

ETBE について

1. ETBE の毒性

- ETBE について、米国、ドイツ、カナダ、EU、WHO 等国際機関の有害性評価情報や健康毒性情報を調査したところ、評価等はほとんど行われていない。これまでのところ、米国の産業衛生の専門家の組織である ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists、米国産業衛生専門家会議) が ETBE の毒性を評価し、許容基準を勧告していることがわかった。
- ACGIH の許容基準である TLV-TWA は、ETBE について 5ppm とされている(1999 年に提案され、2000 年に定められている。)が、これは MTBE (50ppm) よりも厳しい水準となっている(表 1)。なお、TLV (Threshold Limit Values) とは、毎日繰り返しある物質に暴露したときに殆どの労働者に悪影響がみられないと思われる大気中の濃度を指すもので、化学物質の許容濃度の勧告値として世界的に重要視されている。ETBE が人体に及ぼす影響としては、刺激作用、呼吸機能への影響、生殖機能への影響が挙げられ、TLV の根拠となった影響は呼吸機能への影響である。
- また、ACGIH は、発がん性や皮膚への影響について、「現時点では、ETBE の動物又は人に対する発がん性を評価する十分な証拠はない。」「ETBE の皮膚吸収及び皮膚感作性のポテンシャルに関する適切なデータは存在しない。」としている^{*1}。

表 1 ETBE 及び MTBE、メタノールの許容濃度及び影響の一覧

物質名	TWA ^{*1}	STEL ^{*2}	注釈 ^{*3*4*5}	TLV の根拠 - 臨界作用
ETBE	5ppm	-	-	刺激、肺機能障害、生殖障害
MTBE	50ppm	-	A3	生殖障害、腎障害
メタノール	200ppm	250ppm	Skin;BEI	神経障害、視覚障害、中枢神経障害

*1 TWA(Time Weighted Average : 時間加重平均値、時間荷重平均値) :

毎日繰り返し曝露したときほとんどの労働者に悪影響がみられないような大気中の物質濃度の時間加重平均値で、通常、労働時間が 8 時間 / 日及び 40 時間 / 週での値

*2 STEL (Short Term Exposure Limit : 短時間暴露限界値)

TWA が許容範囲内であっても、労働者が作業中の任意の時間にこの値を超えて暴露してはならない 15 分間の時間加重平均値。STEL が設定されている場合の暴露は、15 分を超えて続いてはならず、また一日 4 回以内でそれぞれの間に 60 分以上の間隔がなければならない

*3 粘膜や眼を含め経皮吸収の可能性のあるものについては Skin の表示がある

*4 A1 ~ A5、発がん性の分類

A1 : ヒトに対する発がん性が確認された物質、A2 : ヒトに対する発がん性が疑われる物質、A3 : 動物に対して発がん性が確認された物質であるが、ヒトへの関連性は不明、A4 : ヒトに対する発がん性として分類しかねる物質、A5 : ヒトに対する発がん性の疑いのない物質。

*5 BEI(生物学的曝露指標) : TLV とともに生物学的モニタリングの指標が定められている物質
出所) 2003 TLV and BEI (2003 年、ACGIH (米国産業衛生専門家会議))

- ・ このほか、米国環境保護庁（EPA）の諮問機関である“ガソリン燃料中の含酸素剤に係るブルー・リボン・パネル”の報告²では、ETBE 等のエーテル類の利用は MTBE に比べて限定的であり、研究事例も MTBE より少ないことから、“ETBE 等のエーテル類の利用を拡大する際には、健康への影響や地下水中での特性について研究を進めることを推奨する”とされている。
- ・ 毒性評価については、急性毒性、発がん性など総合的に評価されるものであるが、ETBE については、そのためのデータ・情報が十分ではないと考えられる。

1 Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th Edition (2003 年、ACGIH (米国産業衛生専門家会議))

2 Achieving Clean and Clean Water: The Report of the Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline (1999 年、米国環境保護庁)

2. 海外における ETBE の動向

- ・ 現在、ETBE を利用している国としては、米国、フランス、スペインが挙げられる。

(1) 米国、オーストラリア

- ・ 米国の連邦法である「大気浄化法 (Clean Air Act)」では、大気汚染防止のためにガソリン燃料の規格が定められており、規格と実質的に同等と認められない燃料は販売できない。ETBE は MTBE やエタノール等とともに含酸素成分として実質的に同等と認められており、ガソリンに対して 15 体積%までの混合が可能となっている。
- ・ 米国では MTBE やエタノールに比べると、ETBE の使用量はごく限られている。これは価格競争力が低いためといわれており、特に MTBE と比較すると原料となるエタノールとメタノールの価格差が影響しているとみられている。
- ・ いくつかの州では ETBE の規制を決定しており、カルフォルニア州では、MTBE による水道水源の汚染に端を発し、エタノールを除く MTBE や ETBE 等の含酸素剤の使用を 2004 年から禁止する。また、ミネソタ州では、MTBE 及び ETBE 等の使用を 2007 年から禁止することを定めている。
- ・ オーストラリアでは ETBE の毒性に関する知見が十分でないとして、ガソリンへの ETBE の添加を禁止している。

