

平成 21 年度

修士論文

高温高压水を用いた医療用注射器の 小型オンサイト処理システムの開発

東京大学大学院
新領域創成科学研究科
環境システム学専攻
大島研究室

86678 吉村 一洋

目次

第一章 緒言

1.1	背景	1
1.2	感染性医療廃棄物の現状	1
1.3	感染性医療廃棄物処理の現状	4
1.4	既往の感染性医療廃棄物処理方法	5
1.5	亜臨界、超臨界水について	6
1.6	超臨界水酸化法を用いた感染性医療廃棄物処理	9
1.7	超臨界水酸化法を用いた医療廃棄物処理の問題点	12
1.8	本研究のコンセプト	15
1.9	本研究の目的	16

第二章 回分式反応器による高温高压水のポリプロピレン製注射器分解実験

2.1	実験概要	17
2.2	実験方法	17
2.2.1	使用試薬及び実験装置	17
2.2.2	モデル廃棄物	19
2.2.3	回分式反応器による実験方法	20
2.3	結果及び考察	23
2.3.1	内容積 10 mL の回分式反応器を用いたポリプロピレン製注射器の分解実験	23
2.3.1.1	反応時間 60 分での温度依存性	23
2.3.1.2	450℃の高温高压水によるポリプロピレン分解	24
2.3.2	内容積 690mL の回分式反応器を用いたポリプロピレン製注射器	

の分解実験	33
2.4 まとめ	36

第三章 回分式反応器による固体触媒を用いた高温高

圧水のポリプロピレン製注射器処理実験

3.1 実験概要	37
3.2 実験方法	39
3.2.1 使用触媒	39
3.2.2 実験方法	39
3.3 結果及び考察	40
3.3.1 高温高压水によるポリプロピレン分解の触媒種依存性	40
3.3.2 高温高压水のポリプロピレン処理による水溶性成分生成の触媒依存性	42
3.4 まとめ	44

第四章 ニッケルを用いた高温高压水処理によるポリプ

ロピレンの分解

4.1 実験概要	45
4.2 実験方法	45
4.3 結果及び考察	46
4.3.1 ニッケルを用いた高温高压水(450℃)分解の時間依存性	46
4.3.2 ニッケルを用いた高温高压水(450℃)分解における生成ガス組成	48
4.3.3 ニッケル触媒効果の検討	49
4.4 まとめ	51

第五章 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压

水処理による IPA 生成反応

5.1 実験概要	52
5.2 実験方法	52
5.3 結果及び考察	53
5.3.1 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压水処理による温度依存性	53
5.3.2 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压水処理による時間依存性	54
5.3.3 ポリプロピレンの IPA 生成に関わるメカニズム	58
5.3.4 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压水処理による触媒の結晶構造依存性	65
5.4 まとめ	67

第六章 流通式反応器によるポリプロピレン分解過程と

酸化チタンを用いた IPA 生成過程を分けた 2 ステップシ

ステム

6.1 実験概要	68
6.2 流通式反応器における実験方法	70
6.3 結果及び考察	72
6.3.1 流通式反応器を用いたポリプロピレン分解の温度依存性	72
6.3.2 流通式反応器を用いた 450℃処理でのポリプロピレン分解の流量依存性	75

6.4 回分式反応器による酸化チタンを用いたポリプロピレン分解物の高温 高圧水処理実験	76
6.4.1 実験方法	76
6.4.2 結果及び考察	76
6.5 まとめ	78
 第七章 結言	 79
 参考文献	 80
 謝辞	 83

第一章 緒言

1.1 背景

医療機関などで発生する感染性医療廃棄物の注射器は、ダイオキシン問題などから焼却などの自家処理がしにくくなっているため、大部分の医療機関では外部委託による処理が行われている。しかし、排出から最終処分まで手間や時間がかかり、また、排出者と処理業者の間でのリスクコミュニケーションが不十分であることも少なくなく、保管・輸送中の針刺し事故等の院内外感染や悪徳業者による不適切処理・不法投棄のリスクにつながるという問題がある。このようなリスクは人命や病院の信用に係わる非常に重要な問題である。このようなリスクを最小限に抑えるためには、医療廃棄物の排出現場（オンサイト）で排出者が責任を持って迅速に無害化を行う原点処理が望ましい。

本章では、現在の医療廃棄物処理や、本研究室において行われていた超臨界水酸化法による医療廃棄物処理についての説明と、問題点を抽出し、その代替案を提案する。

1.2 感染性医療廃棄物の現状

国内での医療廃棄物の排出量は年間 108 万トンであり、そのうち感染性廃棄物は 16.2 万トンと推定されている^[1]。感染性廃棄物は、医療廃棄物のうち、人が感染する恐れのある病原体が含まれ、または付着している廃棄物であり、廃棄物処理法で特別管理産業廃棄物として厳重な管理及び処理が義務付けられている。この感染性廃棄物の該否については、環境省作成の「廃棄物処理法に基づく感染性廃棄物処理マニユ

アル」(平成 16 年 3 月改正)にあるように、Fig.1-1 のようなフローチャートに従って、形状、排出場所及び感染症の種類の観点から判断される^[2]。このうち、もっとも代表的な医療廃棄物の1つである注射器については、年間約 12 億 8 千万本^[3]という試算がある。参考として、中規模病院における感染性医療廃棄物の排出量を Table1-1^[4]に、大規模病院における注射器の排出量を Table1-2 に示す。

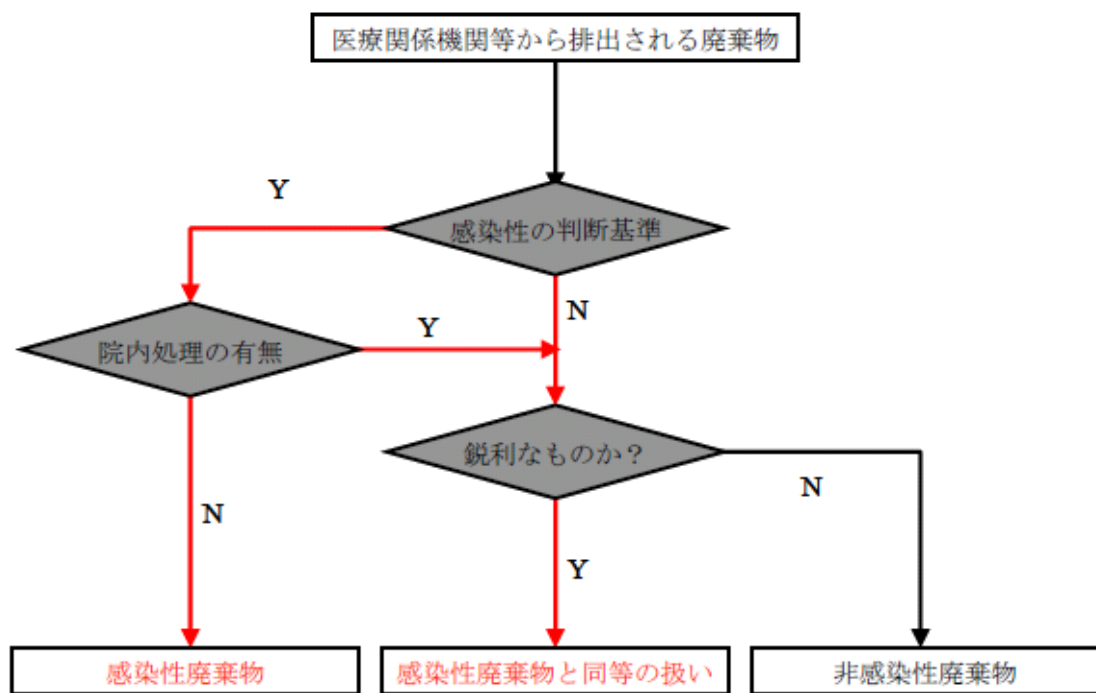


Fig.1-1 感染性廃棄物の分類フロー^[2]

Table1-1 M 病院の感染性廃棄物の排出量^[4]

フロア	病棟	注射器	採血管	病床数
1F	小児科 A1	25 本	10 本	29
	混合 B1	12 本	10 本	38
2F	外科 A2	50 本	16 本	25
	外科 B2	40 本	10 本	40
3F	内科 A3	52 本	65 本	34
	内科 B3	40 本	50 本	39

Table1-2 京大附属病院における病棟・フロア単位の一注射器排出量

	重量	本数	実働 フロア数	単位フロア 排出量
外科系総合病棟	1,748 g	1,165 本	8F	146 本
内科系総合病棟	2,335 g	1,557 本	8F	195 本
外来棟	629 g	419 本	4F	105 本
中診・RI 棟	881 g	587 本	4F	147 本
内科研究棟	533 g	355 本	3F	118 本
その他	1,016 g	677 本	-	-
計	7,142 g	4,757 本	-	-

* 京大附属病院における調査^[5]を元に作成

1.3 感染性医療廃棄物処理の現状

以前は、感染性医療廃棄物を処理する小型焼却炉を敷地内に設ける医療機関が多かったが、平成12年1月施行のダイオキシン類対策特別処置法による規制強化によって小型焼却炉の使用は困難となっており、実質的にはほぼ全ての医療機関で外部委託に処理を行っている。外部委託の処理方法としては、88.5%が焼却であり、溶融処理が後に続いている^[6]。外部委託処理の場合、感染性廃棄物は厳重に密閉された強固な容器に入れて収集運搬し、飛散・流出の防止措置を取ることになっている。しかし、委託業者との間にリスクコミュニケーションが不足しているケースも少なくなく、場合によっては、悪徳業者による不適正処理や不法投棄などのリスクにつながることも考えられる。注射器や輸液チューブ等の感染性廃棄物が不法投棄された事件も実際に起こっている^[7]。

