



CO₂ 固碳生產碳酸酯類塑料技術及應用

工研院材化所副組長 / 許希彥

工研院材化所技術經理 / 薛茂霖

工研院材化所資深研究員 / 黃英婷

關鍵字：二氧化碳、碳酸酯、環碳酸酯、聚碳酸酯

摘要

二氧化碳 (CO₂) 是主要的溫室氣體來源，若能有效轉化為化學品與聚合物，將有助於實現碳固定與達成淨零碳排目標。近年來，CO₂ 與環氧化物、烯烴、炔烴及共軛二烯等化合物進行加成或聚合反應的技術受到多方研究，可生成多樣化的化學品與高分子材料。其中，碳酸酯類聚合物因具備良好的熱穩定性與機械性能，已廣泛應用於塑膠、塗料、鋰電池溶劑等產業。其碳酸酯材料可分為非環狀直鏈型、環狀與聚碳酸酯類型，目前已開發應用於塗層塗料、輕質發泡、防火阻燃、UV 光固化與水性塗料等多項應用產品。雖然目前大多數碳酸酯材料仍依賴石化來源，但面對環保與減碳轉型趨勢，發展源自 CO₂ 低碳來

源的聚合物已成熱門方向。利用 CO₂ 製備高分子聚合物材料，不僅展現低碳永續的潛力，更為新型高分子材料的研發開啟創新途徑。

一、CO₂ 轉換固碳化學品類型

二氧化碳 (CO₂) 是主要的溫室氣體來源，若能將其轉化為化學品與聚合物將可達到固碳的環保低碳效益。然而，CO₂ 是高氧化態的分子，在熱力學上極為穩定，難以直接參與化學反應。若要有效轉化 CO₂，即必須搭配高活性的化學品及催化劑系統，才能轉化成固碳化學品。

目前已有多種 CO₂ 與化學品的反應路徑 (圖 1)，以 CO₂ 製造尿素和水楊酸的應用

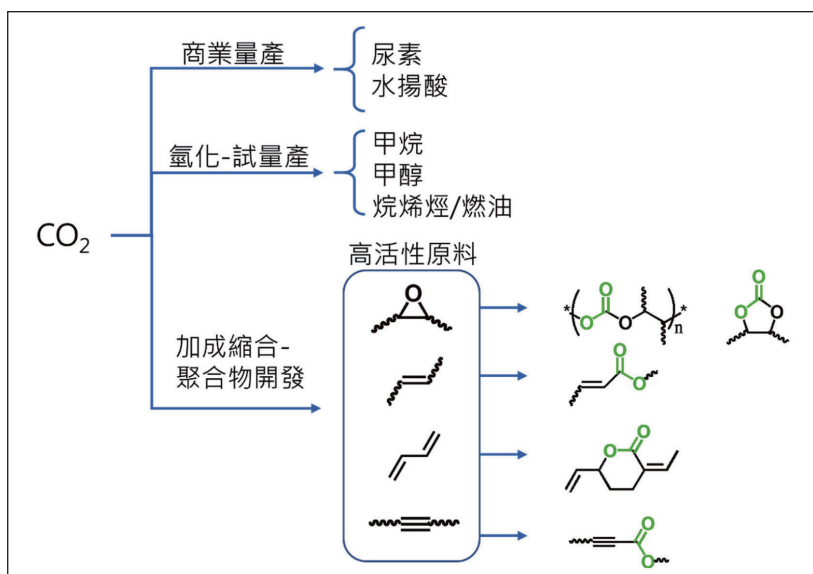


圖 1 CO₂ 合成多樣化的固碳化學材料

已被大量商業化產出，與氫氣進行氫化反應生成甲醇、甲烷、二甲醚、乙烯、丙烯、油料等產品也已進入試量產階段。而 CO₂ 與其它化學品的加成反應則在積極開發中，其中包括與環氧化物、烯烴、炔烴及共軛二烯（如丁二烯）等化合物反應，可以分別進行羧化、環化加成或聚合反應。這些反應產生不同類型的化學品與聚合物，部份產物更具有實際商業應用潛力。例如，CO₂ 與環氧化物反應在催化劑作用下可生成碳酸酯類聚合物（polycarbonates）與環狀碳酸酯（cyclic carbonates）。CO₂ 與烯烴反應可經由羧化反應生成不飽和羧酸化合物。與丁二烯反應，可生成具有單體潛力的 δ -戊內酯單體，其衍生的共聚物將開啟新的高分子綠色材料。在此眾多產物中，使用 CO₂ 合成聚合物－碳酸酯類聚合物的產品，因為具有良好的熱穩定性與機械性能，下游已有明顯應用於塑膠、塗料及鋰電池溶劑等多種產業。本文將說明

CO₂ 轉化碳酸酯類塑料的技術及應用端發展現況。

二、有機碳酸酯結構類型

根據結構及應用性進行分類，有機碳酸酯可區分為無環（或直鏈）、環狀以及聚碳酸酯材料（圖 2）。無環碳酸酯常用作汽油添加劑、化妝品增稠劑以及殺蟲劑。環狀碳酸酯則被應用為鋰離子電池的電解質、聚合物合成的前驅物，以及替代性的「綠色」偶極非質子溶劑，此係因其屬於無毒、可生物降解且無腐蝕性之化學物質。聚碳酸酯（polycarbonate）由於具光學透明性及抗衝擊性能，使其成為重要的塑膠產品。有機碳酸酯自上世紀中葉起即為工業上重要的化學品，主要由石化原料製備，近年來因二氧化碳減量議題興起，以二氧化碳作為 C1 碳源製備碳酸酯化學品已成為工業生產的重要途徑。

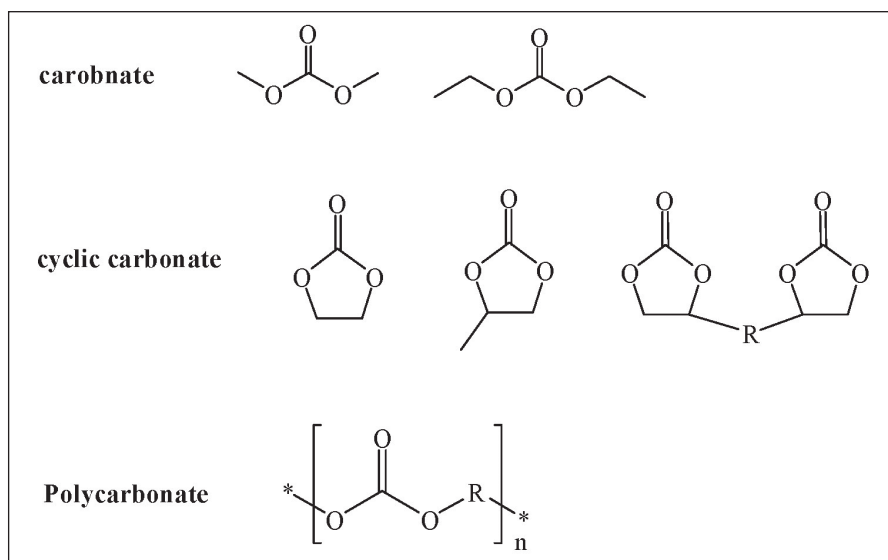


圖 2 有機碳酸酯結構及類型

二氧化碳為大量豐沛、便宜、無毒且可再生的 C1 資源，將其轉化為高附加價值燃料或材料引起廣泛興趣。據估計，至 2030 年，全球二氧化碳基化學品及聚合物市場規模將達 300 億美元，未來將呈現強勁成長，以因應減少碳排放及緩和氣候變遷影響的迫切需求。這些創新材料可替代傳統石化碳源產品外，亦具備卓越的物化性材料特性。隨著二氧化碳捕獲與轉化成本的持續降低，基於二氧化碳的化學品及聚合物的經濟可行性亦逐步提升，增強其在各產業廣泛應用的經濟性，進而推升市場規模的成長。

三、 CO_2 製備多環碳酸酯及非異氰酸酯聚氨酯 (NIPU)