(2) フランス、スペイン

- ・ フランスでは 1995 年からバイオマス由来のエタノールから ETBE を生産し、ガソ

リンに 15%添加して利用されている。

- ・ エタノールについては、小麦及びエタノール原料としている。エタノール原料用として、1999 年には小麦が約 18,000ha、テンサイが約 12,000ha 作付けされている（表 2）。
- ・ ETBE プラントは3箇所稼働しており、更にプラントの建設が進められている（表 3）。

表 2 フランスにおけるエタノール原料作物の作付面積とエタノール・ETBE の生産量

	1992 年	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年	1998 年	1999 年
小麦作付面積 [ha]	-	7,824	7,689	8,850	12,033	10,427	12,797	18,212
ビート作付面積 [ha]	-	4,600	5,240	6,250	10,181	12,476	12,100	11,900
エタノール生産量 [t/年]	3,390	27,501	38,518	37,916	60,340	83,370	97,907	90,853
ETBE 生産量 [t/年]	-	-	-	80,000	111,070	177,400	208,313	193,304

表 3 フランスの ETBE 製造プラントの概要

名称	地域	稼働年 [年]	生産能力 [t/年]	原料	ETBE 出荷量[t/年]	
					2000 年	2001 年
TOTAL FINA ELF	FEYZIN	1,987	70,000	SC/FCC	55,945	52,078
NORD-ETBE	DUNKERQUE	1,996	65,000	FCC	58,966	56,460
OUEST-ETBE	GONFREVILLE	1,996	84,000	FCC	81,939	83,983
合 計	-	-	219,000	-	196,850	192,521

イソブチレンの供給元、SC：エチレンプラント水蒸気分解装置、FCC：製油所流動接触分解装置

- ・ スペインではフランスと同様に ETBE をガソリンに混合して利用している。
- ・ スペインでは 2000 年から 3 箇所プラント稼働しており、2002 年中に稼働予定のプラント 2 箇所とあわせると、ETBE 生産能力は年間当たり 50 万 kL となる（表 4）。
- ・ ETBE の生産量については、イソブチレンの供給量によって制約を受けているといわれている。

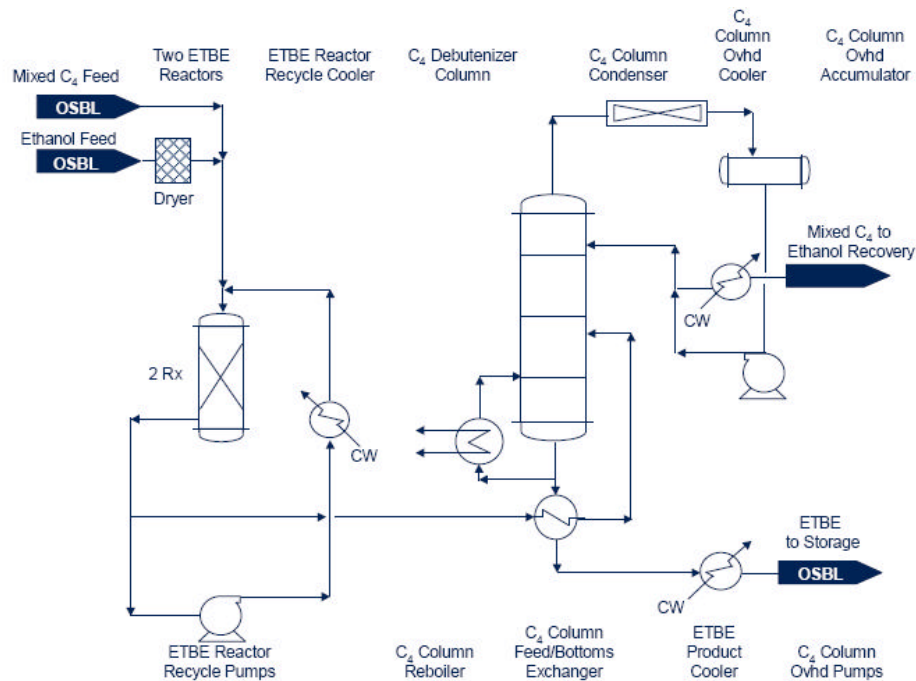
表 4 スペインの ETBE 製造プラントの概要

地域	生産能力 [m³/年]	稼働年
ALGECIRAS	70,000	2000 年
PUERTO LLANO	90,000	2000 年
LA CORUNA	70,000	2000 年
TARRAGONA	170,000	2002 年
BILBAO	100,000	2002 年
合計	500,000	-

