

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 7 月 14 日 (14.07.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/109987 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 8/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/070863
- (22) 国际申请日: 2015 年 1 月 16 日 (16.01.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510007425X 2015 年 1 月 7 日 (07.01.2015) CN
- (71) 申请人: 万华化学集团股份有限公司 (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省烟台市幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。
- (72) 发明人: 张宏科 (ZHANG, Hongke); 中国山东省烟台市幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 姚雨 (YAO, Yu); 中国山东省烟台市幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 赵东科 (ZHAO, Dongke); 中国山东省烟台市幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 曹官义 (CAO, Guanyi); 中国山东省烟台市

幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 刘小高 (LIU, Xiaogao); 中国山东省烟台市幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 曹友念 (CAO, Younian); 中国山东省烟台市幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 李翀 (LI, Chong); 中国山东省烟台市幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 马亚波 (MA, Yabo); 中国山东省烟台市幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。

(74) 代理人: 北京卓恒知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) (BEIJING TROHENG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市海淀区马甸东路 19 号 22 层 2620, Beijing 100088 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR REPLACEMENT OF PHOSGENE SYNTHESIS COLUMN CATALYST

(54) 发明名称: 一种光气合成塔催化剂更换的方法

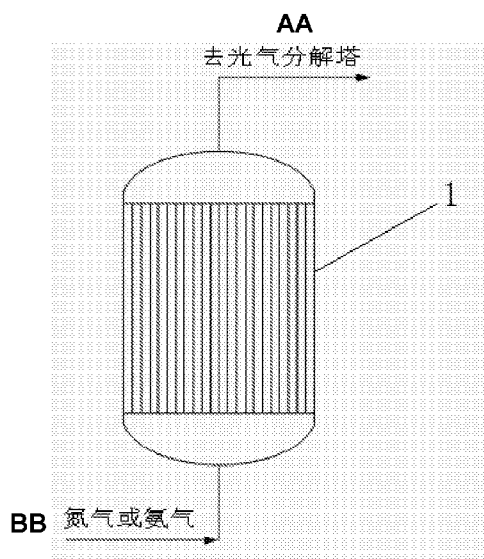


图 1

AA To phosgene decomposition column
BB Nitrogen or ammonia

(57) Abstract: Disclosed is a method for fast phosgene removal in a catalyst while the catalyst of a phosgene synthesis column is replaced. The method comprises purging with nitrogen at first to purge away the easily-desorbed phosgene adsorbed in activated carbon of the catalyst of the phosgene synthesis column, and then purging with ammonia so that the ammonia reacts with the phosgene, which is difficult to be desorbed, in the catalyst of the phosgene synthesis column for purposes of removal. Thereafter, the phosgene synthesis column is washed with water and then dried by use of a hot gas. Following these purges, the content of the phosgene at an outlet of the phosgene synthesis column is lower than 0.5 ppm. Thus, the time for phosgene purging in the phosgene synthesis column can be shortened remarkably, while at the same time reducing the amount of consumption of ammonia greatly and improving the safety in processing operations.

(57) 摘要: 一种光气合成塔催化剂更换时催化剂中光气快速脱除的方法。该方法采用先用氮气吹扫将吸附在光气合成塔催化剂活性炭中容易脱附的光气吹扫出来, 再用氨气吹扫, 氨气与光气合成塔催化剂中的较难脱附的光气反应除去。然后用水枪将光气合成塔冲洗后用热气体干燥。吹扫后光气合成塔出口光气含量低于 0.5ppm, 能够明显降低光气合成塔吹扫光气的时间, 大大减少了氮气消耗量, 并提高工艺操作的安全性。

WO 2016/109987 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

说明书

一种光气合成塔催化剂更换的方法

技术领域

本发明涉及一种光气合成塔催化剂更换的方法，特别涉及一种光气合成塔催化剂更换时催化剂中光气快速脱除的方法。

技术背景

光气是一种重要的有机中间体，在农药、医药、工程塑料、聚氨酯材料以及军事上都有许多用途。光气的制备方法很多，目前工业化制造光气的主要方法是用一氧化碳和氯气作原料，以活性炭为催化剂合成光气，常用的活性炭是椰壳炭和煤基炭。目前工业上生产的光气 80% 用于异氰酸酯的生产，主要用于 MDI（二苯基甲烷二异氰酸酯）、TDI（甲苯二异氰酸酯）及聚碳酸酯的生产。生产异氰酸酯对原料光气质量要求很严格，其中光气中游离氯含量控制在 200 ppm 以内，工业上一般采用 CO 相对于氯气过量 5-10% 来控制合成光气中游离氯含量。光气合成后期，随着催化剂活性炭粉化及催化能力下降，合成光气中游离氯含量升高，需要更换光气合成塔的催化剂。

