

全球以二氧化碳為料源之樹脂材料發展概況

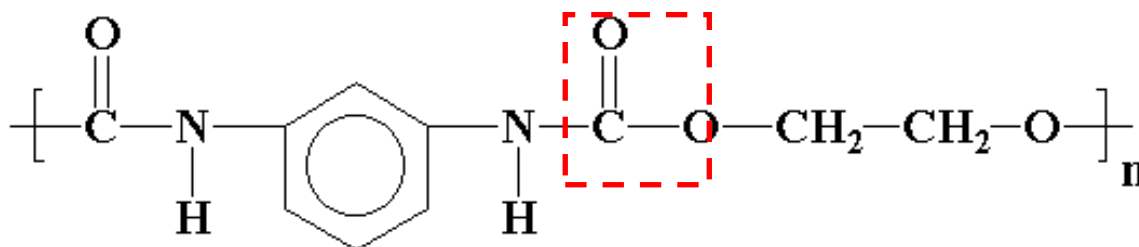
The Overview of Global CO₂-based Resins

陳育誠

2015 年底在巴黎舉行的聯合國《氣候變化綱要公約》第 21 屆締約國大會(簡稱 COP21)中，定下了減少溫室氣體排放，讓地球暖化速度在 2100 年時，全球氣溫不會上升超 2°C 的目標。減少二氧化碳(carbon dioxide, CO₂)的排放，已成為各締約國經濟與科技發展的重點指標。將二氧化碳再利用作為生產其他化學品之料源不但消耗二氧化碳，達到了將低碳排放的效果，還同時生產出有價值之樹脂材料可為生產者創造價值，近年來已吸引各國公司投入開發，本文將整理全球二氧化碳料源樹脂發展概況，以作為廠商投資參考依據。

一、聚氨酯樹脂大廠紛紛投入之二氧化碳料源應用之開發

聚氨酯(polyurethane, PU)在化學結構上具備了”-O=C-O-”的鏈段(見下圖一)，與二氧化碳之化學結構相似，因此利用二氧化碳作為 PU 之料源已成為許多國際 PU 大廠朝向綠色低碳之產品發展方向，下文將分析 Covestro、Ube、Asahi Kasei 與 Dow Chemical 等公司之產品發展概況。



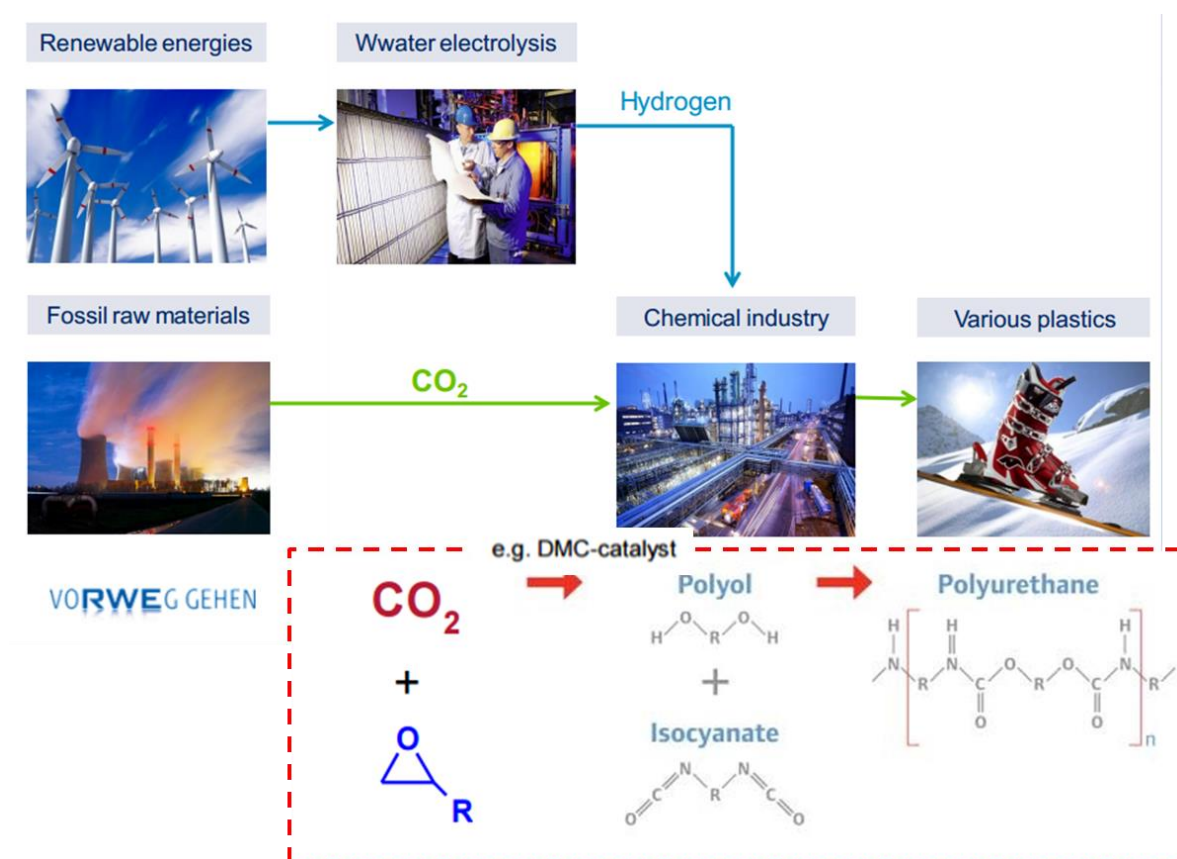
資料來源：工研院 IEK(2017/01)