Fig.1-2 に医療廃棄物の排出フローとその過程で生じるリスクについてまとめた。このように、医療廃棄物を外部委託処理する場合には、最終処分に至るまでの複数の処理プロセスにおいて、種々の環境リスクが生じる可能性がある。したがって、医療機関の社会的責任も叫ばれる中、廃棄物処理の原則である「原点処理」の観点からも、不適正処理などのリスク回避の観点からも、排出者が責任を持って迅速に無害化を行うオンサイト処理が望ましい。

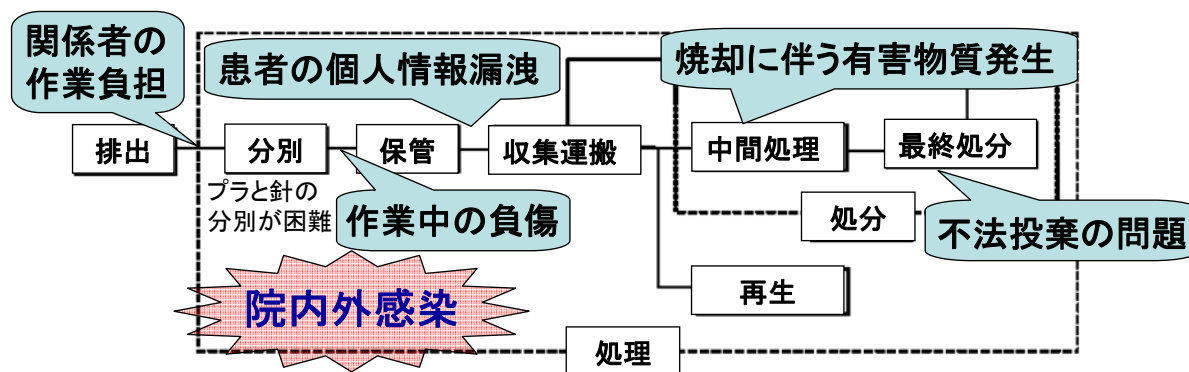


Fig.1-2 医療廃棄物の排出フローとその過程で生じるリスク

1.4 既存の感染性医療廃棄物処理方法

感染性医療廃棄物の処理方法としては、焼却処理のほかに、熔融処理、高圧蒸気滅菌(オートクレーブ)及び感熱蒸気滅菌、消毒処理のいずれかで院内処理を行うこととし、院内処理が不可能な場合は外部業者に委託するものとされている(環境省告示第16号)。しかし、実際には、焼却及び熔融以外の処理方法では、外観上処理を行ったことが明確ではなく、破砕や減容を経た後、外部業者で焼却等の中間処理を再度行っている場合がほとんどである。また、処理後の安全性指標である滅菌不活性化規制値は、厚生労働省の通達で 10^{-4} 以上の減少率とされているものの、一部の滅菌処理装置に関しては滅菌性能が不十分で病原菌が残存している可能性があるという報告^[8]もある。

その他の医療廃棄物の中間処理技術としては、ガス化熔融処理、マイクロ波・ラジオ波滅菌、放射線照射などがある^[9]が、初期設備投資が大きいために導入件数は伸び悩んでおり、従来の焼却処理を代替するに至っていないのが現状である。

近年の廃棄物処理に対する住民の不安と不信感の高まりを背景として、今日では最終処分場の確保がますます困難になっている。そのため、現在主流となっている焼却処分や埋立て処分に代わる新たな処理方法として、感染性医療廃棄物を完全に滅菌し、かつ廃棄物を十分に減容することが可能な処理システムが望まれていると言えよう。

そこで当研究室では、医療機関から排出される感染性医療廃棄物を安全に無害化する中間処理技術として、これまで超臨界水酸化法を用いた新規のオンサイト処理システムの開発が行われていた^{[10][11]}。

1.5 亜臨界、超臨界水について

物質は温度と圧力などの環境条件によって、分子間力と運動エネルギーのバランスにより、一般に固体、液体、気体の 3 つの状態をとる。この物質の相変化の状態図を、水を例に取り、温度－圧力曲線を用いて Fig.1-3 に示す。気液の平衡線である蒸気圧線は高温、高圧側に終点があり、この点を臨界点といい、水の臨界点は温度 374℃、圧力 22.1 MPa である。この点は液体と気体の区別がなくなる状態で、気液の境界面も消失する。臨界点の温度、圧力をそれぞれ臨界温度、臨界圧力と呼び、温度と圧力が共にそれらを超えると、超臨界状態と呼ばれる状態となる。この状態の流体は、気体の数百倍の高密度をもった流体で、圧力をいくら高くしても液化せず、気体分子と同様の大きな運動エネルギーを持ち、かつ液体に匹敵する高い分子密度を持ち得る。

水に限らず、超臨界状態の流体は、非凝縮性の高密度流体、高い運動エネルギーを有した高密度流体と理解されており、高温による大きな分子運動エネルギーを持つことや、密度の可変性といった気体的な挙動、高圧による高い凝集力や、それに伴う高い溶解力といった液体的な挙動を示し得る流体である。Table1-2 に超臨界水の物性値を気体、液体状態の水の値と比較して示す。物性値は気体と液体の中間的な値を取ることが分かる。

物性値が気体と液体の中間的な値を取るだけでなく、超臨界状態の水は、溶媒の性質を決める支配因子である密度、分子間相互作用を温度、圧力を操作因子として幅広くコントロールすることが可能である。気液の相転移がないために、その密度を極めて希薄な状態から液体に匹敵する高密度な状態にまで連続的に変化させることができる。Fig.1-4 に圧力 25 MPa における水の密度の温度依存を示す^[12]。特に臨界温度近傍において、その密度の変化は著しく、それに伴い諸物性も大きく変化する。

反応という観点に立つと、誘電率^[13]やイオン積^[14]は反応場を規定する重要な因子であり、Fig.1-4 に温度依存性を示すように、これらの値も温度や圧力の変化に伴って

大幅に変化する性質を備えている。特に誘電率は温室において80程度の非常に大きな値を示し、電解質等の無機物は水によく溶解するが、逆に有機物はほとんど溶解しないという性質を持つ。しかしながら、水の温度の上昇と共に誘電率は徐々に低下し、374℃の超臨界水では10程度と極性の小さな有機溶媒に匹敵する値を取る。さらに高温の超臨界水では無極性有機溶媒に近くなり、1種類の溶媒で多種類の液体溶媒(cf. メタノール:32.6、アセトン:20.7、ヘキサン:1.8)に匹敵する能力を付与することが可能であることから、目的とする反応に適した溶媒環境を単一の物質で実現可能である。また、超臨界水は分解能力が非常に高いため、ほぼ全ての有機物を分解することが可能である。

以上のような特殊な溶媒物質を持つ超臨界水を用いたプロセスは、近年のグリーンケミストリーの要請に伴い、環境調和型が指向される化学プロセスにとって、重要な基盤技術となることが期待される。化学的にも安定で自然界に大量に存在する「水」は、毒性の高い有機溶媒などを用いた場合と比べて、環境や人の健康に悪影響を及ぼすリスクが低い。流体の持つ様々な物性値を温度や圧力の操作によって幅広くコントロールできるといった特徴を化学反応の溶媒として利用すれば、目的とする反応に適した溶媒環境を単一の物質で実現可能である。このため超臨界水を用いた技術は、従来の有機溶媒に代替する反応溶媒として用いる次世代型の化学反応プロセスとなる可能性を有しており、様々な反応系への応用が国内外を問わず検討されている。

以下、亜臨界水や超臨界水を含めて、高温高压の水をすべて『高温高压水』と表すことにする。

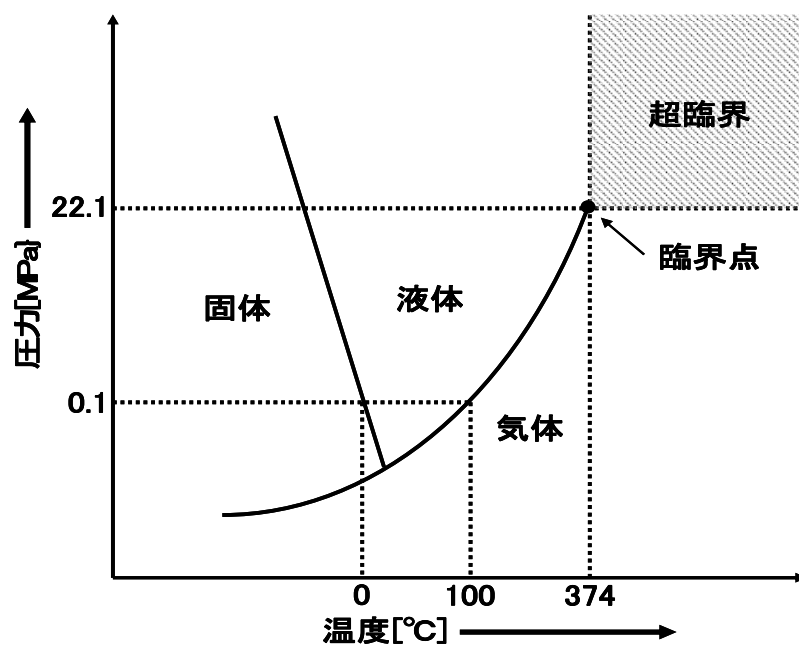


Fig.1-3 水の相図

Table1-2 水の物性値

状 態	気体	超臨界流体	液体
密度 ρ [kg/m ³]	0.6~2.0	200~900	600~1600
粘度 $\eta \times 10^5$ [kg/m·s]	1~3	1~9	20~300
拡散係数 $D \times 10^8$ [m/s]	1000~4000	1~40	0.02~0.2

