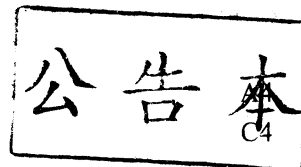


申請日期	90 年 6 月 1 日
案 號	90113392
類 別	C07C ²⁹ / ₄₈



(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	超高純度異丙醇之製法
	英 文	Process for producing ultra-high purity isopropanol
二、發明 創作人	姓 名	(1) 保羅·伯頓 Burton, Paul Ernest (2) 丹尼斯·戴佛倫 Davoren, Dennis J. (3) 帝摩斯·狄恩 Dean, Timothy P.
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國 (3) 美國
	住、居所	(1) 美國路易斯安那州·貝頓洛格·奇普漢路一〇一五號 1015 Chippenham Drive, Baton Rouge, Louisiana 70808, U.S.A. (2) 美國路易斯安那州貝頓洛格高地橡樹路三四六號 346 Highland Oaks Drive, Baton Rouge, Louisiana 70810, U.S.A. (3) 美國路易斯安那州貝頓洛格西春風廣場一〇二四八號 10248 West Springwind Court, Baton Rouge, Louisiana 70810, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 瑪格瑞特·哈瑞斯 Harris, Margaret L.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司 ExxonMobil Chemical Patents Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州海灣鎮海灣大道五二〇〇號 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 瑪格瑞特·哈瑞斯 Harris, Margaret L.

申請日期	90 年 6 月 1 日
案 號	90113392
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 約翰·摩特洛 Motlow, John P. (5) 查理斯·亞布洛 Yarbrough, Charles M.
	國 籍	(4) 美國 (5) 美國
	住、居所	(4) 美國路易斯安那州貝頓洛格克萊兒波恩路一〇二四號 1024 Clairborn Road, Baton Rouge, Louisiana 70810, U.S.A. (5) 美國路易斯安那州貝頓洛格寧靜廣場一八六二六號 18626 Tranquility Court, Baton Rouge, Louisiana 70810, U.S.A.
	姓 名 (名稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國 2000 年 6 月 2 日 09/587,103 ☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

發明範圍

本發明係關於超高純度異丙醇之製法。更特別地，本發明係關於金屬雜質含量低於 100ppt 且水含量低於 100ppm 的超高純度異丙醇之製法。

發明背景

半導體製造操作的晶圓表面必須儘可能乾淨。有時這有些困難，在晶圓或晶片以水溶液清洗之後乾燥時更是如此。乾燥程序通常會導致點形成，在表面上留下所不欲的殘渣。此會在製程中導致缺陷。

一個解決此殘留問題的方法是在以水溶液清洗之後立刻以含異丙醇的清洗液清洗。此異丙醇迅速蒸發且不會留下渣質。

為使此方法有效，異丙醇必須極為純淨。此新的要求衍生出對於將異丙醇純化至不尋常高純度(基本上，污染物和水為 ppm 和 / 或以下)的方法之需求。

許多專利案描述用以製造高純度異丙醇之方法。但這些專利案都未曾提及本發明所描述和提出專利之申請的方法。

1999 年 2 月 9 日發佈之 Adams 等人的美國專利案第 5,868,906 號提出用以使不純的異丙醇脫水和純化的方法，其藉由在第一個蒸餾管中，自水含量低於 2000ppm 的異丙醇溶液移除實質上所有的水和任何沸點比異丙醇來得低的有機雜質。塔頂餾出產物含沸點比異丙醇來得低的有機物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

質及異丙醇 / 水的二元共沸物。來自第一個蒸餾管的塔頂餾出產物進入第二個蒸餾管，於此處取得低沸點塔頂餾出產物並過濾至所欲規格。

1952 年 7 月 22 日發佈之 Brooks 的美國專利案第 2,604,440 號提出一種方法，其中，藉由在硫酸存在時，自異丙醇 - 水的二元共沸物移除水而將異丙醇加以純化。

1983 年 8 月 16 日發佈之 Tedder 的美國專利案第 4,399,000 號提出一種製造幾乎無水的醇之方法。此方法之步驟包含：以含有醇之萃取劑的有機溶劑系統萃取含水醇，藉此形成有機溶劑 - 醇相和含水相，及真空蒸餾此有機溶劑 - 醇相，藉此得到幾乎無水的醇產物。

1996 年 12 月 17 日發佈之 Marker 的美國專利案第 5,585,527 號和 1996 年 11 月 5 日發佈之 Marker 等人的美國專利案第 5,571,387 號提出的方法包含藉分餾而蒸餾及在單一槽中藉蒸汽穿透而得以膜分離。此蒸餾區位於膜分離區上游或下游。此方法可用以分離醇(如：異丙醇)和水。

1999 年 4 月 27 日發佈之 Berg 的美國專利案第 5,897,750 號提出使用萃取性蒸餾而分離丙酮、異丙醇和水的方法。

Mita 等人的美國專利案第 5,494,556 號提出一種用以分離液體混合物(如：異丙醇和水)的方法。此方法中，液體混合物受熱之後施用於預蒸發膜組以分離可穿透的液體組份，一部分未穿透的液體循環通過循環管線進入液體混合物進料管之加熱器前處，未穿透液體的剩餘部分在系統

五、發明說明 §)

外萃取，其中，測定液體混合物進料管(未穿透的液體於此與液體混合物混合)或用於未穿透的液體的循環管之溫度，測得的溫度在預定範圍以外時，供應新的液體混合物和/或停止萃取未穿透的液體。

