

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92103443 ※IPC分類：B01D 13/06
 ※申請日期：92年02月19日

壹、發明名稱：

(中文) 從氣體中去除污染物之方法與系統
 (英文) Method and system for removing contaminants from gases

貳、發明人(共3人)

發明人 1

姓 名：(中文) 麥可·強森
 (英文) Johnson, Michael Clinton
 住居所地址：(中文) 美國紐約州格蘭島詹姆斯鎮路六十六號
 (英文) 66 Jamestown Road, Grand Island, NY 14072, U. S. A.

參、申請人(共1人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 普雷瑟科技股份有限公司
 (英文) Praxair Technology, Inc.
 住居所地址：(中文) 美國康乃狄克州丹柏立舊里治堡路三十九號
 (或營業所) (英文) 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06810- 5113, U.S.A.
 國 籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.
 代 表 人：(中文) 1.瓊安·耶兒莎
 (英文) 1.Jelsa, Joann M.

發明人 2

姓名：(中文) 卡爾·亨姆
(英文) Heim, Carl Joseph
住居所地址：(中文) 美國紐約州阿模斯特托納萬達克里克路三
三六五號
(英文) 3365 Tonawanda Creek Road, Amherst, NY
11228, U. S. A.

發明人 3

姓名：(中文) 約翰·布林翰
(英文) Billingham, John Fredric
住居所地址：(中文) 美國紐約州格茲維爾戴芬路十九號
(英文) 19 Daven Road, Getzville, NY 14068,
U.S.A.

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.美國 ; 2002/02/19 ; 60/358,065

(1)

玖、發明說明

相關申請案

此申請案申告 2002 年 2 月 19 日提出申請的 U.S. Provisional Application No. 60/358,065 之權利。茲將前述申請案中所揭示者列入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關從氣體中去除污染物之方法與系統。

【先前技術】

供應給食品和飲料顧客的二氧化碳通常符合已知的 Enhanced Ingredient Grade (EIG) 純度規格。此純度的二氧化碳足以用於食品和飲料，大多數設備可製得。

一些應用要求二氧化碳純度比 EIG 來得高。例如，超臨界流體萃取和超臨界流體層析法須要少量較高純度二氧化碳。較高純度二氧化碳的類型包括超臨界流體萃取 (SFE) 和超臨界流體層析法 (SFC) 等級。這些二氧化碳等級通常以鋼瓶施用。

最近有人提出須要高純度和超高純度 (UHP) 二氧化碳的其他應用。這些包括藥物處理、半導體加工 (如：光阻物移除和晶圓潔淨)、微電機系統 (MEMS) 乾燥及金屬標的物潔淨。

以前純化二氧化碳的方法包括蒸餾。單階段蒸餾是常用的技巧，其中，自整體槽或鋼瓶取得二氧化碳蒸汽並通

(2)

過冷凝單元，於冷凝單元中部分凝結。重質污染物濃縮於所得液相中。所得經純化的蒸汽相輸至應用。自蒸汽空間釋出，污染物濃度降低約輸送液體中約一個級數。此方式的效能視凝結壓力而定。此壓力提高時，蒸汽相中的重質組份濃度提高。因此。較低壓力可使分離效果較佳。不幸地，二氧化碳於低壓無法以液體存在，此使得這些壓力下的單階段蒸餾無效。可進行單階段蒸餾的這些壓力下，就須要高純度和 UHP 二氧化碳的應用而言，污染物移除程度無法被接受。此外，自鋼瓶移出蒸汽時，壓力下降。如果壓力迅速下降，液體沸騰會引發嚴重問題。此干擾會將小珠滴注入蒸汽空間中。這些珠滴(含有較大量污染物)會與蒸汽一起排出。

另一自二氧化碳移除污染物的方式是吸附。二氧化碳通過含有吸附材料(如：活性炭)的床。污染物吸附於材料上，污染物較少的二氧化碳流動離開床。

美國專利案第 5,470,154 號提出使用兩個吸附床移除污染物及製得 99.999% 二氧化碳。一個床含有分子篩或氧化鋁，另一者含有活性炭。此純化方式於接近大氣壓實施，無法有效移除某些類型的污染物。

R.Zito, "CO₂ Snow Cleaning of Optics", Proceedings of SPIE, Vol.4096(2000)提出一種用吸附床解決供應 UHP 二氧化碳問題的裝置，此 UHP 二氧化碳可用於使用二氧化碳雪精密潔淨光學品之應用。

美國專利案第 6,099,619 號提出一種使用處(point-of-

(3)

use) 純化器，其藉由使二氧化碳通過吸附床或用以純化的床而，製造高純度二氧化碳蒸汽。此吸附床尺寸視所須的二氧化碳量和品質而定。

吸附床用以潔淨二氧化碳時有一些缺點。首先，因為大部分的吸附劑對於二氧化碳和污染物都具有強親和力，所以吸附床無法有效地自二氧化碳移除某些類型的污染物。此導致吸附位址競爭及吸附劑能力降低。再者，吸附床無法有效自二氧化碳移除某些尺寸的污染物。二氧化碳包括尺寸和組成範圍廣泛的分子，難以設計能夠捕捉所有這樣的分子以使二氧化碳達所須純度的吸附床列。

液體吸收純化法中，含污染物的二氧化碳蒸汽與乾淨的二氧化碳接觸。二氧化碳蒸汽中的污染物通常會某種程度地移動進入液態二氧化碳中，此純化二氧化碳蒸汽。純化效能視系統使氣體中的固態顆粒和氣溶膠珠滴與液態二氧化碳有效接觸的能力而定。污染物對於蒸汽和液態二氧化碳的相對親和性也會影響此純化法的能力。因此，此方式通常無法有效地移除對於液態二氧化碳的相對親和力極低或無親和力的污染物。

可以使用微粒濾器自二氧化碳移除污染物。美國專利案第 4,972,677 號提出使液態二氧化碳於汽化之後通過微粒濾器以純化。所得經純化的蒸汽之後再凝結。濾器下游，二氧化碳流動通過具有藉電或化學拋光潔淨之超光滑內表面的設備。通常，微粒濾器能夠移除固態污染物，但不足以移除液或蒸汽相污染物。即使液態氣溶膠珠滴大於濾

(4)

器的孔隙尺寸，珠滴仍能擠過濾器孔隙並再夾雜於濾器的氣體下游中。

美國專利案第 4,579,782 號提出使用聚結濾器以自壓縮氣流移除液態污染物顆粒(如：水和油)。聚結濾器與微粒濾器不同。珠滴收集於聚結濾器元件上並併成較大液滴。此合併的液滴自然成長至足以落於聚結濾器蓋底部，之後可移除此蓋。聚結濾器有效移除固體和液體粒子，但蒸汽分子通過聚結濾器。離開聚結物的流體之固態或液態粒子減少，但卻飽含蒸汽相污染物。此，固體量高時，必須以微粒濾器保護聚結濾器，以免後者堵塞。

美國專利案第 6,327,872 號提出一種輸送系統，其針對須要高純度二氧化碳的服務應用。濾器(聚結和 / 或吸附濾器)用以提高二氧化碳蒸汽純度。之後，此蒸汽於凝結器中凝結並於相當低壓引至兩個槽中。槽加熱以提高壓力。使用兩個槽，能夠不使用壓縮機或幫浦地輸送穩定液流。此方法通常無法移除液相和 / 或無法藉吸附濾器移除的污染物。

美國專利案第 5,976,221 號提出使用聚結濾器，之後以含有巨多孔聚合材料的吸附劑自壓縮空氣移除油。使用聚結劑使來自壓縮機的空氣中的液態油含量自 5 至 10ppm(重量計)降低至低於 1ppm。此巨多孔吸附劑用以使液態油和油蒸汽量自低於 1ppm 降至低於 10ppb。

熱催化氧化反應法中，利用與氧化劑(如：氧)之反應，形成二氧化碳和水，自氣體移除烴。Kohl and Nielsen,

(5)

"Gas Purification", 5th Ed., Gulf Publishing Company, Houston(1997)提出一種通用熱催化氧化反應系統，其用以自空氣流移除揮發性有機化合物(VOC)。此熱催化氧化反應系統具有三個單元操作：熱交換器、燃燒器和觸媒床。欲純化的空氣先通過熱交換器的一側，於此與離開觸媒床的熱氣間接觸。經加熱的空氣之後流至觸媒床，於此處與來自燃燒器的熱燃燒氣體混合而進一步提高溫度。此熱空氣流動通過觸媒，VOC於此處與氧反應形成二氧化碳和水。此反應釋出熱，空氣流溫度提高。此熱的經純化空氣離開觸媒床並流入熱交換器，於此處與輸入的空氣間接觸而冷卻。觸媒包括澱積於氧化鋁載體上的鉑族金屬。載體為丸粒形式(排列於填充反應器床中)或整體結構(其通道覆以觸媒材料)。排除使用丸粒狀觸媒的較早設計，較新穎的系統通常使用整體物。因為破壞低分子量烴(如：甲烷、乙烷)所須能量較高，所以 Kohl 和 Nielsen 提出的系統必須於非常高溫操作。

美國專利案第 5,612,011 號描述一種純化離開固態聚縮反應器之惰性氣體的方法。此惰性氣體與含氧氣體混合並送至熱催化氧化反應系統。此熱催化氧化反應系統包含鉑或以鉑為基礎之操作溫度介於 250 和 600°C 之間的催化床。離開此床之經純化的氣體被引至固態聚縮反應器，以去除氧化法期間內形成的水。

美國專利案第 5,738,835 號描述一種純化來自縮合聚合物之熱固相處理之氣體的方法。此氣體與含氧氣體混合

(6)

並加至熱催化氧化反應系統中。添加含氧氣體，使得離開熱催化氧化反應系統的流體中的一氧化碳含量維持介於30和100ppm(以體積計)之間。

'011和'835專利案皆以流出物中的一氧化碳含量為基礎地控制熱催化氧化反應單元的溫度。但此方式不適用以控制一些類型的污染物量。

美國專利案第5,914,091號描述一種使用處熱催化氧化反應系統，用以處理離開半導體製造單元的廢流。此廢流以風扇或鼓風器加壓，之後藉熱交換機和輔助加熱器溫熱至熱催化氧化反應單元操作溫度。其之後進入熱催化氧化反應單元。所得經純化流於熱交換器中冷卻至接近常溫，之後抽氣。此熱交換器和輔助加熱器用以進行廢氣流中所含VOC的自動熱催化氧化反應。定義上，VOC包括的物質如：甲烷和乙烷。結果是，熱催化氧化反應單元必須於非常高溫操作以確保VOC之氧化反應。