圖一、常見之 PU 化學結構具備了”-O=C-O-”的鏈段

1. Covestro

Covestro 原為德國 Bayer 集團底下之 Bayer MaterialScience，於 2015 年更名後在德國掛牌上市。該公司長期投入二氧化碳化學領域的發展，並透過與德國南部的 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (RWTH Aachen) University 催化劑研究中心合作，參與德國聯邦教育研究部(BMBF)的夢想製造專案合作，開發使用二氧化碳為原料的低成本、環保型、高性能塑膠生產技術。

於 2014 年，該公司便開始應用德國工業排放之二氧化碳、化學合成之環氧烷類(epoxide)與可再生能源電解水所產生的氫氣作為原料，生產碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)，DMC 搭配公司自行開發的觸媒與化學合成的二醇類反應生產聚醚碳酸酯型的多元醇(polyol)化學品，並應用此多元醇產品生產聚醚碳酸酯型聚氨酯(PU)，並將此產品應用作為彈性床墊等產品之彈性材料。以往彈性體的生產完全以石油為原料，Covestro 的新彈性體產品約 25%成分可以由二氧化碳取代。



資料來源：Bayer MaterialScience

圖二、Covestro 應用二氧化碳生產聚醚碳酸酯型的多元醇與 PU 之流程概述

Covestro 測試證明，以二氧化碳為原料製造的彈性體產品，與完全採用石油原料生產的產品性能相同。

2016 年 6 月 Covestro 在德國 Dormagen 生產基地正式商業化首套使用二氧化碳為原料的生產多元醇設備，在預聚物多元醇的生產中，該設備將使用 20% 的二氧化碳原料。該產之產能設計為 5,000 公噸/年，短期內以供應德國與歐洲之業者為主。



資料來源：Bayer MaterialScience (2014)

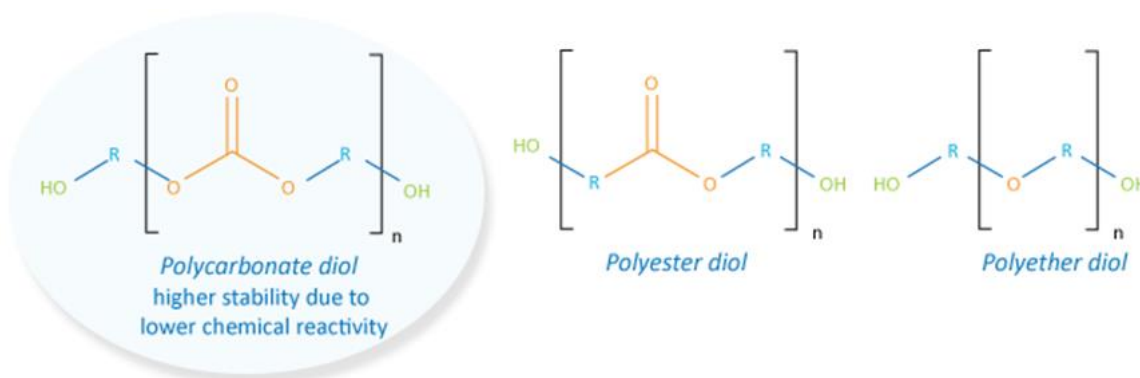
圖三、Covetro 發展二氧化碳聚醚碳酸酯型的多元醇之歷程

另外 Covestro 還與德國教育部及 Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover(LUH) 合作，持續研發將二氧化碳運用在化工製程當中，讓聚合物使用的二氧化碳原料的比例提升至四成。

