

油基生物煉製 (Lipid-Based Biorefinery)

周治忠

國光石化喊停，對國內產業界習慣以石油為原料來源中心之思維模式，未嘗不是提供非常好之省思契機。

長期以來，國人不太願意去思考石油以外之替代性原料有哪些？以及我們可以扮演怎樣之角色？台灣資源短缺，土地面積小，使得大家習以為我們不可能產生或建立足夠之替代性原料，這是一直覺式之錯覺。其實，台灣亦不產石油，但我們過去之石化工業則發展的很好，只是很不幸扮演類似“代工”之角色，這種產業思維延續(禍延)至今天之電子、IC、LED 及太陽能產業，以致成為我們推動產業發展升級之夢魘。我們是否應該下定決心，擺脫掉這種“代工”之宿命論？

產業發展，最基本之元素為料源與技術。我們知道自己之缺陷為無法掌控料源，但技術則是我們之強項，更何況透過技術之輸出，我們甚至可以以互補性方式彌補或取得料源。因此在石油替代性原料之開發上，我們沒有理由放棄機會，而應該認真去思考及檢討我們可以掌握及扮演怎樣之角色？

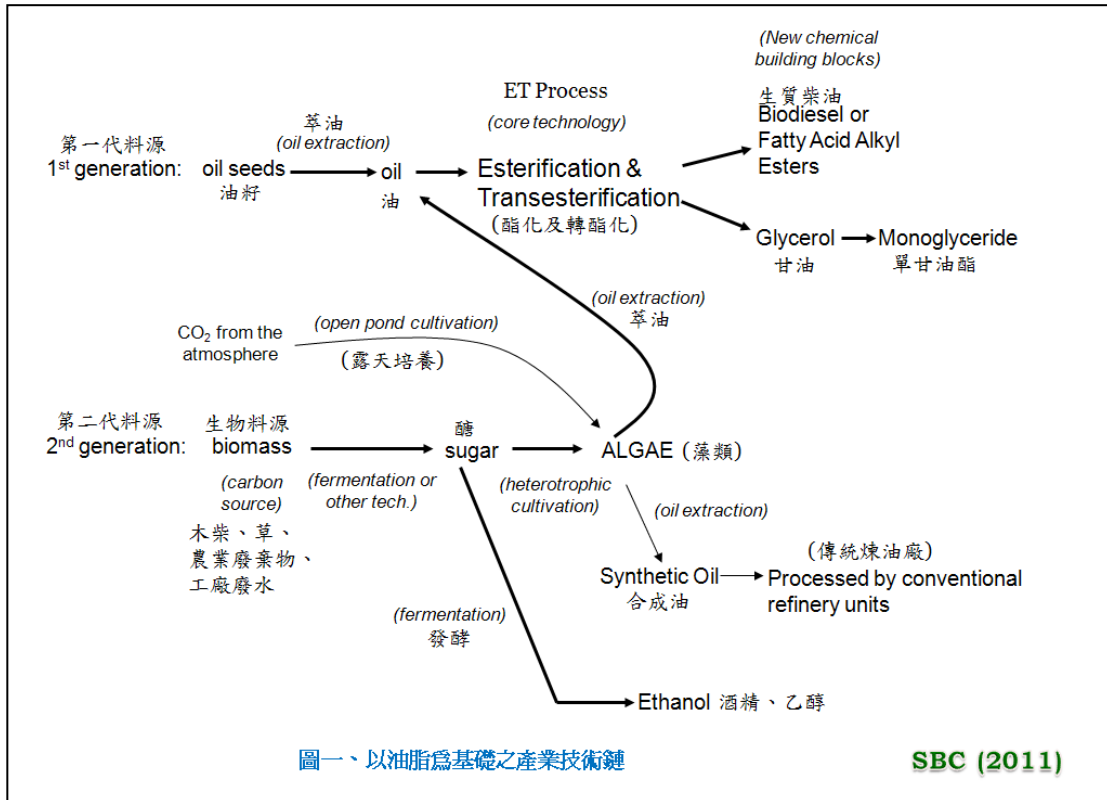
油脂及其相關之產業技術鏈

油脂為石油替代性料源之一，且是目前最有機會成為產業永續發展之再生性料源，一種可以不斷透過再生(Renewable)方式取得之料源。石油作為石化原料之比例僅在 5% 上下，這其中絕大部分可以利用油脂遞補，但將油脂僅作為生質柴油以燃料方式運用，則是暴殄天物之作法，屬於低價值運用，套句現在國內流行政治正確之語言，違反產業高值化政策。