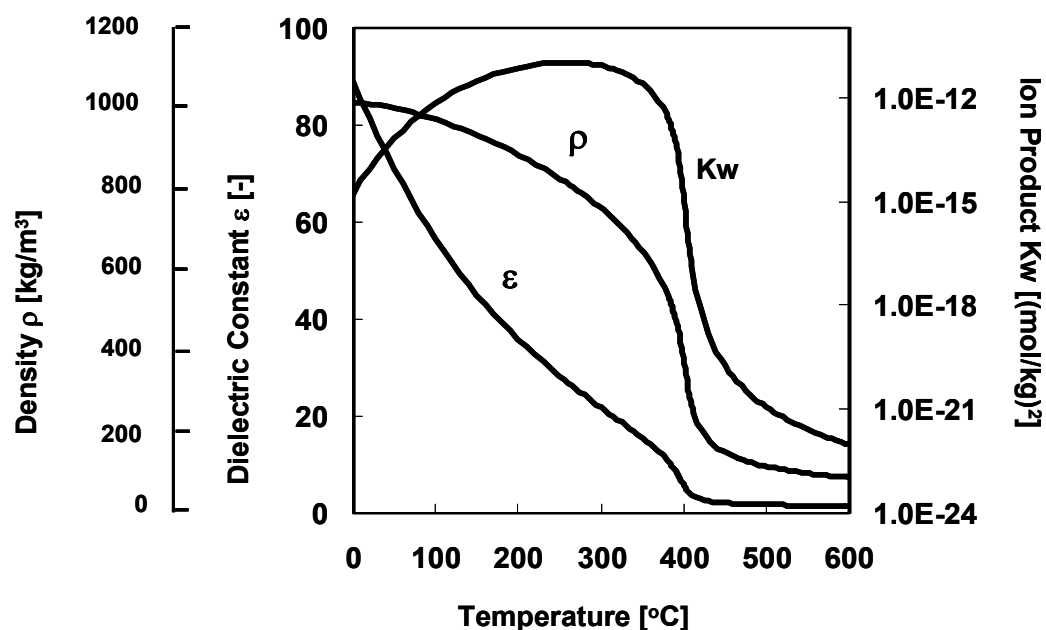


Fig.1-4 温度による水の物性値の変化 (25 MPa)

1.6 超臨界水酸化法を用いた感染性医療廃棄物処理

超臨界水を反応場とした酸化反応である超臨界水酸化反応 (SCWO) は、有機化合物を二酸化炭素まで完全に酸化する反応として 1990 年代に入って研究が活発に行われるようになり、新しい廃棄物処理技術としての期待が高まっている。

超臨界水酸化反応を用いた廃棄物の処理や無害化については、これまで数多くの基礎研究が行われており、ほとんどの有機化合物について非常に高い効率で完全に分解、無害化が可能であることが実証されてきた。これらの検討をもとに、実際の排水や有害廃棄物への応用についても研究が進められ、一部で実用化されている。

近年では、超臨界水酸化法を用いた医療廃棄物の処理方法の開発に向けた基礎研究も行われるようになってきた。

山本^[15]は、医療器具のモデルとして、医学系研究室をはじめとする医療機関で遠心分離等の操作の際に用いられるポリプロピレン製サンプリングチューブを用いて、超臨界水酸化法によって完全に酸化分解できることを確認した。また、Fig.1-5に示すように、ポリプロピレンの融点近傍において、サンプリングチューブが希薄な酸化剤存在下で融解する挙動の観察を行った。白土^[16]は、医療廃棄物のモデルとして市販の紙おむつを分解させる実験を 400℃・25 MPa の条件で行った。野々上^[10]は、Fig.1-6 に示すように、450℃・25 MPa の条件で、感染性物質のモデルである大腸菌の死滅及び毒素の分解を含む完全無害化が達成できることを確認している。また、Fig.1-7 に示すように、同条件 20 分で針付き注射器 1 本をほぼ完全に分解処理できることを確認している。立野^[11]は、溶融処理と超臨界水酸化法による分解処理を組み合わせた 2 段式処理装置を製作し、注射器 1 本の連続処理を安定的に行うことに成功した。また、実際の医療機関における排出量から、処理システム導入に際してのランニングコストの算出も行った。

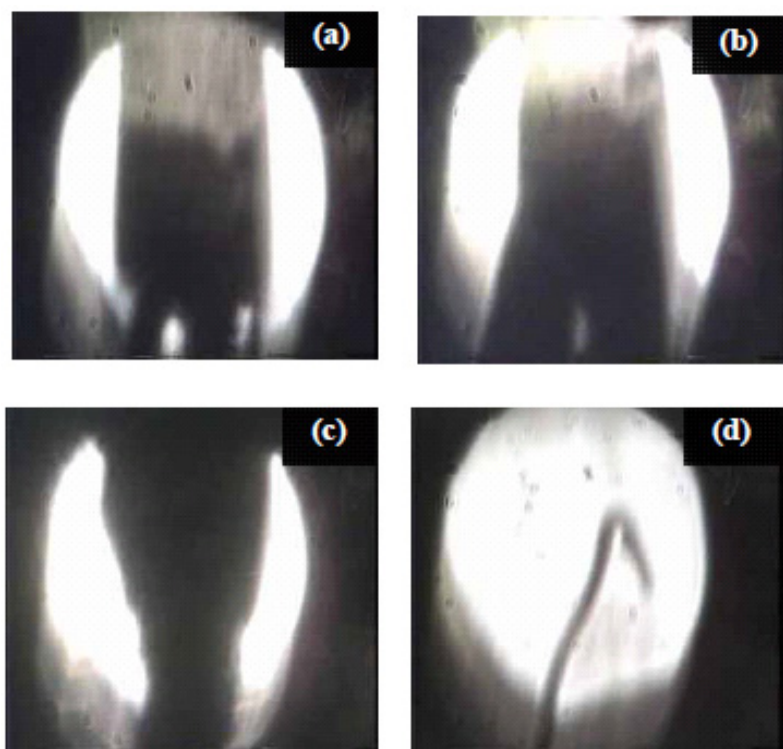


Fig.1-5 ポリプロピレン製サンプリングチューブの溶解挙動^[15]:
(a)25°C、(b)160°C、(c)190°C、(d)220°C

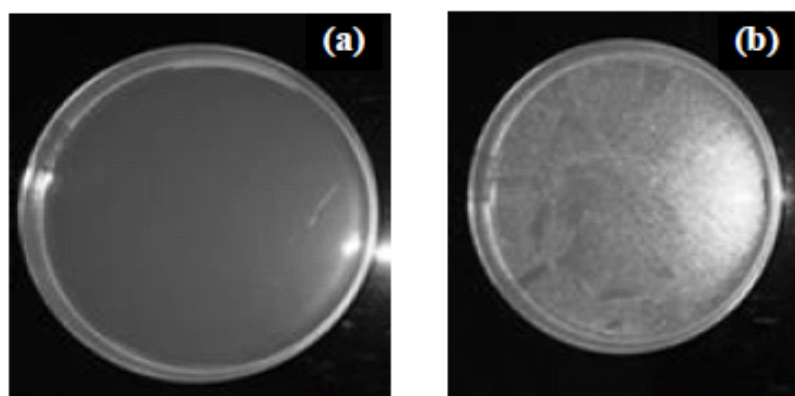


Fig.1-6 超臨界水酸化法による大腸菌の死滅試験^[10]:
(a)450°C・25 MPa(酸化剤添加)で20分間処理した残存液を培養
(b)未処理液をLB寒天培地上にて15時間培養

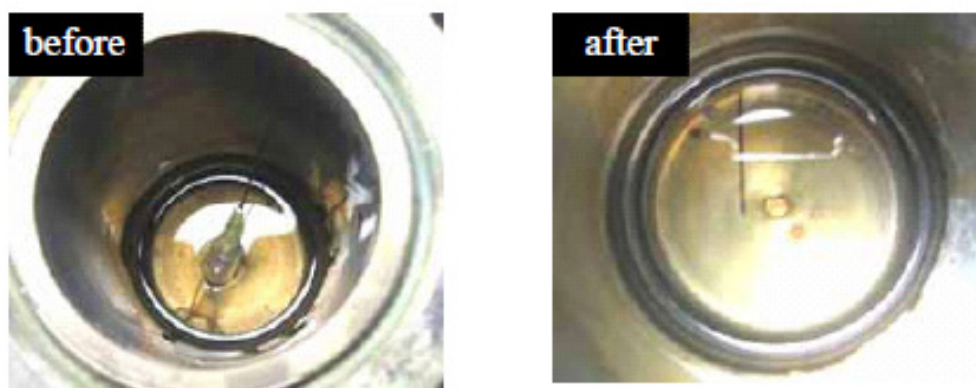


Fig.1-7 回分式反応器(内容積 690 mL)による
注射器の分解処理前後の反応器内容物(450°C、25 MPa、20 min)^[11]

1.8 超臨界水酸化法を用いた医療廃棄物処理の問題点

a) 安全面での問題

超臨界水酸化反応では、酸化による急激な発熱が起こりうる。注射器の素材であるポリプロピレンの反応熱は 10 cal/g であり、注射器 30 g を処理した場合、およそ 300°C の温度上昇が想定される。そのため一度に大量の注射器を処理することは非常に困難である。また超臨界水酸化反応では有機物を水と二酸化炭素まで分解させるため急激な圧力上昇も起こりうる。実際に、ポリプロピレンを超臨界水酸化反応させた際に、急激な発熱と圧力上昇により実験室内で爆発事故が起こったとの事例がある。