WO02/085528 A2描述一種用於緻密相應用處理的二氧化碳的方法。未經處理的二氧化碳被送至聚結濾器以移除大量烴雜質。之後送至膜濾器以移除水。最後，送至光或熱催化處理單元以於次臨界壓力移除輕質烴。所得經純化的二氧化碳送至濾器以移除任何殘留雜質。WO02/085528 A2指出其熱催化氧化反應單元的目的是要移除所有烴，特別指出其移除揮發性烴。因此，其必須於非常高溫操作。烴分析器亦用於揮發性烴的完全移除，其不適用以移除一些類型的污染物。

(7)

因此對於降低或儘量減少前述問題的方法和系統有需求存在。

【發明內容】

相較於以前的方法，目前的應用通常須要污染物含量較低的超純二氧化碳。本發明認為於高壓下，UHP 二氧化碳通常包括未溶解的污染物。改變條件會使得溶解的污染物沉澱，形成氣態二氧化碳和懸浮的污染物顆粒之氣溶膠。此懸浮的污染物顆粒會干擾二氧化碳應用。本發明一般係關於使用催化性氧化反應而純化二氧化碳。本發明提出一種方法，用以有效地移除溶解和未溶解的 NVOR，使得懸浮粒子不會干擾二氧化碳應用。

一個實施例中，本發明針對將經純化的二氧化碳供應至應用的方法，其步驟包含 a)測定經純化的二氧化碳中的非揮發性有機渣質的可接受量，使得經純化的二氧化碳於應用上之使用會得到可被接受的產物；b)使二氧化碳於控制溫度下暴於至少一種觸媒，以製得經純化的二氧化碳；和 c)將經純化的二氧化碳引至應用。

另一實施例中，本發明針對純化二氧化碳的方法，其步驟包含 a)二氧化碳暴於至少一種觸媒，其中，二氧化碳所處狀態選自接近臨界、臨界和超臨界狀態；及 b)使至少一部分污染物氧化，藉此形成經純化的二氧化碳。

本發明的另一實施例包括一種將經純化的二氧化碳輸至應用處的方法，其步驟包含 a)測定最低氧化反應溫度，

(8)

其中，使二氧化碳於此會得到經純化之二氧化碳的最低氧化反應溫度暴於觸媒，此二氧化碳用於應用時，會製得品質可被接受的產物；b)二氧化碳於實質上不高於最低氧化反應溫度的溫度暴於至少一種觸媒，藉此製得經純化的二氧化碳；及c)將至少一部分經純化的二氧化碳輸至應用處。

本發明具有數個優點。其提出熱催化氧化反應("catox")，此反應有效降低蒸汽和液相污染物量。實施此方法，移除自溶液沉澱出的污染物，形成二氧化碳氣體和二氧化碳粒子的氣溶膠。本發明之使用者可以將足夠的污染物部分予以氧化，使得二氧化碳可用於應用且不會有無法接受量的污染物顆粒沉積於產物內或上。

本發明認為用於一些應用時，揮發性烴(如：甲烷和乙烷)不會沉澱且不須移除，以於二氧化碳施用期間得到令人滿意的結果。此外，本發明認為會沉澱的較重的污染物不須被完全氧化，而是氧化至在二氧化碳施用期間內不會自溶液中沉澱出的程度即可。本發明得以鑑別出熱催化氧化反應單元溫度，此溫度是會沉澱出來的污染物會被氧化而輕質烴不會被氧化的溫度。此使得本發明得以於較低操作溫度和較低能量消耗的條件下實施。

本發明之方法可以接近臨界、臨界或超臨界二氧化碳進行，藉此消除進一步壓縮催化單元下游的必要性，可以省略可以將污染物引至二氧化碳中的相關設備，如：幫浦和/或壓縮單元。二氧化碳處於接近臨界、臨界或超臨界

(9)

狀態時，污染物之氧化的優點在於：在反應器中分解污染物，此通常會提高污染物在蒸汽相中的分率。

本發明使得二氧化碳之純化處理可用於所須二氧化碳流率較小的應用。也使得系統能夠附屬於已有二氧化碳流中，如：自鋼瓶輸出者。本發明可用以純化任何二氧化碳流，包括使用商業製造的液態二氧化碳。

【實施方式】

實施方式之詳細說明

由本發明的下列較佳實施例之更特別的描述會瞭解本發明的前述和其他目的、特徵和優點，附圖中。類似參考元件是指相同組件。附圖未規格化，說明本發明之原理時，會放大其尺寸。

本發明一般係關於使用二氧化碳之應用。較佳情況中，應用使用壓力低於約 10,000psia 的二氧化碳。應用使用壓力低於約 4,000psia 的二氧化碳更佳。本發明特別適用於所用二氧化碳處於接近臨界、臨界或超臨界相的應用。二氧化碳的臨界溫度是 31°C，臨界壓力是 1070psia(約 7377.4kPa)，三相點壓力和溫度分別是 75psia(約 517.1kPa)和 -57°C，常壓的昇華溫度約 -78°C。

本發明特別適用於須要高純度二氧化碳的應用，以須要超高純度二氧化碳(UHP)的應用為佳。此處所謂"超高純度"是指二氧化碳所含污染物濃度約 10ppb(以重量計， 1×10^{-6} 重量%)或以下。使用超高純度二氧化碳的應用例包

(10)

括 MEMS 潔淨和乾燥、高品質光學裝置之製造、製藥和其他藥品應用、晶圓潔淨和其他者。

二氧化碳流中的污染物可能包括固體顆粒，如：二氧化碳應用中所有之機械脫落的小(如：微觀)片金屬。通常，固態污染物不會溶解於高壓或超臨界二氧化碳中。

此污染物亦可包括非揮發性殘質(NVR)。此處所謂的"非揮發性雜質"是指二氧化碳於室溫和常壓昇華或蒸發之後留下的污染物部分。此 NVR 基本上由固體顆粒構成，如：在前述加工期間內自金屬表面脫落者。NVR 的其他部分基本上由非揮發性有機渣質(NVOR)構成。此處所謂的"非揮發性有機渣質"是指於某些壓力和溫度會溶解於二氧化碳中的 NVR。通常不知道 NVOR 的確實化學組成，例子包括重質有機物(C_{10+})(如：以脂族烴為基礎的重質油、鹵化碳)和在某些條件下不溶解於二氧化碳中但會於其他壓力和溫度條件(如：於大氣壓和室溫)形成第二相的微粒物質。NVOR 來源包括壓縮機油和在液態二氧化碳中具有某些溶解度並常見於襯圈和閥密封材料的彈性材料。清潔分配系統中，存在的多數 NVR 通常是 NVOR 形式。

NVOR 污染物於二氧化碳中之溶解度與密度的關係密切，後者又與溫度和壓力有關。高壓時，溶劑化官能性不單純，但通常，高壓和溫度有利於使 NVOR 溶解於二氧化碳中。NVOR 於二氧化碳中之溶解度基本上會隨著溫度和壓力的下降而降低。常溫和常壓時，NVOR 通常自二氧化碳沉澱出來。

(11)

形成氣態二氧化碳和懸浮微粒污染物的氣溶膠。威信懸浮的 NVOR 顆粒大多為液滴形式。

使用二氧化碳的應用例包括電子應用，如：光阻物剝除和澱積；藥物應用，如：奈米顆粒形成；及微電子機械系統 (MEMS) 加工。電子應用的其他例子包括以超臨界二氧化碳為基礎的晶圓潔淨應用。這些方法中，在二氧化碳注入晶圓潔淨工具中之前或之後，使二氧化碳的溫度和壓力超過臨界點 (31°C，於約 7377.4 大氣壓)。此流體處於超過臨界點的條件時，NVOR 會留在溶液中且不會澱積於晶圓上。但當工具減壓時，NVOR 變得不溶解於二氧化碳中並以顆粒形式澱積於晶圓上，會製造出被污染的晶圓。

一些應用使用二氧化碳雪潔淨晶圓。在那些應用中，液態二氧化碳基本上膨脹至常壓，製造出二氧化碳雪和蒸汽之混合物。與液態二氧化碳相關的壓力降低，其溫度亦降低。此降低的壓力和溫度或使得 NVOR 沉澱，形成氣溶膠。此氣溶膠中的大部分尺寸範圍約 0.1 至約 0.6 微米。

利用液態和超臨界二氧化碳的方法中，二氧化碳的處理條件基本上會改變。這些條件的改變會使得 NVOR 超出其溶解度限制及自二氧化碳沉澱出來。

這些沉澱的 NVOR 顆粒或液滴會衝擊或被吸收進入產物中並澱積於表面上，不利於方法之完全和產物品質，如：工件或藥品粉末。

就對於清潔要求非常高的方法而言，特別須考慮顆粒的澱積情況。例如，於清潔法的一些點，通常開啓清潔槽

(12)

以移除欲潔淨的產物。通常，必須使槽環境減壓至大氣壓。仍留在清潔槽中的任何二氧化碳會於此壓力落下，使得溶解的污染物自二氧化碳沉澱出來並衝擊或澱積於預先潔淨的產物上。如果此方法是半導體清潔應用且產物是晶圓，此晶圓會被在其細且有特徵的表面上之撞擊的沉澱顆粒所污染。結果是以低相關產率(可使用的晶圓部分)得到被污染的晶圓。

製造用於藥品工業的細粉末(例如，用於藉吸入法輸送的藥品)時，通常在二氧化碳蒸發之後形成粉末。同樣地，NVOR 會污染所得產物。在原始溶液中，粉末重量比二氧化碳重量來得少，最終產物的污染情況顯著。