光气作为一种剧毒化学品，空气中最高允许浓度为 0.5 ppm。更换光气合成塔活性炭前需要将合成塔中残留的光气及活性炭中吸附的光气完全吹扫出来。活性炭对光气饱和吸附量较大，需要很长时间吹扫才能将活性炭中光气完全脱除，影响光气合成塔催化剂更换时间，还需要消耗大量氮气。

专利 CN102502700A 公开了一种合成氨系统更换催化剂的方法。专利中描述合成系统泄压后向合成系统通入二氧化碳气体，利用二氧化碳气体对系统进行气体置换，但是对于脱除活性炭中的微量光气效果较差，导致最终吹扫时间较长。

专利 CN202199338U 公开了一种固体催化剂更换装置。专利中描述通过在催化剂储罐顶部增加抽真空阀及物料进口，抽真空阀通过真空管与真空泵连接，物料进口通过物料管与反应器内盛装催化剂的列管联通。但光气合成塔活性炭对光气吸附量较大，且合成塔出口对光气浓度要求极低，直接通过真空系统很难在较短时间将合成塔中光气完全脱除。

专利 CN101829526A 公开了一种催化剂更换系统、催化剂更换方法及具有该系统的精馏塔。专利描述催化剂通过精馏系统处理后再通过泵送至反应系统。但是光气合成塔为气-固反应系统，且活性炭到达使用寿命后不可再生。

上述专利中所描述的合成塔催化剂更换的方法存在光气吹扫时间较长、催化剂更换设备复杂。报道中尚未披露快速吹扫光气合成塔，提高光气合成塔催化剂更换速度的工艺方法。因此针对光气合成塔体系的特点及光气的性质，需要开发一种既能快速脱除光气合成塔中光气并且便于安全操作的方法。

现有技术中采用单纯氮气直接吹扫光气合成，对于吹扫后期光气浓度较低情况下需要消耗大量氮气，且吹扫速度很慢，合成塔中仍残留部分光气，更换合成塔催化剂时安全风险很大。

发明内容

本发明的目的是提供一种光气合成塔催化剂(例如活性炭)更换的方法，通过氮气吹扫及氨气吹扫和任选的氨气憋压能够快速将光气合成塔中光气脱除至 0.5 ppm 以下，该方法能够显著降低光气合成塔催化剂更换时间，工艺流程简单，降低氮气消耗量且工艺操作安全性高。

为了达到以上目的，本发明采用如下技术方案：

根据本发明的第一个实施方案，提供在光气合成塔的催化剂(例如活性炭)更换之前快速脱除催化剂中光气的方法，该方法包括：

A) 氮气吹扫步骤：光气合成塔停止一氧化碳及氯气进料后，从光气合成塔底部通入氮气吹扫，将光气合成塔中光气吹扫至光气分解塔，直至测定光气合成塔出口光气浓度低于规定的水平为止，相对于气体总体积量，光气的浓度为 0.5%(v/v) 以下，优选为 0.05-0.5% (v/v)，更优选为 0.1-0.45% (v/v)；

任选的 B) 憋压步骤：关闭光气合成塔的出口，从光气合成塔底部通入氨气，让光气合成塔憋压，然后打开光气合成塔的出口而排出光气合成塔内的气体，其中，包括憋压和打开光气合成塔的出口的这两个操作过程进行一次或重复进行多次；

和

C) 氨气吹扫步骤：从光气合成塔底部持续通入氨气进行吹扫。

一般来说，仅采用氮气吹扫光气的方式无法将光气合成塔中光气浓度降低至 0.5ppm 以下，而且采用氮气吹扫将合成塔出口光气浓度降至 0.1% 时，至少需要 6 天时间，若进一步降低光气浓度，由于此时光气全部吸附在活性炭孔道内，吸附力较强，再用氮气吹扫，

