

# 橡膠軟化油多環芳香烴減量探討

吳榮晃，張志成，劉鎮相，陳中邦/煉研所

橡膠及輪胎工業其產品配方中所使用的原料，除了碳黑外，添加之芳香烴型橡膠軟化油（橡膠軟化油又稱填充油或軟化油）中含有較大量的芳香烴成份，其芳香烴組成份部份是橡膠及輪胎中多環芳香烴(Polycyclic aromatics, PCA)的來源之一。PCA 是指分子結構中含有 3 個或 3 個以上相接之芳香烴環的化合物，稱之為多環芳香烴化合物，也包含了多環芳香族碳氮、碳氧及碳硫化合物，同時可能有烷基或環烷基等取代基。一般傳統的芳香烴型橡膠軟化油 DAE (Distillate Aromatic Extracts)或 RPO (Rubber process oil)其 PCA 含量高達 15 wt%以上。

歐洲議會和理事會關於化學品註冊、評估、授權和限制的法規（EC Regulation No.1907/2006, concerning Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, 簡稱 REACH 法規）於 2006/12/18 通過並於 2007/06/01 起生效，2008/06/01 起進入實施，符合 REACH 法規改善的登記時程如圖 1 所示。此全面性改革之歐盟化學品管制系統之架構及流程系統，預告了歐盟新化學品政策正式執行的開始，也宣告歐盟境內或是輸歐的廠商，都必須重新開始省思化學品對人類和生態環境的影響，以及企業應擔負的責任。REACH 將 PCA 含量大於 3 wt%之橡膠軟化油歸類為致癌物，並禁用於輪胎與橡膠填充油中。REACH 法規 Annex XVII 第 50 條對輪胎和填充油含有多環芳香烴的限制條例已於 2010/01/01 正式實行，此次發佈旨在確保相關產品符合相應的法規要求，避免危害健康的風險。REACH 鼓勵以較不危險的化學物質取代現有危險化學物質並提供研發安全化學物質的誘因以及整合生態、經濟與社會等方面的發展，

達成永續發展的目標。環保型橡膠軟化油也因此發展來取代傳統 DAE 橡膠軟化油，環保型橡膠軟化油目前商業化之產品有 TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES (Mild Extractant Solvate)、TRAЕ (Treated Residual Aromatic Extracts)等油品，但市場主流製程大都是將 DAE 以萃取法生產環保橡膠軟化油 TDAE。