以上のようなことから、医療廃棄物のオンサイト処理を超臨界水酸化法で行うことは

危険を伴う可能性があると言わざるをえないであろう。

b) コスト面での評価

立野^[11]は、京大附属病院(約 1080 床)及び M 病院(約 200 床)という規模の異なる2病院について、注射器を分解・無害化处理するオンサイト処理システムを導入した場合のコスト評価を行ったところ、京大附属病院では Table1-2 の注射器排出本数と、現時点の感染性廃棄物の委託処理費用として全国平均値が 1 kg 当たり 165 円であることから、外部委託処理は年間 94.2 万円と算出した。これに対して、酸化剤として過酸化水素水を使用した場合、Table1-3 に示すように、年間で約 1.5 億円のランニングコストが発生すると算出した。一方、M 病院におけるコスト算出結果は Table1-4 の通りとなった。Fig.1-8 に示すように、80%を越える非常に高い割合を酸化剤である過酸化水素水の薬品費が占めるという結果が得られた。

以上のことから、超臨界水酸化法による処理は酸化剤のコストが非常に高いため、このシステムではランニングコストが外部委託処理にくらべおよそ 150 倍にもなっており、コストの面でも実用化が非常に困難であると言わざるをえないであろう。

Table1-3 京大附属病院における
処理システムのランニングコスト内訳(単位:万円)

	水道代	人件費	光熱費	薬品費	その他	1日計	年間計
外科系	0.004	1.20	0.33	10.98	0.04	12.6	3,767
内科系	0.005	1.60	0.42	14.67	0.04	16.7	5,020
外来棟	0.002	0.50	0.19	3.95	0.04	4.7	1,404
中診・RI棟	0.002	0.60	0.21	5.53	0.04	6.4	1,915
内科研究棟	0.001	0.40	0.17	3.35	0.04	4.0	1,186
その他	0.002	0.70	0.23	6.38	0.04	7.4	2,206
計	0.016	5.00	1.55	44.85	0.24	51.7	15,497

Table1-4 M 病院における
処理システムのランニングコスト内訳(単位:万円)

	水道代	人件費	光熱費	薬品費	その他	1日計	年間計
外科系	0.000	0.10	0.13	0.35	0.04	0.6	185
内科系	0.000	0.25	0.19	0.85	0.04	1.3	398
外来棟	0.000	0.19	0.19	0.87	0.04	1.3	404
計	0.001	0.51	0.51	2.06	0.12	3.3	987

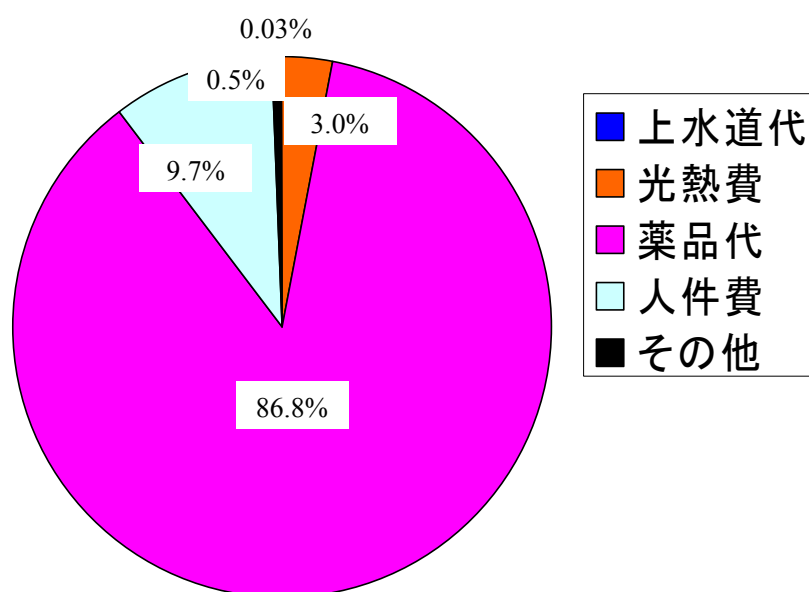


Fig.1-8 京大附属病院注射器処理システム導入時のランニングコストの内訳

1.9 本研究のコンセプト

そこで本研究では、酸化剤を用いずに、有機性廃棄物の資源・エネルギー化技術として広く用いられている高温高圧水を感染性医療廃棄物である注射器の中間処理に適用することを提案する。酸化剤を用いない処理により、急な発熱や圧力の増大が抑えることができるため、より安全に処理が可能であり、かつ酸化剤のコストカットによるランニングコストの削減が期待できる。

今回、本研究におけるモデル医療廃棄物を注射器とした理由としては、一般的な注射器が主にポリプロピレンからできているという素材の観点以外に、当該器具の持つ潜在的なリスクの観点と、排出動態の観点がある。注射器は鋭利な針部分を持つ損傷性廃棄物であり、医療廃棄物における相対的な感染リスクは大きいと思われる。また、排出時の組成や排出量が安定しており、処理システムの設計および実際の導入へのステップも比較的容易に行うことができるものと考えられる。

従来のオートクレーブや焼却による処理に替わり、大掛かりな排ガス・排水設備が不要であるコンパクトな高温高圧水処理装置によって発生源に近い段階で医療廃棄物を安全に無害化・減量化し、かつ環境に無害な状態で廃液を回収することができれば、感染リスクの削減と環境負荷の低減を同時に実現する新規医療廃棄物処理法となり、社会的なインパクトも大きいと予想される。

1.10 本研究の目的

本研究では、感染性医療廃棄物の注射器を安全に無害化・減量化する処理技術として、高温高压水を用いたポリプロピレン製注射器の新規オンサイト処理システムの開発を目指す。そのためには、注射器の主な素材であるポリプロピレンを固形残渣がない状態にすることと、処理した後の廃液が環境負荷の少ない状態で回収することが重要である。その要件を満たすような条件を探るための実験的検討を行い、高温高压水を用いたポリプロピレン製注射器処理の有効性(可能性)を示すことを目指していく。

第二章 回分式反応器による高温高压水のポリプロピレン製注射器分解実験

2.1 実験概要

医療廃棄物の減量化と医療機関従事者の作業低減のためには、廃棄物処理後に固形残渣が残らなく、出来る限りクリーンな廃液で回収されることが望ましい。

本章では、注射器の処理に高温高压水のみを用いた場合についての検討を行った。そのために、回分式反応器を用いた高温高压水のさまざまな条件での処理により注射器の主な素材であるポリプロピレンがどのような状態になるのか実験的検討を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 使用試薬及び実験装置

本研究の実験及び分析で用いた試薬及び装置類を以下に記す。

[実験及び分析用試薬]

蒸留水:蒸留水製造装置(ADVANTEC Aquarius RFD24DHA)製造

2-プロパノール:関東化学、試薬特級

アセトン:関東化学、試薬特級

プロピレンガス(99.0%):高千穂化学工業

混合標準ガス(CO:8.28%、CO₂:8.63%、CH₄:8.78%、C₂H₆:8.24%、He:Balance):高千穂化学工業

フタル酸水素カリウム(TOC 検量線用):和光純薬工業、試薬特級

炭酸水素ナトリウム(TOC 検量線用):和光純薬工業、試薬特級

炭酸ナトリウム(TOC 検量線用):和光純薬工業、試薬特級

[装置・計器類]

サンドバス(流動砂浴):マツキ科学、アルフローバス TK-3K

コンプレッサー:HITACHI、スーパーオイルフリーベビコン 0.2LP-7S

高周波誘導加熱炉:高周波ネッスル、KNF-1530

超臨界簡易開閉式反応器:鈴木商工、SSK-KY700/2050

[実験機器]

TOC 計:島津製作所、TOC-5000A

検出原理:燃焼—非分散赤外線ガス分析法

触媒:白金(アルミナ球担体)

キャリア:空気(流量 150 mL/min)

検出条件:燃焼温度 680 °C

分析対象:水中に含まれる有機物中の炭素量

GC-FID : 島津製作所、GC-14B

検出器:水素炎イオン化検出器

移動相:窒素

対象となる物質によって以下のカラムを使い分けた。

カラム 1 : PorapakQ 80/100 Glass 2.1 m×3.2 mm(信和化工)

キャリア圧:300 kPa 水素圧:60 kPa 空気圧:60 kPa

分析温度:試料導入部 150°C、検出器 150°C、カラム 120°C

分析対象:C1～4のアルコール類、アルデヒド類、アセトン、アクリル酸、酢酸、
アリルアルコール、プロピオン酸などの比較的低分子量の炭化水素

カラム2:キャピラリーカラムCBP1(Shimadzu)

PRIMARY(ヘリウム)圧:120 kPa 窒素圧:50 kPa

水素圧:60 kPa 空気圧:60 kPa

分析温度:資料導入部 270°C、検出器 270°C、

カラム 60°C for 5 min、→ 270°C(10°C/min)

ペンタンで抽出

分析対象:高分子量炭化水素類

GC-TCD : 島津製作所、GC-14B

検出器: 熱伝導度検出器

カラム: SHINCARBON ST, 4 m

キャリア: ヘリウム

キャリア圧: 260 kPa

分析温度: 検出器 200°C、気化室 200°C、カラム 200°C

電流値: 100 mA

分析対象: 二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン

キャリア: 窒素

キャリア圧: 200 kPa

分析温度: 検出器 150°C、気化室 150°C、カラム 120°C

電流値: 60 mA

分析対象: 水素

2.2.2 モデル廃棄物

本実験における処理対象は、ゴムパッキンを使用していないオールプラスチックディスプレイシリンジ(ポリプロピレン製)を用いた。製品としては Fig.2-1 にあるアズワン株式会社から発売されているプラスチックディスプレイシリンジ 6 mL (3.88 g)を使用した。