圖一為以油脂為基礎之產業技術鏈。油脂之來源傳統上從油籽如黃豆、葵花籽、油菜籽或蓖麻籽等不可食用油籽或動物油、魚油等取得。但實際上油籽之來源達上千種，只是受限於區域性、季節性或未大量開發等因素，而不為人們所習知。為彌補油籽量上之不足，現時全球最熱門之題材為利用藻類(Algae)開發油源，藻類之碳源則可以取自所有之生質料源(Biomass)，甚至包括直接以大氣中之二氧化碳為料源。

根據圖一，從藻類或油籽收成到製造生質柴油或脂肪酸烷化酯(Fatty acid alkyl esters)，基本上包括萃油，油之前處理，酯化或轉酯化技術，這些製程技術在傳

統之食品工業裡都已經發展的很成熟，然而當產品之用途以工業應用為主時，則上述製程均必須重新加以檢討；換句話說，工業用與食用之產品規範差異性非常大，直接援引原食用油製程並不符合工業用之經濟效益需求。



萃油

傳統上以榨取(Press)及溶劑萃取(Solvent extraction)同時並用為主。採用溶劑萃取，必須將萃取溶劑與油脂再分離，俾回收萃取溶劑再循環使用。但如果能夠將溶劑分離步驟省掉，則整個製程將簡化，我們開發出利用下游之生質柴油或烷化酯直接作為萃取溶劑，萃油率與相關不純物(Impurities)如水分及磷等金屬離子之含量均可與利用正己烷(n-hexane)為萃取溶劑不相上下，甚至更完美。生質柴油(或烷化酯)與萃出之油脂並不需要分離，直接可以作為下游生質柴油(或烷化酯)工廠之進料。這樣之油萃取程序可以直接應用到藻類萃油或米糠油萃取等。

油前處理

傳統上萃出之油脂必須經過一連串之精煉程序才能得到成品油，這些流程包括前處理如過濾，脫磷(Degumming)，中和(去除脂肪酸)，漂白(Bleaching)主要用於

去除色素，以及脫臭(Deodorization)主要用於去除脂肪酸、氧化物以及殘存之殺蟲劑等雜質。

如果引用傳統之鹼性製程製造生質柴油，由於鹼性製程之脂肪酸(FFA)在進料中必須降低至 1.0-0.5 wt% 以下，因此基本上都會引用精煉油脂做為進料，使得進料成本偏高。

但如果改用酵素製程，則因為酵素可以將脂肪酸及中性油脂同時轉換為生質柴油(或烷化酯)，因此上述精煉製程可以大幅簡化至只要經過過濾、脫磷等前處理即可作為製程進料，其他均可免去。

即使剩下之脫磷製程(Degumming)，亦仍可以揚棄傳統加酸如磷酸、檸檬酸等然後再離心分離脫掉膠質(Gums)等處理方式，因為磷脂(Phospholipid)基本上是一乳化劑(Emulsifier)，油水乳化無可避免將會喪失部分油脂，因此應加以避免。我們開發出利用固定化酵素將非水解性磷脂(Nonhydratable phospholipid)先轉化為水解性磷脂(Hydratable phospholipid)，然後再利用水脫膠(Water degumming)方式，即可輕易將磷含量降至 10 ppm 以下，擺脫掉乳化問題。

轉酯化製程

目前已大量商業化之生質柴油製程，基本上均為鹼性製程，引用 NaOH、KOH 或 CH₃ONa 觸媒進行反應，少數廠商外加一酸性製程用以處理脂肪酸。然而酸性製程無法有效進行轉酯化，因此建一龐大之酸性製程系統只為了處理進料中 10-20 wt % 之脂肪酸，是一昂貴的作法。