無法有效地自二氧化碳濾出氣溶膠滴和溶解的污染物(或它們存在的話)。不溶解於二氧化碳中的固態顆粒因為可以在其到達應用之前先自二氧化碳濾出，所以問題較少。

本發明認為和針對用於這些應用之自二氧化碳移除 NVOR 的方法。本發明的一個實施例是一個將經純化的二氧化碳輸送至應用的方法。參考附圖 1 地描述此方法，附圖 1 所示者是系統 2。系統 2 包括槽 4，槽中含有欲純化的二氧化碳。較佳情況中，槽 4 含有約 100-500psig(約 689.5-3,447.4kPa)的二氧化碳液體，液體約 200-350 psig(約 1,379-2413.2kPa)更佳。通常，液態二氧化碳的 NVOR 含量約 10ppm(以重量計)或以下，以約 5ppm(以重量計)或以下為佳。

(13)

自槽 4 排出二氧化碳，於熱交換器 6 中次冷卻，之後以流體 8 形式引至幫浦 10。流體 8 中的二氧化碳以熱交換器 6 冷卻的程度視幫浦 10 需要而定，以免形成氣穴。欲防止二氧化碳的進一步 NVOR 污染，幫浦 10 以有多樣化的隔膜(彈性體製得的未潤濕組件)為佳。離開幫浦 10 的二氧化碳壓力可以，如，在約 800 至約 5,000 psia(約 5,516-34,473 kPa)範圍內。此範圍以約 900 至約 3,000 psia(約 6,205-20,684 kPa)為佳，如：1,000 psig(約 6895 kPa)。

來自幫浦 10 的壓縮二氧化碳之後被蒸發或於加熱器 12 中加熱。加熱器 12 可以是電阻加熱器。如果二氧化碳的壓力超過其臨界壓力(約 7253 kPa)，那麼加熱器 12 僅簡單加熱並未使來自幫浦 10 的壓縮二氧化碳蒸汽化。於超臨界壓力時，可以省略加熱器 12。

二氧化碳以流體 14(蒸汽或超臨界相)形式離開加熱器 12，之後與氧化劑流 16 混合形成流體 18。氧化劑流 16 以氧或含氧氣體(如：空氣或富含氧的氣體)為佳。氧化劑流體 16 以氧為最佳。也可以使用其他氧化劑(如：過氧化氫、臭氧、氧化亞氮、二氧化氮)和 / 或過錳酸鹽(如：過錳酸鉀)。氧化劑流 16 可以含有其他反應物(如：水氣)，其之後用以促進二氧化碳流 14 中的大分子量污染物之崩解。使用閥 20 或質流控制器控制氧化劑流 16 的流率。可以選擇氧化劑流 16 的流率，使得所得流體 18 中有足夠的氧化劑，以有助於所欲氧化反應量。如果二氧化碳流 14

(14)

已含有足量的氧能夠將 NVOR 予以氧化，則可以省略氧化劑流 16。

之後，流體 18 引至聚結器 22。聚結器 22 用以減少氣溶膠污染，包括可能源自於金屬表面脫落的固體細粒和溶解於二氧化碳中但在二氧化碳通過熱交換器 6 和 / 或加熱器 12 時自溶液中離開的重質污染物。聚結器 22 可以包括一或多種高效能聚結濾器，例如，含有細纖維墊的匣類型，其供聚結液滴使用的表面積大並可將在固體或沉澱相中的污染物量降至以重量計之約 0.05ppm 或以下。構築材料是使得暴於彈性材料的二氧化碳最少或減少者。如果二氧化碳處於臨界或超臨界相，則可省略聚結器 22。

之後，二氧化碳以流體 24 形式離開聚結器 22。流體 24 將二氧化碳引至再生用的熱交換器 26。再生用的熱交換器 26 在流體 24 進入加熱器 28 之前，先使流體 24 中的二氧化碳溫熱。再生用的熱交換器 26 和加熱器 28 確保催化反應器 32 的操作溫度足以使所欲量的污染物被氧化。

二氧化碳以流體 30 形式離開加熱器 28 並進入催化反應器 32。此進入催化反應器 32 的二氧化碳可為氣體、液體、臨界流體或超臨界流體或接近臨界流體。此處所謂的"接近臨界"流體是指溫度低於其臨界溫度(T_c)但高於簡化溫度(T_r)(此為材料的確實溫度與其臨界溫度比，約 0.75)的流體。因為接近其臨界點，接近臨界流體處於類似液體的狀態，其壓縮性較遠低於其臨界點的大多數液體來得高。通常，接近臨界液體的溶劑性質與壓力的關係密切，但

(15)

程度通常低於大部分的超臨界流體。

催化反應器 32 含有至少一種觸媒用以促進污染物分子變成分子量較小的氧化產物之氧化反應。低分子量較小的 NVOR 相較於分子量較高者，前者比較不會自二氧化碳沉澱出來。此處所謂的"氧化反應"包括完全氧化反應、部分氧化反應或其他破壞分子間鍵結而製造分子量較小的產物者。例如，烴的完全氧化反應會得到氧化反應產物(如：二氧化碳和 / 或水)，烴的部分氧化反應所得的氧化反應產物包括一或多種較小烴、二氧化碳和 / 或水。鹵化碳的完全氧化反應所得到的氧化反應產物包括二氧化碳和 / 或鹵酸氣體，相同鹵化碳的部分氧化反應會得到一或多種較小的烴或鹵化碳、二氧化碳、鹵酸氣體和 / 或水。

此觸媒可為丸粒、整體或其他形狀。此觸媒可包括會催化有機化合物中之化學鍵(如：碳－碳、氮－碳、碳－鹵素和碳－氧鍵)之氧化反應的貴重和非貴重金屬。適當觸媒例包括鉑、載於氧化鋁上的鉑、鈀、載於氧化鋁上的鈀、銥、鐵、鎳、鈦、鎳和其他者。觸媒以含有鉑或鈀為佳。

催化反應器 32 的操作溫度通常視二氧化碳純度要求、輸入的流體純度、所用觸媒類型和其他因素而定。通常，操作溫度足以氧化足量的 NVOR，使得所得經純化的二氧化碳可用於應用 68，顆粒沉澱產物 70 上於或摻入產物 70 中的量可被接受。此不須完全破壞烴，使得溫度可低於使 VOC 完全氧化的溫度。用於一些應用，僅有一部分

(16)

溶解的污染物被氧化時，顆粒淤積或摻入的量可被接受。例如，一些應用僅要求相當高分子量污染物被氧化成較低分子量，此因較低分子量污染物留在溶液中的時間較長且不會淤積或摻入產物中之故。操作溫度以低於觸媒將甲烷予以氧化所須溫度為佳。通常，催化反應器 32 操作溫度範圍約 200 至約 550°F (約 93-288°C)，約 350 至約 550°F (約 177-288°C) 較佳。

一個實施例中，二氧化碳暴露於觸媒，其溫度實質上不超過足以使二氧化碳中的 NVOR 氧化而製得 NVOR 不高於選定應用所能接受程度之經純化的二氧化碳的溫度。此處，"實質上不超過"足以使 NVOR 氧化的溫度是指於此溫度，基本上在二氧化碳中的所有甲烷也因相同觸媒而被氧化。二氧化碳中之"可接受"的 NVOR 量是使得二氧化碳可用於此應用的程度，以製得品質可被接受的產物。

觸媒反應器 32 中的二氧化碳空間速度通常視所用觸媒材料、觸媒形式、操作溫度和其他因素而定。載於整體觸媒上的鉑於 350°F (約 177°C) 操作時，空間速度低於約 500,000 scfh / ft³ (500,000 標準立方米 / 小時 / 立方米觸媒)，以低於約 200,000 scfh / ft³ (200,000 標準立方米 / 小時 / 立方米觸媒) 為佳。

經純化的二氧化碳以流體 34 形式離開催化反應器 32。分析器 36 以溫度測定裝置(如：熱偶)測定流體 34 溫度。如果分析器 36 測得的溫度異於預定值，其可開啓或關閉加熱器 28。以此方式，分析器 36 確保流體 30 處於適

(17)

當溫度，使得催化反應器 32 內部溫度足以促進所欲氧化反應量。

之後，流體 34 通過再生用的熱交換器 26，於此處冷卻。在再生用的熱交換器 26 中，流體 24 和 34 以對流、並流、管線中的管線(pipe-in-pipe)或錯流模式流動，以對流模式為佳。經純化的二氧化碳以流體 38 形式離開再生用的熱交換器 26。

較佳實施例中，幫浦 10 以壓力分析器 40 活化，其測定離開再生用的熱交換器 26 的流體 38 壓力。壓力分析器 40 測得的壓力低於預定值時，其活化幫浦 10。

沒有任何進一步純化處理，於正常溫度和壓力(NTP)下測定，二氧化碳流 38 中的 NVOR 量可為約 1,000 沉澱顆粒 / 標準立方英尺(約 35,000 個顆粒 / 標準立方米)或以下，此處的顆粒直徑大於 0.1 微米。希望獲致較高純度時，流體 38 可以通過額外純化單元以移除其他污染物(包括 NVR)。額外純化單元可用的技巧如：聚結、吸附、吸收 / 蒸餾、蒸餾、化學吸收、化學反應(如：其他催化反應器)和 / 或無水滌氣。這些技巧以針對移除催化反應器內無法有效移除的分子為佳。一個實施例中，流體 38 進入一或多個用以移除在氧化反應期間內形成之水氣的裝置。

可藉改變再生用的熱交換器 26 之尺寸和 / 或流動模式地調整二氧化碳流體 38 的溫度。或者，冷卻器或加熱器裝設於再生用的熱交換器 26 下游。若使用額外純化裝置，可將二氧化碳流 38 的溫度調整至最適合此額外純化

(18)

裝置效能的情況。

一個例子中，流體 38 進入純化床 42，此床藉吸附移除污染物(如：燃燒產物和 / 或其他 NVR)。純化床 42 可以使用吸附材料，如：分子篩、矽膠、活性碳或其他適當吸附劑。床的平均空隙率約 40%：如果污染物顆粒尺寸範圍約 0.1 至約 0.6 微米，其可通過床且不會撞擊到吸附劑顆粒。小於約 0.1 微米的蒸汽相污染物分子和珠滴具有更多的布朗運動，更容易與吸附劑接觸。

二氧化碳以流體 44 形式離開純化床。流體 44 之後進入濾器 46 以移除固體顆粒。此類型濾器自蒸汽相二氧化碳移除直徑大於約 0.003 微米的顆粒，自臨界和超臨界二氧化碳移除大於約 0.1 微米顆粒。濾器 46 以全金屬、燒結金屬、電子級濾器為佳。