氮气吹扫光气脱除速率显著下降，吹扫时间大大延长，例如将光气浓度降到 8~10ppm 需要长达 30~35 天时间。再者如果氮气吹扫后，光气浓度过高，则需要的氨气量也较多，此外，生成的氯化铵及尿素粉末较多，会堵塞合成塔列管，导致合成塔压降偏高，光气合成塔压力上升。因此氮气吹扫后光气合成塔出口浓度控制在 0.05%-0.5%，优选 0.1~0.45%。

在通入氨气的初期，光气合成塔中光气还是比较多，为防止初期氨气将光气带出合成塔在后续管道中反应生成的固体物堵塞管道，先憋压一定时间，使得光气与氨气反应，然后再持续通入氨气。因此，步骤 B) 是优选的，同时这样做还可以提高氨气的利用率。

本发明所述的光气合成塔装置可以采用本领域技术人员公知的任意列管式反应器。光气合成塔新鲜催化剂填充方式可以采用本领域技术人员公知的催化剂填充方法。

进一步优选的是，上述方法还包括：

D) 催化剂更换步骤：从光气合成塔中取出催化剂(例如活性炭)，将新鲜的催化剂(例如活性炭)装载到光气合成塔中。

优选的是，对于使用列管式光气合成塔的情况，D) 催化剂(例如活性炭)更换步骤是如下进行的：从光气合成塔的列管中取出催化剂(例如通过拆开光气合成塔上下封头，将催化剂从列管中捅出)，然后用水枪冲洗光气合成塔列管，再用热气体干燥合成塔列管，最后将新鲜催化剂(例如活性炭)填充到合成塔列管中。

优选的是，步骤 A) 中，吹扫氮气温度为 80℃-160℃，优选 100℃-150℃。氮气中水分含量为 500ppm 以下，优选 30-500 ppm，更优选 50-300 ppm。

优选的是，在步骤 A) 中，吹扫氮气流量为 50-500 Nm³/h，优选 100-400 Nm³/h。氮气吹扫时间为 1-10 天，优选 2-6 天。吹扫氮气压力为 0.05~1.0MPa，优选 0.102-0.3 MPa，更优选 0.15-0.25 MPa。

优选的是，在步骤 C) 中，氨气吹扫直至光气合成塔出口光气浓度为 1ppm 以下，优选 0.1-1 ppm，更优选为 0.2-0.5 ppm。

优选的是，在步骤 B) 中，在光气合成塔中通入氨气进行憋压使得光气合成塔内的压力达到 0.11-5MPa 之间，更优选在 0.2—4MPa 之间，更优选在 0.5—3MPa 之间，更优选

在 0.7-2MPa 之间,例如 1MPa,或达到 0.5-5 MPa,优选为 1-3 MPa 的压力。包括憋压和打开光气合成塔的出口的这两个操作过程可进行一次或可重复进行多次(即,憋压后打开光气合成塔出口,然后关闭该出口再憋压),例如 3-10 次,优选为 4-8 次,优选的是,每次憋压的时间为 1-10 h,优选为 2-8 h。一般而言,每次憋压的时间越短,憋压的反复次数越多,反之,每次憋压的时间越长,憋压的反复次数越少。憋压的作用在于促进氨气进入活性炭孔道,使其与吸附在活性炭孔道中的光气充分反应达到去除光气的目的,反复憋压及泄压的操作还有利于吸附在活性炭孔道中的光气释放出来,与氨气反应。

优选是,在 C) 氨气吹扫步骤中,吹扫光气合成塔的氨气流量为 50-200 Nm³/h,优选 80-150 Nm³/h。氨气压力通常为 0.05~1.0MPa,优选 0.102-0.3 MPa,更优选 0.15-0.25 MPa。氨气的温度一般为 30-100℃,优选 40-80℃。优选的是,吹扫用的氨气(基本上)不含水分(即低于 20ppm)或含有微量水分,例如 500ppm 以下,或 20-500 ppm,优选 50-300 ppm 的水分。光气属于酸性气体,氨气为碱性气体,二者反应迅速,如果选用碱液与光气反应的话会造成反应不均匀,局部酸性会造成设备腐蚀。此外,氨气与光气反应迅速,反应产物为固体,没有水分,不会对设备造成腐蚀。与光气相比,氨气毒害性小。因此本发明氨气吹扫后选用氨气进行吹扫。