以前技藝提出的方法未盡符合現今顧客(如：半導體工業)的要求。因此，須有用以製備超高純度異丙醇的方法來符合顧客的新要求。

本發明亦提出許多其他優點，此將述於下文中。

發明概述

本發明針對超高純度異丙醇之製法。此方法之步驟包含：(a)將包含至少約 99.9 重量%異丙醇的進料流餵入分離管柱中；(b)將異丙醇分離成自分離管柱塔頂取得的塔頂餾出流和自分離管柱底部取得的餾底流；及(c)於點(i)低於進料流進入分離管柱但高於餾底流處或(ii)高於進料流進入分離管柱但低於塔頂餾出流處移出高純度異丙醇，其中，高純度異丙醇的金屬含量低於約 1ppb 且水含量低於約 100ppm。視情況地，此方法包括在自分離管柱移出高純度異丙醇之後，使高純度異丙醇通入離子交換樹脂的進一步步驟，藉此形成任何金屬雜質含量低於 100ppt 的超高純度異丙醇。

高純度異丙醇亦可製自包含下列步驟之方法：

(a) 將包含至少約 99.9 重量%異丙醇的進料流餵至分離管柱中；及(b)將異丙醇分離成自分離管柱塔頂取得的塔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

頂餾出流和自分離管柱底部取得的餾底流，其中，塔頂餾出流包含金屬含量低於約 1ppb 且水含量低於約 100ppm 的高純度異丙醇。自塔頂餾出流收集高純度異丙醇之後，此高純度異丙醇可以進一步加工通過離子交換樹脂，藉此形成含低於 100ppt 金屬雜質的超高純度異丙醇。

參考下列說明和附圖(其中，類似組件以類似編號表示)，會更瞭解本發明的其他和進一步目的、優點和特徵。

附圖簡述

附圖 1 是本發明的第一個實施例的流程圖；

附圖 2 是本發明的第二個實施例的流程圖；

附圖 3 是本發明的第三個實施例的流程圖；

附圖 4 是異丙醇產物之選用的離子交換、過濾和再循環步驟之流程圖；

附圖 5 是異丙醇產物之選用的離子交換和過濾步驟之流程圖；而

附圖 6 是用以製造 99.9 重量%異丙醇的流程圖。

元件對照表

10:分離管柱	20:過濾裝置
30:離子交換樹脂	100:無水異丙醇
110:塔頂餾出流	120:餾底流
130:蒸汽側流	140:高純度異丙醇產物
90:留置槽	145:再循環管線

五、發明說明(6)

50:第一蒸餾管	60:第二蒸餾管
70:第三蒸餾管	160:粗製的異丙醇
170:輕質有機物	180:經部分純化的含水異丙醇
190:含水異丙醇	200:餾底流
210:塔頂餾出流	

發明詳述

附圖 1 中，利用分離管柱 10 製得高純度異丙醇。無水異丙醇 100(至少約 99.9 重量%異丙醇)餵至分離管柱中。來自分離管柱的塔頂餾出流 110 是約 5 至 30 重量%異丙醇，餾底流 120 是約 5 至 30 重量%異丙醇。高純度異丙醇以蒸汽側流 130 形式取得，其金屬含量低於約 1ppb 且水含量低於約 100ppm。此符合半導體工業的嚴格要求。附圖 1 中，蒸汽側流於低於進料口點但高於餾底流處取自分離管柱。但視分離管柱構造而定，蒸汽側流可以取自分離管柱之高於進料入口點但低於塔頂餾出流處，此如附圖 2 所示者。此外，附圖 1 所示方法中，顯現使高純度異丙醇通過離子交換樹脂 30 之後通過過濾裝置 20 的選用步驟。或者，離子交換樹脂可位於濾器之後，此如附圖 5 所示者。一旦經離子交換樹脂處理，高純度異丙醇成為超高純度異丙醇，其任何金屬雜質含量低於約 100ppt。另一實施例中，留置槽 90(其可為輸送容器)之後可以有再循環管線 145 使得超高純度異丙醇一或多次通過過濾裝置，此如附圖 4 所示者。

製造高純度異丙醇的方法的起點是將異丙醇餵至或供

五、發明說明 6)

應至分離管柱。此異丙醇是至少 99.9 重量%異丙醇，其可製自多種方法。一個用以製造至少 99.9 重量%異丙醇溶液的方法示於附圖 6，其中，粗製的異丙醇 160 先藉由移除沸點低於異丙醇的輕質有機物 170 而純化。此可於分離單元(如：第一個蒸餾管 50)中進行，粗製異丙醇於此蒸餾。在第一個蒸餾管中，藉萃取式蒸餾，輕質有機物以塔頂餾出產物形式被移除，而經部分純化的含水異丙醇 180 以餾底物形式取得。經部分純化的含水異丙醇之後在第二個分離單元(如：第二個蒸餾管 60)進行另一分離處理。第二個蒸餾管藉由共沸蒸餾分離水和異丙醇。此製得含水異丙醇 190，其以塔頂餾出產物形式取自第二個蒸餾管並在第三個分離單元(如：第三個蒸餾管 70)中進一步純化。餾至第三個蒸餾管的此含水異丙醇的水含量約 14 重量%或以下。第三個蒸餾管藉由三元共沸蒸餾而自異丙醇溶液移除幾乎所有的水。三元共沸蒸餾須使用除了異丙醇和水以外的第三種組份，其再循環並再用於塔內部。自異丙醇溶液移除水，使得無水異丙醇溶液 100 是含 200-500ppm 有機雜質且水氣含量為 100ppm 或以下之至少約 99.9 重量%異丙醇。此無水異丙醇產物適用於以附圖 1、2 和 3 作為例子的本發明之方法中。