二氧化碳以流體 48 形式離開濾器 46 並進入冷凝器 50。冷凝器 50 使用冷卻流體 52 移除流體 48 的熱使任何二氧化碳氣體凝結成液體，此冷卻流體以冷凍機 54 冰冷。輕雜質(如：氮、氫、氫和氫)(可能與氧化劑流 16 一起引入)不會於冷凝器 50 中凝結。可以藉以閥 58 控制的抽氣流 56 移除這些輕雜質。

其他實施例中，以此技術已知的其他裝置提供冷卻流，如：冷卻水。例如，因為二氧化碳的凝結溫度約 81°F (約 27.2°C)，所以，如果二氧化碳操作壓力約 1,000 psig (約 6,895 kPa)，冷卻水通常夠冷。如果流體 48 處於臨界或超臨界相，其可被冷卻或以加熱器加熱至任何便於儲存的

(19)

溫度而不須冷凝。

液態二氧化碳以流體 60 形式離開冷凝器 50 並進入槽 62。此槽 62 使得供應之經純化的二氧化碳可視情況被排出。槽 62 尺寸足以以連續或分批方式供應經純化的二氧化碳。

冷凝器 50 亦可位於比槽 62 位置來得高之處。以此方式，在排放速率低的期間內，液體累積於冷凝器 50 和槽 62 中，直到冷凝表面被覆蓋。此有效地啟動凝結程序。自槽 62 排放液體時，冷凝區域外露，二氧化碳蒸汽會再度凝結，此降低迴路中的壓力並使得幫浦 10 使更多的二氧化碳自槽 4 排出，藉此控制輸送系統。此配置特別適用於分批排放的情況。流體 48 處於臨界或超臨界相時，"冷凝器"內部的流體是緊密相流體而非液體。

閥 64 控制經純化的二氧化碳自槽 62 以流體 66 排出的情況，此流體排放進入應用 68。氧化反應和任何所用的其他分離程序之後，於 NTP 條件下測定，流體 66 中的二氧化碳所含顆粒量以約 100,000 顆粒或以下 / 標準立方英尺二氧化碳(約 3,500,000 個顆粒 / 立方米)為佳，此處的顆粒直徑大於 0.1 微米。此二氧化碳含有的顆粒數約 1,000 或以下(約 35,000 個顆粒 / 標準立方米)最佳。流體 66 中的二氧化碳可處於應用所須的狀態，如：氣體、臨界氣體、超臨界氣體、液體或固體和蒸汽相(如：雪清潔應用中所用者)。視情況地，此二氧化碳可以在輸送至應用 68 之前先與一或多種組份(如：溶劑)合併。

(20)

應用 68 製造產物 70 且可為須要經純化之二氧化碳的任何方法。例如，應用 68 可以是電子應用，如：光阻物剝除和澱積；藥物應用，如：奈米顆粒形成；MEMS 加工或雪清潔應用。應用 68 可以是晶圓清潔工具，產物可以是晶圓。

選擇應用 68 中所用二氧化碳純度，以得到品質可被接受的產物。可被接受的品質隨選定應用類型和目的而定。例如，可被接受的品質可以是某些純度程度，此如藥物應用常要求者，最終藥品材料的污染物濃度必須低於某些值。產物 70 是晶圓時，可接受的品質可能是澱積的污染物顆粒數目等於或低於一個上限值。

測定產物是否具有可接受品質的方法視選定應用而改變。可以偵測產物以定出用於此應用的二氧化碳中的 NVOR 量。例如，用於半導體應用時，可以此技術已知的光散射法測定產物品質。一些光散射法能夠測定在固體表面上之有效直徑大於約 0.1 微米的顆粒。一個適當的方法述於 R.P.Donovan 編輯的 Contamination-Free Manufacturing for Semiconductors and other Precision Products (Marcell Dekker) 第 79 頁(2001 年)，Diaz, R.E. 等人 "On-Wafer Measurement of Particles in Contamination-Free Manufacturing for Semiconductors and other Precision Products"。在藥物應用上，可以測定此產物(例如，粉末)中是否有 NVOR 或者產物是否等於或低於可接受程度。其他情況中，可基於選定應用的已有數據、

(21)

圖表或工業標準，定出選定應用上的可接受 NVOR 量。

視情況地，可偵測進入或離開應用 68 的二氧化碳純度。此偵測可用以決定應用 68 中所用(或使用過)的二氧化碳是否能得到品質可接受的工件或產物。例如，在附圖 1 中，於分析器 80 中測定輸送的二氧化碳純度。此構造中，排出至少一部分經純化的二氧化碳並通過顆粒濾器 82，於加熱器 84 中溫熱，之後落入壓力交錯壓力減低裝置 86，以得到壓力較低的氣流，於此壓力下，其溫度高於二氧化碳的昇華溫度，並以接近常溫為佳。基於分析器 80 的讀數，修飾氧化物流 16 的流率和 / 或催化反應器 32 的操作溫度，以確保符合純度要求。較佳情況中，此規格是於常溫和常壓下，約 100,000 個顆粒或以下 / 立方英尺(約 3,500,000 個顆粒 / 立方米)，顆粒直徑大於 0.1 微米。更佳情況中，此規格是約 10,000 個顆粒或以下 / 立方英尺(約 350,000 個顆粒 / 立方米)。最佳情況中，此規格是約 1,000 個顆粒或以下 / 立方英尺(約 35,000 個顆粒 / 立方米)。

分析器 80 可為各種類型分析器。分析器 80 以基於光散射技巧或單顆粒計數者為佳，如 2003 年 1 月 22 日提出美國專利申請案第 10/350,307 號 (Attorney Docket No.3011.1006-001(D-21178))中所述者，其標題為 "Method for Analyzing Impurities in Carbon Dioxide"。茲將此申請案中所述者全數列入參考。欲定出二氧化碳是否會提供可接受結果，修飾二氧化碳的條件，使得至少一部分污染

(22)

物為沉澱形式。之後，污染物通過顆粒偵測器，如：光散射顆粒計數器或單一顆粒計數器。通常，光散射顆粒計數器藉顆粒與光束的交互作用偵測。單一顆粒計數器的敏感度足以偵測單一顆粒的交互作用。

一旦測知用以製造具可接受品質之產物的流體純度，可以控制催化反應器 32 的溫度以確保經純化的二氧化碳流的 NVOR 量可被接受，可用於應用 68。

產物 70 經足夠處理之後，二氧化碳和任何夾帶和 / 或溶解的污染物離開應用 68 進入廢流 72 中。有須要時，廢流 72 可送至相分離器 74 以分離流體 72 中含有的任何蒸汽、液體和固體。此液體和 / 或固體以流體 76 形式離開相分離器，其可被收集以丟棄或再處理。蒸汽以流體 78 形式離開分離器 74，可被抽除或循環供進一步使用。

較佳情況中，選擇構築系統 2 所用材料，使二氧化碳儘量不暴於會將污染物釋放至二氧化碳中的彈性材料。UHP 構築技巧(如：使用電磨光表面、軌道焊接)亦佳，特別是位於催化反應器 32 下游。

附圖 2 所示者是系統 100。系統 100 中的二氧化碳壓力實質上與槽 4 中的壓力相同。槽 4 中的二氧化碳液體或蒸汽於約二氧化碳的蒸汽壓排放。例如，如果槽 4 於室溫(約 21.1℃)，二氧化碳蒸汽會是約飽和壓力(約 5,861 kPa)。為維持槽 4 內所須壓力，熱源 102 可於槽 4 中的二氧化碳添加少量熱。

可以使用單一鋼瓶或多個鋼瓶組，此視使用率而定。

(23)

系統 100 中，省略系統 2 中所示的聚結器 22 和再生用的熱交換器 26。加熱器 28 將離開槽 4 的二氧化碳溫度提高至催化反應器 32 內部所須溫度。此外，省略純化床 42(附圖 1)，冷凝器 50(附圖 1)以熱交換器 104 代替。開啓閥 58，管線 56 可以自熱交換器 104 抽除輕質雜質。

系統 100 特別適用於須要小流率經純化二氧化碳的應用或者使用自多個鋼瓶輸送二氧化碳的應用。

附圖 3 所示者是系統 200，其中，至少一部分二氧化碳在用於應用 68 之後循環。至少一部分流體 78 中的二氧化碳循環。有須要時，循環的部份被引導通過選用的純化裝置 202，其可移除會使催化反應器 32 中的觸媒鈍化的污染物，如：鹵化的化合物。選用的純化裝置 202 可包括吸附、化學吸附、化學反應、相分離、吸收、蒸餾、過濾和此技術已知的其他分離技巧。流體 204 中之循環的二氧化碳之後與流體 14 和氧化劑流 16 混合，之後進入催化反應器 32，此基本上如前述者。

附圖 4 所示者是系統 300，此處，催化反應器於等於或低於槽 4 的供應壓力操作。流動控制裝置 302 可以是流動孔或流動控制閥(例如)。流體 60 中之次冷卻的液態二氧化碳以幫浦 304 抽至槽 62。差示壓力分析器 306 可基於槽 62 中的流體靜力前端使幫浦活化。或者，可基於槽 62 的重量而活化幫浦 304。

實例 1

(24)

二氧化碳於類似於附圖 1 所示系統 2 的系統中純化。自含有 SFE 級二氧化碳的二氧化碳鋼瓶的蒸汽空間排出二氧化碳。此鋼瓶含有常溫飽和液體，壓力約 820psia(約 5654kPa)。之後使此蒸汽通過於鋼瓶壓力操作的聚結濾器。降低水蒸汽壓力並使此水蒸汽通過 0.003 微米電子級顆粒濾器以移除固體顆粒。壓力降低裝置上游施熱，以確保進入下游顆粒分析器的二氧化碳約常溫。附圖所示者是顆粒計數與水蒸汽壓力降低之間的關係。於最高壓力，壓力降低不顯著，顆粒數目亦然。此與使用高效率聚結器時一致。但隨著壓力的進一步降低，形成許多昇華珠滴。此顯示重質污染物於二氧化碳中之溶解度確實隨著壓力的降低而降低。相較於測得的量，可以忽略自壓力降低裝置釋出的固體顆粒，顯示大多數顆粒源自於污染物於二氧化碳中之溶解度降低的情況。