一般,在 C) 氨气吹扫步骤中,氨气吹扫时间为 1-10 天,优选为 2-5 天。

通常,光气合成塔吹扫出的光气及过量氨气被送至光气分解塔中,采用无机酸在活性炭的催化下分解。优选,所述的无机酸为盐酸、硫酸、磷酸、硝酸,优选为盐酸或硫酸,更优选为盐酸。优选的是,无机酸的浓度为 0.5-10 质量%,优选为 1-5 质量%。

优选的是,在步骤 D)中所使用的热气体为空气、氮气、CO₂中的一种,优选为空气。热气体的温度为 100-200℃,优选为 120-180℃。热气体压力为 0.05~1.0MPa,优选 0.102-0.3 MPa,优选为 0.15-0.25 MPa。热气体的流量为 200-1000 Nm³/h,优选为 300-800 Nm³/h。

优选的是,光气合成塔用热气体干燥后,测得光气合成塔内的露点为低于-30℃,优选为低于-40℃。

一般,光气合成塔的催化剂或填充到光气合成塔列管中的催化剂优选是活性炭,更优选为焦炭、煤基炭、椰壳炭,再更优选为椰壳炭。

在本申请中,“光气合成塔用氨气憋压”,或“在光气合成塔中通入氨气进行憋压”

是指在封闭或关闭出口的光气合成塔中通入氮气以便保持光气合成塔内部的压力高于大气压，例如在 0.11-5MPa 之间，更优选在 0.2—4MPa 之间，更优选在 0.5—3MPa 之间，更优选在 0.7-2MPa 之间，例如 1MPa。每一次憋压的时间或每一次保持压力的时间一般是 30min—10h，优选 1h-9h，更优选 2h-8h，更优选 2.5h-6h。憋压之后打开光气合成塔的出口以排出氨气。包括憋压和打开光气合成塔的出口的这两个操作过程可进行一次或可重复进行多次(即，憋压后打开光气合成塔出口，然后关闭该出口再憋压)，例如 3-10 次，优选为 4-8 次。

在本申请中，“任选的”表示有或没有。“任选地”表示进行或不进行。

与现有的技术相比，本方法的优点如下：

(1) 先用氮气将光气合成塔中大量容易脱除的光气吹扫出来，然后用氨气将剩余较难脱除的光气反应除去，保证光气合成塔出口光气浓度较低。

(2) 氮气吹扫后用氨气吹扫，氨气能够与吸附在活性炭孔隙中较难脱除的光气直接反应除去，大大缩短了光气合成塔光气脱除时间，同时操作更加安全。

(3) 解决了目前光气合成塔更换催化剂过程中光气脱除时间较长问题并降低了光气吹扫过程中光气泄露的风险，提高工艺安全性。

附图说明

图 1 是实施例 1-4 中使用的光气合成塔装置示意图，其中附图标记 1 为光气合成塔。

具体实施方式

下面用实施例进一步说明本发明，但本发明不受其限制。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件。

光气合成塔出口光气浓度测定方法可通过本领域技术人员已知的碘量法测定。

实施例 1

光气合成塔停止进料后，从合成塔底部通入 100 Nm³/h 的氮气，氮气温度为 100℃，氮气中水分含量为 100 ppm，氮气压力为 0.15 MPa，氮气持续通入 2 天，测定吹扫后光气合成塔出口光气浓度为 0.45% (v/v)。然后通入氨气吹扫，先通入氨气进行憋压，光气合成塔憋压至 1 MPa，憋压 2 h，然后打开光气合成塔出口，如此反复憋压 8 次。然后再持续通入氨气，氨气流量为 80 Nm³/h，氨气温度为 40℃，氨气中水分含量为 50 ppm，氨气吹扫 5 天，测定光气合成塔出口光气浓度为 0.5 ppm。吹扫后光气进入光气分解塔分解，无机酸浓度为 1%，无机酸为盐酸。氨气吹扫结束后，用水枪清理光气合成塔列管后，用