根據圖 3 所示，二氧化碳與環氧單體反應可製造出環碳酸酯單體。在此反應中，多官能性環碳酸酯進一步與胺基化合

物發生聚合反應，從而製造出聚氨酯材料 (polyurethane)。由於該製程未使用高毒性異氰酸酯原料，因此這類型產品又被稱為非異氰酸酯聚氨酯 (non-isocyanate polyurethane, NIPU)。NIPU 具有傳統聚氨酯 (Polyurethane, PU) 的結構和特性，且高分子鏈上存在羥基胺甲酸酯基 (Hydroxyurethane)，其中羰基與 β 碳原子鍵合的羥基形成分子內氫鍵，有助於提高材料的耐水解性、抗滲透性、耐化性及機械性能 (如圖 4 所示)。此外，其製備過程不使用高毒性異氰酸酯原料，綠色環保的特性符合日益嚴格的法規要求 [1-4]。值得注意的是，環碳酸酯單體對水氧具有較高的穩定性，這與異氰酸酯單體的懼水性不同，因此操作過程中不會因產生氣泡而導致材料結構缺陷，不論是原料儲存還是產品施工都更加便利。NIPU 已被視為替代傳統異氰酸酯型 PU 的新一代環保應用材料。

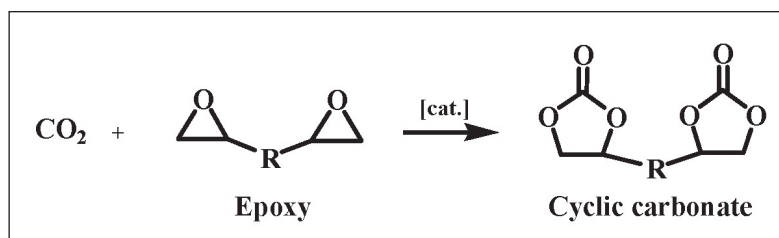


圖 3 二氧化碳製備環碳酸酯

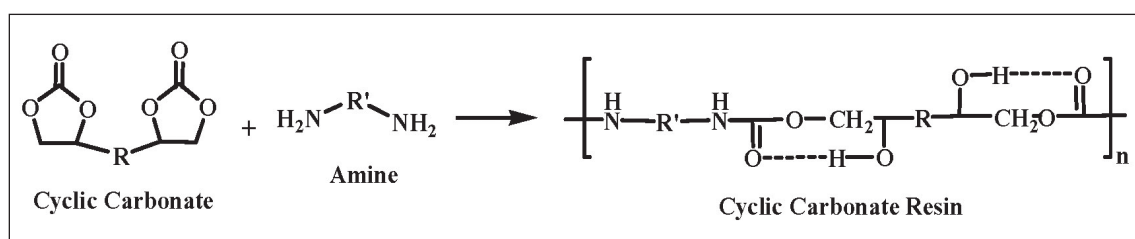


圖 4 非異氰酸酯聚氨酯樹脂製備

在適當觸媒的催化下，二氧化碳與環氧單體可完全轉化為環碳酸酯單體，常見的觸媒包含鹼金屬鹽類、有機金屬錯合物、離子溶鹽、四級銨（磷）鹽鹵化物、無機擔體型觸媒等，對反應提供優異的催化活性。環氧樹脂除了一般常見的石化原料來源外，也可取自生質環氧植物油，如環氧大豆油等，其具有價格低廉及綠色生質性質。目前全球在 NIPU 材料的研究開發及產品應用上投入許多工作，並不斷推出新的商品化應用，如塗料、彈性體、接著劑、輕質發泡等領域 [5-7]。

Hybrid Coating Technologies Inc (HCTI) 公司為全球 NIPU 早期的製造商之一，由 HCTI 創立的 Hybrid Coating 公司推出多款 NIPU 地坪塗層塗料，並以 Green Polyurethanes® 產品名在美國（可

於加利福尼亞州聖安娜 White Cap 商店購買）、墨西哥、義大利及歐洲多處地區銷售。近年 Hybrid Coating 公司更與國際塗料大廠 PPG 結盟，使產品滲透至各式民生塗料。

在國內方面，工業技術研究院近年來致力於非異氰酸酯聚氨酯材料製程技術及產品應用的研發，成功建立二氧化碳活化觸媒技術，並掌握環碳酸酯單體及聚合物合成的關鍵製程。藉由專利智慧財產權的佈局，目前已擁有多項國內外專利，同時開發出多種應用產品，包含（一）塗層塗料；（二）輕質發泡；（三）防火阻燃材料；（四）UV 光固化材料；（五）水性塗料等，如圖 5 所示。這些創新技術與產品的開發，不僅有助於降低產業對環境的衝擊，亦能提升國內相關產業的競爭力。

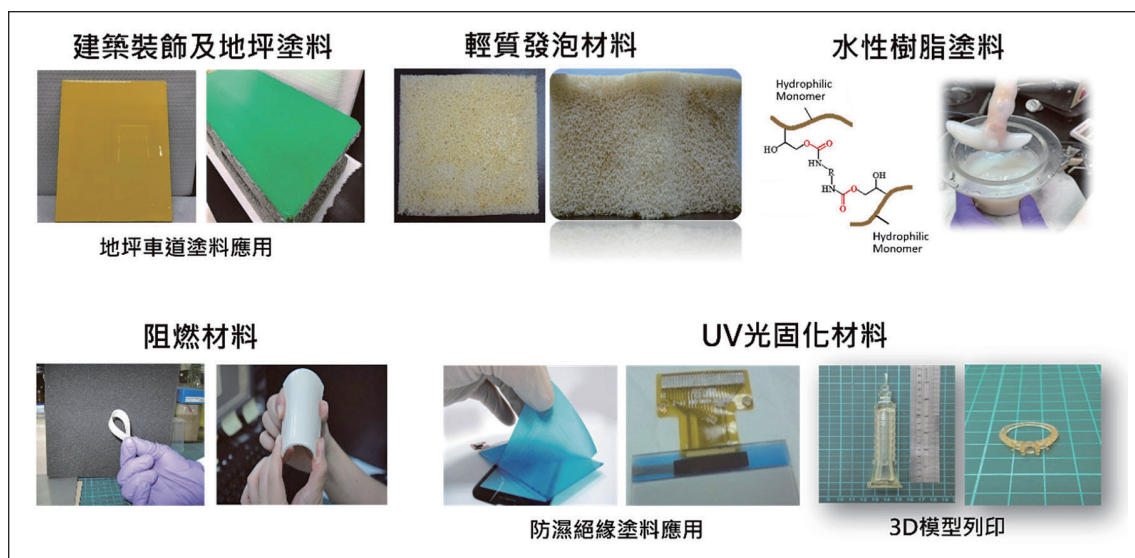


圖 5 工研院非異氰酸酯聚氨酯材料應用發展

四、CO₂ 製備脂肪族聚碳酸酯

以二氧化碳作為起始原料製備而成的脂肪族聚碳酸酯 (Aliphatic polycarbonate, APC)，屬於永續性高分子材料 [8]，此類聚合物最早於 1969 年由日本京都大學的井上祥平教授首度研究合成，依其分子量的大小可區分為低分子量聚碳酸酯多元醇 (Polycarbonate polyol) 以及高分子量可生物降解的聚碳酸酯 (APC) 產品應用。利用二氧化碳做為化學材料的分子鏈組成構件，有潛力實現「綠色化學」，近年來逐漸獲得越來越多的探討，特別是在生物醫學上的應用以及做為聚氨酯的成分。脂肪族聚碳酸酯具有透明度佳、阻隔水氣及氧氣效果好、印刷性良好等特性，燃燒時不會產生煙霧，可應用於無毒材料，且為可生物降解的高分子材料，適用於包裝材料、農業地膜、食品包裝紙等領域，因而引發廣泛的興趣與商業應用 [9]。