分離管柱 10 可以是任何能夠用以自液體分離、過濾、蒸餾、純化或萃取出組份的裝置。例如，分離管柱可以是蒸餾管。此分離步驟用以移除沸點與異丙醇不同的組份。塔頂餾出流 110 是約 5 至 40 重量%異丙醇且其所含沸點低於

五、發明說明()

異丙醇的組份濃度提高。餾底流 120 是約 5 至 40 重量%異丙醇且其所含沸點高於異丙醇的組份濃度提高。

在分離法中，自分離管柱 10 移除高純度異丙醇的點係經過小心分析而得者。可於整個程序中取得樣品。於金屬含量是 1ppb 且水氣含量是 100ppm 處移除高純度異丙醇產物。

較佳實施例中，分離管柱 10 可以是具約 20 至 70 個塔盤的蒸餾管。因為異丙醇進料 100 是至少 99.9 重量%異丙醇，蒸餾管以具約 30 至 60 個塔盤者為佳。基本上，進料口位於第 20 至 50 個塔盤之間。視蒸餾管構造而定，蒸汽側流 130 位於進料口上方或下方。小心地選擇蒸汽側流的位置，以確保選擇的異丙醇流具高純度和品質。即，金屬含量低於約 1ppb 且水含量低於約 100ppm 的高純度異丙醇。以於約第 20 和 50 個塔盤之間取得蒸汽側流為佳。

另一實施例中，用以製造高純度異丙醇的方法示於附圖 3。進料流是至少約 99.9 重量%異丙醇的進料流進入分離管，如：蒸餾管 10。此至少約 99.9 重量%異丙醇分離成自分離管柱頂部取得的塔頂餾出流 110 和自分離管柱底部取得的餾底流 120。來自蒸餾管的塔頂餾出產物 110 以高純度異丙醇產物形式收集，其金屬含量低於約 1ppb 且水含量低於約 100ppm。視情況地，此高純度異丙醇產物藉由將高純度異丙醇通過過濾裝置 20 而過濾以移除顆粒。此高純度異丙醇可以進一步以離子交換樹脂 30 處理。此得到任何金屬雜質含量低於約 100ppt 的超高純度異丙醇。此處，同樣地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 6)

，如附圖 3 所示者，過濾裝置可以置於離子交換樹脂之後。

分離異丙醇溶液的步驟可以在任何能夠用以分離、分餾、蒸餾、純化或萃取出異丙醇的裝置(如：分離管柱 10)中進行。在附圖 3 所示的實施例中，塔頂餾出流 110 和餾底流 120 得自分離步驟。塔頂餾出流是進料流 100 的約 60 至 98 重量%，其含有沸點低於異丙醇的組份，而餾底流是進料流的約 2 至 40 重量%。較佳情況中，塔頂餾出流是進料流的約 70 至 80 重量%，而餾底流是進料流的約 2 至 30 重量%。

自離開蒸餾管 10 的塔頂餾出產物收集高純度異丙醇。此處，高純度異丙醇的任何金屬雜質的金屬含量低於 1ppb 且水氣含量低於 100ppm。

一旦製得高純度異丙醇，離子交換樹脂可以視情況地含括於本發明所述的任何方法中。如前面所討論者，附圖 1 和 2 所示的程序中有離子交換樹脂 30。此離子交換樹脂由含帶有正或負離子電荷的結合基團之固定相構成。此外，可被置換的樹脂上有可交換的平衡離子。藉由含括以離子交換樹脂處理高純度異丙醇的步驟，得到超高純度異丙醇，此處的超高純度異丙醇所含任何金屬雜質低於約 100ppt。此額外步驟藉由移除額外金屬雜質和平衡離子(如：陰離子和陽離子)進一步純化此高純度異丙醇。

離子交換樹脂 30 可以是能夠移除金屬雜質之任何適當的樹脂。金屬雜質包括所有金屬離子(如：鈉、鉀、鈣和鐵)。此離子交換樹脂以陽離子樹脂、陰離子樹脂或它們的混

五、發明說明 ()

合物為佳。一種這樣的樹脂可購自 Rohm and Haas，以註冊名稱 AMBERLITE UP604 RESIN 或 AMBERJET UP6040 銷售。使用酸性樹脂時，移除陽離子，此包括大部分的金屬。此時，超高純度異丙醇可以陰離子樹脂進行額外處理以進一步移除陰離子。吸收陽離子金屬所釋出的陰離子平衡離子會被陰離子樹脂所吸收。此外，陰離子樹脂能夠自異丙醇移除微量酸性化合物，此會釋出陽離子。此樹脂之選擇視須移除的物種而定。單一樹脂床可以單獨使用或併用。此外，所用的離子交換樹脂可以是由浸有樹脂的濾器或膜構成的混合裝置。

此方法可以另含有使高純度異丙醇或超高純度異丙醇通過過濾裝置 20 的選用步驟。附圖 1 中，過濾裝置位於離子交換樹脂之後。此過濾裝置可以是能夠移除粒徑在 0.05 微米至 10 微米範圍內顆粒之任何適用的裝置。此過濾裝置以選自膜、微過濾裝置或濾筒、超過濾裝置或其組合為佳。膜是簡單的穿透或半透材料，橫跨材料兩側地施以驅動力，二或多種物種以不同輸送速率穿透膜。此驅動力基本上是以壓力或濃度梯度形式施用。各種物種橫越膜的不同速率源自於尺寸、溶解度或擴散度不同或這些原因之組合。適當的膜包括，但不限定於，陶瓷膜、聚合物膜、金屬膜或它們的組合。此處，同樣地，藉本發明之方法製得的高純度異丙醇可以通過這樣的過濾裝置，以移除所有細粒。