120℃热空气吹扫列管，热空气压力为 0.15 MPa，热空气流量为 300 Nm³/h，测定合成塔露点为-40℃。光气合成塔出口光气浓度及吹扫总时间如表 1 所示。

实施例 2

光气合成塔停止进料后，从合成塔底部通入 200 Nm³/h 的氮气，氮气温度为 120℃，氮气中水分含量为 300 ppm，氮气压力为 0.2 MPa，氮气持续通入 3 天，测定吹扫后光气合成塔出口光气浓度为 0.3% (v/v)。先通入氮气进行憋压，光气合成塔憋压至 2 MPa，憋压 4 h，然后打开光气合成塔出口，如此反复憋压 4 次。然后再持续通入氮气吹扫，氮气流量为 100 Nm³/h，氮气温度为 60℃，氮气吹扫 3 天，测定光气合成塔出口光气浓度为 0.4 ppm。吹扫后光气进入光气分解塔分解，无机酸浓度为 2%，无机酸为盐酸。氮气吹扫结束后，用水枪清理光气合成塔列管后，用 150℃热氮气吹扫列管，热氮气压力为 0.25 MPa，热氮气流量为 500 Nm³/h，测定合成塔露点为-40℃。光气合成塔出口光气浓度及吹扫总时间如表 1 所示。

实施例 3

光气合成塔停止进料后，从合成塔底部通入 400 Nm³/h 的氮气，氮气温度为 150℃，氮气中水分含量为 200 ppm，氮气压力为 0.25 MPa，氮气持续通入 6 天，测定吹扫后光气合成塔出口光气浓度为 0.1% (v/v)。然后通入氮气吹扫，先通入氮气进行憋压，光气合成塔憋压至 3 Mpa，憋压 5 h，然后打开光气合成塔出口，如此反复憋压 5 次。然后再持续通入氮气吹扫，氮气流量为 150 Nm³/h，氮气温度为 80℃，氮气吹扫 1 天，测定光气合成塔出口光气浓度为 0.2 ppm。吹扫后光气进入光气分解塔分解，无机酸浓度为 5%，无机酸为盐酸。氮气吹扫结束后，用水枪清理光气合成塔列管后，用 150℃热空气吹扫列管，热空气压力为 0.2 MPa，热空气流量为 800 Nm³/h，测定合成塔露点为-40℃。光气合成塔出口光气浓度及吹扫总时间如表 1 所示。

实施例 4

光气合成塔停止进料后，从合成塔底部通入 100 Nm³/h 的氮气，氮气温度为 100℃，氮气中水分含量为 100 ppm，氮气压力为 0.15 MPa，氮气持续通入 2 天，测定吹扫后光气合成塔出口光气浓度为 0.45% (v/v)。然后持续通入氮气，氮气流量为 80 Nm³/h，氮气温度为 40℃，氮气中水分含量为 50 ppm，氮气吹扫 7 天，测定光气合成塔出口光气浓度为 0.5 ppm。吹扫后光气进入光气分解塔分解，无机酸浓度为 1%，无机酸为盐酸。氮气吹扫结束后，用水枪清理光气合成塔列管后，用 120℃热空气吹扫列管，热空气压力为 0.15

MPa, 热空气流量为 300 Nm³/h, 测定合成塔露点为-40℃。光气合成塔出口光气浓度及吹扫总时间如表 1 所示。

对比例 1

光气合成塔停止进料后, 从光气合成塔底部通入 500 Nm³/h 的氮气, 氮气温度为 120℃, 氮气中水分含量为 100 ppm, 氮气压力为 0.5 MPa, 氮气持续通入 35 天, 测定吹扫后光气合成塔出口光气浓度为 8.1 ppm。吹扫后光气进入光气分解塔分解, 无机酸浓度为 2%, 无机酸为盐酸。氮气吹扫结束后, 用水枪清理光气合成塔列管, 用 150℃热氮气吹扫合成塔列管, 测定合成塔出口露点为-40℃, 光气合成塔出口光气浓度及吹扫总时间如表 1 所示。