3. ETBE の製造方法及びコスト、エネルギー収支

(1) ETBE の製造プロセス

- ETBE はエタノールとイソブチレンを合成して生産される。ETBE の製造システムの構成例を図 1 に示す。



出所) Lyondell 社資料

図 1 エタノールの製造システムの構成例

- ETBE 製造に必要となるイソブチレンは、エチレンプラントにおける水蒸気分解装置（スチームクラッカー）や、製油所の流動接触分解装置（FCC）から発生する混合ブチレンから分離して取り出される。
- ETBE と MTBE の生産プロセスは類似しており、MTBE の製造装置を改造して ETBE を生産することが可能である。

(2) ETBE のエネルギー収支

- ETBE を製造する際には、エタノールとイソブチレンを合成するプロセスにおいて、蒸気及び電力が消費される。
- 米国の試算例では、ETBE を 1 kg 製造するのに、二次エネルギーとして 0.05MJ の電力及び 3.13MJ の蒸気が必要とされている。我が国においても ETBE 生産に同程度の二次エネルギーが必要となる場合、1 kg 当たりにつき約 4MJ の一次エネルギーが必要となるとともに、約 0.3kg の CO₂ が排出されることとなる（表 5）。

表 5 ETBE の生産に伴うエネルギー消費量及び CO₂ 排出量の試算

	二次エネルギー ^{*1}	一次エネルギー	CO ₂ 排出量	備考
電力	0.05 MJ/kg _{ETBE} (0.014 kWh/kg _{ETBE})	0.14 MJ/kg _{ETBE}	0.005 kgCO ₂ /kg _{ETBE}	電力の一次エネルギー換算値： 9.83MJ/kWh ^{*2} 、CO ₂ 排出量： 0.36kgCO ₂ /kWh
蒸気	3.13 MJ/kg _{ETBE} (1.21 kg/kg _{ETBE})	3.91 MJ/kg _{ETBE}	0.280 kgCO ₂ /kg _{ETBE}	蒸発量換算値：2.6MJ/kg ^{*1} 、 ボイラ効率 0.8 C 重油利用、CO ₂ 排出原単位：71.6gCO ₂ /MJ
合計	3.18 MJ/kg _{ETBE}	4.05 MJ/kg _{ETBE}	0.285 kgCO ₂ /kg _{ETBE}	-

*1 米国の ETBE 生産プロセスにおいて消費される二次エネルギー量の試算例

出所：Environmental Life Cycle Implications of Fuel Oxygenate Production from California Biomass

(NREL・米国エネルギー省国立再生エネルギー研究所、1999 年)

*2 建築物に係るエネルギーの使用の合理化に関する建築主の判断基準(経済産業省・国土交通省)

(3) ETBE のコスト

- ・ 国内では ETBE は生産されていないことから、海外における ETBE のコストの試算例を以下に整理する。
- ・ 前述のエネルギー消費量の試算結果に基づき、我が国において ETBE を生産する場合に必要なエネルギーコストを試算すると、ETBE1L 当たり約 2 円のエネルギーコスト必要となる(表 6)。

表 6 ETBE の生産に伴うエネルギーコストの試算

	二次エネルギー	一次エネルギー	電力・重油必要量	コスト	備考
電力	0.05 MJ/kg _{ETBE}	0.14 MJ/kg _{ETBE}	0.014 kWh/kg _{ETBE}	0.14 円/kg _{ETBE}	工業用電力単価： 10 円/kWh
蒸気	3.13 MJ/kg _{ETBE}	3.91 MJ/kg _{ETBE}	0.075 L/kg _{ETBE}	1.88 円/kg _{ETBE}	C 重油価格：25 円/L
合計	3.18 MJ/kg _{ETBE}	4.05 MJ/kg _{ETBE}	-	2.02 円/kg _{ETBE}	

米国の ETBE 生産プロセスにおいて消費される二次エネルギー量の試算例

出所：Environmental Life Cycle Implications of Fuel Oxygenate Production from California Biomass

(NREL・米国エネルギー省国立再生エネルギー研究所、1999 年)

- ・ 原料となるイソブチレン及びエタノール価格を設定して、ETBE の生産コストの試算を行った。結果を表 7 に示す。原料エタノール価格が 25 円/L の場合、ETBE の生産コストは約 20 円/L となる。発熱量ベースで比較すると、エタノール 1.18 円/MJ に対して、ETBE は 0.96 円/MJ となる。