可以改變前面所述方法，使得過濾裝置位於離子交換

五、發明說明(10)

樹脂 30 之前。這樣的配置中，通過過濾裝置而移除所不欲顆粒而得到高純度異丙醇產物。

為說明本發明而提出下列實例。但應瞭解本發明不限於所述實例。

實例 1

含 350ppt 鈣、136ppt 鉀和 544ppt 鈉的異丙醇流以每小時 30 體積 / 體積樹脂通過 24 英吋 AMBERLILTE UP604 樹脂床。流出液含 50ppt 或以下的鈣、50ppt 或以下的鉀和 34ppt 或以下的鈉。

實例 2

過濾實驗結果列於下面的附表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (1)

顆粒尺寸 (微米)	每毫升的顆粒計數							
	濾器#1		濾器#2		濾膜#1		濾膜#2	
	前濾器	後濾器	前濾器	後濾器	前濾膜	後濾膜	前濾膜	後濾膜
	1400	790	4200	1200	12000	200	12000	1000
∞ 0.30	290	180	1300	290	6400	110	5500	260
∞ 0.50	52	18	110	25	3700	69	3000	62
∞ 1.00	11	2.8	10	607	1500	37	1100	19
∞ 2.00	2.2	1	1.6	1.2	43	3	31	2.3
∞ 5.00	1	1	1	1	5.3	<1	2.5	<1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

已經以其較佳形式說明本發明。嫻於此技藝者知道能夠在不違背以下列申請專利範圍定義之本發明之精神和範圍的情況下作改變和修飾。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

