

(21)申請案號：098129309

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl.：

C11C3/04 (2006.01)

C07C67/03 (2006.01)

C07C67/48 (2006.01)

C10L1/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/29

世界智慧財產權 PCT/US2008/074927

組織

(71)申請人：索柏科技股份有限公司 (美國) SAUBER TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72)發明人：多爾麥可 P DOYLE, MICHAEL P. (US)；史密斯史提夫 SMITH, STEVE (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 38 頁

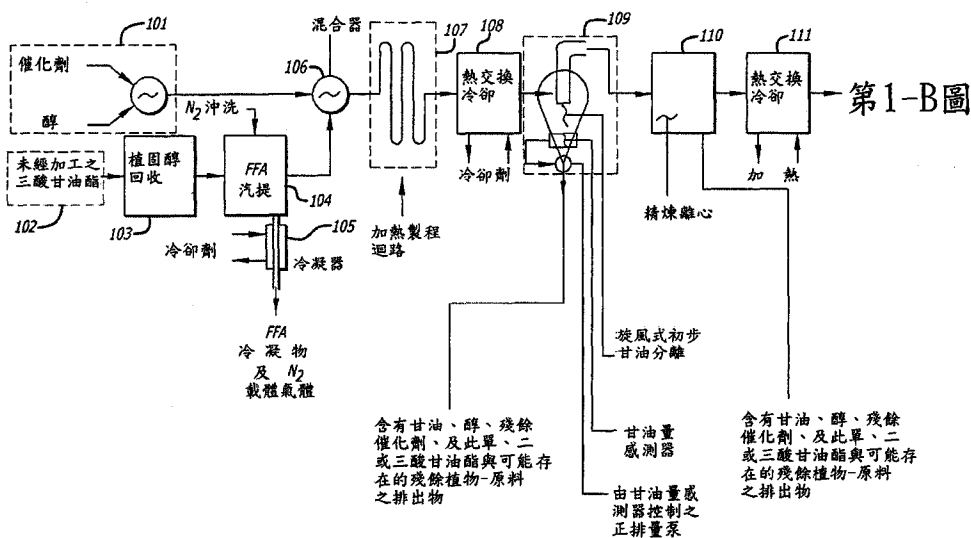
(54)名稱

用於製造生物燃料之方法

METHOD FOR PRODUCTION OF BIOFUEL

(57)摘要

用於航空燃料規格範圍內沸騰的烷基酯可由三酸甘油酯在無水沖洗步驟下製造，其藉由在一及時方式與以一足夠高時間/G 力/距離乘積離心，以引起一含有殘餘催化劑之暫時第二相的分離。此酯或其分餾物與航空或柴油燃料混合以分別降低凝固點及濁點。



101：催化劑源

102：三酸甘油酯源

103：回收元件

104：真空蒸餾製程

105：冷凝器

106：混合器

107：製程迴路

108：熱交換器

109：甘油酯分離元件

110：離心機

111：熱交換器

(21)申請案號：098129309

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl.：

C11C3/04 (2006.01)

C07C67/03 (2006.01)

C07C67/48 (2006.01)

C10L1/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/29

世界智慧財產權 PCT/US2008/074927

組織

(71)申請人：索柏科技股份有限公司 (美國) SAUBER TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72)發明人：多爾麥可 P DOYLE, MICHAEL P. (US)；史密斯史提夫 SMITH, STEVE (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 38 頁

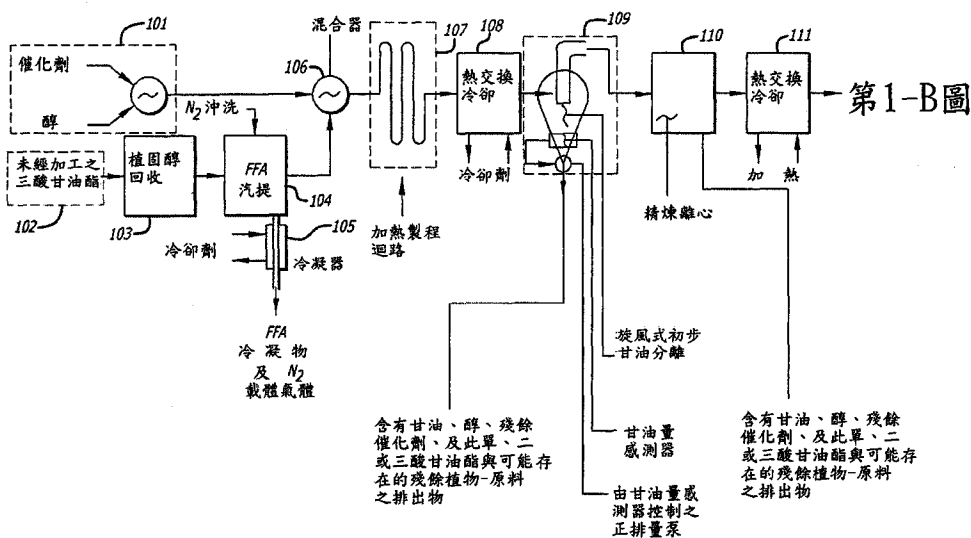
(54)名稱

用於製造生物燃料之方法

METHOD FOR PRODUCTION OF BIOFUEL

(57)摘要

用於航空燃料規格範圍內沸騰的烷基酯可由三酸甘油酯在無水沖洗步驟下製造，其藉由在一及時方式與以一足夠高時間/G 力/距離乘積離心，以引起一含有殘餘催化劑之暫時第二相的分離。此酯或其分餾物與航空或柴油燃料混合以分別降低凝固點及濁點。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為有關用於製造生物燃料之方法。

【先前技術】

再生能源的需求包括改良航空引擎燃燒的燃料之需求。若有不但適於此市場之高體積需求且能生產在航空燃料之沸程中的物料之高體積連續流動式製備製程，其為有利的。如熟於此技藝之人士已知，利用水沖洗製程產生乳化作用為消耗時間且難以突破。必須移除殘餘水本身以不僅使有害的微生物之腐蝕及生長最小化，且除去在冷凍的燃料中形成冰晶的可能性，故期待在無一製程與水接觸下製造此一燃料。

依Noureddini之美國專利第 6,015,440 號中的說明，生質柴油在世界二次大戰前已在南非做為燃料使用。雖然如花生油的油類可做為柴油燃料使用，但可推測至少部份的柴油燃料使用甘油酯的轉酯化製成，此技術回溯至早期的製備肥皂技術。甘油酯的轉酯化作用為許多專利的標的。早期專利如Bradshaw等人之第 2,271,619 及 2,360,844 號、Arrowsmith等人之第 2,383,580 及 2,383,581 號、Trent之 Re22751、Percy之第 2,383,614 號、Sprules等人之第 2,494,366 號及Matsukura之第 4,371,470 號為有關藉由製造用於肥皂製作之純脂肪酸以製備酯。其他早期專利如

Goss等人之第 2,290,609 號、Kuhrt之第 2,634,279 號、Birnbaum之第 2,875,221 號及Alsop等人之第 3,083,216 號為有關製造甘油的單酯及二酯。

