

305770

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

C6
D6

本案已向：

義大利國(地區) 申請專利，申請日期：1993年7月16日 案號：MI93A001576 有 無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關於一種純化含有來自有機化合物雜質之惰性氣體的方法。本發明特別是有關於來自聚酯樹脂的固態縮聚作用 SSP 反應器產生的惰性氣體的純化作用。

用作 SSP 反應器中清潔氣體的惰性氣流(氮)所含的雜質，通常形成自醛類和乙二醇類(在聚對-酞酸乙二酯之例中為乙醛和乙二醇)以及乙二醇寡聚物。

這些雜質從聚合物薄片中被脫除並積存在惰性氣流中。他們存在於要被純化的氣體中，定義為甲烷當量而在定量上高達約 2000-3000 ppm 或更多。

目前所用純化來自 SSP 反應器的惰性氣體的方法包括：

- 雜質的 CO₂ 氧化階段；
- 以氮去氧化作用之階段，以除去在第一階段所用的氧；
- 氣流的乾燥過程階段，以除去前述階段所形成的水。

氧化階段是用氧或含氧的氣體(通常是空氣)，藉使用相關於該雜質在化學計量上所需略過量的氧來進行。控制氧化階段之效能以使出口處氣流中含約 50-500 ppm 過量的氧。

此反應通常是在 500°C 和 600°C 溫度間，藉著將氣流循環於以鉑或鉑/鈦塗佈的催化劑載床上進行的。

從氧化區段出來的氣流中存有高含量的氧，由於可能有氧化反應及/或聚合物降解，此等氣體在乾燥過程前，不能再循環到 SSP 反應器中。

需要用氮來作去氧化處理，以除去存在的氧。去氧化區段的效能是藉由控制出口處氣流中過剩的氮和氧含量

五、發明說明(2)

來監控的。

最後的階段是乾燥處理，藉循環氣體於矽凝膠、分子篩或其他乾燥材料載體上來進行的。在此階段中，從聚合物薄片中脫除的水和在氧化作用及去氧化作用階段中產生的水則被消除了。

在此階段後，氣體被再循環到 SSP 反應器中。

曾意外地發現，即使使用對雜質氧化作用(燃燒)所需氧的化學計量之量，或，稍高於此化學計量但不太高之量，俾自反應器出來的氣體中氧的濃度不會高於約 10 ppm，也可能以令人滿意的結果而純化自 SSP 反應器出來的惰性氣體。

將這樣純化的氣體先乾燥處理，再直接循環到 SSP 反應器中，這樣省略了以氧去氧化作用的階段。

存在於再循環氣體中可能有的痕量氧，不會造成氧化的效應及／或聚合物的降解作用。

即使本發明的方法以氧的化學計量之量或稍高於此量來操作，它能減少雜質至可接受之值，(定義為甲烷當量)少於 10 ppm。

為了解連續的純化製程，需要以化學計量連續的控制氧化作用反應；需要以能在極短時間內(少於幾秒)包括抽樣檢查，檢測出氧氣濃度(10 ppm 或更少)的裝置，而監控氧化反應出口處氣流中所存在的氧之量。

本發明的另一特色，是發現用以偵測氧的氧化鋯感知器是適合作為操作本發明方法的檢偏器。

五、發明說明(3)

這些感知器包括由氧化鋯補塗以鉑做成的陶瓷材料，而當它以高於 620°C 之溫度加熱時，就被轉變為氧離子的電解質導體，且能作為氧濃縮電池。

此感知器通常由一在其內側及外側表面上塗佈多孔性的鉑之探測器所形成。作為參考氣體的已知氧濃度的空氣或氣體在管子外側循環；要被分析的氣體樣品則在管內循環。

氧離子流趨於從感知器外表移行至內部表面，在平衡情況時設定好鉑電極間的電位差，它與感知器內外側氣體中不同的氧濃度有關。

這些感知器可使回答的時間甚至比5秒還短。在文獻上已知有氧化鋯檢偏器且為商銷可供使用者。氧化鋯感知器的製造商為Panametrics, Rosemounts, Hartman & Brown Westinghouse, Systech。除了上述提到的感知器外，其他的氧化感知器若能在少於約5秒的分析時間內偵測出ppm水準的氧含量，即使其操作原理不同，也可使用。

氧化作用溫度在 250°C 和 600°C 之間，主要視所用的催化劑類型而定。

催化劑係由置於一惰性載體上的鉑或鉑-鈦所組成。

可使用的載體實例為伽瑪氧化鋁和二氧化矽。

本發明之另一特點其為曾發現者，與以前此藝所用的方法中需要 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 比較，在特殊類型的伽瑪氧化鋁載體上採用鉑／鉑催化劑，能將溫度降低到 250°C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

和 350°C 之間，而該伽瑪氧化鋁表面積高於 70~80 平方米 / 克，體密度 0.6~0.7 克 / 立方厘米，孔隙度為 0.5~0.6 立方厘米 / 克，且粒子大小為 2~4 毫米。鉑和鈀含量分別為約 1.5 重量%。也可使用在伽瑪氧化鋁載體上只含鉑(1-2 重量%)之催化劑。