實例 2

300psig(約 2068kPa)EIG 二氧化碳液體自整體槽引出，汽化，通過熱催化反應器。此觸媒反應器包括三個 PRO*VOC10 觸媒(得自 Sud-Chemie Prototech, Inc., Needham, MA)。PRO*VOC10 觸媒是一種載於陶瓷泡沫上之以鉑為基礎的金屬。此反應器於不同溫度(自常溫(約 21.1℃)至 315.6℃)操作。所有試驗中的空間速度是 44,000scft/ft³(44,000 標準立方米/小時/立方米觸媒體積)。氧加至反應器的二氧化碳上游中，得到 600ppm 氧(

(25)

以體積計)於混合物中。

附圖 6 所示者是顆粒尺寸分佈與反應器溫度之間的關係，於常溫和約與反應器相同的壓力下，於反應器下游測得顆粒。反應器基本上為室溫時，測得的顆粒數目相當高。但觸媒於 300°F (約 148.9°C)或以上操作時，測得的顆粒數目大幅降低。操作溫度大於 350°F (約 176.6°C)製得的 NVOR 量非常小。

注意到固體顆粒濾器未用於反應器下游。因此，測得的顆粒量包括固體顆粒，如可能由觸媒釋出者。

相同數據示於附圖 7，所示者是氣溶膠總濃度與反應器溫度關係圖。欲計算氣溶膠濃度，故作一些假設。首先，假設典型顆粒是各選定範圍中最小者。例如，在 0.2-0.3 微米尺寸範圍中，顆粒尺寸假設是 0.2 微米。再者，假設污染物顆粒的比重是 0.8。

附圖 7 顯示反應溫度與 NVOR 移除之間的關係密切及氣溶膠濃度隨溫度而大幅降低。因為觸媒和 / 或分佈管線形成的固體顆粒之分佈，而使得測得的氣溶膠濃度低時，此數據會遮飾溫度對於 NVOR 移除造成的衝擊。

實例 3

EIG 二氧化碳再度通過如實例 2 所示的催化反應器(含有三種 PRO*VOC10 觸媒(載於陶瓷泡沫上之以鉑為基礎的金屬))，反應器之前未聚結。反應器溫度是 600°F (315.5°C)，過量氧(以體積計約 600ppm)加至此流體中。

(26)

於這些條件下，於反應器壓力和常溫計算顆粒數目，顯示顆粒基本上完全消失。

附圖 8 顯示於接近常溫和常壓於兩種空間速度操作，於低壓顆粒分析器測定之流體並流分析結果。於常溫和常壓測定時，餵至催化系統的蒸汽中的顆粒數超過 10^7 / 立方英尺 (約 353 百萬顆粒 / 立方米)。於 NTP 於空間速度 140,000 和 70,000 scft / ft³ (分別是 140,000 和 70,000 標準立方米 / 小時 / 立方米觸媒體積) 測定時，於反應器下游，其降至約 600 和 100 顆粒 / 立方英尺 (分別是約 21,000 和 3,500 顆粒 / 立方米)。

實例 4

EIG 二氧化碳通過如實例 2 所示的催化反應器 (含有三種 PRO*VOC10 觸媒 (載於陶瓷泡沫上之以鉑為基礎的金屬))。沒有額外的氧加至自整體槽來源餵入的二氧化碳中。此反應器的操作溫度約 700°F (約 371°C)，空間速度約 140,000 scft / ft³ (約 140,000 標準立方米 / 小時 / 立方米觸媒體積)。具鈀觸媒塗層的金屬整體物用於反應器。於常溫和常壓進行顆粒分析。同樣地，已經知道進入系統的二氧化碳於 NTP 具有超過 10^7 顆粒 / 立方英尺 (約 353 百萬顆粒 / 立方米)。

附圖 9 顯示離開反應器的顆粒尺寸分佈，此於 NTP 測定。離開反應器的二氧化碳具有低於 50 顆粒 / 立方英尺 (約 1,765 顆粒 / 立方米)。顆粒計數 (進入系統的顆粒與

(27)

離開系統的顆粒比，於約 NTP 測定)降低約 6 個級數。因為污染程度較低的流體中之顆粒尺寸分佈朝較小尺寸顆粒移動，所以污染物相對減少(以重量計)程度更高。此處，不須使額外反應物與二氧化碳或反應器的聚結上游混合，便能得到極佳效能。此顯示不必使反應物與二氧化碳混合並能獲致極佳純化結果。對於額外反應物之需求視重質物污染程度及存在於輸入的二氧化碳中之氧和水氣量而定。

對等方式

已參考本發明之較佳實施例地特別顯示和描述本發明，應瞭解嫻於此技術者有能力在不違背所附申請專利範圍涵蓋之本發明之範圍的情況下，改變形式和細節。

【圖式簡單說明】

附圖 1 所示者是實施本發明之方法的一個實施例之系統。

附圖 2 所示者是特別適用於須要流率小之經純化的二氧化碳或使用自一系列鋼瓶輸送的二氧化碳之應用的系統圖。

附圖 3 所示者是實施本發明之方法的一個實施例的系統，其中，二氧化碳用於此應用之後，一部分二氧化碳循環。

附圖 4 所示者是實施本發明之方法的一個實施例的系統，此處，催化反應器的操作壓力等於或低於二氧化碳的

(28)

供應壓力。

附圖 5 所示者是二氧化碳壓力降低量不同時，沉澱的顆粒尺寸分佈圖。

附圖 6 所示者是於不同溫度，自通過催化反應器的二氧化碳沉澱的顆粒的尺寸分佈圖。

附圖 7 所示者是溫度對於純化效果之影響。

附圖 8 所示者是空間速度對於純化效果之影響。

附圖 9 所示者是離開反應器的顆粒尺寸分佈。

主要元件對照表

2：系統

4：槽

6：熱交換器

8：流體

10：幫浦

12：加熱器

14：流體

16：氧化劑流

18：流體

20：閥

22：聚結器

24：流體

26：再生用的熱交換器

28：加熱器

(29)

30 : 流體

32 : 催化反應器

34 : 流體

36 : 分析器

38 : 流體

40 : 壓力分析器

42 : 純化床

44 : 流體

46 : 濾器

48 : 流體

50 : 冷凝器

52 : 冷卻流體

54 : 冷凍機

56 : 抽氣流

58 : 閥

60 : 流體

62 : 槽

64 : 閥

66 : 流體

68 : 應用

70 : 產物

72 : 廢流

74 : 相分離器

76 : 流體

(30)

78 : 流 體

80 : 分 析 器

82 : 顆 粒 濾 器

84 : 加 熱 器

86 : 壓 力 交 錯 壓 力 減 低 裝 置

100 : 系 統

102 : 熱 源

104 : 熱 交 換 器

200 : 系 統

202 : 純 化 裝 置

204 : 流 體

300 : 系 統

302 : 流 動 控 制 裝 置

304 : 幫 浦

306 : 差 示 壓 力 分 析 器

肆、中文發明摘要

發明之名稱：從氣體中去除污染物之方法與系統

使用催化性氧化反應將二氧化碳予以純化。二氧化碳暴露於至少一種觸媒，至少一部分非揮發性有機渣質被氧化形成經純化的二氧化碳，及將經純化的二氧化碳引至應用處。處於接近臨界、臨界或超臨界相的二氧化碳可暴露於觸媒。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：Method and system for removing contaminants from gases

Carbon dioxide is purified through the use of catalytic oxidation. Carbon dioxide is exposed to at least one catalyst, oxidizing at least a portion of the nonvolatile organic residues to form purified carbon dioxide, and directing purified carbon dioxide to the application. Carbon dioxide that is in a near-critical, critical, or supercritical phase can be exposed to the catalyst.



拾、申請專利範圍

1. 一種用於將經純化的二氧化碳輸送以供應用的方法，其步驟包含：

a) 測定經純化二氧化碳中的非揮發性有機殘質的可接受量，使得該經純化的二氧化碳於應用上之使用會得到可被接受的產物；

b) 使二氧化碳於控制溫度下暴於至少一種觸媒，以製得經純化的二氧化碳；和

c) 導引該經純化的二氧化碳以供應用。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在將二氧化碳暴於觸媒之前，另包括以氧化劑與二氧化碳混合的步驟，其中該氧化劑是選自氧、空氣和富含氧的空氣中之至少一者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該應用是半導體加工。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在二氧化碳暴於觸媒之前，另包括將二氧化碳加熱的步驟。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中二氧化碳暴於觸媒時，其處於蒸氣態。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在導引該經純化的二氧化碳以供應用之前，另包括將其予以冷卻的步驟。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中經純化的二氧化碳被導引供應用時，其處於液態。

(2)

8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中經純化的二氧化碳被導引供應用之前，先被引至位於儲槽上方的冷凝器。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在導引該經純化二氧化碳供應用之前，另包括將其加壓的步驟。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在二氧化碳暴於觸媒之前，另包括對該二氧化碳加壓的步驟。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在導引該經純化二氧化碳供應用之前，另包括將經純化的二氧化碳導引至至少一個純化單元的步驟，其中該純化單元選自濾器、聚結濾器、吸附床、吸收床、蒸餾單元、反應器和滌氣單元。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中選擇經純化二氧化碳的溫度以使分離單元具最適合的分離力。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在二氧化碳暴於至少一種觸媒之前，另包括將該二氧化碳引至至少一個聚結濾器的步驟。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中另包括將至少一部分經純化的二氧化碳引至至少一個分析單元的步驟，該分析單元選自光散射分析器和單一顆粒計數器。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於常溫和常壓測定時，經純化的二氧化碳含有低於 100,000 顆粒 / 立方英尺的非揮發性有機殘質(各顆粒直徑大於 0.1 微米)。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中二氧化碳暴

(3)

於觸媒之前，將水加至二氧化碳中。

17.如申請專利範圍第 1 項之方法，另包括使至少一部分用於應用之經純化的二氧化碳循環及使循環的部分暴於觸媒的步驟。

18.一種純化二氧化碳的方法，其步驟包含：

a)將二氧化碳暴於至少一種觸媒，其中二氧化碳所處狀態選自接近臨界、臨界和超臨界狀態；及

b)使至少一部分污染物氧化，藉此形成經純化的二氧化碳。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中另包括將經純化的二氧化碳導引供應用的步驟。