在不同型態觸媒的催化下，聚碳酸酯會呈現出不同的組成。在 [Cr]、[Co]-salen、[Zn] 及 [Mg] 鹽類等觸媒的催化下，讓二氧化碳與烷烴基環氧化物共聚，可形成交替式的聚碳酸酯 (alternative polymer) 共聚物組成。若以 DMC (dimetal cyanide) 及 [Cr]-bishydroxyquinolin 等觸媒催化二氧化碳與烷烴基環氧化物共聚，則容易獲得含有碳酸酯和醚鍵的聚醚碳酸酯，如圖 6 所示 [10,11]。

若於共聚反應中添加多元醇起始劑，可將聚碳酸酯末端官能化，製備聚碳酸酯多元醇 (polycarbonate polyol, APC-polyol) [12]，如圖 7 所示，此產物可應用於多項工業產品，如聚氨酯類製品。由於聚醚碳酸酯多元醇具有低黏度及適當的 T_g 值，使其易於利用工業上製備聚氨酯 (PU) 泡棉的標準設備進行加工，從而加快產品導入工業生產的速度。以二氧化碳為基質的聚碳酸酯多元醇

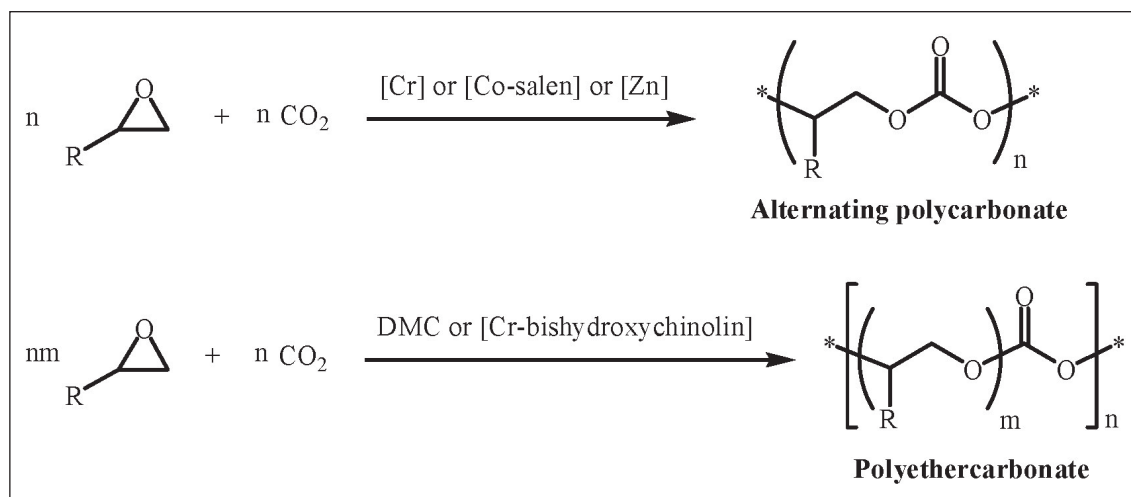


圖 6 交替聚碳酸酯及聚醚碳酸酯合成

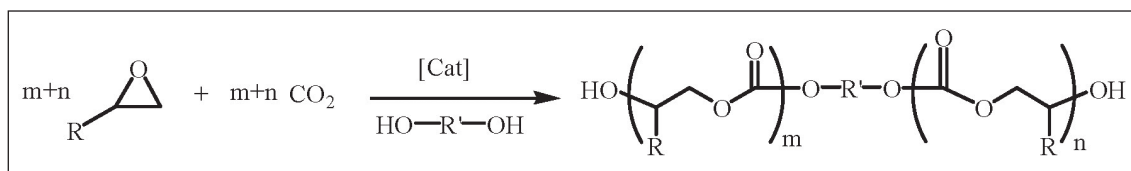


圖 7 二氧化碳製備聚碳酸酯多元醇

所製備之聚氨酯發泡材料，其機械性能表現優異，如表 1 所示，拉伸強度及材料延伸率均有明顯提升。此外，相較於傳統聚氨酯泡棉，以聚碳酸酯多元醇製備聚氨酯泡棉的熱穩定性更佳，其熱分解溫度（ T_d ）明顯超過 300°C 。

根據聚合物的分子量，高分子量之 APC

（ $M_n > 5 \text{ kg/mol}$ ）具有非晶型（amorphous）及疏水性質，能溶於多數有機溶劑，惟不溶於長鏈烷烴及鏈烷醇，亦不溶於水及乙二醇。研究顯示，聚合物的分子量會影響 APC 的 T_g 及 T_d 點，如表 2 所示，隨著分子量的提升，材料的 T_g 及 T_d 點明顯提高。不同結構的 APC 共聚物，其基本性能概述如表 3 所示。

表 1 二氧化碳基質聚碳酸酯多元醇製備聚氨酯發泡性能比較 [1]

材料特性	PU 材料			
	CO ₂ -based		Conventional	
Core density [kg/m ³]	23.1	37.3	23.4	38.6
Tensile strength [kPa]	102	92	111	74
Elongation at break [%]	165	178	215	151



表 2 APC 分子量對熱性質影響 (based on PPC)

Mn, kg/mol	50	105	158	211	280	360
T _g , °C	33.2	35.3	36.1	36.8	37.6	39.1
T _d - 5%, °C	201.8	207.3	213.1	217.5	228.1	232.6

資料來源：Green Chemistry and Chemical Engineering pp 323-347.

表 3 不同結構 APC 共聚物的基本性能表

Property ^a	PEC	PPC	PBC	PCHC	PStC
T _g , °C	0.5	20 ~ 45	60	112 ~ 115	76 ~ 80
Modulus, MPa	2.1	993	2,190	—	2,400
Tensile strength, MPa	5.9	33.2	37.0	—	54.1
Density, g/cm ³	1.429	1.275	1.180	—	1.27
Dielectric constant (10 ³ Hz)	4.32	3.0	—	—	3.25

^a PEC: copolymer of ethylene oxide and CO₂; PPC: copolymer of propylene oxide and CO₂; PBC: copolymer of butylene oxide and CO₂; PCHC: copolymer of cyclohexyl oxide and CO₂; PStC: copolymer of styrene oxide and CO₂.

根據研究顯示，二氧化碳與環氧單體合成的 APC 表現出優異的生物降解性，將塑膠產品經由堆肥掩埋的方式最終分解為二氧化碳和水，不會對環境造成任何汙染。此種材料的應用範圍十分廣泛，包含農用地膜、物流快遞包裝、生活用品、食品包裝、醫療敷材、無甲醛高分子接著劑等領域。

此外，APC 優異的阻氧特性（數值遠低於現行的生物可分解性高分子），使其逐漸受到重視，如表 4 所示，此產品具有應用於一次性食品包裝材料市場的潛力。這不僅可減少塑料對環境的汙染問題，更能延長食品包

裝的貨架期，維持食品品質的一致性及新鮮度，無須添加化學防腐劑或穩定劑。

總而言之，APC 材料的特性使其在眾多產業中展現出廣闊的應用前景，不僅有助於環保議題的解決，亦能滿足市場對於包裝材料性能的要求。

根據目前市場情況，已有多家國際知名企業投入二氧化碳基質聚碳酸酯的生產。其中，旭化成 (Asahi Kasei) 公司主要專注於芳香族聚碳酸酯的製造，而其他如 Covestro、Empower Materials、Saudi Aramco

表 4 不同材質對 O₂ 及 H₂O 阻隔性能 (at 20 °C)

Polymer	BOPET	BOPP	HDPE	PPC	PLA	PBS
H ₂ O permeability (g/m ² /24h)	100	—	20	40 ~ 60	325	—
O ₂ permeability (cm ³ /m ² /d/atm)	60 ~ 100	2,000	1,400	10 ~ 20	700	1200,

BOPET: Bi-oriented polyethylene terephthalate; BOPP: Bi-oriented polypropylene; HDPE: High-density polyethylene; PPC: Poly (propylene carbonate); PLA: Polylactide; PBS: Polybutylene succinate.