可用於本發明方法中的鉑或鉑-鈀氧化作用催化劑為具有已知的型態。

在市面上可以找到以下列商標出售的催化劑：F257 Id/D-IPAD 115/100 DA1; E 257 Id/d - IPAD 215/100 DB1; EF 2038 Id/D-IPAD 115/215 100 D/H(DEGUSSA及商標 K 0144-IPAD 11/60 I1/A及 KO 240-IPAD 25/60 Id/B(HERAEUS)。

下面將詳細說明完成此製程的較好方法。

來自 SSP 反應器的氣體(通常是氮)溫度在約 200°C 和 240°C 之間。首先將它過濾並注入空氣，注入空氣之量要保證存在的雜質會完全燃燒，而在反應器出口處要容許大約 10ppm 的最大過剩氧。

空氣 / 氮混合物被加熱到 250°C ~ 350°C 的溫度，並被送到氧化反應器中，藉在含鉑或鉑-鈀的催化劑載床上循環該氣流而使雜質燃燒。

然後氣流循環到交換器以恢收熱量，且再被送到第二階段於 200°C 的操作中。

在反應器出口處的氣流只含有氮，二氧化碳和水。

由於經過整個 SSP 裝置的損失。二氧化碳的含量安定

五、發明說明(5)

於某一水準，且由於其化學惰性它的作用像一惰性氣體。

除水是藉由首先將氣流以雙效熱交換器在約 $10^{\circ} \sim 15^{\circ}\text{C}$ 下冷卻而然。

部份氣流凝結並被除去；從分子篩出來的最終粒子痕量物經過濾後，氣流進入分子篩乾燥器中，由此再被循環到SSP反應器中。

分子篩床的再生是遵從已知方法進行的，例如以溫暖的氣氣流在閉路管線上操作。

可用於SSP反應器中的聚酯樹脂是芳香族雙羧酸之縮聚產物，特別是對-酞酸或其酯類與含有1~12碳原子的二醇類，如乙二醇、1,4-二羥甲基環己烷、1,4-丁二醇者，的縮聚作用的產物。聚對-酞酸乙二酯和聚對-酞酸丁二酯是較好的樹脂。包含有從聚乙二醇衍生出部份的彈性體聚酯樹脂，皆包括於聚酯樹脂之定義內。

也包括含有由雙羧酸，它與如異酞酸之對-酞酸不同者，衍生的單元高達20%的共聚酯類。

用於SSP的樹脂可含有樹脂強化添加劑，即能加速縮聚作用反應及／或固態縮聚作用之反應者。較好的強化劑為四羧酸芳族酸之二酐。苯四甲酸二酐是較好的化合物。

通常強化劑的用量約0.05-2重量%。

傳統的添加劑，像安定劑、染料、火焰阻滯劑、成核劑，可存在於樹脂中。

本發明方法不僅可應用於來自SSP反應器的惰性氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

的純化作用，也可應用於含有任何型態的有機性質雜質的惰性氣體之純化作用；而該含有機性質的雜質是設若在本發明方法條件下能氧化成二氧化碳和水的。

今以下列的實例來舉例說明本發明，但不限制本發明。

實例一

表1顯示自容量為68噸/日的聚對-酞酸乙二酯的固態縮聚作用反應器出來的氮氣純化工廠，不同的循環氣流。

數字1指示將被純化的氮氣流，數字2為氧化階段後的氣流，數字3表示注入氮氣流中的空氣流，數字4為被純化的氣流。

氧化作用階段所用的氧氣量，為能在反應器出口處氣流中具有例如氧含量少於5ppm者。

空氣/氮混合物在被送到氧化反應器之前，先被加熱到約300℃，於此其係在鉑(1.5重量%)及鈀(1.5重量%)形成的催化劑粒子床上循環。而鉑和鈀是承擔於伽瑪氧化鋁載床上，其表面積為100平方米/克，孔隙度為0.54立方厘米/克(由HERAEUS製造的EF 2038 Id/D IPAD 115/215 100 PH催化劑)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

表 1

成份	氣 流			
	1	2	3	4
水 公 斤 / 時	9.5	4.66		< 5ppm
氯 公 斤 / 時	2430	2443	13.4	2443
乙 醇 公 斤 / 時	0.3			
乙 二 醇 公 斤 / 時	2.1			
所 有 烴 類 公 斤 / 時	2.5	< 10ppm		< 10ppm
氯 公 斤 / 時	痕 量	< 5ppm	3.6	< 5ppm
二 氧 化 碳 公 斤 / 時	65	68.7		68.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

