优选的实施方式中，共沸塔 210 的塔底可由抗腐蚀介质钢制成，而塔顶可由普通不锈钢制成。

通过以下非限制性实施例进一步说明本发明。

实施例 1

在缺少从气体部分除掉氯甲酸甲酯的装置的碳酸二甲酯车间中，在循²⁰ 环泵、热交换器、管道和冷洗单元的各种组件中观察到严重的腐蚀。该腐蚀如此严重使得这些部件(许多由碳钢制成)在其预期的寿命内较早就需要更换。

参考图 2，但应理解车间缺少任何气体部分的氯甲酸甲酯除去系统时，在第一液体部分 530 中，在从再生器至吸收器 700 的冷洗循环中，在²⁵ 第二气体部分 590(1320 ppm)中和第一气体部分 540 (86 ppm)中检测到氯甲酸甲酯。在冷洗循环流体中的氯化物浓度测定为具有 748 ppm 的平均浓度且标准偏差为 365 ppm。

通过用二异丁基胺淬灭以使氯甲酸甲酯转化为 N,N'-二异丁基甲基氯基甲酸酯来检测氯甲酸甲酯。接着用标准硝酸银经滴定分析 N,N'-二异丁基甲基氨基甲酸酯的量以确定氯离子存在的量。然后通过分析原始样品求出氯离子，可以推断出氯甲酸甲酯的量。在推导时，因为每当量的氯甲酸甲

酯释放一当量的氯离子，因此氯化物的浓度差等于氯甲酸甲酯的浓度。或者，有时采用内标物用气相色谱仪直接分析 N,N'-二异丁基甲基氨基甲酸酯。

5 实施例 2

通过安装冷却器 110 和分离罐 120 将车间改造为和图 3 所述相似的构造。冷却器 110 将合并的气体部分 635 冷却至大约 5°C，然后将合并的气体部分 635 进一步冷却至约 -20°C 至约 -30°C，并在进入冷洗系统的吸收塔之前送至分离罐。实施后，从再生器至吸收器 700 的冷洗循环中的氯化物浓度 10 降至平均值为 50.7 ppm 且标准偏差为 17.4 ppm，与缺少从气体部分除掉氯甲酸甲酯的任何装置的车间相比，氯化物浓度相应下降 93%。

实施例 3

通过安装第一吸收器 70 和第二吸收器 90 将车间改造为和图 2 所示相似的构造。对于两个吸收器，吸收液体是碳酸二甲酯和甲醇的共沸混合物。第一吸收器 70 的液体排出物通过泵送至反应器 30，并将第二吸收器 90 的液体排出物送至第二气-液分离器 80。实施后，从再生器至吸收器 700 的冷洗循环中的氯化物浓度降至平均值为 0.25 ppm 且标准偏差为 0.57 ppm，证实通过用冷洗单元 20 处理，气体流中的氯化物和氯甲酸甲酯已接近除去。

20 上述实施例表明从气体部分除掉氯甲酸烷基酯是防止因冷洗单元中的氯离子引起腐蚀的有效手段。

虽然参考优选的实施方式已描述本发明，但本领域的技术人员应理解，在不偏离本发明的范围下可以进行各种变化，以及可以用等同物代替其组成。另外，根据本发明的教导在不偏离其基本范围下，还可以进行许多改进以适用于特定的场合或材料。因此，其意指本发明不限定为用于实施本发明的作为预期的最好模式而公开的具体实施方式，而是意指本发明将包括落入所附权利要求书的范围内的所有实施方式。