20.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該應用是半導體加工。

21.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中在二氧化碳暴於觸媒之前，另包括以氧化劑與二氧化碳混合的步驟，其中氧化劑是選自氧、空氣和富含氧的空氣中之至少一者。

22.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中在二氧化碳暴於觸媒之前，修飾二氧化碳條件以製造超臨界二氧化碳。

23.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中在經純化的二氧化碳暴於觸媒之後，另包括冷卻經純化的二氧化碳的步驟。

24.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中另包括將經

(4)

純化的二氧化碳引至至少一個純化單元的步驟，純化單元選自濾器、聚結濾器、吸附床、蒸餾塔、吸收 / 蒸餾單元、反應器、滌氣單元和吸收床。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中選擇經純化二氧化碳的溫度以使分離單元具最適合的分離力。

26. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中另包括將至少一部分經純化的二氧化碳引至至少一個分析單元的步驟，該分析單元選自光散射分析器和單一顆粒計數器。

27. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中於常溫 and 常壓測定時，經純化的二氧化碳含有低於 100,000 顆粒 / 立方英尺的非揮發性有機殘質 (各顆粒直徑大於 0.1 微米)。

28. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中另包括使至少一部分經純化的二氧化碳循環及使其暴於觸媒的步驟。

29. 一種將經純化的二氧化碳輸送以供應用的方法，其步驟包含：

a) 測定最低氧化反應溫度，其中，於該最低氧化溫度下使二氧化碳暴於觸媒時會得到純化的二氧化碳，而該純化的二氧化碳用於應用時，會製得品質可被接受的產物；

b) 將二氧化碳於實質上不高於最低氧化反應溫度的溫度下暴於至少一種觸媒，藉此製得經純化的二氧化碳；及

c) 將至少一部分經純化的二氧化碳導引供應用。

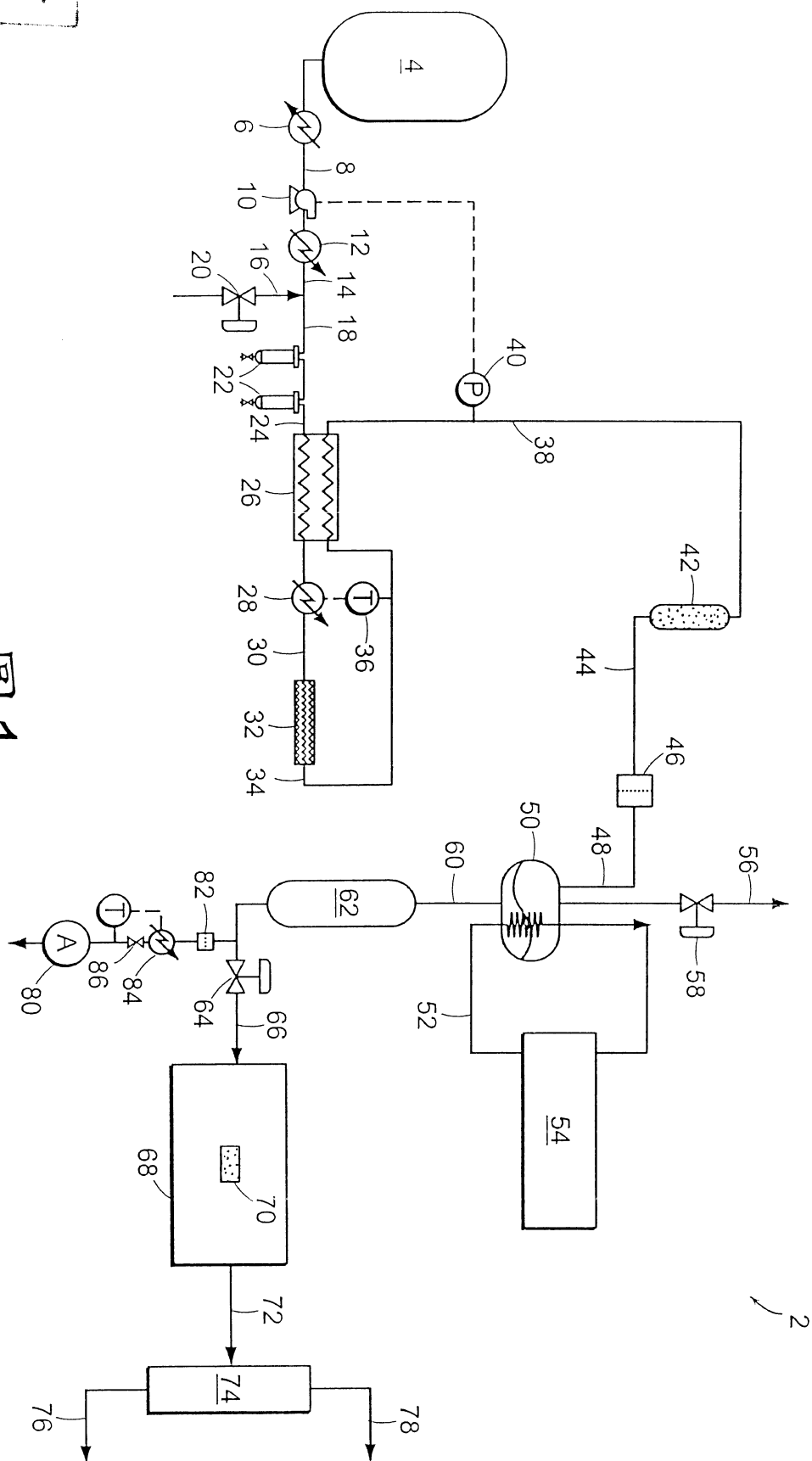


圖 1

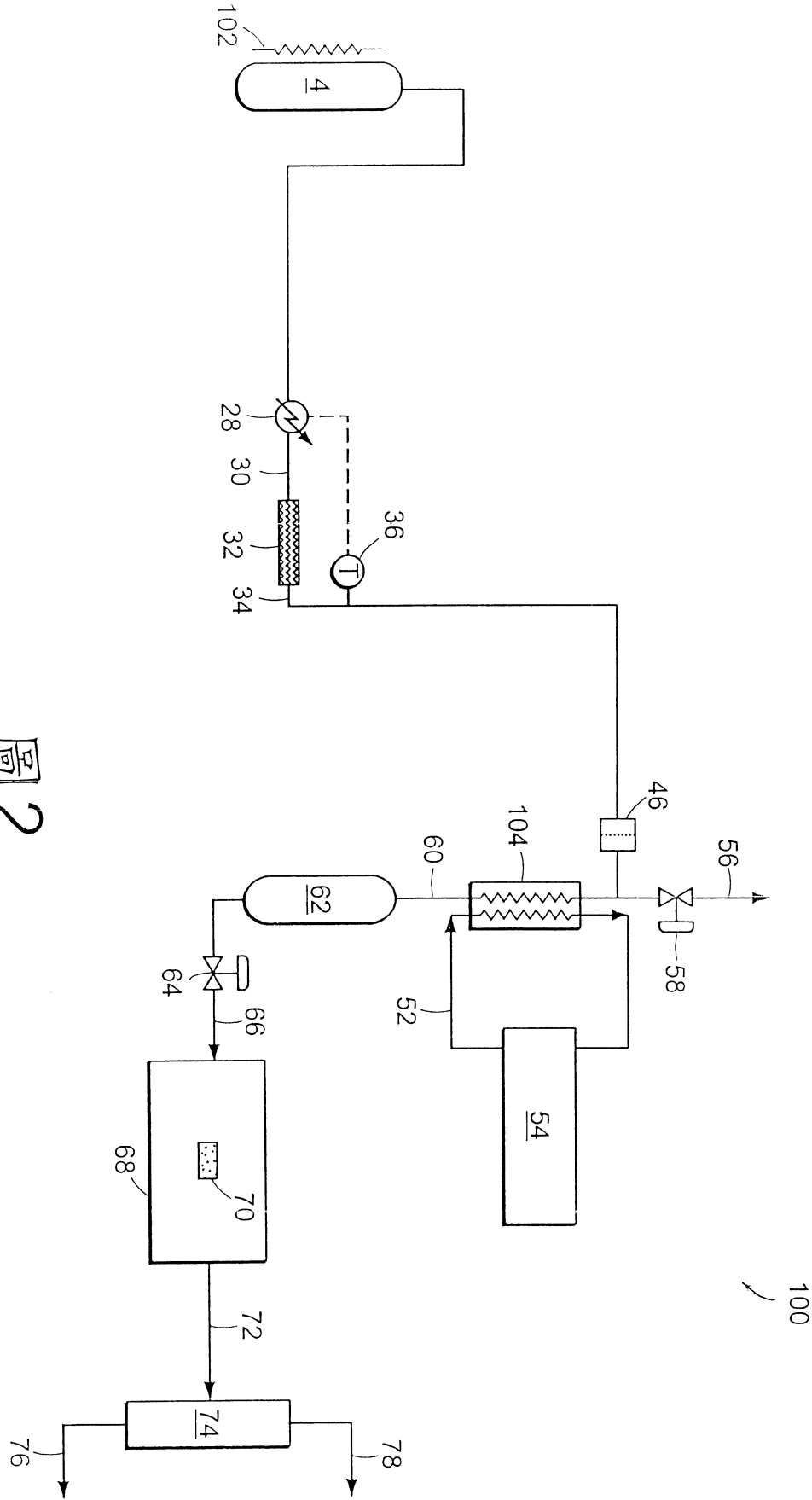


圖 2

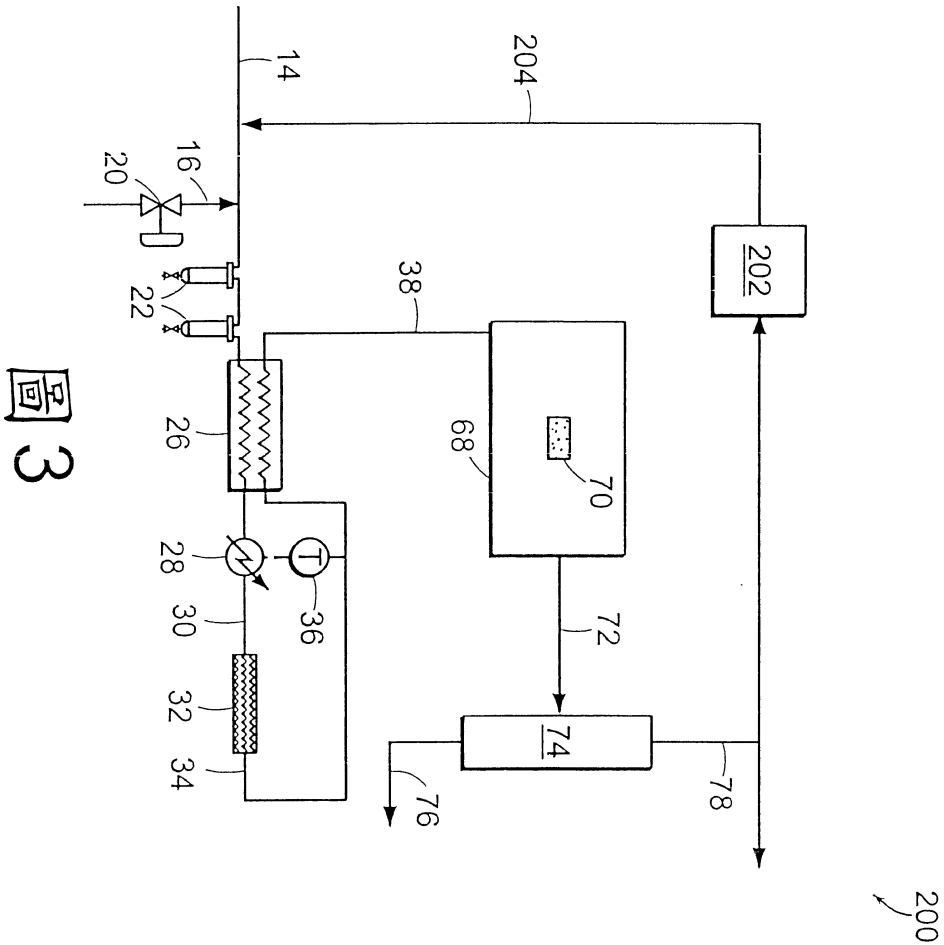


圖 3

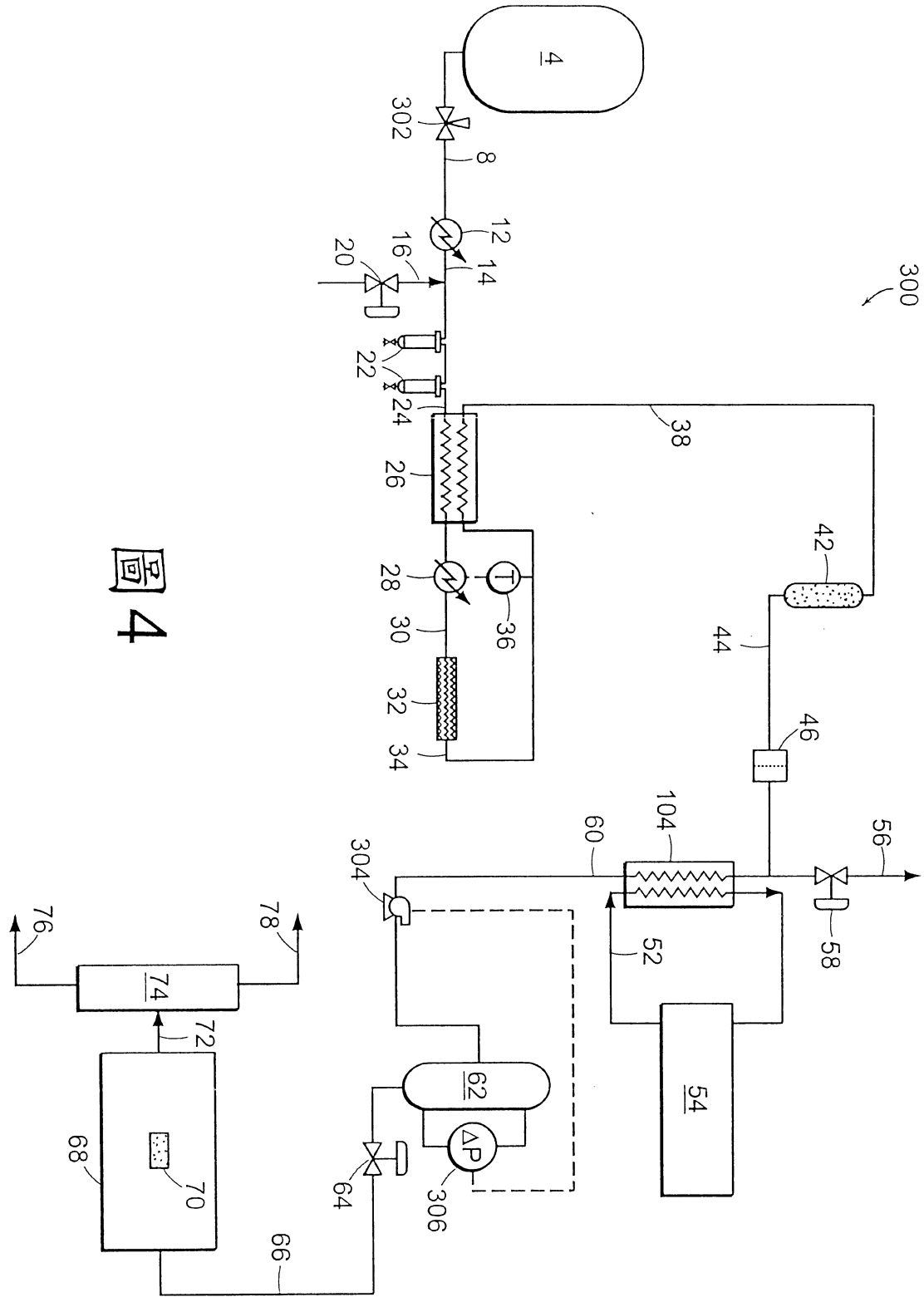


圖 4