利用現時之化學方法製造生質柴油，涉及大量之廢水處理，另副產品甘油品質不佳(50-85 wt %)，缺乏商業價值。

利用固定化酵素作為觸媒，基本上可以避開上述化學方法之弊。然而酵素會受到甲醇、乙醇以及甘油之毒害，以致喪失活性，因此只要能夠避開上述問題，則引用固定化酵素將和引用一般傳統石化製程之固態觸媒完全一樣。我們即利用在反應中加入惰性溶劑之方式，非常徹底的解決掉這個酵素失活問題。

在過去之觀念以及相關文獻之報導裡，一再強調酵素成本高，使用壽命短，反應時間長，這在錯誤之酵素製程裡，必然得到這樣之結論；然而在正確之酵素製程裡，這些問題根本不存在。酵素之成本一在製造成本，一在使用壽命及反應性能(Performance)。提高反應性能即可以將酵素之需求量降至最低；不讓酵素中毒，

即可延長使用壽命；引用價格經濟之酵素來源，即可將製造成本降至最低。我們花了五年時間開發酵素固定化製程，現時亦已建好一示範級工廠。酵素之使用量可以降至每日產能之 3% 以下(即每日產能 100 Ton 之工廠，只要 3 Ton 固定化酵素即足)；反應時間可控制在 10-60 分鐘以內；酵素之使用壽命正常情況下可以延長至 12-18 個月，酵素半衰期可以達 60 個月以上；固定化酵素之生產成本亦遠低於目前市面上之產品，可以引用之酵素來源目前評估至少有十多種。換句話說，在未來大量化使用下，酵素之生產成本可以進一步大幅度降低，亦即固定化酵素之使用成本在未來將變得完全不重要。實際上，現時若引用酵素製程製造高價位之烷化酯，這個成本已無足輕重。

引用酵素製程最大之利基在能引用含高游離脂肪酸之油源，因此進料成本可以有效降至產品價格之 50% 以下，甚至更低。此外，這種製程沒有廢水、事業廢棄物、且在常溫下運作。

酵素製程可以直接產出純生質柴油(或烷化酯)與純甘油。由於進料之處理並未涉及油品之精煉製程，因此許多油料中高附加價值產物如維他命 A 之前驅物、維他命 E，或其他營養物(Nutrients)均得以保存而可以從產品油中分離出來。這些附加利益，遠非一般傳統化學製程可比擬。

單甘油酯 (Monoglyceride)