在此全部引入所有引用的专利、专利申请和其它参考文献作为参考。

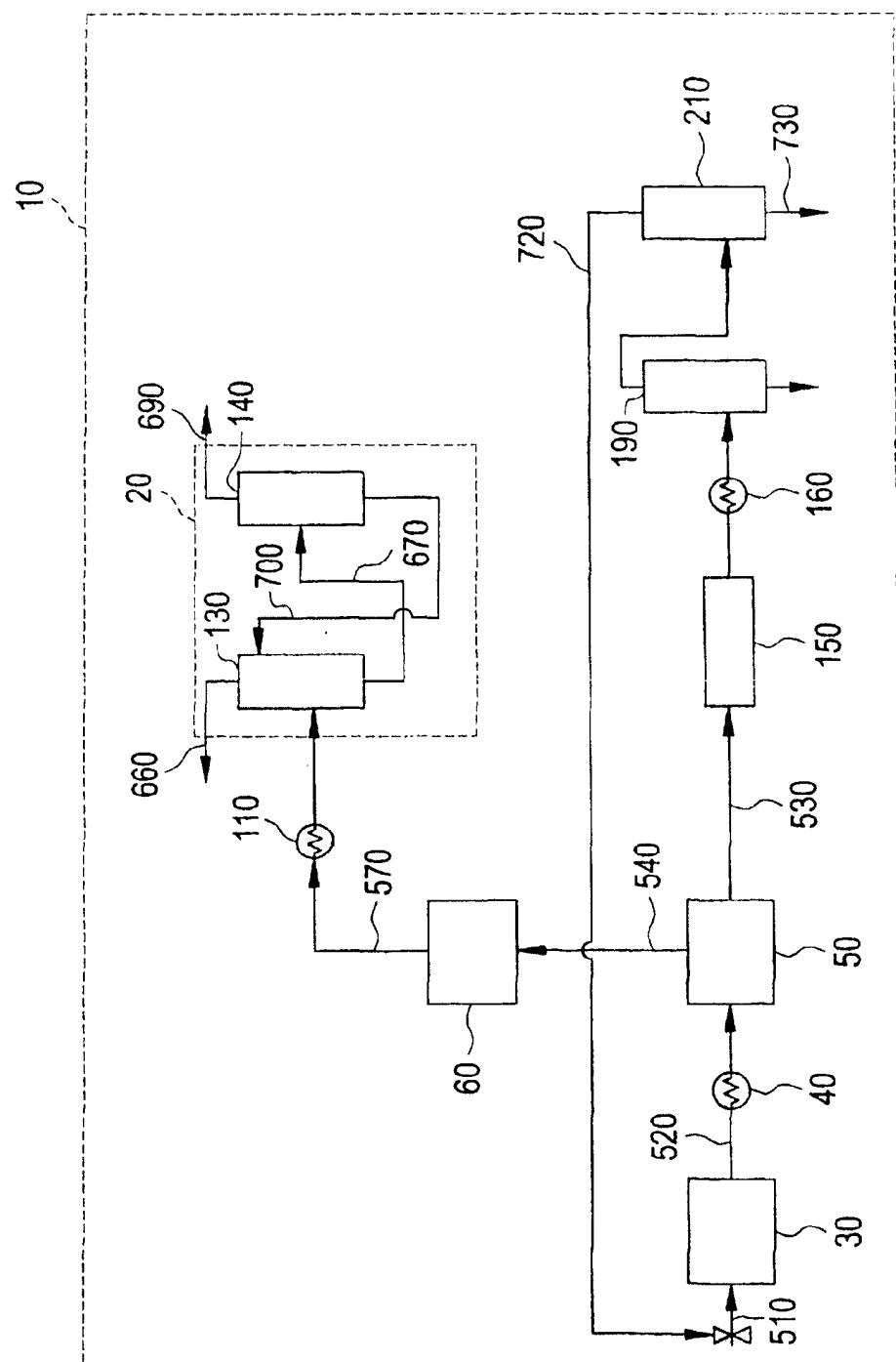
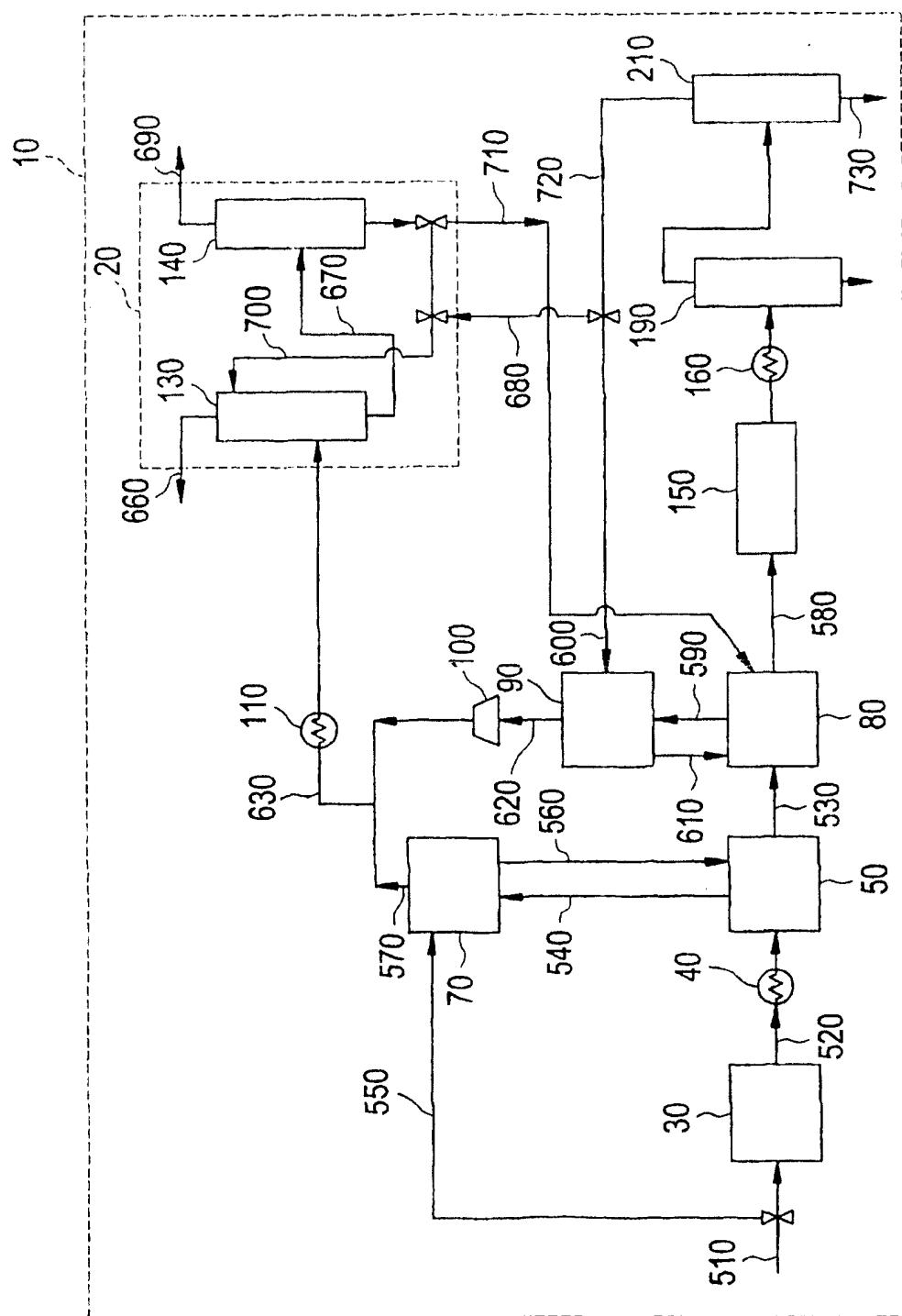