Fig.2-1 本研究で用いた注射器

2.2.3 回分式反応器による実験方法

注射器の分解実験においては、大小2種類の回分式反応器を使用した。

(a) 内容積 10 mL の回分式反応器による実験

Fig.2-2 に本実験での回分式反応器(内容積 10 mL)による実験方法の概要を示す。1/2 インチのステンレス管(ϕ 12.7 mm \times t1.2 mm \times 11 cm)とキャップ(Swagelok、SS-810-C)で作製した内容積約 10 mL の回分式反応器(SUS316 製)と、その加熱方法である。

本研究の実験条件(温度、圧力、密度)を Table2-1 に示す。所定の温度と圧力における水の密度をスチームテーブル^[18]から算出し、これと反応器内容積から充填する水の量を求めた。

反応器にポリプロピレン製注射器片と所定量の水を封入した後、サンドバス内へ浸漬して反応を開始させた。反応時間が経過後、反応器をサンドバスから取り出し、直ちに冷却水に浸して反応を停止させた。

反応後の液体の水溶性有機物の定量分析を TOC で、水溶性有機化合物の定性分析と定量分析と、ペンタンを用いて抽出した炭化水素の定性分析を GC-FID で行った。また、生成ガスの定量・定性分析を行うために回分式反応器に管とバルブを取り付け、定量を水上置換で、定性分析を GC-TCD で行った。

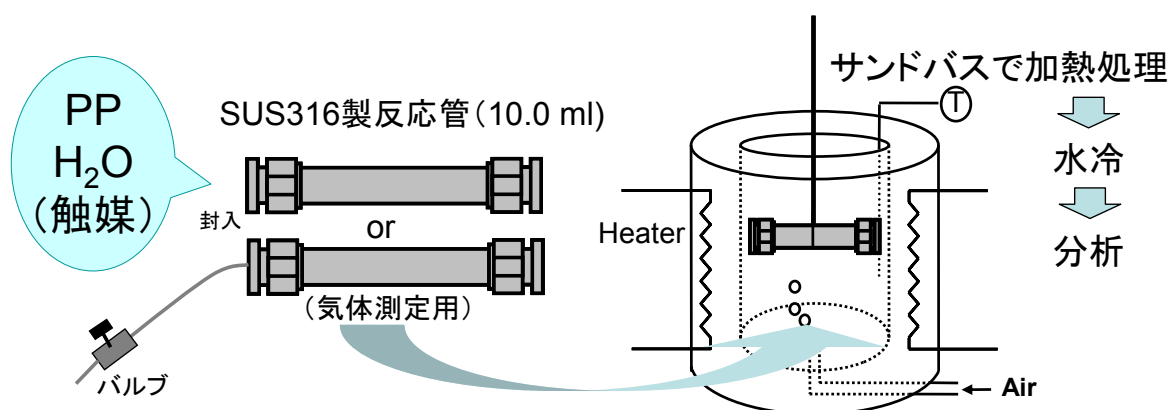


Fig.2-2 回分式反応器(内容積 10 mL)による実験方法の概要

Table2-1 回分式反応の実験条件

反応温度(°C)	反応圧力(MPa)	密度(kg/m ³)
350	16.5	574.47
370	21.0	451.01
380	25.0	450.82
400	25.0	166.54
420	25.0	160.60
430	25.0	122.36
440	25.0	114.96
450	25.0	108.98

(b) 内容積 690 mL の回分式反応器による実験

Fig.2-3 に ϕ 12cm、内容積 690 mL の回分式反応器 (インコネル 625 製) と、その加熱方法を示す。注射器 10 本 (質量 38.78 g) に蒸留水 75.2 mL を加えて反応器へ封入した。反応器の加熱には高周波誘導加熱炉を使用し、約 30 分かけて温室から 450°C まで昇温した後、温度 450°C の状態を 30 分間維持した。反応終了後は、約 6 時間かけて温室まで放冷し、反応器内容物の回収を行った。

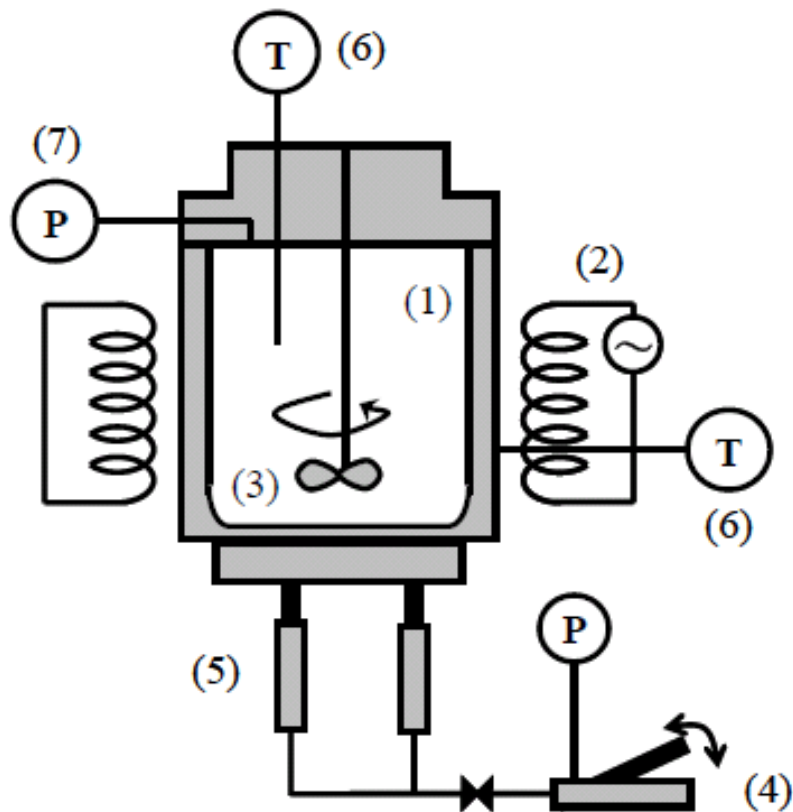


Fig.2-3 回分式反応器 (内容積 690 mL) 実験装置図:
(1) 反応器 (2) 高周波誘導加熱炉 (3) 攪拌機 (4) 油圧ポンプ
(5) 油圧シリンダー (6) 温度センサー (7) 圧力センサー

2.3 結果及び考察

2.3.1 内容積 10 mL の回分式反応器を用いたポリプロピレン製注射器の分解実験

2.3.1.1 反応時間 60 分での温度依存性

Fig.2-4 にポリプロピレン量 0.5 g を 350～450℃の温度で 60 分間分解処理を行った後のポリプロピレンの状態を示す。

420℃まではポリプロピレンの固体が残ってしまったが、430℃では固体はほとんど確認されず、440℃では完全に分解されて油状になっていた。このことから温度を上げることにより水熱分解の効果が上がりポリプロピレンの固体がなくなったと考えられる。また、高温で処理した反応器を開ける際に、中の気体が漏れるような音がしたため高温処理によりガス化が促進したと思われる。

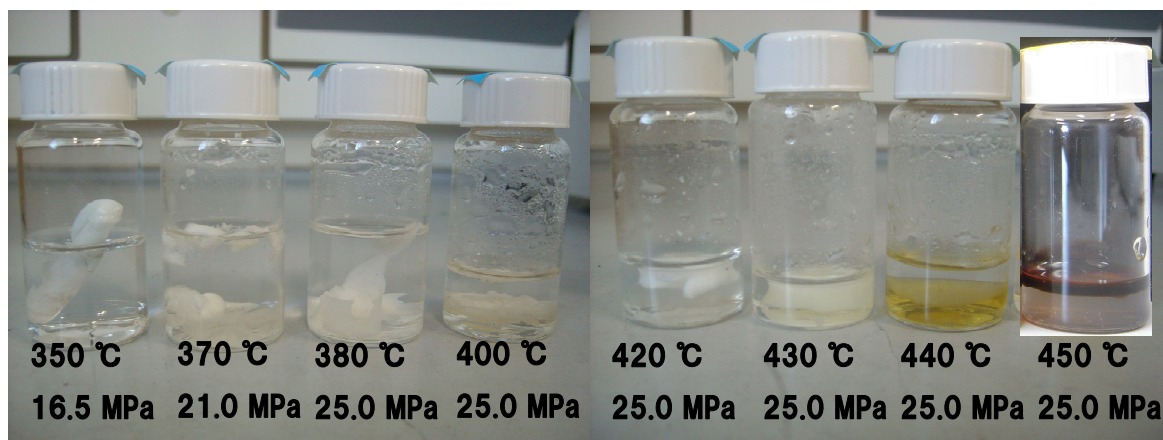


Fig.2-4 ポリプロピレン分解処理後の状態の温度依存性 (60 min)

2.3.1.2 450℃の高温高压水によるポリプロピレン分解

(a) 形状の時間依存性

ポリプロピレンを短時間で分解処理するためにはより高温で行うことが望ましいが、高温にしすぎることによりエネルギーやメンテナンスなどの面で不利が生ずる。そこで、大腸菌の完全無害化が証明された反応温度が 450℃である^[10]ことから、本実験ではポリプロピレンの分解における反応温度を 450℃に設定することにした。