对比例 2

光气合成塔停止进料后, 从光气合成塔底部通入 500 Nm³/h 的氮气, 氮气温度为 150℃, 氮气中水分含量为 100 ppm, 氮气压力为 0.2 MPa, 氮气持续通入 30 天, 测定吹扫后光气合成塔出口光气浓度为 10.2 ppm。吹扫后光气进入光气分解塔分解, 无机酸浓度为 1%, 无机酸为盐酸。氮气吹扫结束后, 用水枪清理光气合成塔列管, 用 150℃热氮气吹扫合成塔列管, 测定合成塔出口露点为-40℃, 光气合成塔出口光气浓度及吹扫总时间如表 1 所示。

表 1 分析结果

	吹扫后光气浓度 (ppm)	氮气消耗量 (Nm ³)	氨气消耗量 (Nm ³)	吹扫时间 (天)
实施例 1	0.5	4800	9600	7
实施例 2	0.4	14400	7200	6
实施例 3	0.2	57600	3600	7
对比例 1	8.1	420000	0	35
对比例 2	10.2	360000	0	30
实施例 4	0.5	4800	13440	10

权利要求

1. 在光气合成塔的催化剂更换之前快速脱除催化剂中光气的方法，该方法包括：

A) 氮气吹扫步骤：光气合成塔停止一氧化碳及氯气进料后，从光气合成塔底部通入氮气吹扫，将光气合成塔中光气吹扫至光气分解塔，直至测定光气合成塔出口光气浓度为 0.05-0.5% (v/v)，相对于气体总体积量，优选为 0.1-0.45% (v/v)；

任选的 B) 憋压步骤：关闭光气合成塔的出口，从光气合成塔底部通入氨气，让光气合成塔憋压，然后打开光气合成塔的出口而排出光气合成塔内的气体，其中，包括憋压和打开光气合成塔的出口的这两个操作过程进行一次或重复进行多次；

和

C) 氨气吹扫步骤：从光气合成塔底部持续通入氨气进行吹扫。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其进一步包括：

D) 催化剂更换步骤：

从光气合成塔中取出催化剂，将新鲜的催化剂装载到光气合成塔中；或

当使用列管式光气合成塔时，从光气合成塔的列管中取出催化剂，然后用水枪冲洗光气合成塔列管，再用热气体干燥合成塔列管，最后将新鲜催化剂填充到合成塔列管中。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，步骤 A) 中，吹扫氮气温度的 80℃-160℃，优选 100℃-150℃，和/或，氮气中水分含量为 500ppm 以下，优选 30-500 ppm，更优选 50-300 ppm。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其特征在于，在步骤 A) 中，吹扫氮气流量为 50-500 Nm³/h，优选 100-400 Nm³/h，氮气吹扫时间为 1-10 天，优选 2-6 天，吹扫氮气压力为 0.05~1.0MPa，优选 0.102-0.3 MPa，更优选 0.15-0.25 MPa。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其特征在于，在步骤 C) 中，氨气吹扫直至光气合成塔出口光气浓度为 1ppm 以下，优选 0.1-1 ppm，更优选为 0.2-0.5 ppm。

6、根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其特征在于，在步骤 B) 中，在光气合

成塔中通入氨气进行憋压使得光气合成塔内的压力达到 0.11-5MPa 之间, 更优选在 0.2—4MPa 之间, 更优选在 0.5—3MPa 之间, 更优选在 0.7-2MPa 之间, 例如 1MPa, 或达到 0.5-5 MPa, 优选为 1-3 MPa; 和/或, 包括憋压和打开光气合成塔的出口的这两个操作过程重复进行 3-10 次, 优选为 4-8 次, 优选的是, 每次憋压的时间为 1-10 h, 优选为 2-8 h。

7、根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法, 其特征在于, 在 C) 氨气吹扫步骤中, 吹扫光气合成塔的氨气流量为 50-200 Nm³/h, 优选 80-150 Nm³/h, 和/或, 氨气压力 0.05~1.0MPa, 优选 0.10-0.3 MPa, 更优选 0.15-0.25 MPa, 和/或, 氨气温度为 30-100℃, 优选 40-80℃; 优选的是, 吹扫用的氨气不含水分或含有微量水分, 例如 20-500 ppm, 优选 50-300 ppm 的水分。