已開發許多用於由甘油酯製造生質柴油的製程。此揭露著重於該等使用鹼催化劑之製程。雖然批次反應、批次分離、批次沖洗及批次加工製程可併入其他連續製程中，或可連續進料至一大型貯存器並排出，其亦著重於連續製程且整個製程稱為"連續"，如生質柴油技術實施者。嚴格來說，一連續製程在各處具有連續流，不論其為層流或紊流。其可比作一載有流動液體的管線。一典型連續製程由Noureddini描述於第 6,174,501 號中。將三酸甘油酯、甲醇及催化劑進料至一加熱、攪拌反應器。上層接著進料至一分離器。此上層然後通過一去離子作用("精練")單元以成為生質柴油產物。然而，此揭露取用單甘油酯及二甘油酯的一部份，其目的是用於製造單甘油酯與二甘油酯的低級烷基醚及甘油本身。因此，其不尋求反應的完整度或酯產物的純度，因其藉由描述為消旋混合物或一含有醚之萃餘物的生產教示霧點降低。

已核發許多用於發生化學反應之反應器型式的專利。三酸甘油酯與甲醇在超過一有限溶解度下看似不互溶，且如Boocock於第 6,624,399 號之專利教示加入如環醚之共溶劑以達一均質溶液。數個專利建議具有增強攪拌的反應器。Assmann等人於第 5,514,820 號中教示具有超過 2,300 之雷諾數(Reynolds Number)。Hooker於美國專利申請案第

2005/0027137 號教示加速此反應的超音波。

已有大量的技藝處理此一反應之生產。其有關反應副產物的初步分離及小量非期望物質的精細分離，且藉由化學手段、物理手段或一組合而完成。

脂肪酸烷基酯比甘油相輕(除非使用非常大量的過量醇，例如 20:1)，且經重力分離。Wimmner於第 5,399,731 號中主張加入 0.3%至 3.0%的水促進分離。相反地，McDonald於第 6,262,285 號中在無實施例下主張藉由除去所有的水及用一連續傾倒可非常有效完成分離。McDonald以一吸著劑型式之分子篩除去所有的水。無證據顯示此製程如主張般有效。

當然，使用離心機以分離不同密度的二相為一非常老的技術，如 1800 年代的奶油分離器所展示。在過去，許多專利提及在生質柴油生產中可使用離心機。例如，參閱 Assmann於第 5,514,820 號第 2 欄第 7 及 13 行，Granberg 等人之第 5,648,483 號第 7 欄第 51 行，Matsukura等人之第 4,371,470 號第 3 欄第 18 行及第 4,668,439 號第 6 欄第 25 行，Hayafuji等人之第 5,972,057 號第 15 欄第 38 行及 Nouredдини之第 6,174,501 號第 10 欄第 59 行。在 Barnhorst 等人之第 6,489,496 號，其實質主張使用離心機。

McDonald於 6,262,285 號主張藉由傾倒的分離得到一可接受的產物。

熟於此項技術人士已意識到微量的不純物除了不能達到當前美國與歐洲的生質柴油標準外，亦為非常嚴重的。

有數種方法可除去不純物，其中生質柴油先以水沖洗並接著乾燥。水沖洗的三實施例為Tanaka等人之第 4,303,590 號，Boocock之第 6,624,399 號及Felly之美國專利申請案第 2006/0224005 號。Connemann等人之第 5,354,878 號建議使用水性pH 8 至 10 的緩衝液沖洗生質柴油。相反地，Wimner之第 5,434,279 號以稀釋酸如檸檬酸沖洗。Bam等人之第 5,424,467 號提議以甘油沖洗。Hayafuji之第 5,972,057 號提議使用如酸黏土的吸著劑。Bertram等人之第美國專利申請案第 2005/0081536 號提議使用如矽酸鎂之吸附劑。Noureddini於第 6,174,501 號使用一離子交換樹脂除去不純物。

討論

任何顯著量之特定單甘油酯及二甘油酯的存在係至少部份歸因於不足的反应時間/溫度/催化劑濃度。藉由熟知技術人士已知的手段，可達到一導致可忽視量的單甘油酯及二甘油酯之實質完全反應。因此，下列討論主要著重於除去特定不純物，然而亦會附帶顧及此去除。

生質柴油液流中非期望物質的去除已知可經沖洗或經由吸著劑而達成。雖然原則上可使用任何不會以明顯量溶解此產物的液體，熟於此技人士已知此沖洗通常以水或甘油完成。乳化液一般以水沖洗形成且可與其他沖洗液體形成。咸信此些係因為殘餘植固醇、磷脂質及生質副產物的存在而形成，其等做為乳化界面活性劑。在由棕櫚仁油與

芥花籽油(油菜籽油)製造生質柴油批料的過程中，觀察到當嘗試以水沖洗時，與棕櫚仁油相較，芥花籽生質柴油形成較強的乳化液，其需要較多的努力破壞及最後的潔淨。可藉由非常慢的水沖洗減少發生乳化，因水滴由烷基酯油的上升液流滴落。非常慢的水沖洗與高體積連續流動式製程的設計不相容。沖洗亦可在一逆向方式進行，其中一合宜的溶劑不是溶解不純物，而是溶解期望的酯產物，並從不期望出現在終產物中之物質分離該產物。在習知技術中逆向沖洗的例示為Peter等人之美國專利第 6,211,390 號。

吸著劑包括在作用上非常被動者，如 Magnesol，其為視為惰性的一矽酸鎂(滑石)物料。吸著劑包括分子篩。吸著劑亦可為較有活性者，如一脫水酸形式的離子交換樹脂。此一物料可藉由水合、羥官能基物料如水、醇、甘油、單甘油酯及二甘油酯與甚至脂肪酸吸附。藉由離子交換，一鹼金屬催化劑亦可被鉗合。有其他可能種類的吸著劑，但不論在床形式或懸浮形式，其等皆具有為固體物質之缺點，該類固體物質由製程液流或由過濾製程液流的充填反應室中移除後成為廢棄物。雖然此一製程大體上明顯與連續流動式製備製程相容，其不為此一製程的理想結構。在一理想連續流動式製備製程中，在製程的任何處，物料會流經不同的混合及處理與反應區。在可實現此一連續流動式製程處，其將生產最一致性質的產物。

航空引擎需要的燃料為在高壓下經孔洞噴出時打散為具有大燃燒表面積之非常小液滴，在引擎燃燒室中成為霧

化。已提出定義具有物理及化學性質範圍的石油產物，其為目前引擎設計必須遵守的。咸信沸點規格的上限及下限衍生自早期控制黏度以在噴射時力圖得到一特定程度之霧化性質。一般可得到二種天然三酸甘油酯(椰子油與棕櫚仁油)具有大量在C8-C14範圍中的脂肪酸。此些脂肪酸若轉化為其甲基酯型式，亦即脂肪酸甲基酯(FAME)，基於其分子構形與分子量可期待在航空燃料之沸點範圍規格中沸騰。

熟於此技術人士已知三酸甘油酯可直接進料至熱裂解製程，且萃餘物液流必要的分餾及/或異構化以生產物料，當分餾蒸餾時雖然亦可得到適於燃料熱油或石油的較輕及較重的分餾物，但可得到部份沸點在航空燃料範圍內的物料。其缺點在於此物料的製備工廠需要超過數百萬美元的成本，而小規模工廠為不可能具經濟效益的。因此，需要一生產工廠成本遠遠較低的製備製程，且其可依地區需要的變化而以大規模及小規模建立。天然三酸甘油酯以甲醇、乙醇等的酯化為一易於在非常小、中等及大規模建立的製程。