以及中國大陸的多家廠商，則致力於脂肪族聚碳酸酯生產技術的研發。據統計，脂肪族聚碳酸酯的總產能已達 10 萬噸／年，如表 5 所示。

脂肪族聚碳酸酯產品的主要應用領域為聚氨酯泡棉，其廣泛運用於各式用品中，如床墊、紡織品應用以及彈性體等，並逐漸成為民生日常用品中的常見材料，如圖 8 所示。

為因應氣候變遷與環保意識抬頭，二氧化碳基質聚碳酸酯的開發與生產在未來將具有相當大的潛力和市場需求。隨著相關技術

的不斷進步，預期將有更多廠商加入此一領域的競爭，進而促進該產業的整體發展。

根據以 CO₂ 與脂肪族環氧化合物共聚製備的聚碳酸酯及聚碳酸酯多元醇產品，其所含 CO₂ 含量比例相對較高。依據不同原料所衍生的結構組成，聚碳酸酯多元醇產品中的 CO₂ 含量可高達 20 ~ 38 wt%。研究顯示，含有 20 wt% CO₂ 的 CO₂ 基多元醇能夠減少 11% ~ 19% 的溫室氣體排放量，同時節省 13% ~ 16% 的化石資源。雖然聚碳酸酯多元醇的黏度較傳統聚醚或聚酯型多元醇為高，從而帶來使用上的不便，但近年來仍受到學

表 5 全球 CO₂-Based 聚碳酸酯產能分析

公司	國別	產能 (噸／年)	產品	CO ₂ -based 碳含量 (%)
Asahi Kasei	Various	750,000	Aromatic polycarbonates	4.7
Covestro	德國	5,000	Polycarbonates polyols	5.5
Empower Materials	美國	500	PEC, PCHC, PPCHC, PBC	11
Saudi Aramco (formerly Novomer)	美國	5,000	PPC, PEC	12
江蘇中科金龍化工	中國	10,000	PPC	11
吉林博大東方新化工	中國	50,000	PPC, PEC	11
內蒙古蒙西高新公司	中國	3,000	PPC, PEPC, PPCHC	11
台州邦豐塑膠公司	中國	30,000	PPC	11
河南天冠低碳科技公司	中國	5,000	PPC	11

PEC: Polyethylene carbonate, PPC: Polypropylene carbonate, PBC: Polybutylene carbonate, PEPC: Poly (ethylene-co-propylene) carbonate, PPCHC: Poly (propylene-co-cyclohexene) carbonate

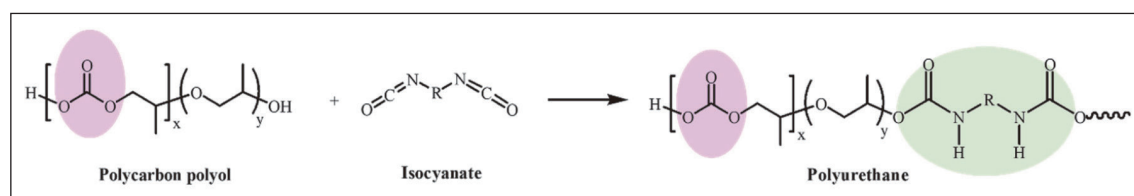


圖 8 脂肪族聚碳酸酯多元醇製備聚氨酯



術界和工業界的廣泛關注，成為極具發展潛力的技術。將聚碳酸酯應用於聚氨酯材料的製備，可展現出顯著的 CO₂ 減量實質效益。鑑於聚氨酯市場規模龐大，此技術有潛力成為二氧化碳在聚合物工業中作為 C1 結構單元的最大應用之一。

利用二氧化碳與環氧單體共聚合所製備的脂肪族聚碳酸酯（APC），其應用特性亦

隨之多樣化，廣泛應用於各式工業塑膠製品，如圖 9 所示。除此之外，藉由導入第三單體（例如酸酐）進行共聚合，可進一步製備出聚碳酸酯共聚酯（Poly (carbonate-ester), PCE），有效提升材料的耐熱性及隔氣性，如圖 10 所呈現，且此類材料特別適合運用在肉製品冷藏膜材等領域 [13,14]。脂肪族聚碳酸酯多元醇（APC-polyol）經由經取代官能基團的置入，可參與聚酯材料的合成，目前

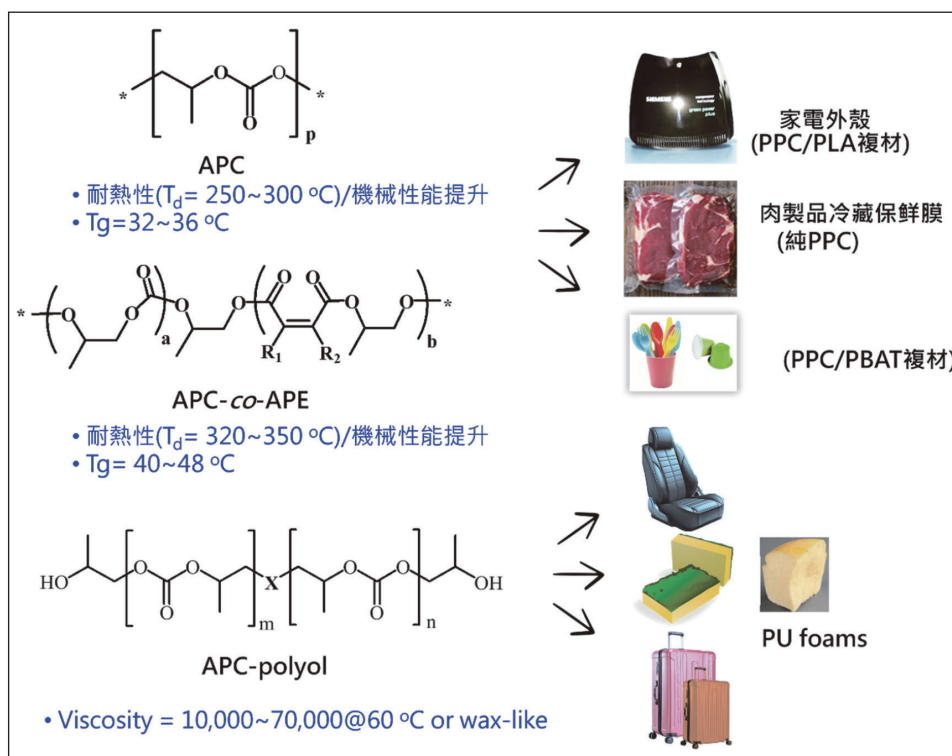


圖 9 聚碳酸酯共聚物產品應用

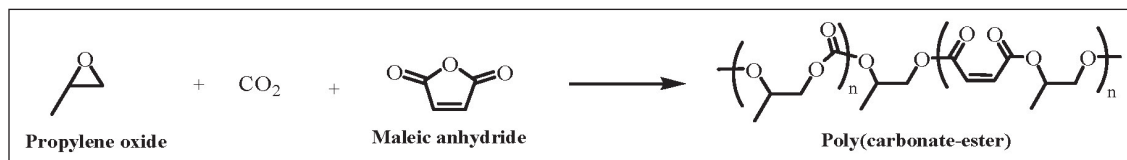


圖 10 聚碳酸酯共聚酯合成



在工業上主要應用於民生用輕質發泡材的生產，如德國 Covestro 公司已成功實現二氧化碳為基質的低碳輕質發泡產品的工業化生產。

聚合物多元醇在聚氨酯產業的應用廣泛，每年全球消耗量超過 1,000 萬噸。現今，多數聚合物多元醇仍源自石油基原料。在環保及經濟問題日趨嚴峻之際，開發源自再生或低碳來源的多元醇已成為熱門趨勢。利用二氧化碳為原料製備高分子材料，符合高分子材料低碳、永續發展的理念，亦為新型結構高分子材料的製備開創新途徑。

國內學術研究單位對於二氧化碳製備聚碳酸酯及相關應用議題十分重視。例如，工研院便著力於均相有機鈷金屬觸媒組成及有

機硼（B）觸媒的應用研究，成功開發出聚碳酸酯及聚碳酸酯多元醇產品製備技術。此技術不僅可用於單聚合反應，也可導入酸酐第三單體共聚合，進而合成出聚碳酸酯共聚酯材料（如圖 11 所示）。