2016 年 12 月 Covstro 正式將該公司位於 Dormagen 的聚醚碳酸酯型多元醇產品出貨作為床墊填充物使用。

2. Ube

Ube 公司也有推出一系列的聚碳酸酯多元醇產品 ETERNACOLL®。Ube 公司特別強調 ETERNACOLL® 聚碳酸酯多元醇與其他聚醚多元醇或者聚酯多元醇相比，具備較低的化學反應性，所合成之 PU 樹脂具備耐水解、耐候性、耐化性、耐刮與高熱穩定性，可應用室外建築塗料、汽車塗料、鞋材與汽車材料等各種室外之應用。



資料來源：Ube

圖四、ETERNACOLL®多元醇與其它多元醇產品之特性比較

目前 Ube 在日本、西班牙與泰國皆有 ETERNACOLL® 多元醇之生產設備，產能分別為 2,000 公噸/年、6,000 公噸/年與 3,000 公噸/年。

3. Asahi Kasei

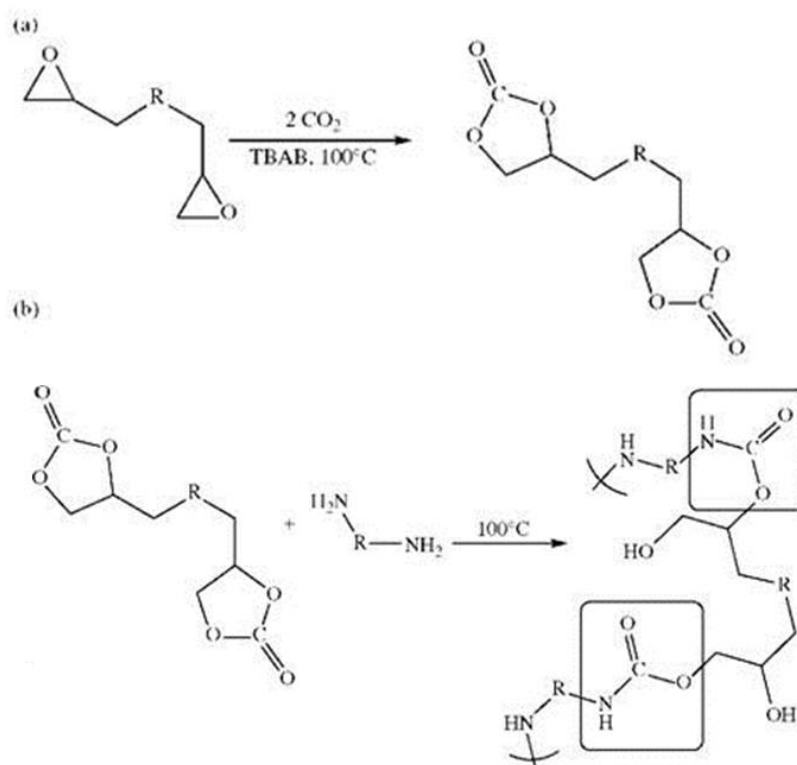
與 Ube 類似，Asahi Kasei 推出了一系列的聚碳酸酯多元醇產品 DURANOL™。該公司強調 DURANOL™除了具備耐用性，也具備了優異的柔軟性，特別適合用於人工皮革與塗料等應用。

2014 年該公司在中國大陸南通市新增了 3,000 公噸/年之 DURANOL™多元醇產能，以因應亞太地區之需求成長。

4. Dow Chemical

與其他發展二氧化碳料源聚氨酯的公司不同，Dow Chemical 並沒有投入聚碳酸酯多元醇的開發，該公司主要將其資源投入發展應用二氧化碳與環氧烷類合成環碳酸酯進而與二胺類反應合成非異氰酸酯聚氨酯(non-isocyanate polyurethane, NIPU)。