一般使用的低分子量醇為甲醇。甲醇目前由天然氣生產，其藉由控制的部份燃燒轉化為合成氣體(Synthesis Gas)，其為一氧化碳及氫的混合物，且接著大部份轉化為甲醇。完成此製程的設備僅可實際以大規模生產建造。有二方法可克服此障礙以達本專利申請案的基本目標，且此二者本身為已公知的。在本文中簡要說明以利於本發明揭

露的概念完整性。一方法為使用一醇，特別是乙醇，其可由熟於此技術領域人士以已知方法由再生源獲得，且目前確實藉由玉米漿的酶作用或醱酵作用而大量生產。第二方法為再生能源製造甲醇，如纖維物料的破壞性蒸餾。可回想到甲醇，亦知為甲基醇之最初名為木醇，如此命名係因為其早期的製造方法。

亦注意到航空引擎燃料，不論是否由非再生或再生源製造，可在渦輪引擎中燃燒，其在一應用中耦接至發電機。若由再生源製成，此燃料生產不會明顯增加全球暖化，因為其全部由取用大氣中二氧化碳之碳的植物製造。因此，本發明揭露的一目標為描述不顧酯結構中醇組份來源之情況下，藉由有效的連續工業製程在工業規模生產此燃料。

【發明內容】

已發現在特定轉酯化反應數分鐘及小時後，當反應混合物允許靜置時，一般渾濁的酯相實際含有一懸浮相，其先沉降至一程度但可能在數天後再溶解。此物質為鹼性的，且在重力影響下沉降。接著其分離可藉由離心所加速，如同用於分離不同密度的液體(或具有懸浮固體的液體)。此允許在酯製造中的改良效益，其中，茲期待一程度的純度，該純度超過藉由傳統儲存槽沉降或旋風分離由酯初步分離甘油所獲得。亦提供一簡化製備製程，其除去如一般

用於移除一均質催化劑的水沖洗步驟。

現將描述一用於特定但非限制之三酸甘油酯的甲基酯生產之情況的改良製備製程，其併入該製程，其中三酸甘油酯如可由植物來源獲得者。當然，動物、海藻或甘油酯的其他來源及其他醇酯可用於此技術。

如可得自動物或植物來源之三酸甘油酯藉由適當裝置純化之以生產實質三酸甘油酯，其無脂肪酸、水及植固醇、磷脂質、抗氧化劑及其他可能對後續製程不利或具有非主要商業價值的微量成份。除了對特定油為適當之植固醇的回收，微量特定的水及自由脂肪酸可藉由在攪拌膜蒸發器、降膜蒸發器或其相似者中於一低壓蒸餾去除。一惰性大氣透過系統沖洗以助於去除殘餘水及自由脂肪酸蒸氣，以及防止在整個製程期間的氧化作用。此純化之三酸甘油酯與一鹼性催化劑的醇溶液組合。雖已瞭解在製程中可使用任何熟於是項技術人士已知的鹼性催化劑，然合宜鹼催化劑的值得注意之範例為甲醇鈉、氫氧化鉀及其相似者。

催化劑的醇溶液與三酸甘油酯在一緊密作用的混合器中混合，如乳化磨機。此一般用於柏油工業以製造水系柏油乳化液。已瞭解可使用任何混合器，其最初反應速率係受限於液體的接觸面積，其最先為有限的相互溶解而因此成二相系統。雖然習知技術使用批次製程及攪拌、與沉降槽，但此技術的較佳執行仍為一連續流動式，上述方式可使用於透過一栓流流動式製程迴路進行出自於磨機的生

產輸出上，該迴路提供一佇留時間，其夠充分以供轉酯化反應實質上進行至完成。對於特定的油及催化劑與醇濃度可藉由熟於是項技術人士已知的手段經實驗發現在一溫度的佇留時間，且改變至其他溫度以達到期望的反應時間。時間-溫度產物依催化劑型式、濃度及混合的緊密度而變化。例如，May在*Journal of Oil Palm Research* Vol. 16, No. 2, December 2004, 第 1-14 頁提出以一因子增加溫度會減少需要完成的時間，該因子為每增加攝氏 10 度，其範圍在 4 至 2 間變動。故，在 70°C 二小時可得到相等於在 80°C 一小時、在 100°C 四分之一小時等的結果。此製程迴路可為一單一管或許多之較小平行管的長度，如在一較大型之熱交換器中可見者。此管道(pipe)或管件(tube)可含有靜態的混合組件或在反應器中於反應物佇留時間可維持足夠混合態的填裝物料。自混合器至製程迴路端維持一適於佇留時間的溫度。

以後續的冷卻及/或混合的終止，一甘油相分離。視醇在甘油及在形成之特定酯或酯混合物中的相對溶解度而定，過量的醇在介於酯相與甘油相間分層。視使用多少的過量醇以及醇與酯之間的密度差異，一密度較小的甘油/醇相會分離且浮在一密度較大的酯/醇相上，或密度較小的酯/醇相浮在一密度較大的甘油/醇相上。在此些實施例及後續的討論中，假定使用超過化學計量反應所需之約一至二莫耳的過量甲醇，且因此形成一密度較大的甘油/醇相並沉降於底部，但此選擇並不欲限制本製程之範疇。

甘油/醇相的主要部份可易於藉由重力在一連續流動式基礎、在不同批次或半連續配置的沉降槽分離，或藉由如旋風分離器分離之簡單的連續流動式裝置分離。旋風分離器為已知的，不僅用於分離不同密度的液體，且用於分離氣流的粒子，例如一燃燒製程的粒子灰燼或透過一木製產品製備操作來自空氣沖洗的木屑。

在這點上使用第二離心分離製程並不明顯，如本專利後續部份的高G量及耐久性之一也不明顯，且此步驟在此時至少在一短暫基礎上為不可溶而將產生驚人程度的物料分離。此離心步驟的基本原因將詳細描述。

在實施例中描述的實驗中，觀察到可見的物質依時間沉降，且該可見的沉降物質具有不同濃度的某些鹼物料。藉由以一適於不欲物質之可觀察到的沉降速率執行離心作用以加速此製程，可造成一大幅改良的生質柴油生產製程。

依物理定律，球體粒子(假定粒子為球形以簡化計算，因為其精準的形狀為未知且可能不規則變化；已發現球形的假說在一般物理學上可給予適當的實際結果)在一具有一特定黏度之流體(空氣或氣體)的沉降速率為隨粒子半徑變化。自網址<http://www.sciencebyjones.com/Viscosity.htm>：
理論：一經黏性介質落下的物體當浮力及黏力的總和等於重力時，該物體可達一終端速度[恒定速度，無加速度]。
對在密度(ρ) 之流體中的球體半徑(r)而言，

$$F_{\text{浮力}} + F_{\text{黏度}} = F_{\text{重力}}$$

$$F_{\text{浮力}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g \quad F_{\text{黏度}} = 6 \pi \eta r v_t \quad F_{\text{重力}} = m g$$

其中 v 為終端速度及 η 為黏度。 G 為 980.7 cm/s^2

替代方程式：

$$\text{黏度}(\eta) = 2b g a^2 / 9 v$$

其中 b = 在球體與液體間的密度差異， g = 重力加速度， a = 球體半徑，及 v = 速度 (d/t)