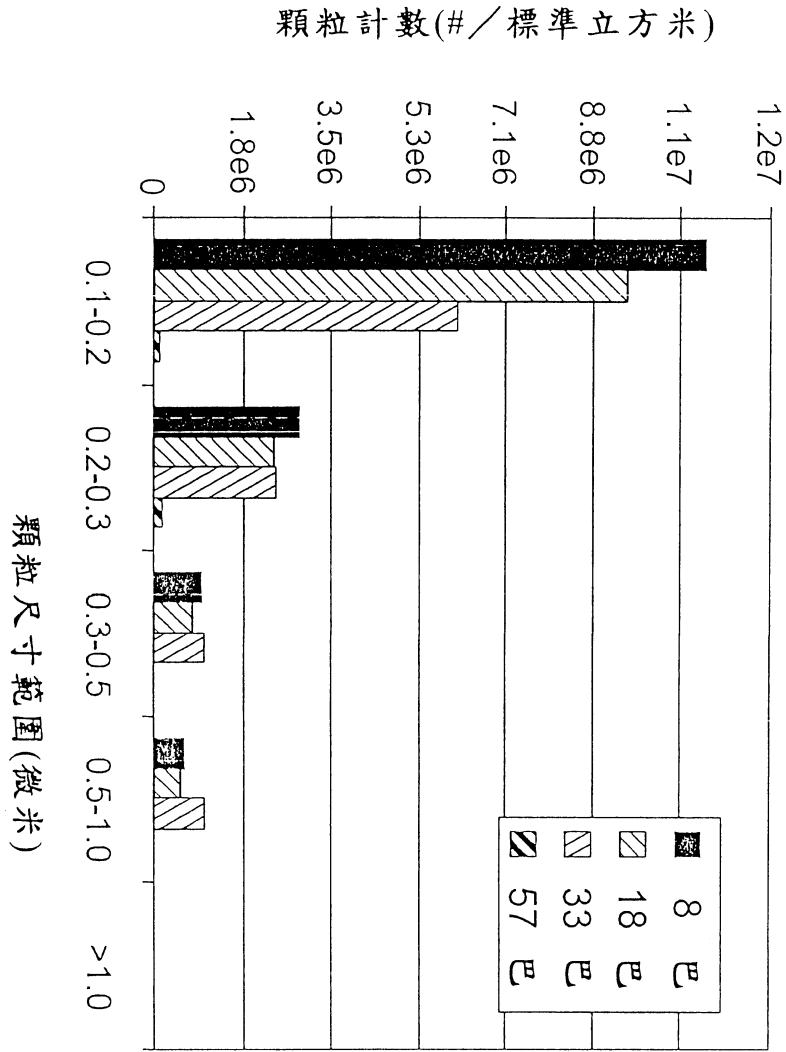


圖5

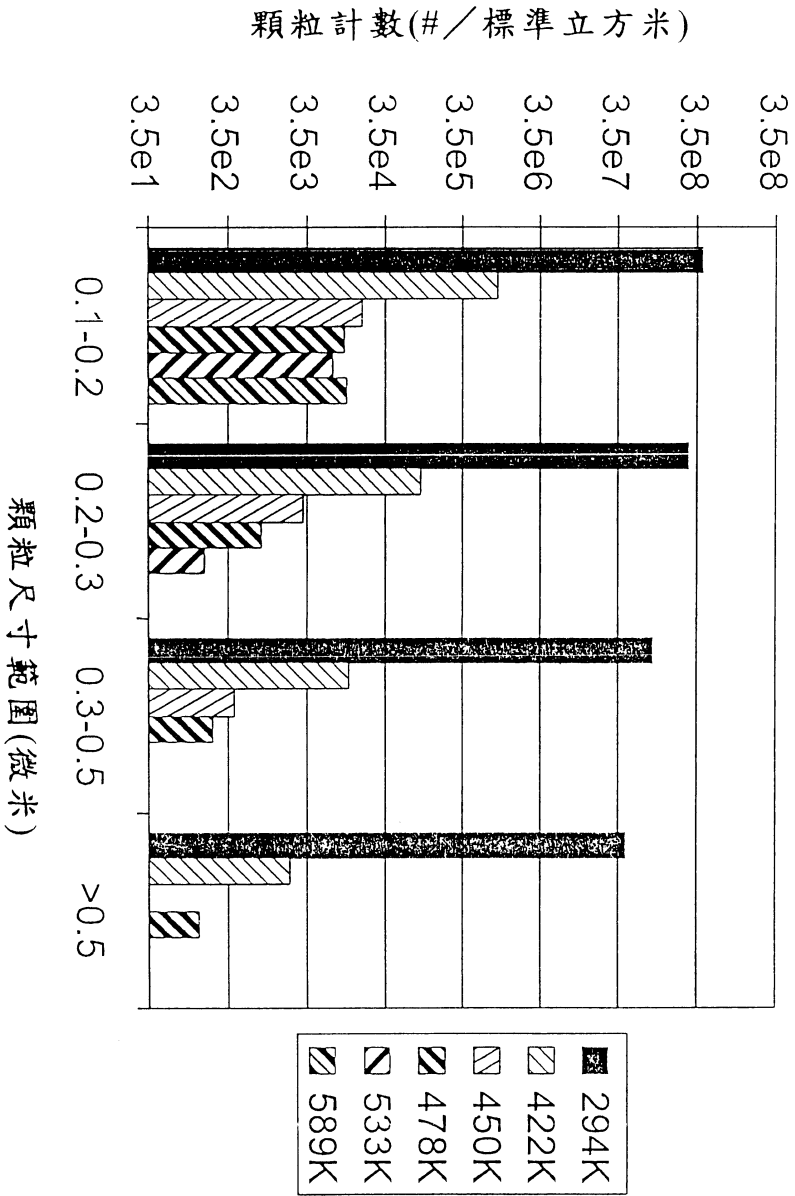


圖 6

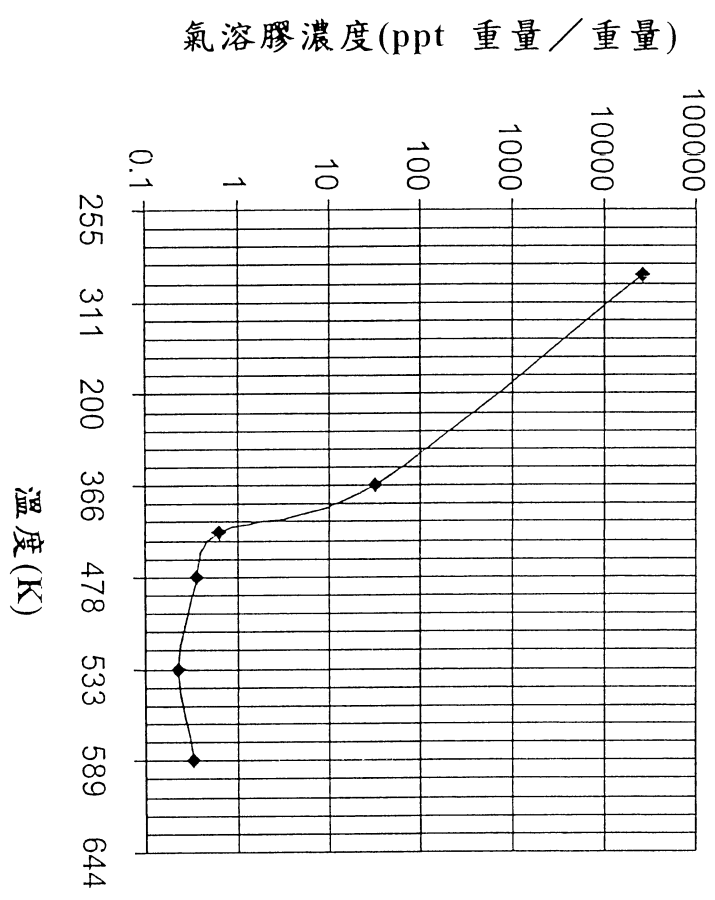


圖 7

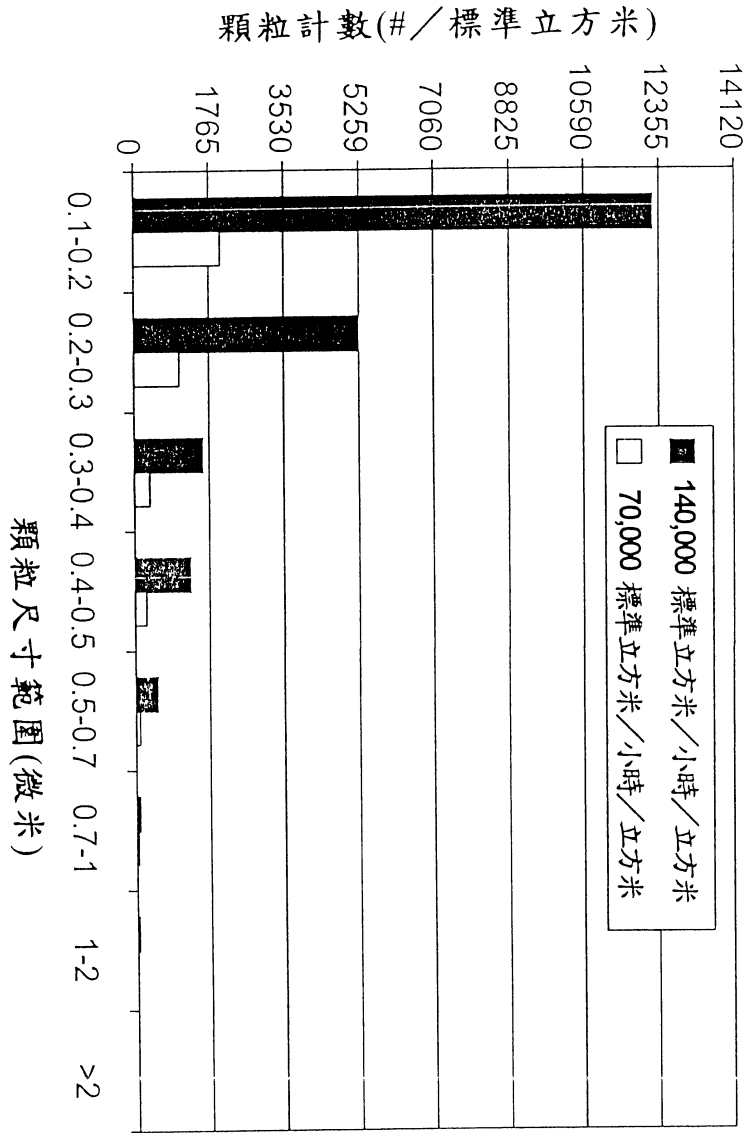


圖 8

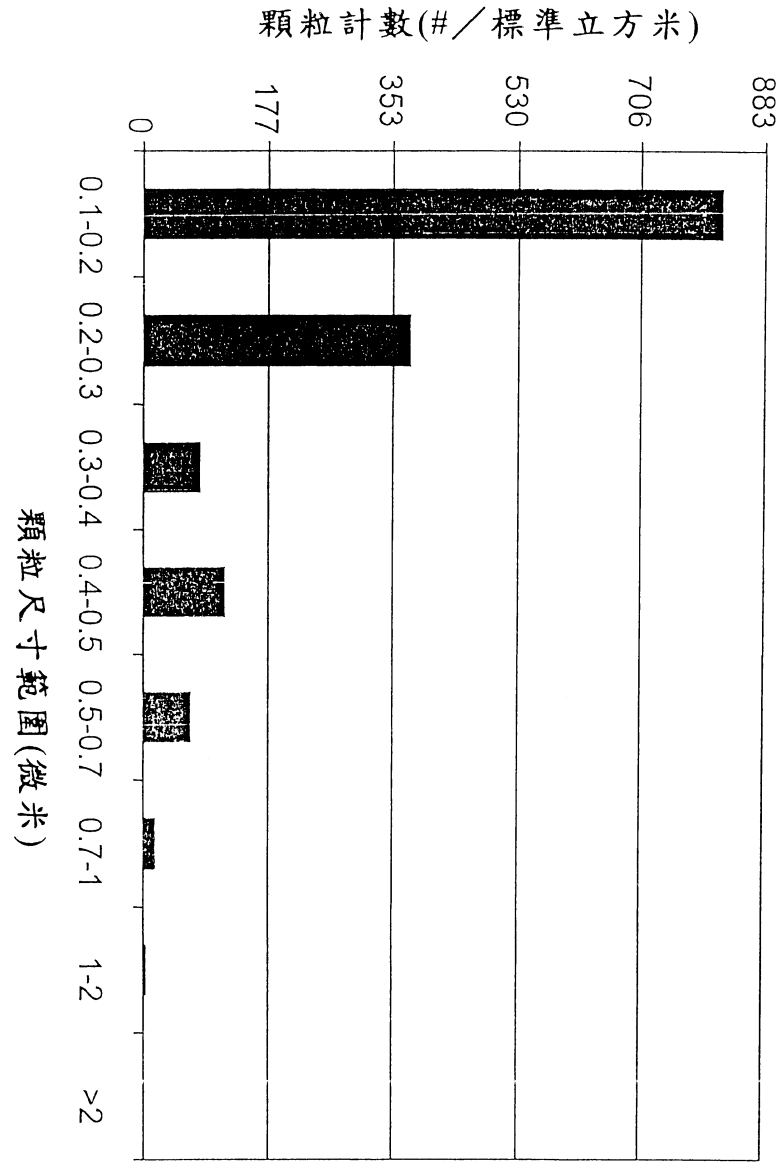


圖 9

陸、（一）、本案指定代表圖為：第 1 圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

2：系統	4：槽	6：熱交換器
8：流體	10：幫浦	12：加熱器
14：流體	16：氧化劑流	18：流體
20：閥	22：聚結器	24：流體
26：再生用的熱交換器	28：加熱器	
30：流體	32：催化反應器	34：流體
36：分析器	38：流體	40：壓力分析器
42：純化床	44：流體	46：濾器
48：流體	50：冷凝器	52：冷卻流體
54：冷凍機	56：抽氣流	58：閥
60：流體	62：槽	64：閥
66：流體	68：應用	70：產物
72：廢流	74：相分離器	76：流體
78：流體	80：分析器	82：顆粒濾器
84：加熱器	86：壓力交錯壓力減低裝置	

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：