Fig.2-5 にポリプロピレン量 0.5 g を 450℃の高温高压水で 10～60 分分解処理を行った後のポリプロピレンの状態を示す。

10 分の処理ではポリプロピレンの固体が残ってしまったが、15 分以上の処理によりポリプロピレンの固体は見られなかった。本研究では、固体やガス、水溶性成分ではないポリプロピレン分解物を油として定義する。15 分と 20 分の処理での生成油は常温での流動性が極めて低く、グリース状の油であるのに対して、反応時間が 30 分以上の場合の生成油は高い流動性が認められた。また、生成油の色は反応時間が長くなるに従って黄色、橙色、褐色へと変化した。

処理時間 15 分で、ポリプロピレン量を 2 倍、3 倍にしても、処理後にポリプロピレンの固体は見られなかった。このことから、ポリプロピレンの量に関係なく、450℃の高温高压水では 15 分の処理により、常温にしてもポリプロピレンの固体が残らないことがわかった。同条件での酸化剤を用いた超臨界水酸化法による処理では、反応時間 20 分で処理(完全分解)が可能である^[10]ため、固体を無くすという観点では、高温高压水処理でも超臨界水酸化法による処理でも、ほぼ反応時間は変わらない結果となった。

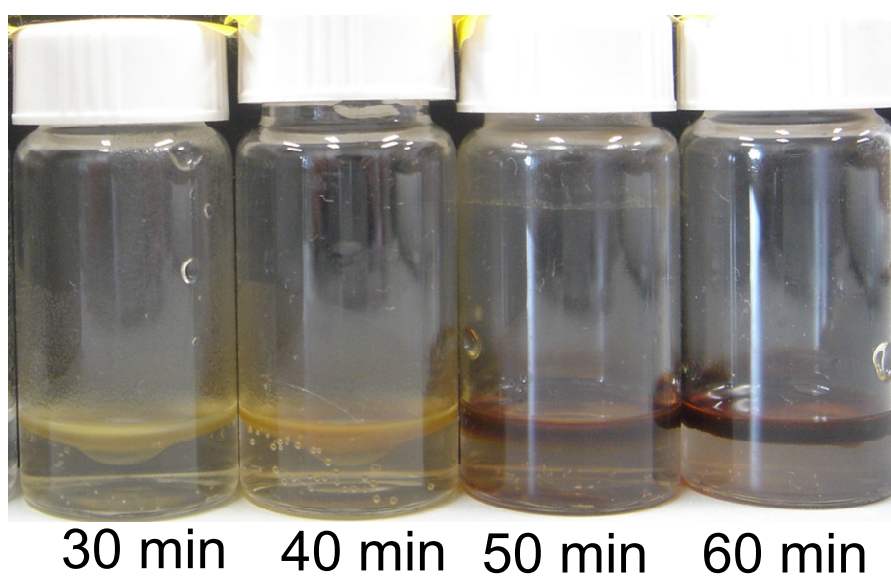
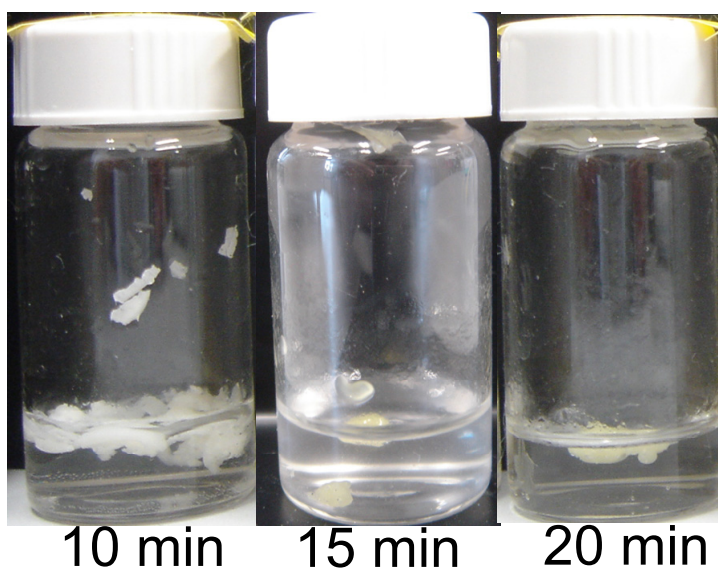


Fig.2-5 ポリプロピレン分解処理後の状態の時間依存性(450°C)

(b) 生成物の定性・定量

450℃の高温高压水処理により反応時間約 15 分でポリプロピレンの固体を無くすことができたものの、ポリプロピレンを水と二酸化炭素まで完全分解させてしまう超臨界水酸化法に比べ、高温高压水処理ではガスや油などさまざまな成分が生成する。廃棄物処理でも処理した際に何が生成されるのかを把握することは重要である。そこで高温高压水でポリプロピレンを処理した際に生成される物質の定性と定量を行うことにした。

Fig.2-6 に反応温度 450℃の高温高压水で、反応時間をそれぞれ 15 分、30 分、45 分でポリプロピレンを分解させたときのマスバランスを示す。ただし、本実験容器において生成する油分は少量であり、大部分は水と分離し回収できるものの、一部が容器内部に付着するためにその体積を測定することができなかつたため、もともとのポリプロピレン量から発生ガス量と TOC 量を引くことにより間接的に油分の生成率を求めた。この条件では、水溶性有機物はいずれの時間でも約1%しか生成せず、ガスは処理時間を長くすることにより生成量は増加したが、大部分は油の状態に残ってしまった。

ここからは、それぞれの生成物について、より詳しく検討することとした。

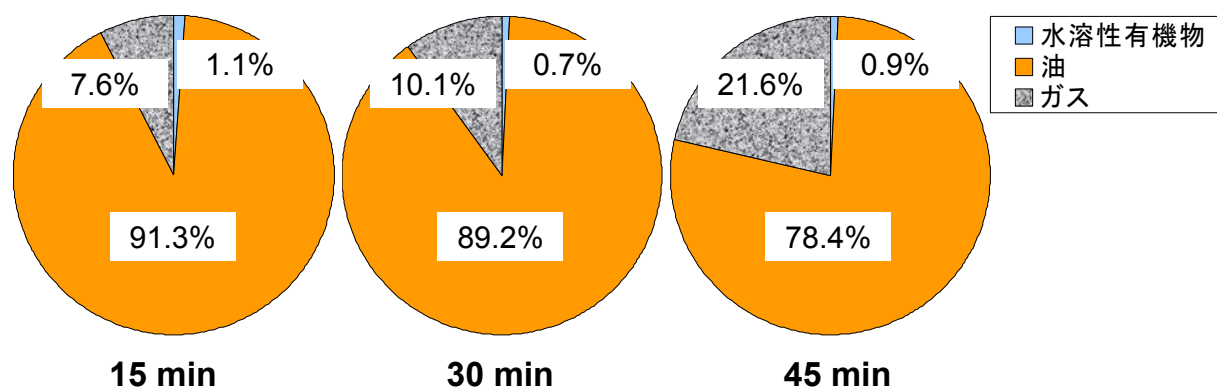


Fig.2-6 450℃でのポリプロピレン分解処理後のマスバランス

Fig.2-7 に反応温度 450℃の高温高压水で、反応時間 15 分でポリプロピレンを分解させたときの水溶性有機化合物についての GC-FID での分析結果を示す。さまざまな有機化合物のピークが見られたが、アセトンやプロピレンなどの炭素数が 3 つの化合物が水溶性成分の中では比較的高い選択率で生成していることが確認できた。これはポリプロピレンのモノマーが炭素数 3 つのプロピレンであることに基因していると思われる、アセトンのカルボニル基の酸素は水由来であると考えられる。しかし、全体での収率はアセトンで 0.1%と非常に小さく、水溶性成分の収率も約 1%であることから、ポリプロピレンの高温高压水処理ではあまり水溶性有機物は生成しないことが示された。

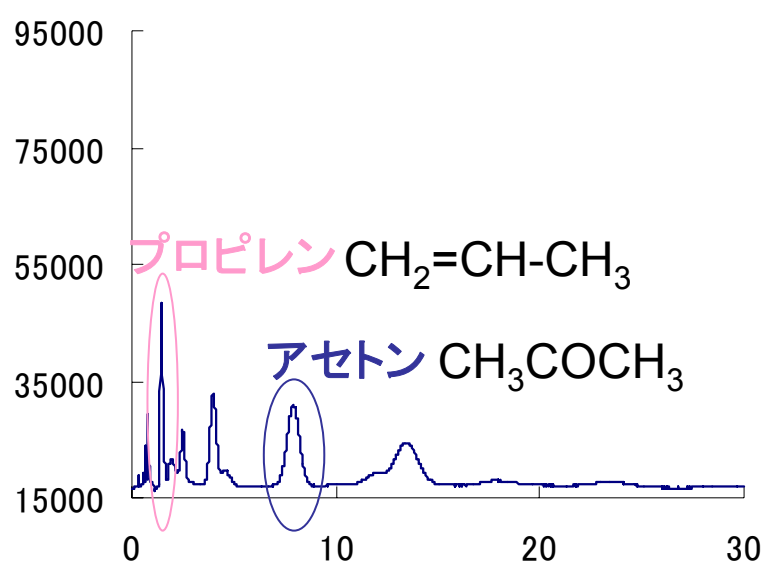


Fig.2-7 450℃でのポリプロピレン分解処理後の水溶性有機化合物(15 min)

反応温度 450℃の高温高压水で、反応時間 30 分でポリプロピレンを分解させたときに生成した油成分についての GC-FID での分析結果を Fig.2-8 に示す。C23 までの炭化水素と考えられる多数のピークが見られることから、さまざまな炭素数の炭化水素からなる油が生成していることがわかる。つまり、超臨界状態での熱分解では、選択的ではなくランダムな位置で熱分解を受けるため、さまざまな炭素数の炭化水素が生成すると考えられる。