故，藉由解出終端速度 v ，可見我們具有一速度正對懸浮粒子之有效半徑圖譜範圍的完整圖譜，該等速度直接隨粒子半徑的平方改變。

由下列實施例 2 觀察得之數據，計算工業離心需要之 G 力範圍以分離含有得自甲基酯之殘餘基質及殘餘甘油與甘油酯的渾濁物質是基本的。由觀察結果取用一在 $1 G$ 為 0.9 mm/hr 的沉降距離為離心規格的始點。若液體環帶所旋轉的離心機內之平均徑向環距為 90 mm ，則清楚地，在 $1 G$ 需要 100 小時。在 $100 G$ ，需要 1 小時，而在 $6000 G$ ，在離心機中需要一分鐘的佇留時間以分離懸浮的鹼性物質。需要驅動此離心機的馬達必需有足夠的馬力以加速期望的液體輸出量高至一轉動速度在 90 mm 徑向距離足以達到約 $6000 G$ 。當然，在一出口端的渦輪藉由減緩旋轉液體的速度並將能量回饋至輸入軸而回收一顯著分量的轉動能。因此，可設計一工業用離心機並藉由熟於此技人士已知的方法應用此工作。

當然，若在 6000 G 進行 1 分鐘為一設計規格，則可使用 600 G 10 分鐘，或使用可達到相等的結果的任何時間-力之乘積。因為沉澱的催化劑粒子及/或甘油/甘油酯乳狀液滴的尺寸視油滴流的型式及油與其天然乳化劑(如卵磷脂)的本質傾向而定，在大範圍內變化以得乳化液或懸浮液，該傾向亦視使用的特定醇而定，因此需要的離心佇留時間將依此而變化。離心要求的大致範圍可為任何前述簡單觀察得到的狀況。

依前述實施例，最終酯的高度"精煉"將不需憑藉水沖洗而完成，亦無破壞普遍的乳化液、除去殘餘水或以離子交換樹脂或其他吸著劑"精煉"的費用所伴隨而來的不便性。

此離心步驟後，此製程接著可提供一醇汽提步驟以除去輕端，其實質上係由仍溶解於酯中的過量醇組成。期待如此操作，以致最終蒸餾步驟若使用時將不會負荷相對低沸點物料的額外的蒸氣負載，該低沸點物料將回收並回流至製程液流。因此，可使用如一攪拌膜蒸發器或降膜蒸發器或其相似者，其可在一輸入製程液流的溫度操作或加熱。此逸散的蒸氣雖然在大氣壓力下較佳，但在一減壓或一比大氣高的壓力下以簡化設計。若蒸氣在整個製程中更期望被再利用，可使用一冷凝器使蒸氣回至液體態。高度期望一惰性氣體沖洗以有效的實質帶離所有的醇，因為不期望其存在於最終產物中。歐洲生質柴油標準(EN14214)限制甲醇至 0.2%。美國 ASTM D6751 要求閉杯式閃點為 130°C，其需要為數百之每百萬份範圍之較低的甲醇含量。

此輕端汽提器的輸出物可接著傳送至一蒸餾管柱以依終用途進行製程液流的最終純化作用。輕餾出物，如在十分之一大氣壓於 100-150°C 沸騰者，可屬於航空燃料或 2 號柴油範圍。較高沸點的物料屬於較重燃料物料範圍，如加熱油，而一底部液流可用於不需要特別符合特定燃料標準的應用，如在製程加熱的製造設備中燃燒。多種步驟需要加熱，且在絕緣結構之品質、成本及其熱交換效能間有一經濟的權衡。因此，部份熱不可避免的損失為製造性及經濟可行性間的一實際妥協。此熱可藉由燃燒製備製程之較不期望的產物而供應。因為此些物料源生自大氣的光合成之二氧化碳，接著燃燒並還原至二氧化碳且由回收植物擷取的儲存太陽能，此二氧化碳回歸至大氣實質上在地球生態系統上未產生一淨影響。

【實施方式】

本說明書的圖式為說明本發明系統的一較佳實施例。描述第 1-A 及 1-B 圖，如一實施例，元件 101 為一催化劑源，其與一醇組合。此催化劑、醇及純化之三酸甘油酯當然可一起在一混合器 106 中或在進入混合器前混合；為了闡明，在圖式中顯示的催化劑與醇為預混合。此些物料藉由嚴格的製程控制管理，故維持組份的特定比例。此比例為基於原料的三酸甘油酯含量。三酸甘油酯含量可藉由已知技術測定如在槽或藉由沿線取樣測定。此資訊可用於管理

原物料的比例。此製程控制基於進料三酸甘油酯含量決定醇與催化劑之適當量。

元件 102 為如棕櫚油、棕櫚仁油或油菜籽油之三酸甘油酯源。在當油進入此製程前此油已實質除去所有的水份。在本文描述的製程期間的任何後續步驟中不加入水。

元件 103 為回收對特定三酸甘油酯原料為適當者。回收化合物的範例為植固醇、磷脂質及其他對後續酯化製程可能有利或有害的微量化合物。

元件 104 為一真空蒸餾製程以預處理未經加工的三酸甘油酯，典型為一攪拌膜蒸發器、降膜蒸發器或其相似者，其在一如 100-150°C 之範例溫度及一範例壓力為十分之一大氣壓力等級，典型地以惰性氣體沖洗以特別去除任何在後續消耗轉酯化催化劑並形成不利的肥皂之水或自由脂肪酸。

元件 105 為一冷凝器以適於蒸氣從 104 通過而離開。

元件 106 為一物理緊密作用(例如高剪力)的混合器，通常產生一製程液流的加熱作用，其在本實施例中結合三酸甘油酯流及醇/催化劑流。可使用一額外的加熱器，例如在元件 104 與 106 間的液流中。此結合的混合物溫度上升至一約 140°C 至 160°C 的製程溫度且壓力維持在足以防止液體轉為蒸氣的壓力，約 10 psi 至 30 psi。因此，此反應發生迅速，例如在少於 1 分鐘內。當然，此溫度及壓力可依系統操作的參數調整。典型地，在習知技術製程中，操作溫度為 60°C 至 65°C 且壓力為大氣壓。

元件 107 為一合宜構形的製程迴路，維持於一所欲的製程溫度，在由入口埠至一出口埠的運送過程中提供反應物一栓流環境，故進入元件的物料為保持於所欲的溫度一段所欲的時間且接著運送至下一製程元件。在其最簡單的形式中，此元件可為管件或管道的長度，較佳具有合宜之充填物料，以對在運送的物料維持一栓流環境。"栓流"意指物料以一單位量進入則在名義上以此一單位量排出。

元件 108 為一熱交換器，其將反應物混合物在前一元件的反應溫度交換至一適合用於下一製程元件所欲作用的溫度。

元件 109 為一甘油-酯分離元件。一合宜的元件為旋風器，其中甘油與酯的混合物注入接近圓形元件的周緣，且離心力造成密度較大的相移至外側周緣而密度較小的相移動至軸的方向。在一密度較大之甘油/醇相及一密度較小的酯/醇相中，在圖式中顯示一旋風器，且一垂直重力場(未顯示於圖式中)造成密度較大的甘油/醇相向下移動並藉旋風分離器的圓錐形狀捲入至一較小空間，此裝置因此被命名。在圖式中顯示但未描述為一分離元件者為在旋風器底部的甘油量感測器，當甘油堆積時其控制移除甘油的正排量泵但不移除較輕的酯/醇相，此輔助元件為此技術領域已知者。