8、根据权利要求 1-7 的任一项所述的方法, 其特征在于, 在 C) 氨气吹扫步骤中, 氨气吹扫时间为 1-10 天, 优选为 2-5 天。

9、根据权利要求 1-8 的任一项所述的方法, 其特征在于, 光气合成塔吹扫出的光气及过量氨气被送至光气分解塔中, 采用无机酸在活性炭的催化下分解。

10、根据权利要求 8 所述的方法, 其特征在于无机酸为盐酸、硫酸、磷酸、硝酸, 优选为盐酸或硫酸, 更优选为盐酸。

11、根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其特征在于, 无机酸的浓度为 0.5-10 质量%, 优选为 1-5 质量%。

12、根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 D)中所使用的热气体为空气、氮气、CO₂中的一种, 优选为空气, 和/或, 热气体的温度为 100-200℃, 优选为 120-180℃, 和/或, 热气体压力为 0.05~1.0MPa, 优选 0.102-0.3 MPa, 优选为 0.15-0.25 MPa, 和/或, 热气体的流量为 200-1000 Nm³/h, 优选为 300-800 Nm³/h。

13、根据权利要求 2—12 中任何一项所述的方法, 其特征在于, 光气合成塔用热气体干燥后测得光气合成塔内的露点为低于-30℃, 优选为低于-40℃。

14、根据权利要求 1—13 的中任一项所述的方法, 其特征在于, 光气合成塔的催化剂或填充到光气合成塔列管中的催化剂是活性炭, 优选为焦炭、煤基炭、椰壳炭, 更优选为椰壳炭。

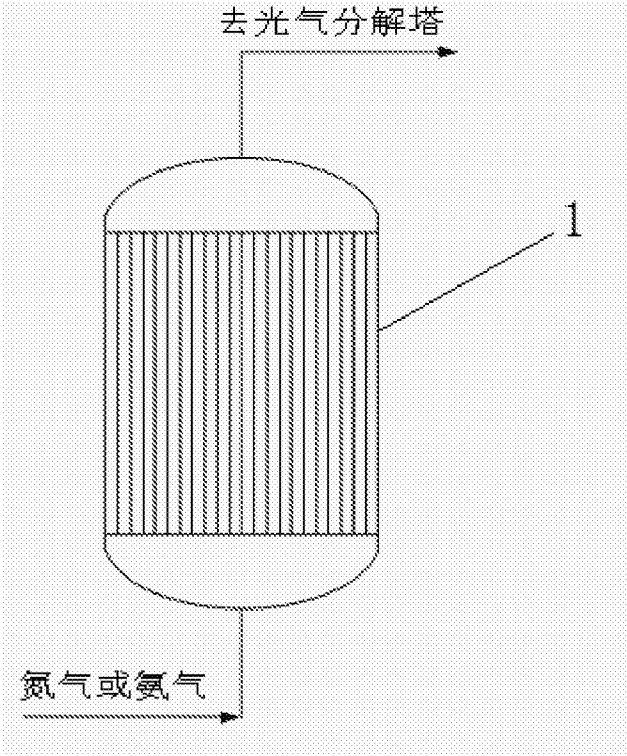


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/070863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 8/06 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, EPODOC, WPI, ISI, DUXIU: phosgene, COC12, nitrogen, N2, ammonia, NH3, activator, remove

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103044286 A (CHONGQING UNISPLENDOR CHEMICAL CO., LTD.), 17 April 2013 (17.04.2013), description, paragraph 8	1
Y	Edited by MA, Chengshu. "Treatment of Phosgene and Tail Gas", THREE WASTES TREATMENT TECHNOLOGY IN DYE INDUSTRY, vol. /, no. /, 31 August 1988 (31.08.1988), page 194, lines 2-12	1
A	CN 101348446 A (GANSU YINGUANG CHEMICAL INDUSTRY GROUP CO., LTD.), 21 January 2009 (21.01.2009), the whole document	1-14
A	CN 103073452 A (SHANGHAI BASF POLYURETHANE CO., LTD. et al.), 01 May 2013 (01.05.2013), the whole document	1-14
A	FR 1363868 A (ROUSSEL, U.), 19 June 1964 (19.06.1964), the whole document	1-14
A	US 4064218 A (BASF AG), 20 December 1977 (20.12.1977), the whole document	1-14
A	WO 0220468 A1 (BASF AG), 14 March 2002 (14.03.2002), the whole document	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 August 2015 (27.08.2015)	Date of mailing of the international search report 16 September 2015 (16.09.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer SHI, Hui Telephone No.: (86-10) 010-62414124