五、CO₂ 製備芳香族聚碳酸酯

全球 BPA 型芳香族聚碳酸酯（polycarbonate, PC）市場在 2023 年的產能約為 785 萬噸 [15]，預估市場從 2023 年至 2032 年間的年均複合增長率估計（CAGR）為 6.3%，到 2032 年將達到 310 億美元 [16]，亞太地區在全球聚碳酸酯的生產和消費方面占據主導地位，歸因於興盛的汽車產業以及在電子和電氣製造業中的需求。

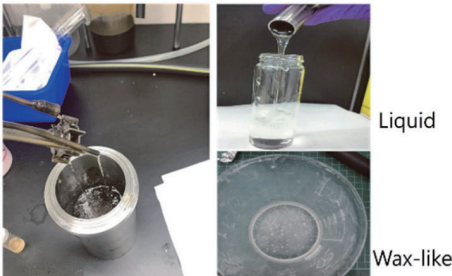
	
<u>Polycarbonate</u>	<u>Polycarbonate polyol</u>
• [Cat.] = [Co] or TBAP • P_{CO₂} = 300~400psi • Mn = 8,000~35,000 g/mol • PDI < 1.5 • Ether linkage < 1%	• [Cat.] = [Co] or TBAP • P_{CO₂} = 100~300psi • Mn = 2,000~6,000 g/mol • PDI < 1.3 • Ether linkage < 1%~30% • Appearance: Liquid (viscosity=120,000cps@25°C) or wax-like (viscosity=137,500cps@75°C)

圖 11 工研院 CO₂ 製備脂肪族聚碳酸酯（APC）技術發展



中國是 BPA 型聚碳酸酯的主要需求國也是主要製造國，需求約占全球聚碳酸酯產能的 60%，其 BPA 型聚碳酸酯產能預計將從 2021 年的 232 萬噸翻倍至 2032 年的 445 萬噸。而全球其他 BPA 型聚碳酸酯主要製造商為科思創 (Covestro)、沙特基礎工業公司 (SABIC)、三菱瓦斯化學 (Mitsubishi Gas Chemicals)、樂天化學 (Lotte Chemicals)、帝人 (Teijin)、LG 化學 (LG Chemicals)、奇美實業 (Chi Mei Corporation)、台灣化學纖維 (Formosa Chemicals & Fiber Corporation) 等。

BPA 型聚碳酸酯最早期的製作方法為光氣法 (界面縮聚法)，使用光氣與雙酚 A (Bisphenol A, BPA) 合成聚碳酸酯，此方法可生產高分子量、高透明度的聚碳酸酯，然而光氣具有高毒性，因而後續旭化成公司 (Asahi Kasei) 發展非光氣法 (熔融酯交換法) 製備聚碳酸酯，此方法主要是開發出使用碳酸二苯酯 (diphenyl carbonate, DPC) 與 BPA 進行酯交換反應製造聚碳酸酯，相對光氣法較為安全。近年由於氣候的變遷，世界各國政府及企業紛紛宣布減碳策略，再加上碳稅機制，因而如何降低產品的碳足跡，演變成各個企業的發展重點，故最新的聚碳酸酯製作方法則是開發出以 CO_2 直接轉化製備碳酸酯 (dialkyl carbonate, DRC)，DRC 再與苯酚 (phenol) 及 BPA 進行二次酯交換反應以製造聚碳酸酯，為具有減碳效益的新製程。

5-1 碳酸酯單體製備方法

BPA 型聚碳酸酯的前驅物為直鏈型碳酸酯單體，其製備方法包含光氣法、氧化法、

CO_2 轉換法，製備碳酸二烷酯與雙酚 A 反應形成 BPA 型聚碳酸酯，茲將說明如下。

5-1-1 光氣法 (Phosgene method)

傳統製程為光氣法，最早於 1958 年由拜耳 (Bayer) 公司成功商業化，推出 Makrolon® 聚碳酸酯產品 [17]。圖 12 為光氣法的化學反應式，此製程採用界面縮聚法 (Interfacial Polymerization Process)。其方法是將一氧化碳與氯氣於光氣合成反應器生成光氣，光氣溶解於有機溶劑二氯甲烷後與 BPA 反應，和無機相雙酚 A 的鈉鹽溶液在兩相界面進行反應生成低分子量的聚碳酸酯，然後加入催化劑和氫氧化鈉，將低分子量聚碳酸酯縮聚到高分子量的聚碳酸酯。副產物有大量氯化鈉廢棄物，使用的溶劑二氯甲烷是毒化物，反應物光氣更是劇毒，八小時日時量平均容許濃度僅為 0.1 ppm，在製程設計上必須考量製程安全性和設備須具防腐蝕性，而且製程對環境造成沉重負擔。不過，由於光氣法製備聚碳酸酯具有相當多優勢，因而在市場上仍有相當多的公司採用光氣法製備聚碳酸酯。

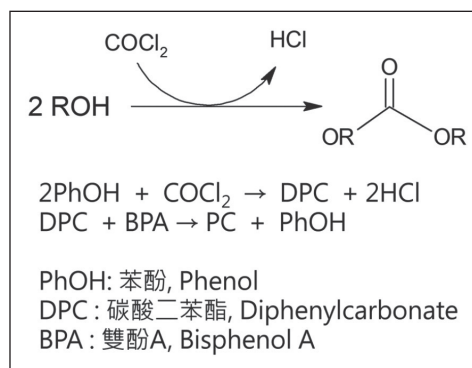


圖 12 光氣法化學反應式



光氣法也可轉換成熔融酯交換縮聚法，可視為間接光氣法。其兩種反應單體分別是雙酚 A 和碳酸二苯酯（DPC）。先將光氣與苯酚反應合成碳酸二苯酯，而後將碳酸二苯酯和雙酚 A 在催化劑的作用下，進行酯交換反應除去小分子苯酚。由於酯交換反應過程為可逆平衡反應，在反應過程中需不斷除去小分子苯酚，才能使聚合物粘度升高，形成高分子量的聚碳酸酯，其熔體聚合物直接從縮聚反應器中擠壓成條，經切粒機切粒後形成聚碳酸酯樹脂。此製程在前端以光氣與苯酚反應合成碳酸二苯酯，仍會產生大量氯化鈉廢棄物。圖 13 為光氣的熔融酯交換縮聚法的製程示意圖。

光氣法製備聚碳酸酯的優點：

- 高分子量，適合高強度應用
- 高透明度，適用於光學級
- 低溫操作，副反應少，易於控制
- 生產成本較低，適用於大規模工業生產
- 成熟的技術與設備

市場上採用光氣法製備聚碳酸酯的公司包含科思創、帝人、台灣化學纖維（台化）等，其中科思創的前身為拜耳公司，是全球領先的聚碳酸酯生產商，截至 2022 年底，科思創的聚碳酸酯年產能約為 165 萬噸，位居全球首位，占全球總產能的 20%。帝人是全球知名的聚碳酸酯生產商之一，其聚碳酸酯年產能約為 43.5 萬噸，旗下產品以 Panlite® 品牌著稱。台化則是與日本出光興產公司（Idemitsu Kosan Corporation）技術合作設立麥寮聚碳酸酯廠，利用麥寮廠區所生產石化原料生產碳酸酯，經由多次擴廠，年產能為 20 萬噸 [18]，聚碳酸酯產品包括 TAIRILITE®（台化自行生產）和 TARFLON®（台化和出光合作生產）。