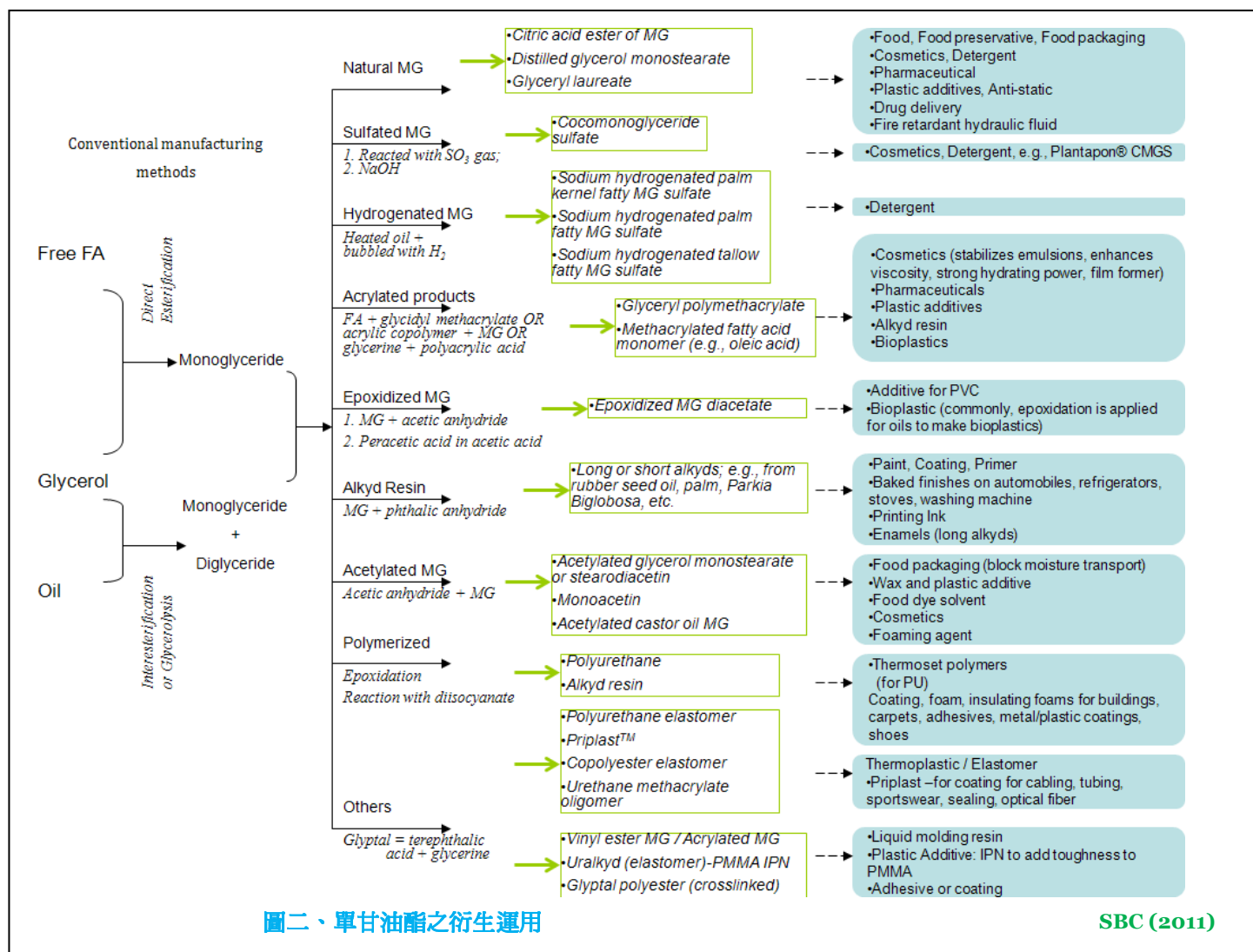
利用前述酵素製程得到之純甘油，可以進一步延伸用於製造單甘油酯。

單甘油酯是甘油分子上掛一脂肪酸基(Fatty acid moiety)，因此單甘油酯分子上含有二個“OH”功能基及一脂肪酸基，脂肪酸基可以是長鏈或短鏈碳基，飽和或非飽和結構，非飽和結構可以是一個或多個未飽和鍵，甚至其上仍帶有 OH 基之結構，如蓖麻油酸(Ricinoleic acid)。單甘油酯本身即可以是變化多端之結構，因此是一非常理想之合成化學基本原料(Synthetic building block)。

過去，單甘油酯主要用在食品、醫藥或化妝品業，作為乳化劑(塑化劑)等用途，一些則用於 PVC、PP、LDPE 等塑膠業作為抗霧、抗靜電，或作潤滑液，但所用產品純度都不高。高純度之單甘油酯則由於不易製得，成本高昂，只能用在藥物輸送(Drug delivery)，或作為紡織、纖維等之潤滑液，且產品多為飽和脂肪酸基，用途非常受限。

根據前述，當純單甘油酯(Monoglyceride, 99.5 wt%)多樣化之料源能大量生產時，將大幅度改變石化產品之原料結構，亦即未來許多產品之生產可以改用以這

種生質原料為主，不必再完全仰賴乙烯、丙烯等傳統性石化原料。圖二為就目前我們所知，將單甘油酯之衍生運用作一表列整理。從表中可以清楚了解，過去我們所習知之產品許多可以引用單甘油酯為基本原料。