图 1



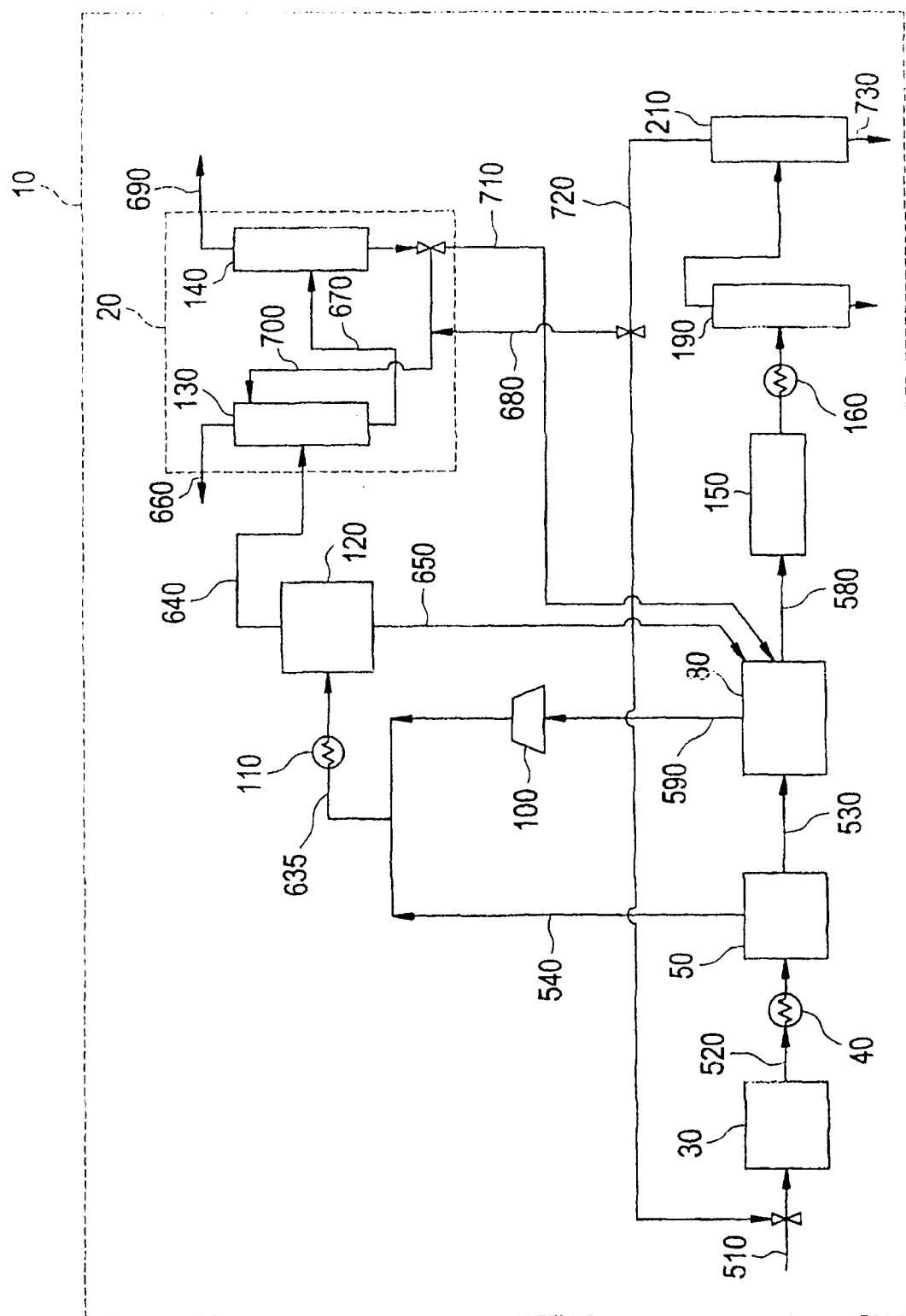


图 3