元件 110 為一離心機，如在本說明書、第二實施例及申請專利範圍中描述。

元件 111 為一熱交換器，其將製程液流交換至一適合用

於下一製程元件所欲作用的溫度。

元件 112 為一攪拌膜蒸發器、降膜蒸發器或其他可比擬元件，其由較不易揮發的酯製程液流汽提大多數的易揮發殘餘醇。較佳以惰性氣體沖洗以助於將增加元件 114 負荷之不期待蒸氣的殘餘醇蒸氣去除，該元件 114 為一蒸餾步驟，其頂蒸餾排出物較佳為無低沸點物料的預期產物。

元件 113 為一蒸氣冷凝器，為用於冷凝自製程液流的低沸點物料之蒸氣所需要者，故若此為較佳者，則該液體冷凝物可用於全部的製程。

元件 114 為一足夠理論板的蒸餾元件以分離製程液流為具有大致不同沸點範圍之二個或多個的製程液流，如該製程液流預期的不同進一步使用。在圖式中，一製程液流為最低沸點液流，其顯示在蒸餾柱頂部以蒸氣排出；例如另一製程液流，顯示於較高溫度下，在向下沿管柱於半途排出者，因為此對應於平常蒸餾管柱如何操作，其傳統上接近管柱底部呈現較高的溫度且在頂部呈現較低溫度，在外部的重力場拉引較稠密液體至底部而密度較低的蒸氣至頂部。在底部顯示第三的排出物，其中該物料為在高溫沸騰，故其較佳以一汽提低沸點物料的液體排除。顯示一可選用的量感測器及液體感測器，若需要可使用。此在元件 114 說明的製程欲包括一連續分餾製程。在 FAME 蒸餾的期間，分離不同的沸點分餾物以由 FAME 除去不欲的組份，如過量甲醇、單甘油酯及二甘油酯與任何過量的甘油。最後，FAME 裂解為個別的沸點分餾物，其等每一者

可用於不同型式的燃料，如航空燃料及柴油燃料。部份的分餾物可做為一濁點或凝固點抑制劑。較輕的分餾物(例如前 20%)適於與航空燃料摻合以降低凝固點。其餘的分餾物適於與柴油燃料摻合以降低濁點。當然，較重的分餾物除了做為一摻合組份外，可用於做為柴油燃料本身。事實上，任何或全部的分餾物可與柴油燃料摻合，或全部的產出物在適當的條件下可用於做為柴油燃料。本文所指出的航空與柴油燃料全部為石油系、生物燃料或一摻合物。

元件 115 為一蒸氣冷凝器，其輸出為一冷凝製程液流，沸點在航空燃料的規格範圍中。

元件 116 為一蒸氣冷凝器，其輸出為一冷凝製程液流，沸點在一高於元件 115 之冷凝物的溫度範圍。

元件 117 為一更高沸點餾出物，即元件 116 排出的冷凝物。116 的冷凝物欲為在航空燃料沸點範圍的餾出物，此為棕櫚或椰子油之甲基酯的主要蒸餾之分餾物，其有一此三酸甘油酯的較高沸點分餾物而適於做為 2 號柴油或較高沸點的應用。因此，此餾出物呈現為用於航空燃料外的其他使用之分餾物的回收。

描述第 2 圖，元件 201 為來自三酸甘油酯液流的烷基酯之製備製程，其不包括一沖洗步驟或吸著劑步驟。

元件 202 為一離心製程，其G力/佇留時間乘積與在實施例中描述的懸浮物質的觀察到之沉速率為可比擬或更大，該實施例：在名義上{在 90 mm半徑距離，為 6000G x 1 分鐘}，且其具有一由製程液流排出 201 分離的密度較大

之物質的排放液流。

元件 203 為任一後離心製程，其不包括一沖洗步驟或一吸著劑步驟。

一製程之較佳實施例的描述

如可得自動物或植物來源的三酸甘油酯藉由適當的手段純化以產生實質無脂肪酸、水及此植固醇抗氧化劑的三酸甘油酯及其他可能具附隨商業價值的微量成份。除了植固醇的回收對特定的油為適宜的外，特別是水及自由脂肪酸的微量物較佳藉由攪拌膜蒸發器、降膜蒸發器或相似元件以低壓蒸餾去除。一惰性氣體沖洗系統以助於去除殘餘水及自由脂肪酸蒸氣，並助於防止在整個製程期間的氧化作用。純化之三酸甘油酯與鹼催化劑的醇溶液混合。甲醇鈉易於取得，且若催化劑在製程迴路中循環，則甲醇鈉為較佳。若為製造乙基酯而不是甲基酯，則乙醇鈉較佳。相似地，可使用甲醇鉀或乙醇鉀，且若催化劑或其實質部份出現在製程的廢流中時，鉀比鈉佳，因為鉀鹽已做為肥料，故因此不會視為不可使用的廢棄物。

一催化劑的醇溶液與三酸甘油酯依比例量測以對於在三酸甘油酯的每莫耳脂肪酸酯有足夠的醇莫耳量，較佳為過量，以導引反應至一期望的完成度。使用低至 10% 的過量為罕見的。若有一等莫耳的過量，則促進此反應至一高完成度。因為溶解於甘油的醇減少甘油相黏度且幫助其分離，此亦減少反應的甘油產物之黏度。可使用二倍或三倍

的莫耳過量，且為化學計量之約 1 至 2 倍的莫耳過量為較佳。若一選擇用一高莫耳過量，如約 15，則甘油相變為比烷基酯相較不稠密，且浮在頂部而不是沉在下部。此為在此技術的某些執行中為期待的。

催化劑的醇溶液與三酸甘油酯在一緊密作用的混合器中混合。較佳為乳狀液磨機，因為其已可取得。已瞭解可使用任何混合器，其最初反應速率係受限於液體的接觸面積，其最先為有限的相互溶解而因此成二相系統。此技術的較佳執行維持一連續流動式，其中在磨機的產出物持續通過一製程迴路以達一轉酯化反應進行的充分佇留時間。此製程迴路可為一單一管或許多如在一較大熱交換器中可見者之較小平行管的長度。此管道或管件可含有靜態的混合組件或在反應器中於反應物佇留時間可維持足夠混合態的填裝物料。自混合器至製程迴路端維持一適於佇留時間的溫度。

以後續的冷卻及/或混合的終止及一完全或接近完全的反應，一甘油/醇相分離。過量的醇視醇在甘油與在形成之特定酯或酯混合物中的相對溶解度而定，在介於酯相與甘油相間分層。視使用多少的醇、以及醇與酯之間的密度差異，密度較小的酯/醇相浮在一密度較大的甘油/醇相上或密度較小的甘油/醇相浮在一密度較大的酯/醇相上。在此些實施例及後續的討論中，假定使用一多於化學計量反應所需之 1 至 2 莫耳的過量甲醇，且因此形成一密度較大的甘油/醇相並沉降於底部，但此選擇並不欲用來限制本