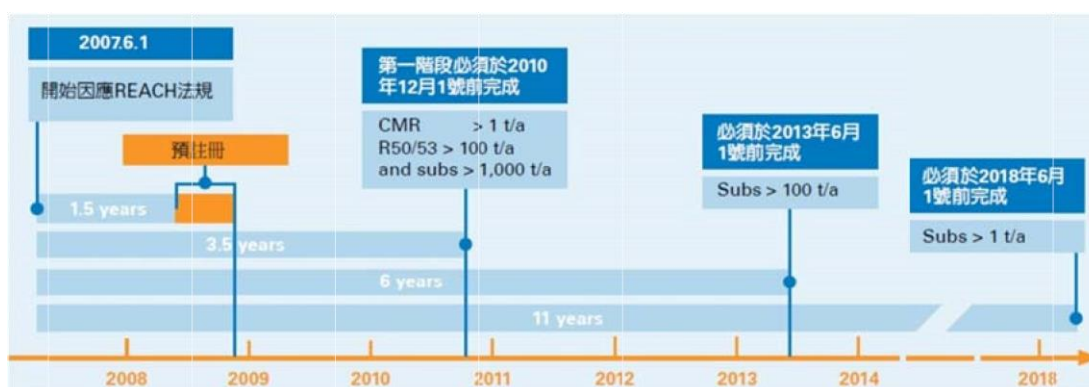


圖 1 符合 REACH 法規改善的登記時程

註 1：DAE 屬 R53，環境損害級，會對水體環境造成長期損害。

註 2：CMR - 致癌、致基因突變、對生殖系統有毒性物質。

此外，於 2013/12/06 歐盟發布 EU No 1272/2013 要求，條例擴大了 PAHs 的限制範圍，若在合理可預見的情況下，物品中任何橡膠或塑料部件能直接的長期或短期持續與人體皮膚或口腔接觸，PAHs 也要受到條例的限制。該條例同時修訂了 REACH 法規 Annex XVII 第 50 條，新增了 PAHs 要求，新要求於 2015/12/27 生效。原先法規只規定 PCA 含量小於 3 wt%且須符合歐盟 REACH 法規 Annex XVII 第 50 條 8 項 PAHs 管制標準(Benzo[a]pyrene $\leq$ 1 ppm，8 項 PAHs 濃度總合 $\leq$ 10 ppm)。新規定則要求 8 項 PAHs 各單項都須 $\leq$ 1 ppm，新的管制標準更加嚴格。2014/08/04 德國產品安全委員會(AfPS)也更新 GS MARK 認證消費品、玩具和兒童產品中多環芳香烴 PAHs 的要求，範圍涉及 PAHs 的測試方法和不同類別材料中 PAHs 的限量值要求。更新的文件於 2015 年 7 月 1 日起替代之前的標準 ZEK 04.1-08。原先德國 GS MARK 18 項 PAHs 管制標準為 Benzo[a]pyrene $<$ 1 ppm、18 項

PAHs 濃度總合 < 10 ppm。新規定則要求各單項都須 < 0.5 ppm (除了萘 < 2 ppm)，18 項 PAHs 濃度總合仍維持 < 10 ppm。

台灣中油公司基於環保的理念及客戶需求，利用既有油料、設備及製程，在儘量不改變現況的情形下自行開發完成環保橡膠軟化油的研發，並生產 TDAE 環保橡膠軟化油，以供應國內外市場。在中殼關廠前，本公司所生產環保橡膠軟化油，其原料除了一般使用的 DAE 外，還加入脫柏油油 DAO (Deasphalted oil)，可提高成品油 TDAE 黏度及降低 PCA 或 PAHs 含量。以 DAO、DAO extract 與真空蒸餾的蒸餾油混合，經由不同萃取方式，亦即經最佳化進料選擇的混合油料經二度萃取製程，量產得到品質良好的環保橡膠軟化油，如圖 2 所示。本製程美國及中華民國專利已核准，中華民國專利 (I452128) 於 2014/09/11 生效，美國專利 (US8,864,981 B2) 於 2014/10/21 生效。