5-1-2 氧化法（Oxidative Carbonylation）

氧化法分為直接氧化法和間接氧化法 [19]，圖 14 為直接氧化法的反應式，是以一氧化碳（CO）和醇（ROH）為原料，在氧化

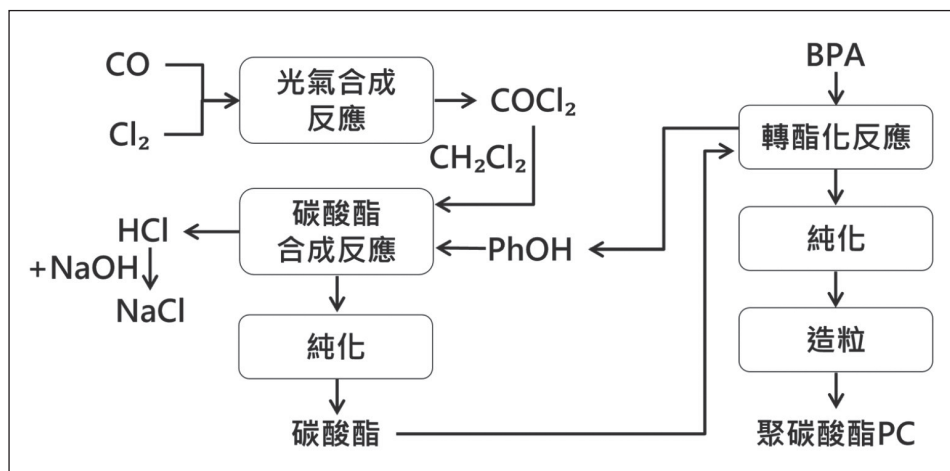


圖 13 光氣法製程示意圖

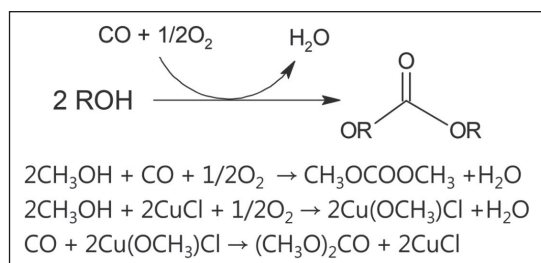


圖 14 直接氧化法化學反應式

劑氧氣的作用下，合成碳酸二烷酯，這種方法不需要使用光氣，因此被視為更環保的光氣替代技術。然而 CO 和 O₂ 共存具有爆炸風險，因此宇部興產 (UBE Corporation) 公司進一步開發了間接氧化法 (圖 15)，在第一反應器中先將 NO、CH₃OH 與 O₂ 反應生成甲基亞硝酸酯 (Methylnitrite, RONO) 並將副產物水移除，接著在第二反應器將一氧化碳和甲基亞硝酸酯作為原料，利用 Pd/C 催化劑合成碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC)，如圖 16 所示。在此技術中，UBE

公司使用甲基亞硝酸酯作為氧化劑以取代氧氣，進而降低爆炸的風險。此外，該方法在第二反應器合成碳酸二烷酯時不會產生水，因此可避免水對催化劑的負面影響。合成過程分為兩個步驟，可以避免甲醇-水-碳酸二甲酯形成三元共沸物 (ternary azeotrope)，使產品的分離變得更加容易並於 1978 年實現該技術的工業化。然而，氮氧化物 (NO_x) 和甲基亞硝酸酯皆具有毒性和腐蝕性，在製程安全上以及對環境的影響仍有疑慮。

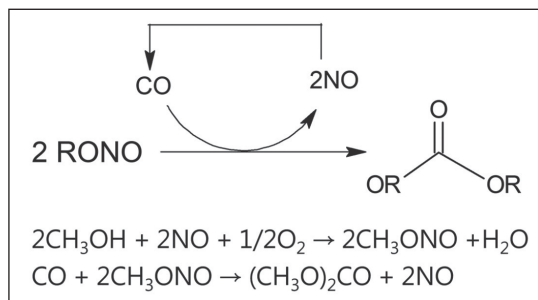


圖 15 間接氧化法化學反應式

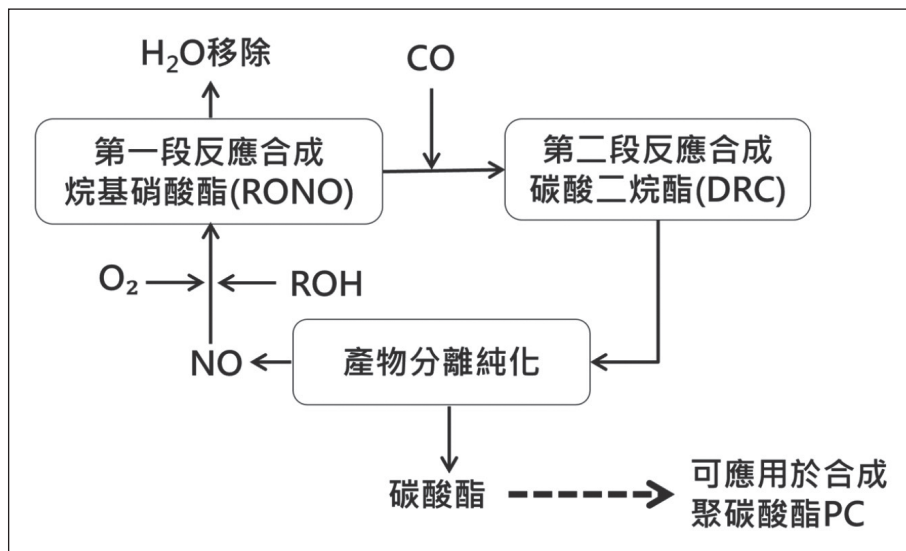


圖 16 UBE 碳酸二烷酯製程示意圖



5-1-3 CO₂ 轉換法 (Conversion of CO₂)

CO₂ 轉換法包含以環氧乙烷 (Ethylene oxide, EO)、尿素 (urea) 為起始物以及 CO₂ 直接轉換法。

1. CO₂ 與環氧乙烷反應轉換法

為了改善光氣法及氧化法的缺點，旭化成公司 (Asahi Kasei) 開發以環氧乙烷 (Ethylene Oxide) 為起始物與 CO₂ 反應製備碳酸二烷酯，過程中沒有使用光氣，反應包含兩步驟如圖 17，為其製程流程示意圖如圖

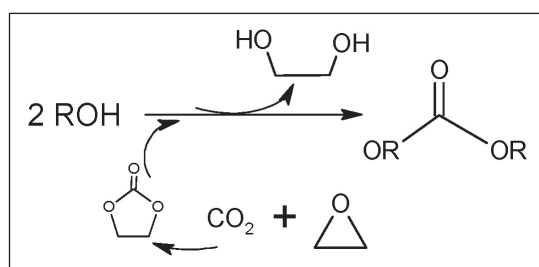


圖 17 從環氧乙烷製備碳酸酯化學反應式

18。首先環氧乙烷與 CO₂ 反應生成乙烯碳酸酯 (ethylene carbonate, EC)，接著乙烯碳酸酯與醇進行酯交換反應，生成碳酸二烷酯。乙二醇為此反應的副產物，進一步純化可提升經濟效益。此製程能夠在溫和條件下將 CO₂ 轉化為高附加價值化學品，是目前最成熟且已商業化的碳酸二烷酯合成方法之一，然而，環氧化物的生產仍然是此技術的主要瓶頸，而副產物乙二醇也可能產生去化的問題。但是此方法與光氣法相比具有相當多的優點如下：

- 無需使用劇毒光氣
- 不會產生廢棄副產物 HCl 或 NaCl
- 可利用 CO₂ 作為原料，促進碳捕獲與再利用
- 改變醇原料分子結構，可生產多種碳酸二烷酯
- 減少設備維護需求
- 與光氣法相比每生產 1Kg PC 將減碳 0.173 Kg [20]