發明的製程範疇。

甘油/醇相的主要部份可易於藉由重力在一連續流動式基礎、在不同批次或半連續配置的沉降槽分離，或藉由如旋風分離器之簡單的連續流動式裝置分離。

下一步驟為一高G力分離步驟。取用一在 1 G為 0.9 mm/hr的沉降距離為離心規格的始點，其係基於暫時懸浮物質的沉降速率之觀察。若若液體環帶所旋轉的平均徑向距離為 90 mm，則清楚地，在 1 G，需要 100 小時。在 100 G，將需要 1 小時，而在 6000 G，已計算出離心機內需要分離懸浮的鹼性物質的佇留時間為一分鐘。

當然，若 6000 G進行 1 分鐘為一設計的規格，則可使用任何時間-力乘積以得到相等的結果。因為沉澱的催化劑粒子及/或甘油/甘油酯乳狀液滴的尺寸依油滴流的型式或甚至特定的醇，及任何天然植固醇、磷脂質等的傾向而定，而在大範圍內變化以得懸浮液，因此需要的離心佇留時間將依此變化。離心要求的一般範圍在任何情況下可經如前述的簡單觀察達成。

無後續的水沖洗步驟或吸著劑步驟。

此離心步驟後，此製程接著可包括一醇汽提步驟以除去輕端，其實質上係由溶解於酯中餘留的過量醇組成。期待如此操作，以致最終蒸餾步驟若使用時將不會負荷相對低沸點物料的額外的蒸氣-負載，該低沸點物料將回收並回流至製程液流。高度期待一惰性氣體沖洗以有效的實質帶離所有低沸點組份以防止氧化作用。此輕端汽提器所汽提

的輸出物可接著傳送至一蒸餾管柱以依終用途進行製程液流的最終純化作用。

實施例 1

1000 g芥菜籽油、240 g甲醇及 30 g之 30%的甲醇鈉甲醇溶液在一 4 升Erlenmeyer燒瓶中於一約溫度 65°C 下在熱盤上以一五吋鐵弗龍塗覆之攪拌磁攪拌 2 小時，該燒瓶附有一回流冷凝器。此反應在該時間視為完全且該混合物接著允許冷卻至約 50°C 並接著傾倒至一分液漏斗中。此甘油相在數分鐘後可見分離，而 1000 ml渾濁的上層酯相置於一量筒中並允許在室溫靜置約 30 小時。在頂部可觀察到一清澈區域形成，其約 1 公分高。由不同深度藉由注射器及一長針取出體積為 4 cc的試樣。此試樣皆以 16 cc去離子水沖洗一次，允許靜置數小時，並取出底部 6 cc的水並置於一試管中。將此拍照，其清楚可見渾濁度的差異，其不同深度存有不同的組份。藉由使用一固態FET電極之pH計測量每一層的pH，由上至下的量值為：自頂部 20 mL，pH=7.5-7.9；自 750 mL層[250 下]，pH=7.8-7.9；自 500 mL層，pH=8.3-8.4；自 250 mL層，pH=8.0-8.3；自在底部生成的甘油薄層上約 20 mL的層，pH=8.2-8.3；且對於取樣底部甘油層本身，pH=11.2-11.3。pH的範圍呈現相同物料的二連續量測，此反映在量測中的部份不確定性。雖然如此，清楚可見在pH的明顯變化，其唯有藉由某些在相同速率的沉降才能解釋。

清楚可見在懸浮鹼物料中有一濃度梯度，因為頂層為幾乎中性而鹼濃度隨接近底層，幾乎以數量級增加，在底部的甘油層為比頂部酯層的鹼濃度高約 3.5 數量級。

清楚可見若離心物料，上層物質由(至少暫時)不溶的下層物質之分離會迅速發生，故上層酯層將純化。

由氣相層析的分析顯示此反應實質上完全，且含有可忽視量的單甘油酯或二甘油酯。

需要達到特定佇留時間的條件可由實驗數據計算。若觀察到在 65°C 的反應時間為 2 小時，在 75°C 為 1 小時及在 85°C 為 1/2 小時，可由外插法推算此反應在 95°C 於約 15 分鐘可得一相似的完成程度，在 105°C 為約 8 分鐘，在 115°C 為 4 分鐘。為以一連續流動式基礎進行此反應，選擇一製程迴路以提供所預期的佇留時間。在甘油/醇相冷卻及離心分離後，進一步的離心分離步驟去除殘餘甘油與催化劑，且物料若需要可汽提甲醇並蒸餾。

實施例 2

1440 g 棕櫚仁油置於一附有攪拌磁的 4 升燒瓶中，將其置於一附有攪拌馬達的熱板上。其約 2 莫耳、分子量約 720。加入 18 莫耳或總量 540 g 的分子量為 30 之甲醇，與 34 g 之 30% 的甲醇鈉甲醇溶液。此混合物在攪拌下加溫並維持在 60 至 70°C 溫度範圍 2 小時。其接著允許在攪拌下冷卻約 0.5 小時，至溫度為約 45°C，並倒入至一 4 升分液漏斗中。在數秒內，在底部形成一甘油層，且在下一分鐘

內於介面的"破碎層"消失，留下幾乎鏡面清澈的界面。甘油自底部排出，及約 1020 mL的渾濁甲基酯層置於 1000 mL量筒中，取出一 4 mL試樣代表懸浮物質的平均。其pH以先前所述的方法測定且得 9.3-9.4。當在室溫靜置另一小時時，此酯進一步冷卻且體積接近至 1000 mL。

1000 mL量筒的實質大小在內側直徑為約 6 cm且筒部份為 35 cm長度。因此，經計算，10 mL刻度為 0.35 cm間隔。

在約 1.5 小時(於約 20°C)的期間，觀察到一體積約 4 cc之界限清楚的清澈層在剛處理的棕櫚仁甲基酯之 1000 mL量筒頂部形成。在約 3 小時內，一約 8 cc之界限清楚的清澈層在 1000 mL量筒頂部形成。此時，在量筒內於不同深度取出 4 cc試樣。此些試樣的水萃取物之pH量測自頂部開始根據深度為：自頂部 20 mL，pH=9.2-9.4；自 750 mL層 [250 下]，pH=8.3-8.5[此量為可疑的]；自 500 mL層，pH=9.5-9.6；自 250 mL層，pH=9.9-10.0；自在底部生成的甘油薄層上約 20 mL的層，pH=9.5-9.8；且對於取樣底部甘油層本身，pH=11.6-11.7。

剩餘物允許靜置過夜。

在下一 18 小時，於量筒中在上部 150-300 cc的酯觀察到一體積約 150 cc至 300 cc之不良分界的稍較清澈層。清澈度向下降低，至向下約三分之一處，不是更渾濁就是如同量筒最初被充填時般的渾濁。此性質與較酯稍高密度的粒子尺寸分佈一致，在一重力的力影響下慢慢沉降。

在 20 小時，如前述由不同深度取出一第二組試樣，且

依前述方法測量其等之pH。自頂部 20 mL，pH=9.3；自 750 mL層 [250 下]，pH=9.6；自 500 mL層，pH=9.6-9.7；自 250 mL層，pH=9.7-9.8；自在底部生成的甘油薄層上約 20 mL的層，pH=9.3-9.4；且對於取樣底部甘油層本身，pH=11.4-11.7。