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/070863

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103044286 A	17 April 2013	CN 103044286 B	08 April 2015
CN 101348446 A	21 January 2009	None	
CN 103073452 A	01 May 2013	None	
FR 1363868 A		None	
US 4064218 A	20 December 1977	DE 2531545 C3	29 October 1981
		FR 2317959 B1	09 May 1980
		DE 2531545 A1	03 February 1977
		JP S5228492 A	03 March 1977
		JP S602090 B2	19 January 1985
		GB 1547482 A	20 June 1979
		BE 844142 A1	17 January 1977
		FR 2317959 A1	11 February 1977
		NL 7607853 A	18 January 1977
		DE 2531545 B2	09 February 1978
		CH 620370 A5	28 November 1980
		IT 1065068 B	25 February 1985
WO 0220468 A1	14 March 2002	DE 50112203 D1	26 April 2007
		EP 1339674 B1	14 March 2007
		DE 10044165 A1	21 March 2002
		US 2003176727 A1	18 September 2003
		US 6710157 B2	23 March 2004
		EP 1339674 A1	03 September 2003
		AT 356800 T	15 April 2007
		ES 2284675 T3	16 November 2007

A. 主题的分类 B01J 8/06 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) B01J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNABS, CNTXT, VEN, EPODOC, WPI, ISI, 读秀, 光气, 氮气, 氨气, 催化剂, 脱除, phosgene, COCl ₂ , nitrogen, N ₂ , ammonia, NH ₃ , activator, remove		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 103044286 A (重庆紫光化工股份有限公司) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第8段	1
Y	马承恕编. “光气尾气处理” 染料工业三废治理技术, 第/卷, 第/期, 1988年 8月 31日 (1988 - 08 - 31), 第194页第2-12行	1
A	CN 101348446 A (甘肃银光化学工业集团有限公司) 2009年 1月 21日 (2009 - 01 - 21) 全文	1-14
A	CN 103073452 A (上海巴斯夫聚氨酯有限公司 等) 2013年 5月 1日 (2013 - 05 - 01) 全文	1-14
A	FR 1363868 A (ROUSSEL UCLAF) 1964年 6月 19日 (1964 - 06 - 19) 全文	1-14
A	US 4064218 A (BASF AG) 1977年 12月 20日 (1977 - 12 - 20) 全文	1-14
A	WO 0220468 A1 (BASF AG) 2002年 3月 14日 (2002 - 03 - 14) 全文	1-14
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2015年 8月 27日		国际检索报告邮寄日期 2015年 9月 16日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451		授权官员 师蕙 电话号码 (86-10)010-62414124

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/070863

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103044286	A	2013年 4月 17日	CN	103044286	B	2015年 4月 8日
CN	101348446	A	2009年 1月 21日	无			
CN	103073452	A	2013年 5月 1日	无			
FR	1363868	A		无			
US	4064218	A	1977年 12月 20日	DE	2531545	C3	1981年 10月 29日
				FR	2317959	B1	1980年 5月 9日
				DE	2531545	A1	1977年 2月 3日
				JP	S5228492	A	1977年 3月 3日
				JP	S602090	B2	1985年 1月 19日
				GB	1547482	A	1979年 6月 20日
				BE	844142	A1	1977年 1月 17日
				FR	2317959	A1	1977年 2月 11日
				NL	7607853	A	1977年 1月 18日
				DE	2531545	B2	1978年 2月 9日
				CH	620370	A5	1980年 11月 28日
				IT	1065068	B	1985年 2月 25日
WO	0220468	A1	2002年 3月 14日	DE	50112203	D1	2007年 4月 26日
				EP	1339674	B1	2007年 3月 14日
				DE	10044165	A1	2002年 3月 21日
				US	2003176727	A1	2003年 9月 18日
				US	6710157	B2	2004年 3月 23日
				EP	1339674	A1	2003年 9月 3日
				AT	356800	T	2007年 4月 15日
				ES	2284675	T3	2007年 11月 16日