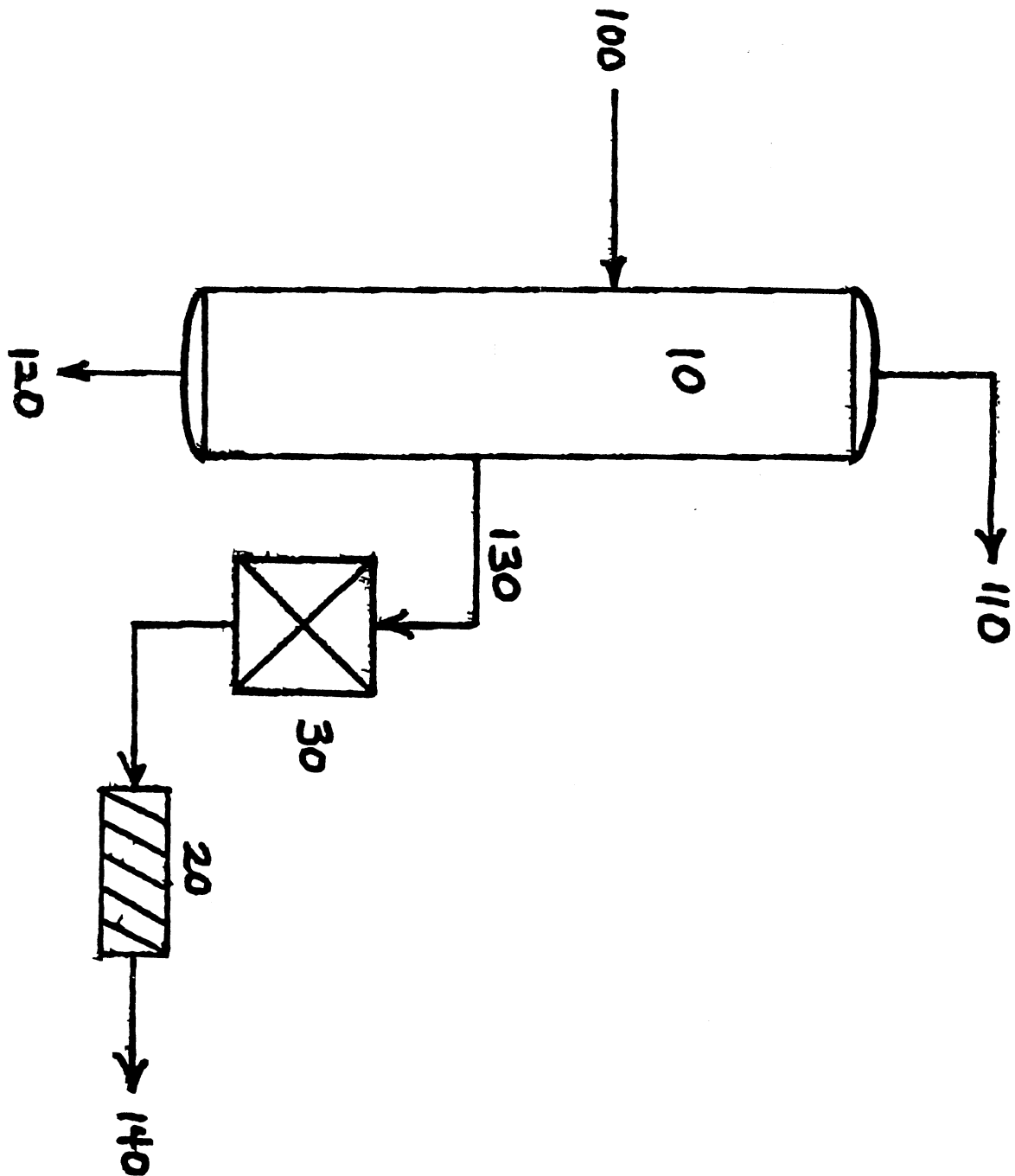
訂

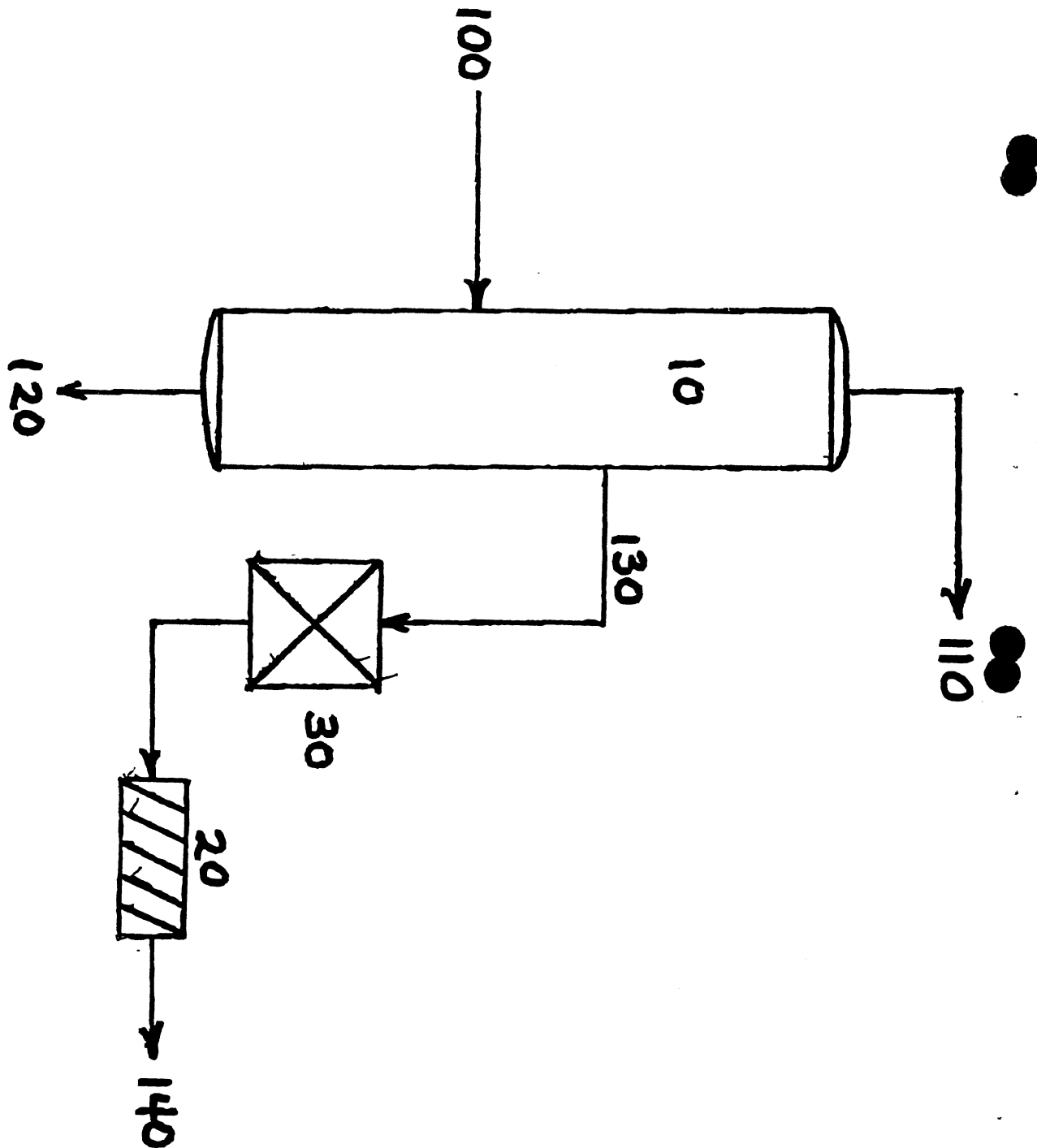
四、中文發明摘要 (發明之名稱： 超高純度異丙醇之製法)

