

生質柴油帶來新的低價工業原料—甘油

Availability of Cheap Glycerol from Biodiesel Production

美國黃豆出口協會 (ASA-IM/Taiwan)

陳介武 顧問

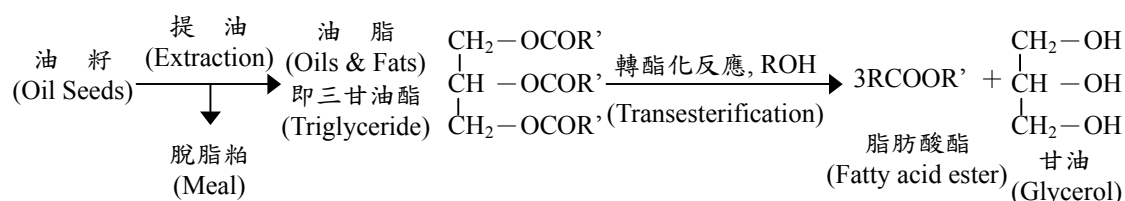
—生質柴油生產由來的甘油生產過剩而其價格暴跌，它甚至成為工廠副產廢料，如是，如何研發甘油的新工業用途，乃當務之急。—

一、 引言:

隨著經濟發展，在人類生活上，能源的消耗甚為龐大。在能源方面，石油扮演貢獻甚大，而它係現代化產業發展的最大功臣，但石油能源將予枯竭，成為世界的挑戰，於此，卻又引起了環境污染與健康負面問題並且隨著工業化之加速而加深，影響生活環境品質與健康至大，而將威脅地球村。如是，利用生質資源—油脂(如黃豆油)—予以開發製造生質柴油(Biodiesel)來替代石化柴油(Petro-diesel)，以利節能減碳保護環境，拯救地球，乃世界的趨勢，台灣亦然。

如是，全球的生質柴油，正在逐年急速增產以應需求。經由油脂(或廢食油)的轉脂化反應(Transesterification)予以製造生質柴油(即脂肪酸甲酯, Fatty Acid Methyl Ester)而每生產 1,000 公斤生質柴油則副產 100 公斤(約為 10%)甘油(Glycerol)。因此，將造成甘油生產過剩(據 INFORM, U.S.A.，到了 2010 年，全球甘油過剩將達 100 萬公噸)，其產量暴增與價格暴跌，將成為其一大挑戰而務必予以開發甘油的新工業用途，以利用這個不可避免的生質柴油聯產品(即副產品甘油)予以再資源化，以提升其附加價值並降低生質柴油的生產成本，乃為唯一的開拓最佳方案。

油脂加工過程:



二、 甘油的新工業用途在哪裡？

傳統上，甘油擁有 1500 種以上的產品用途，諸如化妝品、護膚藥劑、醫藥劑以及各種食品加工產品，不勝枚舉，但其總需要量並不甚大而多係供為產品的添加劑，改良劑為主，同時其價格較高。

由於生質柴油產業副產龐大量的低價甘油，以致開發甘油的新工業用途，成為整個甘油產業熱烈研討的重要課題。這個不可避免的低價副產品—甘油—乃成為可再生性，環保性的豐富化學工業原料而它已非為傳統少量的供為商品產品的添加物(Additives)用途，卻成為較多量而低價的生質化工原料(Bio raw materials)，而利於替代非環保性的石化工業由來高價格合成甘油，或可替代部份高價格的傳統皂化方式的甘油。

如此，開發高附加價值而多用途的甘油，將協助降低整個生質柴油產業的生產成本而使得整合生質柴油/甘油的生產作業，獲得其經濟效益並擴大甘油的新工業用途。確實係“一石多鳥”的好方案。

a) 甘油(Glycerol, Glycerin 或 Propane-1, 2, 3-triol) 的主要特性:

分子式	$C_3H_5(OH)_3$
密度	1.261 g/cm^3
熔點	18°C
沸點	290°C

生質柴油生產由來的甘油，已成為各種多元醇(Polyols)中最為低成本的化工原料供用。

b) 傳統上的甘油主要用途:

甘油在傳統上，主要供為醫劑、藥劑、化妝品類的配劑，以利改善其光滑性(Smoothness)，諸如止咳糖漿(Cough syrups)，藥物醇劑(Elixirs)，祛痰劑(Expectorants)、牙膏(Tooth paste)、漱口藥(Mouthwashes)、護膚劑(Skin care products)、護髮劑(Hair care products)、剃鬚劑(Shaving cream)、溶劑(Solvent)、以及肥皂(Soap)等，不勝枚舉，但其需求量並不甚大，多係供為產品的添加劑為主，而且傳統的甘油或石化系甘油價格較貴。

c) 生質柴油生產帶來的低價甘油(即其副產物)，其主要新工業用途如下:

1. 表環氧氯丙烷(Epichlorohydrin): 或稱 1-氯-2,3-環氧丙烷(簡稱表氯烷)，而表環氧氯丙烷的傳統製造方法，係將石化產品的丙烯(Propylene)做為原料，以供製取。然而由於生質柴油的生產獲得低價的甘油(生質原料)，而改用它做為原料以製造成本較低的環保性表環氧氯丙烷，乃為生產方式的一大突破，確為經濟有效的方案，以供製造各種化工產品。

主要用途:

廣泛用於製造環氧樹脂(Epoxy resin)，擁有耐腐蝕性耐溶劑及化學品劑，高強度而附著性佳。諸如供為:

- 紙料強化劑(Paper reinforcing agent)
- 印刷油墨(Printing ink)、塗膜樹脂(Coating resin)
- 紙張上膠與紡織上膠(Sizing)

2. 酸醇樹脂(Alkyd resin):

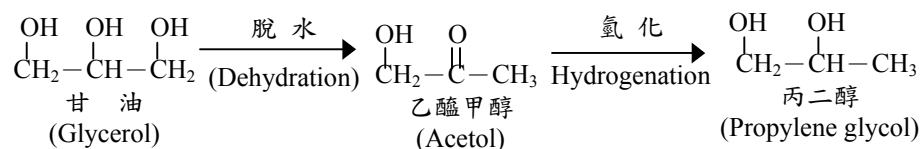
將甘油與酞酐(Phthalic anhydride)，經縮合反應(Condensation)以製取酸醇樹脂，以供油漆類塗膜樹脂(Coating resin)。

酸醇樹脂市場規模甚大，其需求量亦多。由於甘油價格暴跌，將引起酸醇樹脂的需求再予成長，降低其成本並提升其可再生性與環保性。改用這種低價的生質甘油(Bioglycerol)以替代較為高價的非環保性石化系合成甘油。

3. 胺脂樹脂(Urethane resin):

甘油與二異氰酸鹽(Diisocyanate, 如 Toluene diisocyanate)作用後，再與脂肪酸形成酯類以製取胺脂樹脂。這種樹脂的乾燥性甚佳，容易形成高強度的薄膜(Film)，其耐水性、耐溶劑性、耐化學品性均佳，可供為塗膜劑。

4. 丙二醇(Propylene glycol):



甘油經脫水形成乙醯甲醇後，再在高溫高壓下予以氫化以製取丙二醇，供為良好的防凍劑(Anti-freeze)。通常為了防止引擎的冷卻水在寒冬時發生凍結，均採用防凍劑。過去係採用石化系的乙二醇(Ethylene glycol)，然而它擁有毒性而可改用生質來源的甘油為原料製造無毒性的丙二醇以替代傳統使用的乙二醇。丙二醇係經美國 FDA 認證為 GRAS(Generally Recognized As Safe)的安全產品，係環境友善的(Environmentally friendly)替代品。

它亦可供為冷卻劑(Coolants)，飛機防冰劑(Airplane deicer)，將擁有更多商機。

5. 聚甘油酯(Poly glycerol ester):

甘油經由醚化反應(Etherification)予以聚合製取聚甘油酯，係供為生物可分解的生質界面活性劑(Bio-surfactants)(食品乳化劑等)及潤滑劑，諸如油炸油用的抗爆劑(Anti-splattering agent)以免家庭主婦的玉手當油炸食物時受傷，以及木材安定處理劑以替代傳統使用的石化系產品聚乙二醇(Polyethylene glycerol)，而利於環保。

另外，由多元醇(Polyols, 如甘油)合成生質聚合物(Biopolymers)的應用甚為廣泛。

6. 單醯基甘油(Mono Acyl Glycerol, MAG 或 Mono Glyceride, MG)與雙醯基甘油(Di Acyl Glycerol, DAG 或 Di Glyceride, DG):

1) 單醯基甘油(或稱單甘油酯):

甘油與脂肪酸，經酯化反應(Esterification)予以製取單甘油酯，再經分子蒸餾予以濃縮為純 MG60%的

產品以供重要的生質食品乳化劑(Bio Food Emulsifier)。

2) 雙醯基甘油(或稱雙甘油酯):