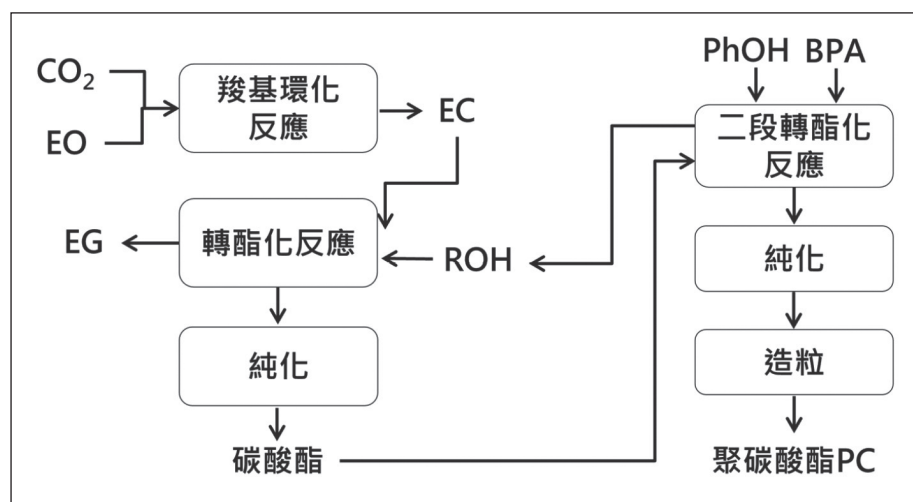


圖 18 旭化成公司開發由 EO 製備碳酸二烷酯流程示意圖



非光氣法製備聚碳酸酯在環保、安全、經濟性和產品質量上均優於傳統光氣法，已成為主流技術趨勢。SABIC 公司的聚碳酸酯年產能約為 143 萬噸，原先的製作方法也以光氣法為主，近年則進行轉型，將光氣法逐漸轉為非光氣法，在 2023 年與中國石化（Sinopec）合作 [21]，以旭化成開發的非光氣法於天津建廠生產聚碳酸酯，年產能 26 萬噸，PC 產品為 LEXAN™。樂天化學也是採用非光氣法生產聚碳酸酯，其年產能約為 54 萬噸 [22]，PC 產品品牌為 HOPELEX 系列。奇美實業與旭化成公司合作開發非光氣法 PC 技術並與東聯合作，東聯應用該公司生產環氧乙烷製程的副產物 CO₂ 生產碳酸乙烯酯，並將此碳酸乙烯酯販售給奇美，奇美應用碳酸乙烯酯生產碳酸二甲酯進而製備聚碳酸酯，年產能約為 15 萬噸，推出的 PC 品牌為 WONDERLITE®。

2. CO₂ 與尿素反應轉換法

此方法可結合捕碳技術將 CO₂ 轉化為尿素，再以尿素為原料與醇類反應以生成碳酸酯單體（圖 19），目前僅在試量產階段 [23]，尚未商業化。其缺點是副產物為氨，氨具腐蝕性將對設備的規格需求較為嚴格，轉化率也偏低，若能有效提升轉化率並與尿素製程結合，則此製程將開啟 CO₂ 再利用的新篇章。

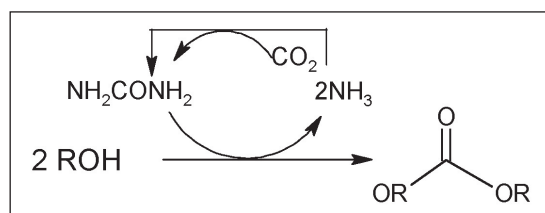


圖 19 由尿素製備碳酸酯化學反應式

3. CO₂ 直接轉換法

圖 20 為從 CO₂ 直接製備碳酸酯，與其他合成路徑不同，此方法的羰基基團（Carbonyl Group）直接來自二氧化碳，無需其它中間體，唯一的副產物為水，無使用有毒的光氣，也避免了使用氧氣與一氧化碳共存所帶來的爆炸風險。此方法的重點則著重於催化劑的開發，此項技術最早由 Asahi Kasei 公司開發的碳酸酯合成反應技術 [24]。主要是藉由二丁基氧化錫觸媒與醇類進行活化，形成活化態之後與 CO₂ 進行酯化反應生成碳酸酯，圖 21 為 CO₂ 合成碳酸酯的四個反應過程，包含：① 錫觸媒的第一段脫水反應。② 錫觸媒的第二段脫水反應，形成含醇氧基的活性錫類中間體。③ CO₂ 與活性錫類中間體

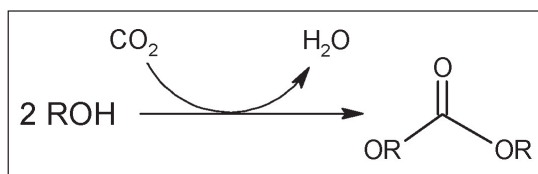


圖 20 由 CO₂ 直接製備碳酸酯化學反應式

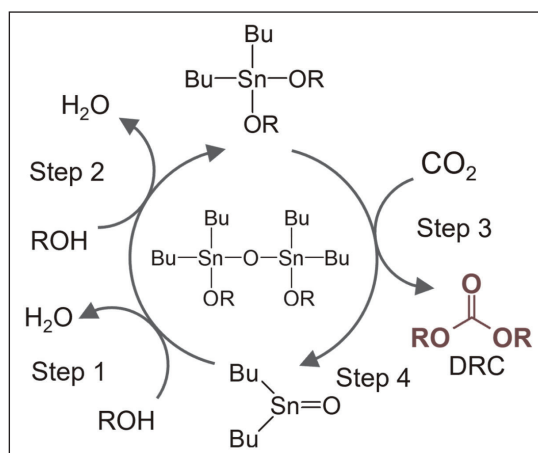


圖 21 CO₂ 合成碳酸酯的四個反應過程（Sn 觸媒）



進行酯化反應生成 DRC 粗產物。④ DRC 分離純化與錫觸媒分離回收等。

由於在高溫下，二烷基錫化合物容易進行熱分解反應變成三烷基錫化合物而失活，因而工研院開發新型雙金屬觸媒以改善二烷基錫化合物的缺點，同樣可使用於直接將 CO₂ 轉化為碳酸酯，目前已進入試量產測試階段 [25]。基於上述各種優勢，CO₂ 直接轉換法被認為是一種符合綠色化學的可連續製程並具減碳效益。

5-2 芳香族 BPA 型聚碳酸酯的應用

BPA 型聚碳酸酯以其無定形 (amorphous) 結構和透明清澈的外觀而聞名，賦予其類似玻璃的優異透光性。此外，聚碳酸酯還具備卓越的抗衝擊強度、耐用性且比玻璃輕得多。因此，聚碳酸酯在許多傳統應用中逐步取代玻璃，包括窗戶和瓶子等。表 7 說明聚碳酸酯其應用領域及特性。表 8 為說明現今市場上生產聚碳酸酯公司的生產方法及產能。

表 6 碳酸酯合成方法比較

技術方法	主要原料	副產物	技術成熟度	優點	缺點
光氣法	光氣，醇	HCl (NaCl)	工業化	轉化率高，PC 機械性能佳，透明度佳	光氣劇毒，副產物具腐蝕性 氯化鈉廢棄物
直接氧化法	CO, O ₂ , 醇	水	成熟 (Lummus)	轉化率高，無有害副產物	CO、O ₂ 共存易爆炸
間接氧化法	O ₂ , NO, 醇、CO	水	成熟 (UBE)	轉化率高，無有害副產物	反應物具腐蝕性
環氧乙烷法	環氧乙烷，CO ₂ , 醇	乙二醇	工業化	副產物為醇類，可純化再利用	環氧化物具有爆炸風險
尿素法	尿素，醇	氨	試量產階段	與尿素工廠整合，可將 CO ₂ 循環利用，降低碳足跡	轉化率低 副產物具腐蝕性
CO ₂ 直接合成法	CO ₂ , 醇	水	試量產階段	無有害副產物，醇類、觸媒可回收再利用	轉化率低

表 7 聚碳酸酯應用範圍

應用領域	特性	應用範圍
電子與電氣	高耐衝擊性、良好尺寸穩定性、電絕緣性佳	連接器、電池外殼、開關面板、絕緣元件
光學應用	高透明度、高折射率、抗刮耐磨	眼鏡鏡片、相機鏡片、雷射光學設備、顯示器
汽車工業	耐高溫、高強度、抗衝擊、可回收	汽車儀表板、前燈罩、後視鏡、車窗
建築與建材	耐候性強、耐紫外線、高耐衝擊	採光板、屋頂建材、溫室玻璃、隔音牆
醫療設備	可高溫滅菌、耐化學性高、生物相容性佳	血液透析器、培養皿、注射器、醫療容器
消費品與家電	輕量、高強度、耐熱、耐用	咖啡機外殼、吹風機、手機保護殼、食品容器
安全防護	防爆裂、高透明度、耐衝擊	防彈玻璃、安全護目鏡、耐撞擊防護罩