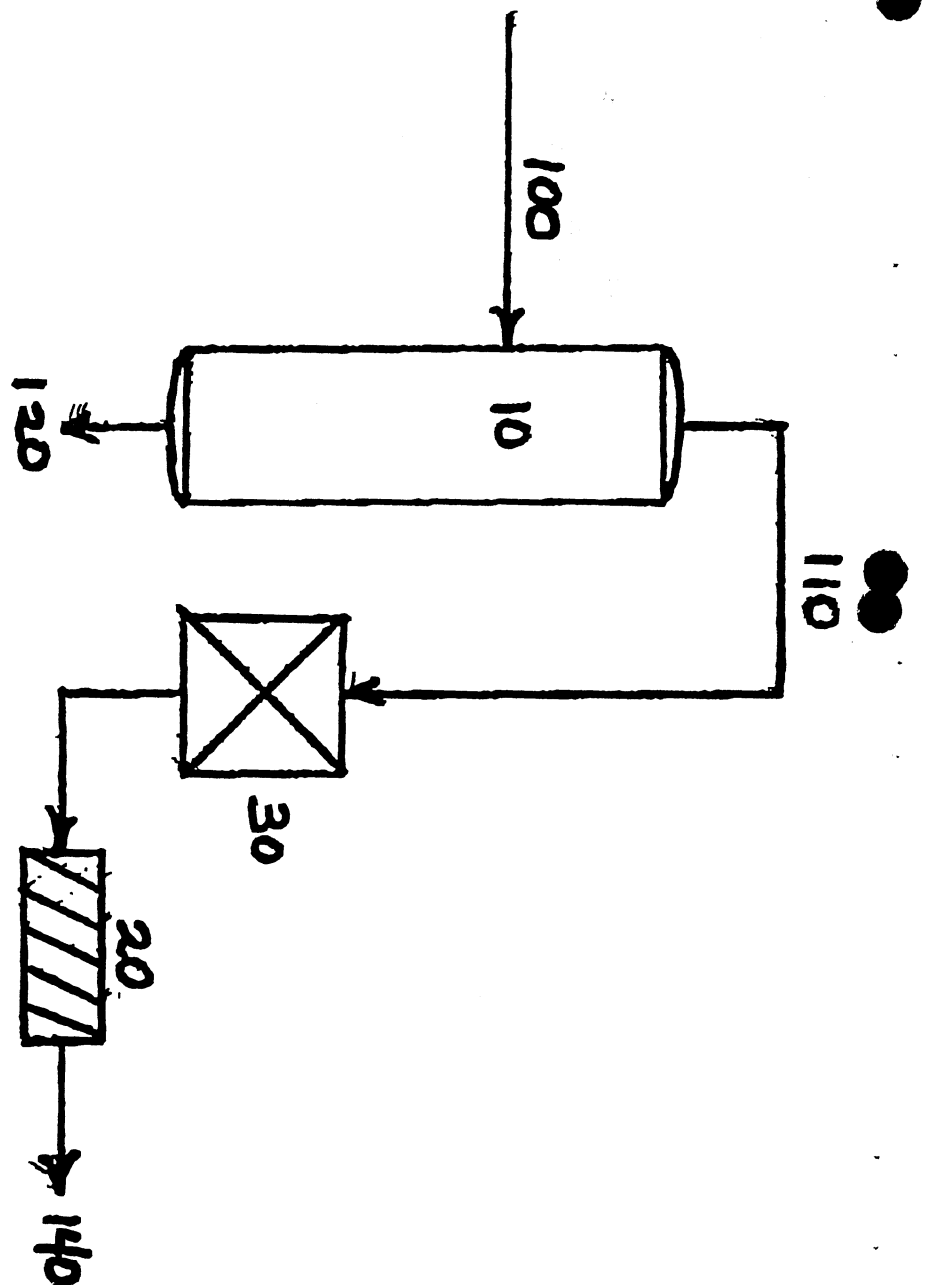
一種用以製造高純度異丙醇之方法。一個實施例中，此方法之步驟包含：(a)將包含至少約 99.9 重量%異丙醇的進料流餵入分離管柱中；(b)將異丙醇分離成自分離管柱塔頂取得的塔頂餾出流和自分離管柱底部取得的餾底流；及(c)於點(i)低於進料流進入分離管柱但高於餾底流處或(ii)高於進料流進入分離管柱但低於塔頂餾出流處移出高純度異丙醇，其中，高純度異丙醇的金屬含量低於約 1ppb 且水含量低於約 100ppm。視情況地，此方法包括在自分離管柱移出高純度異丙醇之後，使高純度異丙醇通入離子交換樹脂的步驟，藉此形成任何金屬雜質含量低於 100ppt 的超高純度異丙醇。

英文發明摘要 (發明之名稱： Process for producing ultra-high purity isopropanol)

A process for producing high purity isopropyl alcohol. In one embodiment, the process comprising the steps of: (a) feeding a feed stream comprising at least about 99.9 wt.% isopropyl alcohol into a separation column; (b) separating the isopropyl alcohol into an overhead stream taken overhead from the separation column and a bottoms stream taken as bottoms from the separation column; and (c) removing the high purity isopropyl alcohol at a point: (i) below where the feed stream enters the separation column but above the bottoms stream, or (ii) above where the feed stream enters the separation column but below the overhead stream, wherein the high purity isopropyl alcohol has a metals content of less than about 1 ppb and a water content of less than about 100 ppm. Optionally, the process includes the step of passing the high purity isopropyl alcohol through an ion exchange resin after removing the high purity isopropyl alcohol from the separation column, thereby forming an ultra-high purity isopropyl alcohol that contains less than 100 ppt of any metal impurity.