最初的沉降觀察在 1.5 小時為約 0.14 cm，及在約三小時為約 0.28 cm，二者皆等於在 1 G為約 0.09cm/小時。稍後的沉降觀察在約 18 小時大致為 5 至 10 cm，或在 1 G每小時約 0.28-0.56 cm。此很可能為在較後面的量測中布朗運動(Brownian motion)與沉降作用競爭而模糊效果。然而，在約 21 小時有一再溶現象或發生化學反應，整個量筒變的幾乎清澈，僅有約下部三分之一處比上部稍微模糊。室溫在此期間並不明顯變化，故溫度不是原因。此清澈度並不是如在最初幾小時之酯的起始層般的"水晶清澈"，而是實質上比在最初數小時的下層部份清澈。在第二天以前，除了在底部約 10 至 20 毫升的淡橘色甘油層，整個量筒變為淡黃色及水晶般清澈。此變化與某些東西的再溶解一致，且因此高度可能為有數件狀況同時進行。

在最初反應混合物傾倒後約 70 小時，以先前描述的方法取出第三組試樣。以前方式量測其之pH。自頂部 20 mL，pH=9.4-9.6；自 750 mL層 [250 下]，pH=9.5-9.7；自 500 mL層，pH=9.4-9.8；自 250 mL層，pH=9.6；自在底部生成的甘油薄層上約 20 mL的層，pH=9.5-9.6；且對於取樣底部甘油層本身，pH=11.5-11.6。

注意到水的萃取及攪拌與 pH 試樣的處理必需在可能的最佳範圍內保持覆蓋，因為有少量全鹼性物料存在，而在未覆蓋下可能自空氣中取得足夠的二氧化碳而減少或甚至中和鹼性，因而遮蔽此效用。咸信在先前實施例的實驗製程中發生至某一程度，雖然直到非常後面才瞭解。

取用實施例 2 的棕櫚仁油 FAME 並蒸餾為不同分餾物。接著取用構成蒸餾的前 20% 的分餾物並測定此分餾物的凝固點為 -16°C 。接著將此前 20% 分餾物與具有 -40°C 凝固點的石油航空燃料以 80% 的航空燃料與 20% 的前 20% 分餾物之比例摻合。發生一不預期的結果，即混合物的凝固點降至 -56°C 。以其他百分比及比例混合亦可產生優點。此外，混合低於餾出物之前 20% 分餾物可能產生優點，因為亦降低凝固點。熟於是項技術人士可決定最適合之分餾物與比例的混合物。相似地，將本製程產生物料的之所有或部份分餾物與柴油燃料組合可降低柴油燃料的濁點。

討論

因此，本製程的一目的為藉由三酸甘油酯的酯化以製造一生物燃料物料，三酸甘油酯如經由生物生命產生且因此為一再生源。本製程的再一目的為製造一生物燃料產物，其沸點範圍在航空燃料限定的沸點範圍。本製程的再一目的為除去連續流動式製備製程的科學及技術障礙。在所有的習知技術中，可見具有造成整個製程難以操縱的特定的共同元件且需要不常見的溶液。

異質催化劑技術原則上為已知的但科學上並未分良好發展至其可用於工業規模上，因此使用同質催化劑，但此伴隨後反應之移除的問題，或使用的極端反應條件引起一無催化劑的酯化反應。在任一狀況中，皆有未反應起始物料、殘餘甘油、催化劑殘餘物、植固醇及在生物生命產生的油中普遍發現之有關污染物的移除問題，其等為高品質酯化的脂肪酸產物之連續流動式生產的障礙物。

因為大部份的鹼性催化劑溶解於甘油/醇相中而餘留，即使大規模工業生產使用大沉降槽以允許較重的甘油相以其通常的緩慢方式自較輕的油相中分離，殘餘鹼性催化劑的移除特別麻煩，且大部份在靜置時分離。因為醇偏好溶解於較極性的甘油相，僅有少部份的醇溶解在油相中。威信催化劑依此分層，大部份的鹼性氫氧化物或烷氧化物溶解於甘油/醇相且僅有少部份溶解於醇/酯相中。不希望受限於此理論，威信在反應終了時由溶液沉澱出的甘油引起一大致的暫時狀況，其中該殘餘催化劑與其他物料在一乳化相中存在，在該相中其具有某溶解度。此時，因為其較高的密度而可離心分離。隨著時間，此暫時乳化相大部份溶解於油相，此說明在許多未清洗的生質柴油產物中普遍發現殘餘催化劑。

含有鹼物質的不溶相的短暫存在顯然已不被注意，因為在生質柴油製造商的專利中有關其存在的意見已明顯的消失。一可能的理由為無人觀察金屬容器或管線的內部。此狀況已不被注意的進一步證據是所有的習知離心技術

教示(若全部)時間G力乘積僅適用於密度較大的甘油相自較密度較小的油相中的初步分離，其在連續流動式系統易於藉由如一旋風分離器之低階技術達成。

此暫時相、在最初 10 小時的小量沉降及本質上在 1000 ml量筒的整個高度之後續的同時逐漸澄清的發現為僅在透明的實驗室器皿中進行時發現，而非在金屬生產設備。且，此短暫狀況再次在科學家公開的文獻中明顯消失如 Vincente (Bioresource Technology 92 (2004) 297 305)，其公開使用實驗室玻璃器皿的小規模實驗之結果。此稍後的大量澄清可能誤認為不溶之甘油相的沉降。此發現開啟連續流動式製備製程的門，其的關鍵組件為具一特定高範圍的時間G力距離的離心製程之存在，且無水沖洗步驟或一吸著劑處理程序。因此，本案主張申請專利範圍如後附文件。

【圖式簡單說明】

第 1A-1B 圖為說明本發明系統的一較佳實施例。

第 2 圖為說明本發明製程的一較佳實施例。

【主要元件符號說明】

101 催化劑源

102 三酸甘油酯源

103 回收元件

- 104 真空蒸餾製程
- 105 冷凝器
- 106 混合器
- 107 製程迴路
- 108 熱交換器
- 109 甘油-酯分離元件
- 110 離心機
- 111 熱交換器
- 112 蒸發器
- 113 蒸氣冷凝器
- 114 蒸餾元件
- 115 蒸氣冷凝器
- 116 蒸氣冷凝器
- 117 高沸點餾出物
- 201 三酸甘油酯液流的烷基酯之製備製程
- 202 離心機
- 203 後離心製程

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：98129309

※ 申請日期：2009 年 8 月 31 日

※IPC 分類：

C11C 3/04 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 67/48 (2006.01)

用於製造生物燃料之方法

C07C 67/48 (2006.01)

METHOD FOR PRODUCTION OF BIOFUEL

二、中文發明摘要：

用於航空燃料規格範圍內沸騰的烷基酯可由三酸甘油酯在無水沖洗步驟下製造，其藉由在一及時方式與以一足夠高時間/G力/距離乘積離心，以引起一含有殘餘催化劑之暫時第二相的分離。此酯或其分餾物與航空或柴油燃料混合以分別降低凝固點及濁點。

三、英文發明摘要：

Alkyl esters boiling largely within the specification range for jet fuel may be made from triglycerides without a water-washing step, by centrifugation in a timely manner and at a sufficiently high time/G-force/distance product so as to bring about separation of a transitory second phase containing the residual catalyst. The esters or fractions thereof may be combined with jet or diesel fuels to lower the freezing and cloud points respectively.