Lei らの研究^[19]により、高温高压水 (400℃、26 MPa、120 min) によるポリプロピレン分解物の定性分析が行われ、Table2-2 に示すように、さまざまな化合物が生成することが確認された。これらの生成物の中には、単純にポリプロピレンが分解されただけでは生成しないものも見られることから、高温高压水中でポリプロピレンの分解物が環化や異性化などの反応が起きていることが考えられる。

木下らの研究^[20]では、高温高压水 (430℃、42 MPa) によるポリプロピレン分解生成物の組成が調べられ、Fig.2-9 の GC-MS による分析により、1,3,5-トリメチルシクロヘキサンが多量に生成することが確認されたことから、ポリプロピレンの分解機構は、分子内をラジカルが移動するいわゆるバックバイティング機構によって炭素数が9で切断され、これが環化して 6 員環構造を形成することにより、1,3,5-トリメチルシクロヘキサンが選択的に生成しながら低分子化が進行するものと推察している。

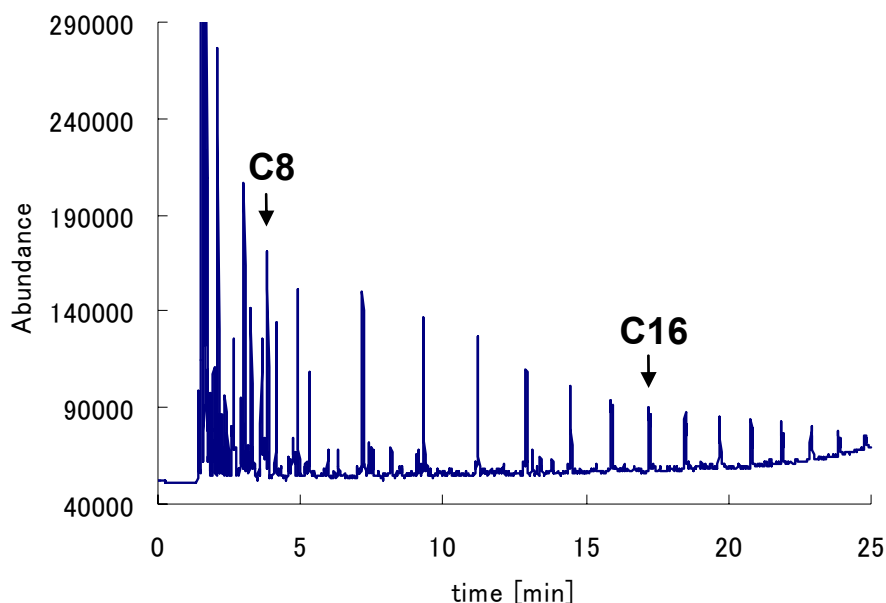


Fig.2-8 ポリプロピレン分解処理後の油成分 (450°C、30 min)

Table2-2 PP の高温高压水処理により生成した主な化合物の GC-MS 分析^[19]
(400°C、26 MPa、120 min)

Time, min	Component	Area, %	Time, min	Component	Area, %
1.40	pentane	0.35	10.66	2,4-diethyl-1-methylcyclohexane	0.35
1.55	2-methylpentane	0.52	11.00	2,6-dimethylnonane	1.46
2.11	3-dimethylcyclopentane	0.35	11.95	1-methyl-3-propylbenzene	0.70
2.46	1,1,3-trimethylcyclopentane	0.37	12.21	2-ethyl-1,4-dimethylbenzene	1.50
3.04	4-methylheptane	2.37	13.03	2,4-dimethyl-1-decene	2.38
3.79	3,5,5-trimethyl-1-hexene	2.12	13.99	1,3,5-trimethylcyclohexane	0.82
4.15	2,4-dimethylheptane	1.33	14.40	2,3,3-trimethyl-4-nonene	1.07
4.58	2,4-dimethyl-1-heptene	1.35	15.24	2,4-diethylcyclohexane	0.41
4.83	1,2,4-trimethylcyclohexane	0.47	16.26	1,4-diethyl-2-methylbenzene	0.53
5.39	2,4,4-tetramethylcyclopentene	1.31	16.45	1-ethyl-3,5-dimethylbenzene	1.05
5.68	2,3,5-trimethyl-1,3-hexadiene	0.61	17.61	1,1,3-trimethylcyclohexane	0.47
5.96	1,1,3,5-tetramethylcyclohexane	1.96	18.79	2,3-dihydro-1,6-dimethyl-1H-indene	0.81
6.53	4-acetyl-1,5-dimethylpyrazole	0.76	21.47	2,3-dihydro-1,1,5-trimethyl-1H-indene	0.38
6.91	1,1,3,5-tetramethylcyclohexane	0.38	23.23	4,6-dimethyldodecane	0.56
7.51	1-octadecene	0.47	23.44	2,7,10-trimethyldodecane	0.45
7.60	3,5-dimethyloctane	0.69	25.58	1,4-dimethylbenzene	0.42
8.36	1-ethyl-3-methylbenzene	0.81	26.18	1,2-dihydro-2,5,8-trimethylnaphthalene	0.41
8.70	1,2,4-trimethylbenzene	4.85	28.15	1,4,6-trimethylnaphthalene	0.61
9.06	4-methylnonane	0.38	28.88	1,2-diethyl-3-methylcyclohexane	0.71
9.61	1,2,4-trimethylbenzene	2.45			

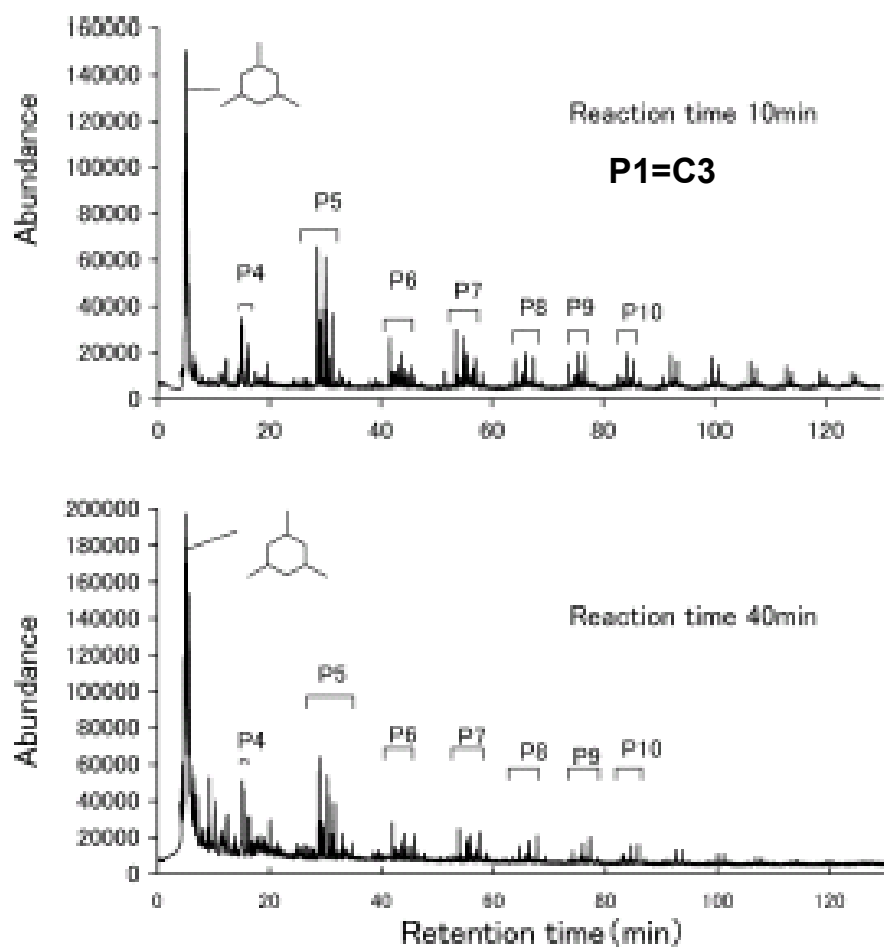


Fig.2-9 ポリプロピレン分解処理後の油成分(430°C、10,40 min)^[20]

反応温度 450℃の高温高压水で、反応時間をそれぞれ 15 分、30 分、45 分でポリプロピレンを分解させたときの生成ガス組成を Fig.2-10 に示す。生成ガス成分のうちプロパン(15 分:34%、30 分 43%、45 分:36%)、メタン(15 分:40%、30 分:16%、45 分:31%)、プロピレン(15 分:8%、30 分:24%、45 分:15%)が大半であった。プロパンやプロピレンといった炭素数が 3 つの生成物が比較的多いのは、ポリプロピレンのモノマーであるプロピレンに基因して炭素数が 3 つの部分で分解されやすいためと考えられる。また、プロピレンのような二重結合などを含む不飽和炭化水素よりも一重結合だけからなる飽和炭化水素(アルカン類)の状態が多くガス化されていることがわかった。