甘油與脂肪酸(如黃豆油脂肪酸)，經酵素(例如 Novozyme)的作用予以促進酯化(Lipase-catalyzed esterification)而產生雙醯基甘油(1,3-DAG 或 1,2-DAG) (DAG 油)。這種 DAG 油經攝取消化吸收做為熱能，不會形成體脂肪(Body fat)，而擁有減肥瘦身效果，可供為減肥的健康油脂。它經美國食品藥物管理局(FDA)認證為 GRAS 安全產品，在日本上市稱為 Econa cooking oil 而在美國上市稱為 Enova cooking oil。它與一般油脂的熱量相同(9 kcal/g)。風味類似，可供為一般食用烹調油及配製人造奶油、酥油之用。

7. 聚乳酸交酯(Poly lactide polymer, PLA):

生質柴油生產由來的廉價甘油與玉米澱粉加工由來乳酸作用以製取聚乳酸交酯，可供為製造熱塑性塑膠(Thermoplastics)以替代石化系產品由來 PET(Poly ethylene terephthalate, 聚對苯二甲酯)塑膠或 PS (Poly styrene, 聚苯乙烯)塑膠。它係為生質來源的塑膠(Bio-Plastics)，供為製造環保性、可再生性、生物可分解性的食品容器、食品包裝材料、汽車結構材料、建築材料以及紡織纖維，其用途甚廣泛。

8. 燃料氧化促進劑(Fuel oxygenate):

經由甘油與醇類(如第三丁醇 tert-butanol)的醚化反應(Etherification)予以合成 Dibutoxy glycerol(二丁氧基甘油)以供為燃料氧化促進劑而利於減少引擎排氣的微粒子(PM)排放量，提升柴油的十六烷值 CN(Cetane number)，降低黑烟排放，乃係擁有清潔空氣效應的環保性新產品。

9. 甲醇(Methanol):

甲醇係為龐大量的商品化學品(Commodity chemical)，傳統製造方法係採用石化系原料(如天然氣，石化氣)以製取供用。將生質來源低價甘油轉換製造甲醇乃為生質方式的生產(Bio-based chemicals from crops)，具有其環保性。

10. 各種重要有機酸(Organic acids):

利用各種細菌(Bacteria, 如 E. Coli)的新發酵方法，將甘油轉換為甲酸(Formic acid)、琥珀酸(Succinic acid)、乳酸(Lactic acid)、檸檬酸(Citric acid)等有機酸，供為食品用、工業用以及醫藥用，甚為經濟有效。

另外，亦可轉換為酒精(Ethanol)，却比玉米酒精較為低成本。

11. 供為海藻(Algae)的養料，以生產 ω -3 多元不飽和脂肪酸：
利用甘油做為飼料配料，以飼養海藻，可供製取 ω -3 不飽和脂肪酸(係必需脂肪酸，Essential Fatty Acids, EFA)供食品、醫藥品之用。蓋因海藻含有豐富的 ω -3 脂肪酸所致，例如魚類採食海藻而魚油含有多量的 ω -3 脂肪酸。不喜歡魚腥味魚油的人，可經攝取海藻以替代魚油，來補充 ω -3 必需脂肪酸。

12. 供為家禽飼料，當做能源配料:

將甘油做為家禽飼料補充品，以供肥肉雞飼料副料，例如添加 5%甘油，對其增重率、攝取率、飼料效率仍佳，並可替代糖蜜、粘結劑或填充料供用。

三、 結語:

全球人口爆炸，對於食物的供應，有限資源的利用，生態環境體系和生物多元，均造成巨大的壓力。如何珍惜寶貴的生質資源，擴大其利用並將其有關副產物(Byproducts)予以再資源化，使得物

盡其用，乃當務之急。

如是，生質柴油副產來源的可再生(Renewable)，生物可分解(Bio degradable)，無毒(Non-toxic)而且環境友善(Environmentally friendly)的甘油新工業用途的開發，乃屬甚重要的議題，以利整體生質柴油產業能夠經濟有效的永續經營。

以上將甘油的新工業用途予以簡介，以供有關產業參考，敬請指教。

四、 參考文獻:

1. National Renewable Energy Laboratory, U.S.A. August 2004
2. INFORM (American Oil Chemists' Society) U.S.A., March 2004
3. Missouri Soybean Farmers, U.S.A., December 2005
4. J. of AOCS, U.S.A., September 2006
5. INFORM, May 2006
6. Oils and Fats International, January & March, 2007, February 2008
7. Biodiesel Magazine, U.S.A., September 2006, October 2008
8. Soyatech. U.S.A., August 2006, July & September 2008
9. European Biodiesel Board, October 2008