七、申請專利範圍：

1. 在一種以均質或異質催化或以一高溫未催化的酯化製程中，在該酯化反應後，在離心機內以一離心分離步驟以便於當脂肪酸酯在酯化反應結束分離時，由酯產物液流分離殘餘催化劑、甘油乳化液及/或單/二甘油酯與其他共溶物沉澱出的不溶物，該離心分離步驟相等於每 90 mm 的徑向分離距離以約一分鐘在 6000 G 之量級的一佇留時間/G力/距離之乘積。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其既不接著亦不繼續一沖洗步驟或一吸著劑步驟。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其在一三酸甘油酯的一連續流動式轉酯化製程中，其中該甘油自該脂肪酯中藉由任何適於此製程的方法分離出，該酯相未經一沖洗步驟或一吸著劑步驟但以申請專利範圍第 1 項的離心精煉步驟以產物排出。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其在一三酸甘油酯的一批次轉酯化製程中，其中該甘油當靜置時自該脂肪酯中分離，該酯相未經一沖洗步驟或一吸著劑步驟但以申請專利範圍第 1 項的離心精煉步驟以產物排出。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該申請專利範圍

- 第 1 項的離心分離步驟藉由如重力沉降或一旋風分離器之一相對低 G 力分離器進行。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中二個或更多個該離心製程為並聯操作。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中二個或更多個該離心製程為串聯操作。
8. 一種藉由申請專利範圍第 1 項之方法產生的酯。
9. 一種利用一催化劑的酯化製程，其包含以下步驟：
- 混合該催化劑與醇及純化之三酸甘油酯；
- 基於該原物料之該三酸甘油酯含量調整該催化劑與該醇的量；
- 在該製程中升高溫度，故該催化劑、醇與三酸甘油酯的混合物上升至約 100°C；
- 在該製程中維持一足夠高的正壓以防止在該製程中液體轉化為蒸氣；及
- 分餾該製程產物為二個或更多的分餾物。
10. 如申請專利範圍第 9 項之製程，其中在該製程的溫度為介於約 140°C 至 160°C 間。
11. 如申請專利範圍第 9 項之製程，其中在該製程的壓力

為介於約 10 psi至 30 psi間。

12. 如申請專利範圍第 9 項之製程，其中一個分餾物包含該餾出物的約前 20%。
13. 如申請專利範圍第 12 項之製程，其中該餾出物之約前 20%與航空燃料以約 80%的航空燃料與約 20%的該餾出物之約前 20%混合。
14. 如申請專利範圍第 9 項之製程，其中一個或更多個分餾物與柴油燃料混合。
15. 如申請專利範圍第 9 項之製程，其中排除一水沖洗步驟。

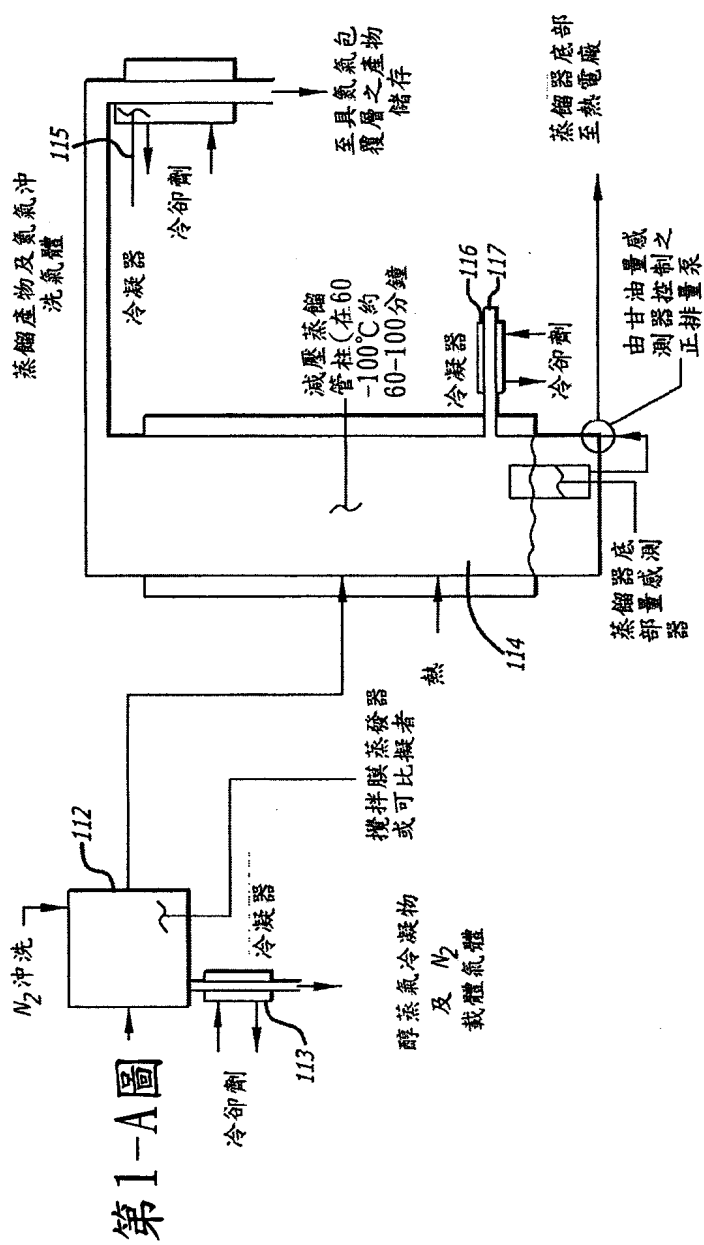
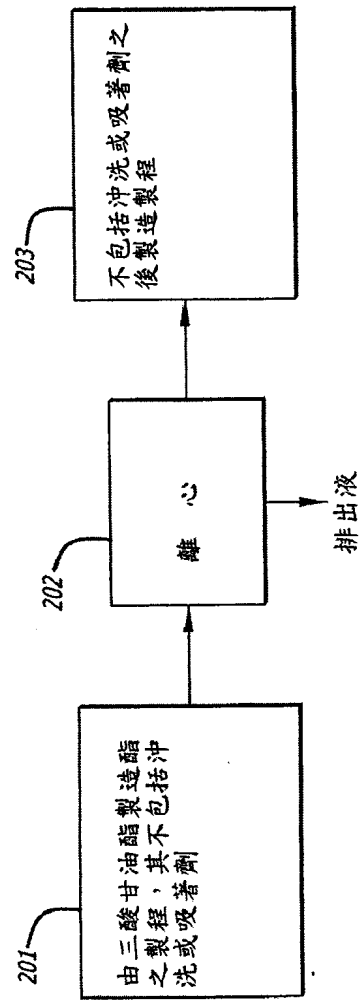


圖 1-B



第 2 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1-A ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 101 催化劑源
- 102 三酸甘油酯源
- 103 回收元件
- 104 真空蒸餾製程
- 105 冷凝器
- 106 混合器
- 107 製程迴路
- 108 熱交換器
- 109 甘油酯分離元件
- 110 離心機
- 111 熱交換器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無