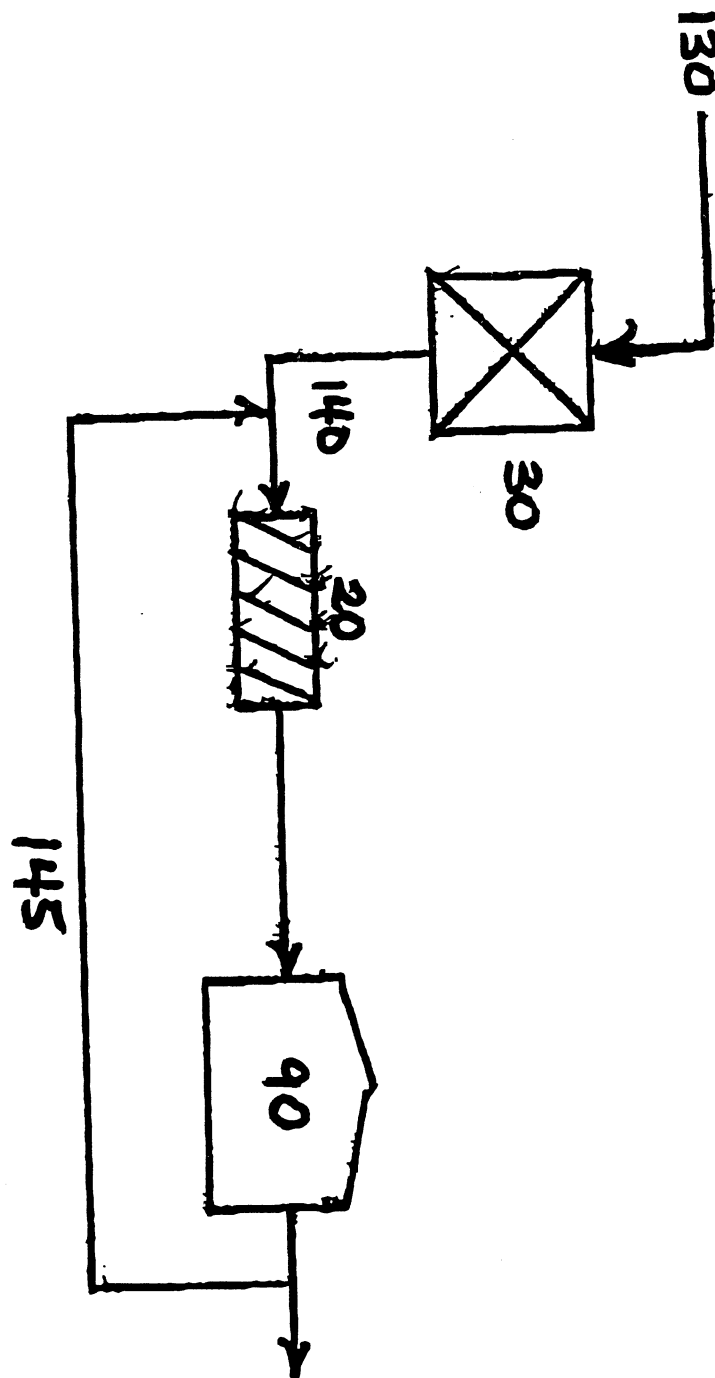






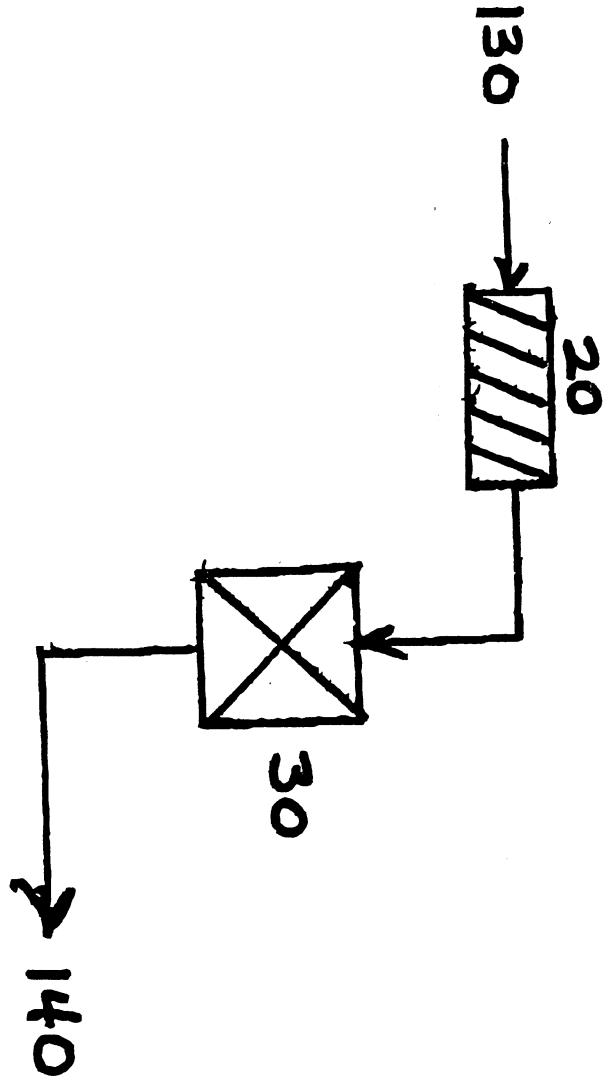
3

1239944



4

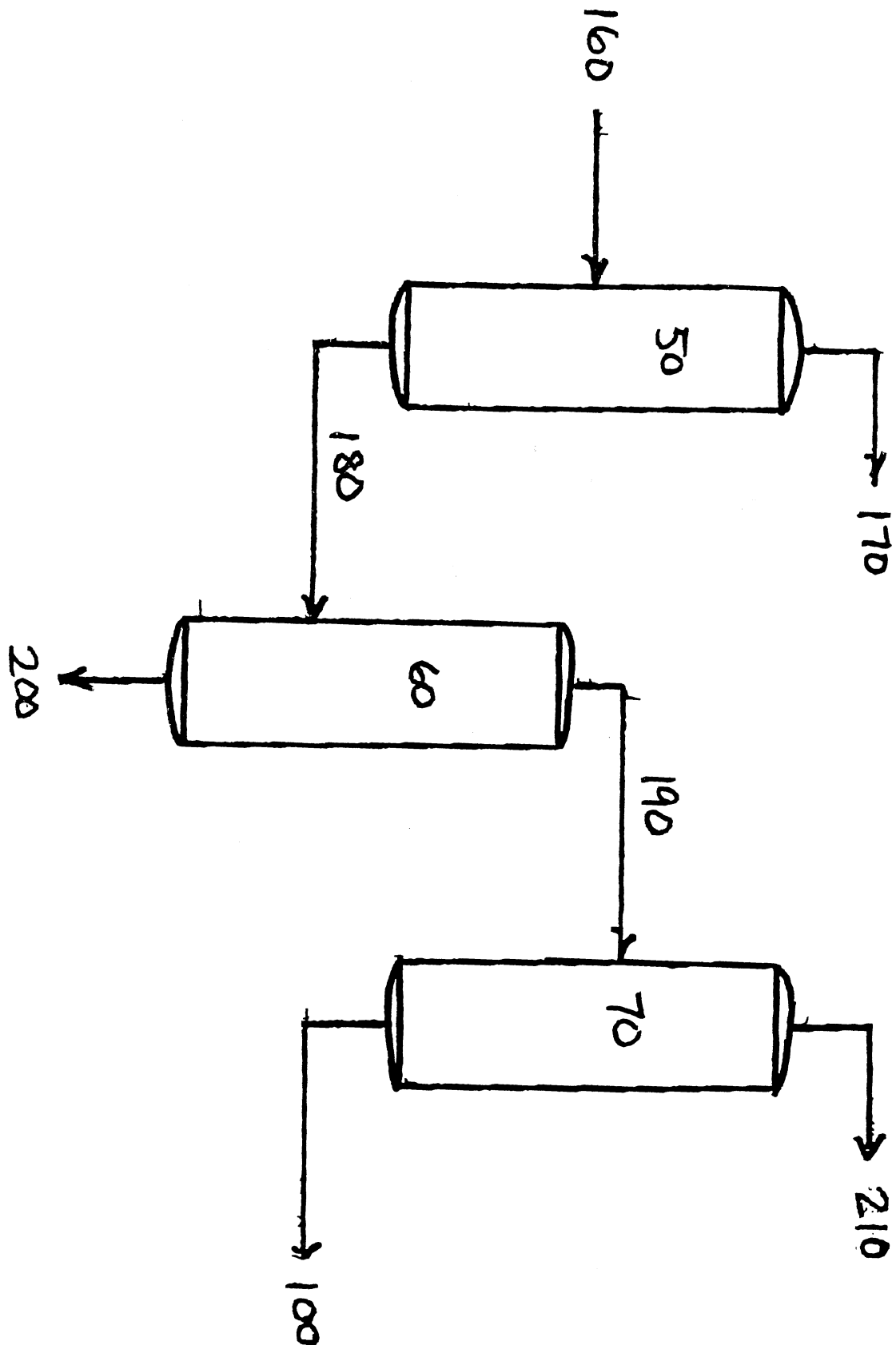
I239944



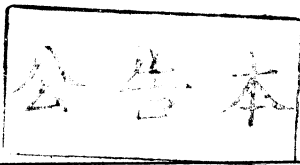
5

5

I239944



6



六、申請專利範圍

附件： 2A

第 90113392 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 替換 本

民國 94 年 6 月 7 日 修正

1. 一種用以製造高純度異丙醇之方法，其特徵在於其步驟包含：

(a) 將主要由至少 99.9 重量%異丙醇組成的進料流餵入分離管柱中，且該進料流含有 200 至 500ppm 有機雜質以及 100ppm 或以下之水含量；

(b) 將該進料流分離成自該分離管柱塔頂取得的塔頂餾出流和自該分離管柱底部取得的餾底流，其中該塔頂餾出流所含沸點低於異丙醇的組份濃度提高，該餾底流所含沸點高於異丙醇的組份濃度提高，且該塔頂餾出流與餾底流中的任何異丙醇不為高純度異丙醇；及

(c) 於點

(i) 低於該進料流進入該分離管柱但高於該餾底流處，
或

(ii) 高於該進料流進入該分離管柱但低於該塔頂餾出流處，

移出該高純度異丙醇成一蒸汽側流，

其中，該高純度異丙醇的金屬含量低於 1ppb 且水含量低於 100ppm。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，另包含在自該分離管柱移出該高純度異丙醇之後，使該高純度異丙醇

(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

通過濾器的步驟，其中，該濾器選自膜、微過濾濾筒、超過濾裝置和它們的組合。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該濾器是膜，選自陶瓷膜、聚合物膜、金屬膜和它們的組合。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，另包含使該高純度異丙醇通過離子交換樹脂的步驟，藉此形成任何金屬雜質含量低於 100ppt 的超高純度異丙醇。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，該離子交換樹脂是選自陽離子樹脂、陰離子樹脂及它們的混合物中之至少一種樹脂。

6.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，另包含使該超高純度異丙醇通過濾器的步驟，其中，該濾器選自膜、微過濾濾筒、超過濾裝置和它們的組合。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該濾器是膜，選自陶瓷膜、聚合物膜、金屬膜和它們的組合。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該分離管柱是蒸餾管。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該塔頂餾出流是該進料流的 5 至 30 重量%，而該餾底流是該進料流的 5 至 30 重量%。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，製造該至少 99.9 重量%異丙醇的方法包含使用三元共沸物，將水含量不超過 14 重量%的異丙醇溶液加以蒸餾的步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線