Dow Chemical 在 NIPU 領域目前鎖定在發展合成路徑中各化學反應所需要之觸媒，並布局專利。



資料來源：工研院 IEK 整理

圖五、應用二氧化碳合成 NIPU 之化學反應路徑

5. 其他化學公司

SABIC、DSM 與 Saudi Aramco 等公司投資的新創公司 Novomer 也推出過的二氧化碳碳料源多元醇商品 Converge®。但在 2016 年 11 月將這條產品線販售給 Saudi Aramco 的子公司。

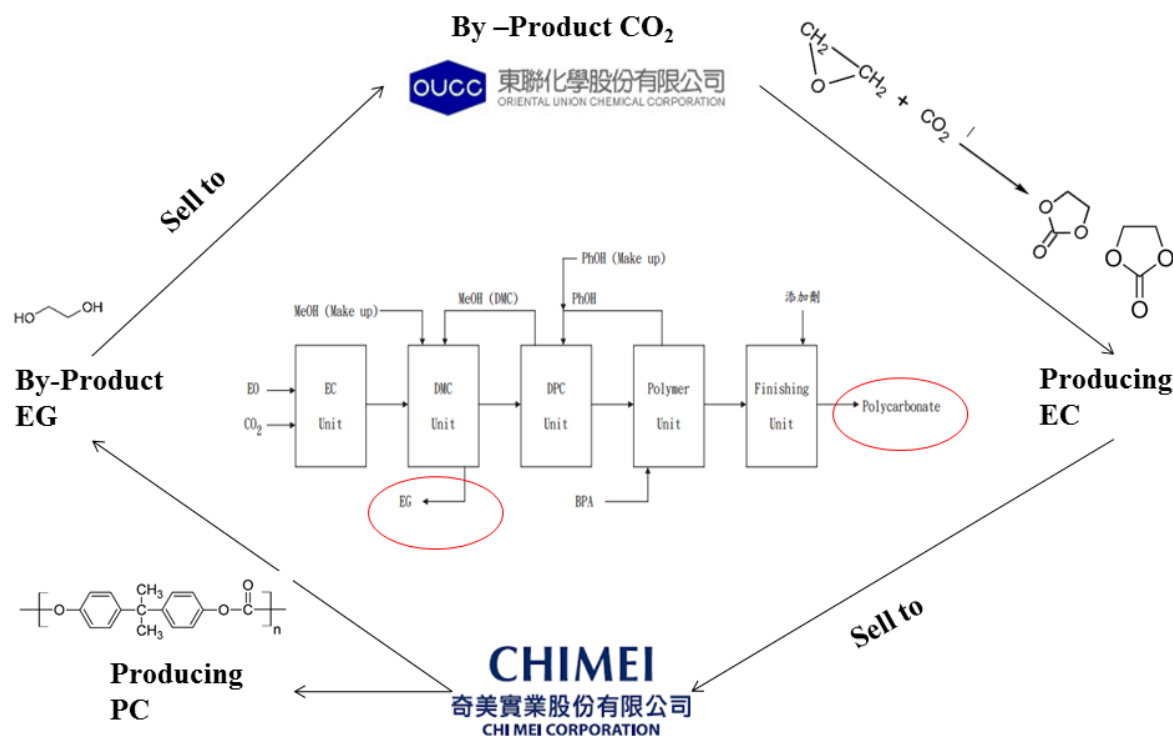
二、以二氧化碳作為料源之芳香族聚碳酸酯技術持續精進

除了 PU 樹脂外，應用二氧化碳作為聚碳酸酯(polycarbonate, PC)樹脂則是另一重要之開發領域。

PC 主要分為芳香族(aromatic)與脂肪族(aliphatic)之產品。芳香族之 PC 傳統上須以光氣(phosgene, COCl_2)做為原料進行合成，但由於光氣是劇烈窒息性毒氣，在使用上十分危險，因此多數芳香族 PC 之製造商如 Covestro、SABIC、Mitsubishi 集團、Asahi Kasei 與 Teijin 等公司皆已投入非光氣法或者二氧化碳法芳香族 PC 製程之發展。