表 8 聚碳酸酯生產廠商及生產方法

公司	科思創	SABIC	樂天化學	帝人	台化	奇美
PC 產能 (t/y)	165 萬	143 萬	54 萬	43.5 萬	20 萬	15 萬
生產方法	光氣法	光氣法 非光氣法	非光氣法	光氣法	光氣法	非光氣法
PC 品牌	Makrolon®	LEXAN™	HOPELEX	Panlite®	TAIRILITE® TARFLON®	WONDERLITE®

六、結論

隨著大眾對於氣候變遷淨零碳排議題的關注，各產業亦日漸認知到尋找傳統材料的永續替代品之必要性。以二氧化碳為基礎製備的化學品及高分子聚合物具有豐富的可利用性、原料無毒性及低碳製程等特性，而成為極具希望的低碳材料。

以 CO₂ 取代高毒性異氰酸酯原料製備聚氨基酯，可製造塗料、發泡、阻燃與光固化材料。以 CO₂ 製備脂肪族聚碳酸酯（APC），具備生物可降解特性、良好阻氧性與良好加工性，可應用於農用膜、食品包材、醫療與環保膠材等實用性材料。以 CO₂ 製備傳統 BPA 型聚碳酸酯，可應用於汽車與電子產業及生醫高性能材料的需求。

藉由這些低碳材料，產業得以將碳排放轉化為具價值與實用性的固碳產品。隨著二氧化碳的捕獲與轉化成本持續下降，預計此類固碳材料市場將逐漸增加。二氧化碳不再只是溫室氣體的代名詞，而是具備高潛力的「碳資源」，將成為綠色經濟與低碳材料發展的關鍵原料。

參考文獻

1. C. D. Diakoumakos & D. L. Kotzev, "Non-Isocyanate-based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins", *Macromol. Symp.*, Vol. 216, No. 1, pp. 37-46, 2004.
2. J. Guan, Q. Zheng, et al., "Progress in study of non-isocyanate polyurethane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 50, No. 11, pp 6517-6527, 2011.
3. J. Ke, J. Wang, et al., "The hybrid polyhydroxyurethane materials synthesized by a prepolymerization method from CO₂-sourced monomer and epoxy", *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 16, pp 474-485, 2016.
4. G. Rokicki & A. Piotrowska, "A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols", *Polymer*, Vol. 43, No. 10, pp. 2927-2935, 2002.
5. J. Dong, B. Liu, X. Wang, et al., "Construction of ultralow-molecular-weight CO₂-polyols with self-catalytic performance in polyurethane preparation", *Macromolecules*, Vol. 57, No. 6, pp. 2706-2714, 2024.
6. O. L. Figovsky, L. Shapovalov, O. Axenov, "Advanced coatings based upon non-isocyanate polyurethanes for industrial applications", *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, Vol. 87, No. B2, pp. 83-90, 2004.
7. (a) O. Birukov, "A-Epoxy-amine composition modified with hydroxyalkyl urethane", US 7,989,553 B2, Aug. 2, 2011; (b) C. D. Diakoumakos, "Non-isocyanate-based polyurethane and hybrid polyurethane -epoxy nanocomposite polymer compositions", US 8,450,413 B2, May 28, 2013; (c) G. L. Wilkes, "Nonisocyanate polyurethane materials, and their preparation from epoxidized soybean oils and related epoxidized vegetable oils, incorporation of carbon dioxide into soybean oil, and carbonation of vegetable oils", US 7,045,577 B2, May 16, 2006; (d) J. Hwuang, "Polyurethane prepolymer prepared by functional



- polyurethane prepolymer and application thereof”, US 9,399,242 B2, Jul. 26, 2016; (e) S. Swarup, “Polyether carbamate compounds, compositions containing such compounds, and methods related thereto”, US 7,288,595 B2, Oct. 30, 2007.
8. Y. Qin, X. Wang, (2018). Conversion of CO₂ into Polymers. In: Meyers, R. (eds) Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2493-6_1013-1
9. L. Karulf, T. Repo, et al., “Carbon dioxide utilization: CO₂-based polyurethane foam”, Journal of CO₂ Utilization, Vol.91, 2025, ISSN 2212-9820, Article 103000.
10. Y. Qin, F. Wang, et al., “Fixation of carbon dioxide into aliphatic polycarbonate, cobalt porphyrin catalyzed regio-specific poly(propylene carbonate) with high molecular weight”, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 46, No. 17, pp 5959-5967, 2008.
11. Z. Qin, G. W. Coates, et al., “Cobalt-based complexes for the copolymerization of propylene oxide and CO₂: Active and selective catalysts for polycarbonate synthesis”, Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 42, No. 44, pp 5484-5487, 2003.
12. J. Langanke, C. Gurtler, et al., “Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production”, Green Chem., Vol. 16, No. 4, pp 1865-1870, 2014.
13. V. K. Chidara, X. Feng, et al., “Triethylborane-assisted synthesis of random and block poly(ester-carbonate)s through one-pot terpolymerization of epoxides, CO₂, and cyclic Anhydrides”, Macromolecules, Vol. 54, No. 6, pp 2711-2719, 2021.
14. B. Han, P. Theato, et al., “CO₂-tuned sequential synthesis of stereoblock copolymers comprising a stereoregularity-adjustable polyester block and an atactic CO₂-based polycarbonate block”, Macromolecules, Vol. 50, No. 23, pp 9207-9215, 2017.
15. GlobalData, “Polycarbonate Industry Outlook by Capacity and Capital Expenditure Forecasts with Details of All Active and Planned Plants to 2028”, (2024), Report Code: GDCH01276ICR-ST, Available on web: <https://www.globaldata.com/store/report/polycarbonate-market-analysis/>
16. Prismane Consulting, “Polycarbonate Market Analysis, By Types, By Applications [Packaging, Optical Media, Construction, Medical Devices, Others] & Forecast Analysis, 2036”, Report Id: GMB-021, Available on web: <https://prismaneconsulting.com/report-details/global-polycarbonate-market-study>
17. 有盛公司 (Bayer Makrolon 拜耳 PC 實心板 - 中部總經銷), Available on web: <https://www.yspsheet.com.tw/brands.php>
18. 台灣化學纖維股份有限公司, “台化塑膠事業部簡介”, Available on web: <https://www.fcfc-plastics.com/list/manufacturing-plants-styrenics.htm>
19. S. Huang, X. Ma, et al., “Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications”, Chem. Soc. Rev., Vol. 44, No. 10, pp 3079-3116, 2015.
20. S. Fukuoka, S. Konno, et al., “A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material”, Green Chem., Vol. 5, No. 5, pp 497-507, 2003.
21. L. G. Langton, “SABIC and Sinopec launch mass polycarbonate production plant for Greater China region”, Packaging Insights, Available on web: Sep. 05, 2023, <https://www.packaginginsights.com/news/sabic-and-sinopec-launch-mass-polycarbonate-production-plant-for-greater-china-region.html>
22. D. Williams, “Lotte to Double Polycarbonate Output in Korea”, CHEManager International, Available on web: July 14, 2017, <https://www.chemanager-online.com/en/news/lotte-double-polycarbonate-output-korea>
23. 孫子罕, “一種用尿素和甲醇合成碳酸二甲酯的方法”, CN1204109 C, Jul. 23, 2003.
24. M. Shinohata, “Process for producing dialkyl tin dalkoxdes”, US8008518 B2, Aug. 30, 2011.
25. 吳國棟, “工研院攜奇美 助石化業淨零轉型”, 經濟日報, Available on web: Nov. 01, 2024, <https://money.udn.com/money/story/11799/8329711>