表 7 ETBE の生産コストの試算結果

項目	生産コスト	備 考
イソブチレン	11 円/kg	イソブチレン価格: 20 円/kg 必要量 0.55kg/kg _{ETBE}
エタノール	14.2 円/kg	エタノール価格: 25 円/L、比重: 0.79 必要量 0.45kg/kg _{ETBE}
エネルギー	2.02 円/kg	電力及び蒸気発生用 C 重油の価格 (表 6 参照)
合計	27.2 円/kg	-
体積当たり価格	20.4 円/L	ETBE 比重: 0.75

- ・ ETBE1kg に必要となるエタノールは 0.45kg であるため、バイオマス利用による CO₂ 削減効果をバイオエタノール 3%混合ガソリン (E3) と同等にするためには、ETBE を 6%程度ガソリンへ混合する必要がある。
- ・ エタノール卸価格を 25 円/L、ETBE 卸価格を 20.4 円/L とする場合の ETBE6%混合ガソリンと E3 の価格の比較を表に示す。ETBE はガソリンより発熱量が低いことから、ガソリン 1L と同量の発熱量を得るためには (ガソリンと同じ距離を走行するためには) ETBE6%混合ガソリンは 1.014L 必要となる。小売価格でみると、ETBE6%混合ガソリンは E3 より 1L 当たり 1.1 円程度高くなる。ガソリン 1L と同等の発熱量に換算した価格では、1.3 円程度高くなる (表 8)。

表 8 ETBE 混合ガソリンとエタノール混合ガソリンの価格の比較

項 目	ETBE6% 混合ガソリン	エタノール 3% 混合ガソリン
混合率	6%	3%
卸売価格	20.4	25
流通コスト ^{*1}	10	10
発熱量	26.4	21.2
混合ガソリン発熱量 ^{*2}	34.1	34.2
ガソリン等価発熱量体積	1.014	1.012
小売価格 (諸税抜き) ^{*3}	46.4	45.3
等価発熱量価格 (諸税抜き)	47.1	45.8

*1 ETBE・エタノールともに 10 円/L として試算 (独立系ガソリンスタンド経営会社資料の現状のガソリン流通コスト 10 円/L と同水準に設定、運賃・貯蔵費・販売店マージンを含む)

*2 ガソリンの体積当たり発熱量: 34.6MJ/L

*3 ガソリンの税抜き価格を 44 円/L に設定

(参考) 自動車燃料としての ETBE の特徴

- ・ ETBE (エチル - ターシャル - ブチル - エーテル) はイソブチレンの二重結合にエタノールを付加することにより合成される物質であり、メタノールとイソブチレンから合成される MTBE (メチル - ターシャル - ブチル - エーテル) と類似した構造を有する。
- ・ ETBE は高いオクタン価を有しており、MTBE と同様にガソリン燃料のオクタン価向上基材としての利用が可能である。ETBE と MTBE、エタノール、メタノール、ガソリンの物性を表 9 に示す。
- ・ ETBE の自動車燃料としての特徴としては、この他に、相分離現象が発生しない、供沸現象が発生しないといった点がある。

表 9 ETBE 及び MTBE、エタノール、メタノール、ガソリンの物性の一覧

項目	ETBE	MTBE	エタノール	メタノール	ガソリン ^{*1}
化学式	C ₂ H ₅ OC ₄ H ₉	CH ₃ OC ₄ H ₉	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	C ₄ ~ C ₁₂
分子量	102.18	88.1	46.07	32.04	100 ~ 105
酸素 [wt%]	15.7	18.2	34.7	49.9	0
比重 (15)	0.75	0.74	0.79	0.79	0.72 ~ 0.78
沸点 []	72	55.2	78.5	64.4	30 ~ 220
引火点 []	-19	-26	13	11	-43
蒸気圧 (37.8) [kg/cm ²]	0.1	0.54	0.2	0.33	0.5 ~ 0.8
オクタン価 (RON ^{*2})	118	117	111	112	R: 91 P: 100
(MON ^{*3})	102	101	92	91	R: 80 P: 88
真発熱量 [kJ/kg]	35.2	35.2	26.8	19.7	44.0
理論空気比	12.1	11.7	9	6.4	約 15

*1 R: レギュラーガソリン、P: プレミアムガソリン

*2 RON: リサーチオクタン価、低速時 (3,000rpm 以下) のオクタン価

*3 MON: モーターオクタン価、高速時 (3,000rpm 以上) のオクタン価

出所 : パイオマスを利用したガソリンのオクタン価向上による二酸化炭素排出削減に関する調査研究

(NEDO ・ (財) 京都高度技術研究所、2001 年)