然而目前只有 Asahi Kasei 實現商業化生產二氧化碳法芳香族 PC。Asahi Kasei 是透

過將其開發之技術技轉給予臺灣奇美實業合資的旭美化成，目前在台南有 14 萬噸/年之產能。旭美化成商業化生產其二氧化碳法 PC，其生產流程如下圖六所整理。



資料來源：奇美實業；工研院 IEK 整理

圖六、旭美化成二氧化碳法芳香族 PC 之化學製程概述

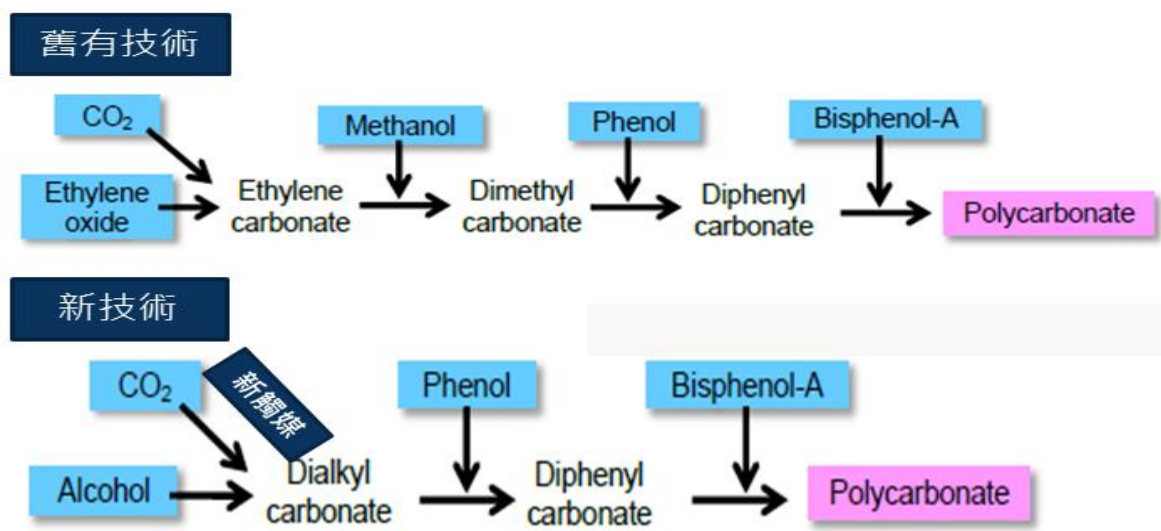
旭美化成在生產芳香族 PC 產品上主要是與位於高雄的東聯化工進行合作。東聯應用了該公司生產環氧乙烷(ethylene oxide, EO)製程的副產物二氧化碳生產碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)，並將此 EC 販售給奇美，奇美應用 EC 生產 DMC 再用 DMC 與酚反應合成雙酚碳酸酯(diphenyl carbonate, DPC)，最後由旭美化成應用 DPC 與 BPA 聚合成 PC 樹脂。

奇美在生產 DMC 的過程中，會產生乙二醇(ethylene glycol, EG)副產品，奇美將此副產物 EG，再銷售給以 EG 作為主要營業項目的東聯，雙方除了消耗了製程中所產的二氧化碳廢棄物，且產物還可以供給對方使用，達成循環利用之成果。

Asahi Kasei 除了技轉給合資公司旭美化成外，也將此套技術技轉給俄羅斯的 OAO Kazanorgsintez 與韓國的 Lotte Chemical 進行生產，產能皆為 6.5 萬噸/年。

2015 年 1 月 Asahi Kasei 又發表了新的二氧化碳芳香族 PC 製程技術，該公司開發了應用二氧化碳合成二烷基碳酸酯(dialkyl carbonate, DRC)的製程，取代舊有較複雜之 DMC

原料合成，在製程之成本較就有智成來得低，Asahi Kasei 已在日本 Mizushima 建造年產能 1,000 公噸知識量產裝置，預計 2017 年就能有產品產出。下圖七為 Asahi Kasei 二氧化碳法 PC 之化學製程改善說明。