修正
補充
84#6 34#

申請日期	83.5.6
案 號	83104391
類 別	B01D 53%, B01J 1%

A4
305770^{C4}
305770

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 (84年6月修正)
新 型

一、發明 名稱	中 文	純化含有有機雜質之惰性氣體的方法
	英 文	Process for the purification of inert gases containing organic impurities
二、發明 創作人	姓 名	1. 吉度吉梭費 (Guido Ghisolfi) 2. 達羅左丹奴 (Dario Giordano) 3. 吉西皮納波維瑞 (Giuseppina Boveri)
	國 籍	1-3 皆屬義大利
	住、居所	1. 義大利托透納 I-15057 佩德米契里達卡波納拉 19 號 2. 義大利托透納 I-15057 寇梭當歐瑞尼 87 號 3. 義大利托透納 I-15057 透瑞諾 25 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	辛寇工程股份有限公司 Sinco Engineering S.p.A.
	國 籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利托透納 I-15057 羅卡里塔瑞布羅卡
	代 表 人 姓 名	威透瑞歐吉梭費 (Vittorio Ghisolfi)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線



305770
修正
補充

(請送三圖二件)

申請日期	83.5.16
案號	83104391
類別	B01D 5%, B01J 1%

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 (84年6月修正)

一、發明 名稱	中 文	純化含有有機雜質之惰性氣體的方法
	英 文	Process for the purification of inert gases containing organic impurities
二、發明 創作人	姓 名	1. 吉度吉梭費 (Guido Ghisolfi) 2. 達羅左丹奴 (Dario Giordano) 3. 吉西皮納波維瑞 (Giuseppina Boveri)
	國 籍	1-3 皆屬義大利
	住、居所	1. 義大利托透納 I-15057 佩德米契里達卡波納拉 19號 2. 義大利托透納 I-15057 寇梭當歐瑞尼 87號 3. 義大利托透納 I-15057 透瑞諾 25號
三、申請人	姓 名 (名稱)	辛寇工程股份有限公司 Sinco Engineering S.p.A.
	國 籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利托透納 I-15057 羅卡里塔瑞布羅卡
	代 表 人 姓 名	威透瑞歐吉梭費 (Vittorio Ghisolfi)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：純化含有有機雜質之惰性氣體的方法)

本發明揭示純化含有機性質雜質的惰性氣體，特別是來自聚酯樹脂的固態縮聚作用反應器的氣體(氮氣)的方法，係包括對存在的雜質，在250°C和600°C間之溫度下，藉著使用於多孔固態載體上的鉑或鉑/鈀催化劑，以化學計量的量(或稍高於此量)之氧作氣體處理，且氣體直接循環到縮聚作用反應器中，再被乾燥，以除去因雜質氧化作用所產生的水。

英文發明摘要(發明之名稱：Process for the purification of inert gas)

Process for the purification of inert gases containing impurities of organic nature particularly of gas (nitrogen) coming from solid state polycondensation reactors of polyester resins including the gas treatment with the stoichiometric quantity (or slightly higher) of oxygen as regards the present impurities at a temperature between 250° and 600°C by using Pt or Pt/Pd catalysts supported on a porous solid and the gas recycling directly to the polycondensation reactor before drying to eliminate the water produced during the reaction of impurities oxidation.

305770

86-23

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

第 83104391 號「純化含有有機雜質之惰性氣體的方法」專利案
(86年2月修正)

六申請專利範圍

1. 一種自含有有機化合物雜質進行純化惰性氣體的方法，此方法中添加以氧的氣體或含有氧的氣體，在溫度為 250℃ 和 600℃ 之間，被循環到含有鉑或鉑及鈦混合物之催化劑載床上，而該催化劑係被載於一惰性多孔之載體上，且其中有機化合物係形成自包括乙醛和乙二醇之醛類和醇類以及乙二醇寡物類者，其特徵為，所用的氧氣量是對應於雜質的化學計量之量，或多於此量以使於載床出口處氣體中所含氧之量不多於 10ppm 者。
2. 一種自含有有機化合物雜質進行連續純化氣體的方法，方法中添加以氧的氣體或含有氧的氣體，在溫度為 250℃ 和 600℃ 之間，被循環到含有鉑或鉑及鈦混合物之催化劑載床上，而該催化劑係被載於一惰性多孔之載體上，且其中有機化合物係形成自包括乙醛和乙二醇之醛類和醇類以及乙二醇寡物類者，其特徵為，所用的氧氣量是對應於雜質的化學計量之量，或多於此量以使於載床出口處氣體中所含氧之量不多於 10ppm 者，其中氧化作用的化學計量係藉由連接於催化劑載床出口處，適於偵測氧 ppm 濃度具有分析回答時間少於 5 秒的氧氣檢偏器來監控者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第 2 項的方法，其中要被純化的氣體係來自聚酯樹脂的固態縮聚反應器，純化後，先作乾燥處理，除去於氧化作用階段中生成的水，再被循環到反應器中。
4. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中惰性氣體為氮氣或含有氮氣之氣體。
5. 如申請專利範圍第 2 或 3 項的方法，其中催化劑是由鉑及鈮承載於具有表面積大於 70/80 平方米/克及孔隙度為 0.4~0.6 立方厘米/克的伽瑪氧化鋁載體上而形成的。
6. 如申請專利範圍第 5 項的方法，其中催化劑載床的溫度維持在 250℃ 和 350℃ 之間。
7. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中檢偏器為用於氧的氧化銦感知器。
8. 如申請專利範圍第 2，3 或 4 項之方法，其中空氣被用作為含有氮氣之氣體。

裝

訂

線