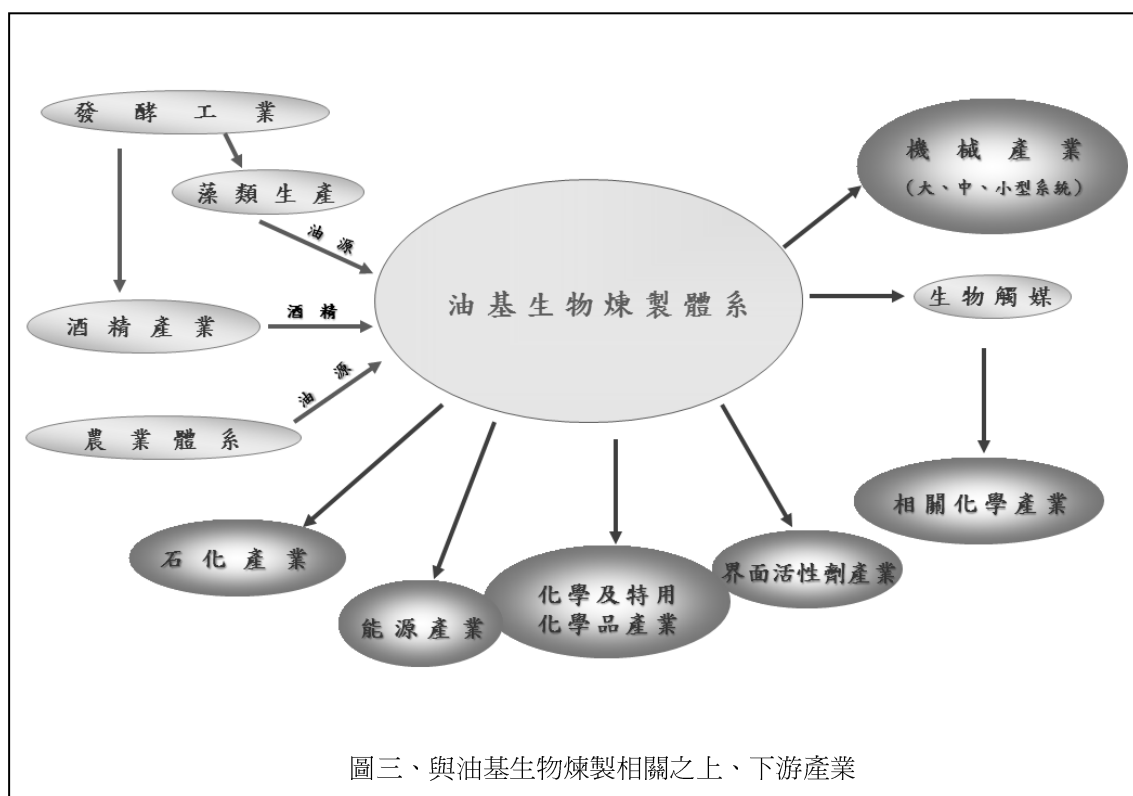
應用實例

此處雖以牛油(Tallow)為例，但其可引申至類似之油源。在狂牛病發現以前，牛油普遍作為食用或摻至動物飼料，但之後則轉為生質柴油之油源。然而乾淨之牛油基本上是一新鮮之油源(Fresh oil)，若以之和異丙醇(Isopropanol)反應製造脂肪酸烷化酯(Fatty acid alkyl esters)，然後經由分離，我們可以得到肉豆蔻酸異丙酯(Isopropyl myristate)，棕櫚酸異丙酯(Isopropyl palmitate)，硬脂酸異丙酯(Isopropyl stearate)，油酸異丙酯(Isopropyl oleate)，亞麻仁油酸異丙酯(Isopropyl linoleate)，後三者則可以再進一步轉化為相對應之純單甘油酯，作為合成化學之

基本原料，利用傳統化學方法，幾無可能做如此衍生運用，但在本文所談之方法裡，這些變成唾手可及，這些產品均是高附加價值產物。此例說明經由製程之轉變，我們可以將產品高值化。

產業之延伸

圖三為與油基生物煉製相關之上、下游產業。這樣之一新產業，基本上可以與上游之農業體系、生技發酵產業產生聯結，亦可以將生物觸媒之使用及開發做進一步發揚光大，對於傳統之機械、石化、特化以及能源產業，則可以催化老幹新枝重生之作用。



圖三、與油基生物煉製相關之上、下游產業

結論

過去台灣化工、生技及農業科技界之人才濟濟，但我們實不願再看到新一代培養出來之人才竟流失至 IC 業等守著機台，而應導引他們走向自己之專業。本文將我們過去十年來推動新一代產業之努力，做一扼要敘述，期望能拋磚引玉，激起國人能以更寬廣之思維、視野、耐心與決心，並透過群策群力開創出我們新一代獨立自主之永續性產業。