資料來源：Asahi Kasei；工研院 IEK 整理

圖七、Asahi Kasei 二氧化碳法 PC 之化學製程改善說明

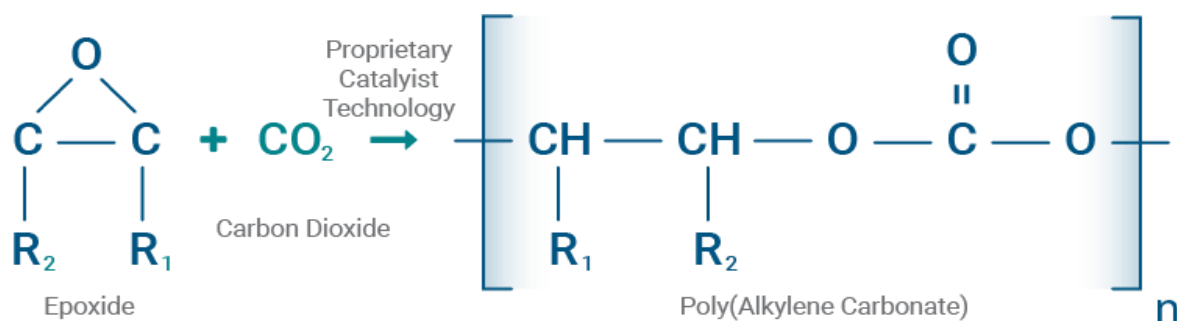
SABIC 與許多中國大陸的非光氣法 PC 製造商也具備應用 DMC 合成 DPC 進而合成 PC 之智財權與商業化產能，但這些公司並未強調其 DMC 是由二氧化碳進行合成，有可能是由一氧化碳進行合成 DMC，故在本文不多做討論。

三、脂肪族聚碳酸酯 PPC 吸引化學大廠投入

脂肪族的 PC 主要是指聚乙烯碳酸酯(polyethylene carbonate, PEC)與聚丙烯碳酸酯(polypropylene carbonate, PPC)產品，主要是應用二氧化碳與環氧烷類作為原料，透過各公司之專利觸媒進行聚合，如下圖八所示。

目前全球在商業應用上較廣泛的脂肪族 PC 為 PPC，美國的 Novomer、Empower Materials 與中國大陸的公司為目前全球 PPC 樹脂之主要供應商，陶瓷燒結黏結劑(binder)與環氧樹脂改質劑是該產品主要的應用。

由於 PPC 為生物可分解(biodegradable)之樹脂，國際大廠如德國 BASF 與韓國之 SK Innovation 等公司也投入 PPC 之發展。



Proprietary catalyst design allows for the production of a wide range of poly(alkylene carbonate). Additionally the molecular weight can be controlled to create molecules of very high molecular weight, unlike other technologies. The process can also be controlled to tailor other properties including adhesion and strength.

資料來源：Empower Materials

圖八、脂肪族的 PC 以二氧化碳與環氧烷類合成

BASF 應用工廠排放的二氧化碳廢氣合成 PPC 作為塑膠軟化劑，與以澱粉及棕櫚油合成的生質塑膠聚羥基丁酸酯(polyhydroxybutyrate, PHB)及其他添加劑進行摻混，製備得到塑膠材料。這個新材料被德國 Siemens 採用作為吸塵器等家電產品的外殼，以取代石化材料 ABS，其展示的產品可參考下圖。



資料來源：SIEMENS

圖九、SIEMENS 應用 PPC/PHB 摻混物所製作的吸塵器外殼

BASF 在這項材料的開發上，獲得了德國官方的專案計劃支持，並與 Munich Technical

University 及 University of Hamburg 共同合作。未來 SIEMENS 也考慮在其他產品上使用這項添加二氧化碳化學品之塑膠材料。

而 SK Innovation 則是透過自行開發之觸媒技術已連續式製程商業化生產 PPC 並將其應用於食品包裝材料之中。

四、IEKView-生產二氧化碳料源樹脂需要環氧烷類料源

發展以二氧化碳為原料之 PU 或者 PC 樹脂，除了需要開發自有的專利觸媒技術外，還需要與環氧烷類之料源進行反應。目前我國已具備了環氧乙烷的製造能力，但環氧丙烷(propylene oxide, PO)仍仰賴進口，每年之進口量在 70 千公噸至 90 千公噸之間。若國內業者想投入二氧化碳的樹脂之發展，除了需投入觸媒研發外，也需要確保環氧烷類料源之供應無虞，才能創造二氧化碳料源樹脂之生產競爭力。

IEK 產業服務-產業情報網服務會員專屬，未經同意，不得轉載

IEK 產業服務-產業情報網 <http://ieknet.iek.org.tw>

電話：03-5912340，傳真：03-5820302

IEK 諮詢信箱：iekconsult@itri.org.tw