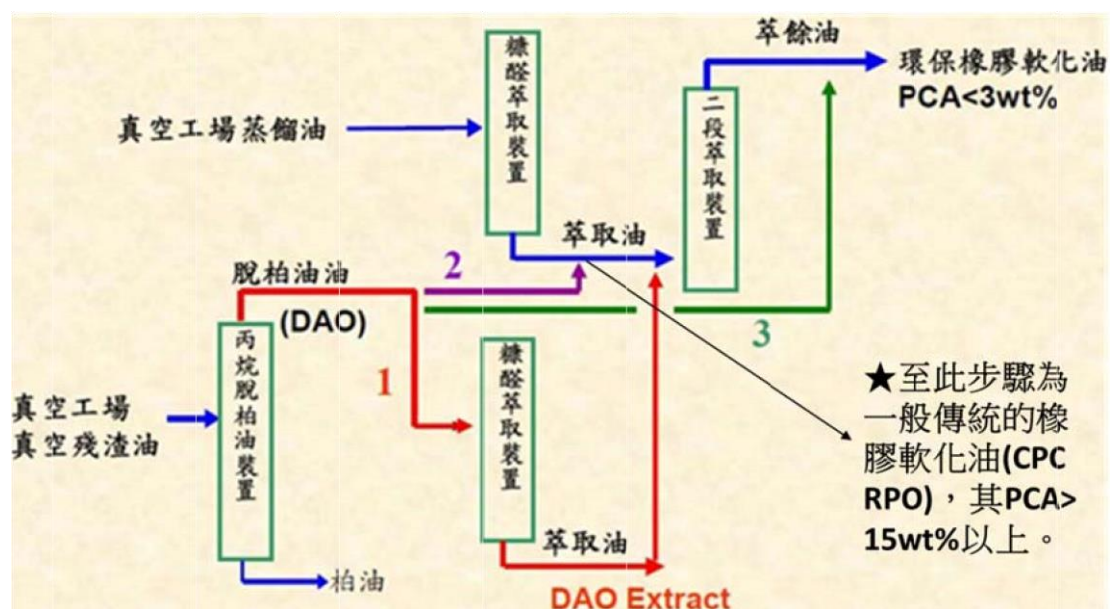


圖 2 台灣中油公司 TDAE 生產流程

經由 PCA 有毒物質減量評估，公司所生產國光牌環保橡膠軟化油，由生產前原料 DAE 其 PCA 15.3 wt%，至生產後之成品油其 PCA

降低至 3.0 wt%以下。國內 PCA 減量約 1,900 公秉/年 $\times 0.95 \times (0.153 - 0.03) = 222$  公噸/年，如圖 3 所示。由於本項產品在有毒物質減量方面有顯著成效，遂代表台灣中油公司參加行政院環保署 103 年「毒性化學物質運作管理績優評選」，獲評為「研發改良組」優勝獎。

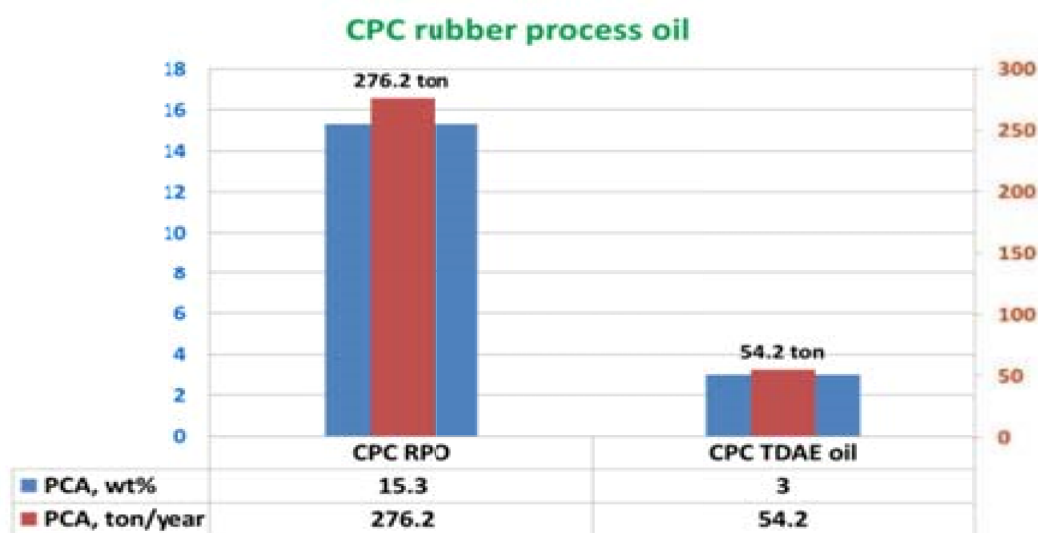


圖 3 PCA 有毒物質減量評估

面對化學品管制愈來愈嚴格之趨勢，所生產之商品對環境友好性方面須具有優勢，才是未來生存發展之關鍵。國光牌環保橡膠軟化油目前已供應國內外橡膠與輪胎業者。經由嚴謹品管，本公司提供良好品質及穩定貨源之環保橡膠軟化油，可降低相關從業人員於工作環境接觸及一般民眾使用輪胎及橡膠製品老化後形成粉塵顆粒吸入之致癌風險，完全滿足橡膠加工性和綠色環保產品的雙重要求。

### 參考文獻

1. “Process for the production of process oils with a low content of polycyclic aromatic compounds”, European Patent 0417980A1.
2. “Feed Mixtures of Extraction Process for Producing Rubber Processing Oil”, US Patent 8,864,981 B2.
3. HA Oils in automotive tyres, KEMI report, No.5/03, The Swedish National Chemicals Inspectorate, 2003.