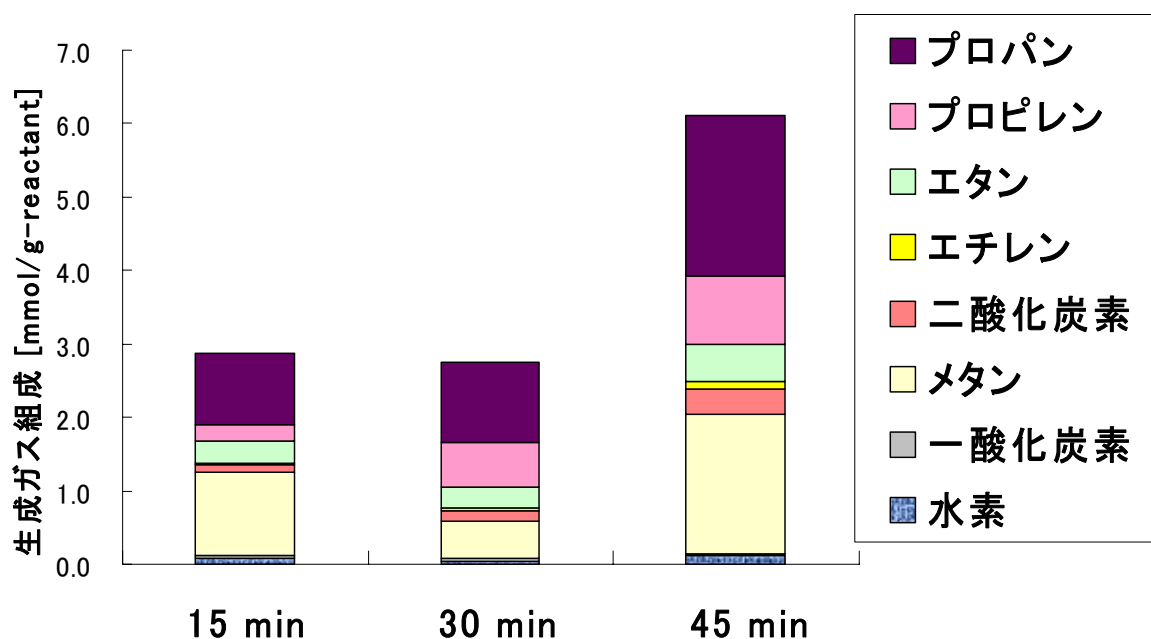


Fig.2-10 450℃でのポリプロピレン分解処理後の生成ガス組成

超臨界状態の高温高压水中でポリプロピレンの分解機構として松井ら^[21]は次のように考えた (Fig.2-11)。ポリプロピレンは高温高压水の高温により溶融状態となり、溶融相中でポリマー主鎖がランダムな位置で熱分解を受け、ラジカル反応が開始する。さらにある分子サイズ以下の分解生成物は高温高压水中に拡散溶解し、超臨界水相中でさらに主鎖切断、水素引抜き、異性化、環化やラジカル同士の再結合などの反応が進む。その結果、オリゴマー程度まで分解が進んだ生成物油相成分として残る。それと同時に、ポリプロピレンの主鎖末端や側鎖が切断されたり、生成した油相成分がさらに分解を受けたりすると、ガス成分が生成するようになる。

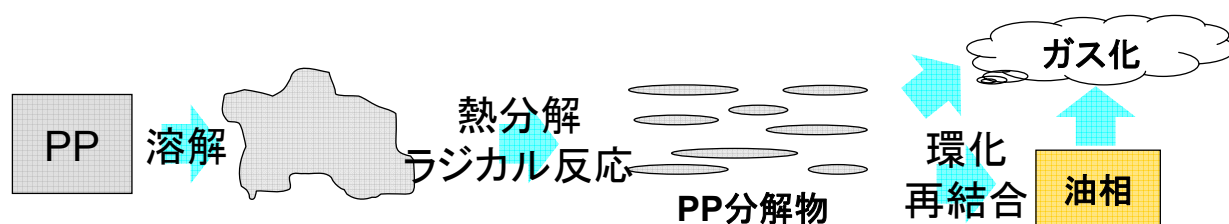


Fig.2-11 超臨界状態の高温高压水中でのポリプロピレン分解機構

2.3.2 内容積 690 mL の回分式反応器を用いたポリプロピレン製注射器の分解実験

Fig.2-12 に反応温度 450°C、反応時間 30 分で注射器 10 本を、高温高压水処理を行った際の反応前後の様子を示す。処理後はポリプロピレンの固体は完全になくなり、流動性の高い油の状態で回収された。この条件で注射器は体積が 112.0 cm³ から 20.0 cm³ に、質量が 38.8 g から 18.2 g に減少した。このことから、450°Cの高温高压水による注射器のポリプロピレン分解と減量化において、反応器のサイズを拡大することでスケールアップが可能であることがわかった。

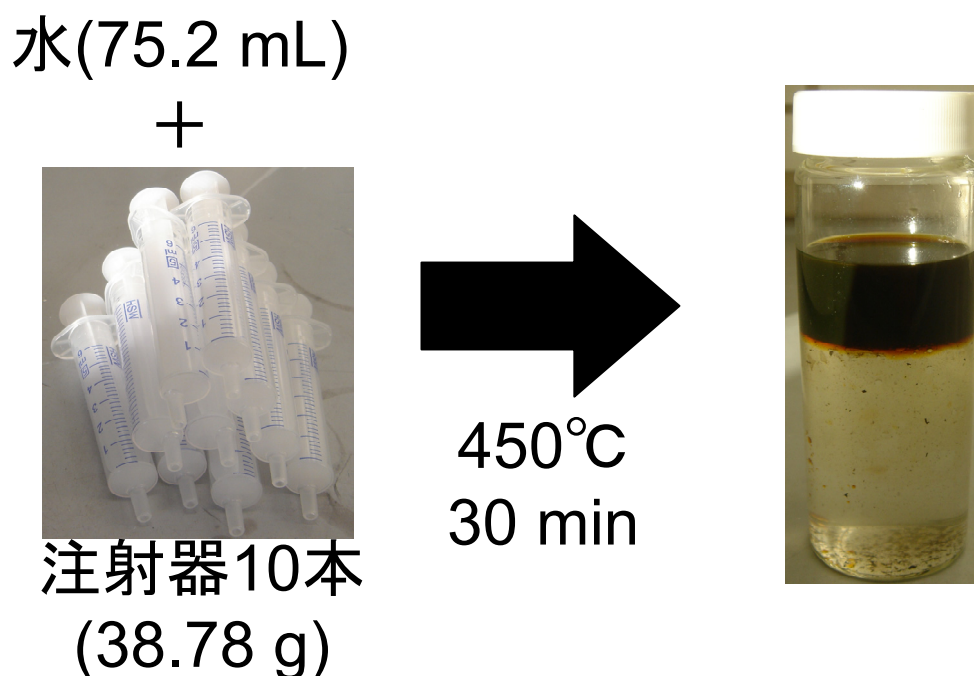


Fig.2-12 回分式反応器(内容積 690 mL)による注射器の分解処理前後の状態

しかしながら、Table.2-3 で挙げたように、高压容器には労働安全衛生法やボイラー及び圧力容器安全規則(通称ボイラー則)などの法的規則が多い。Fig.2-13 にあるように、高温高压水処理(最大圧力 30 MPa 程度)を行う場合、内容積が 700 mL を超えると「第一種圧力容器」という区分になるが、内容積約 700 mL 未満の「小型圧力容器」

に比べて、設置、移動やメンテナンス等にかかる制約が大幅に増加することから、本研究が目指すオンサイト処理システムには対応しないため、実際の注射器処理装置の内容積は、最高使用圧力を30 MPaとした場合、700 mL未満であることが望ましい。

Table.2-3 圧力容器の各種規制

管轄	法律	容器名称	詳細	検定	保安検査	定期自主検査	設置届け
厚労省	労働安全衛生法	第一種圧力容器	PV値が0.02超の容器	要	要	月1度	要
		小型圧力容器	PV値が0.02以下の容器	要	不要	年1度	不要
		第二種圧力容器	内容積が0.04m ³ (40L)以上の容器	要	不要	年1度	不要
経産省	高圧ガス保安法	高圧ガス容器		要	要	年1度	要

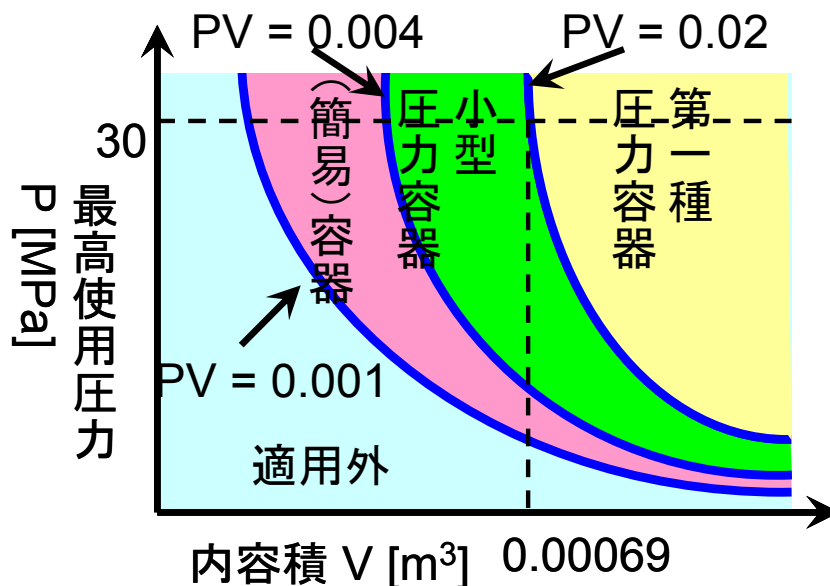


Fig.2-13 労働安全衛生法による圧力容器の区分

Fig.2-14 に同条件で処理を行った際の回分式反応器内部の温度、圧力変化を示す。450℃の高温高压水で注射器 10 本を処理することにより、発熱に関して少し見られたが最高でも 470 度までにしかならず、圧力に関しても約 3 MPa の圧力上昇にとどまった。酸化剤を用いた処理では、同条件で計算上では 300℃以上の発熱が起こる危険性があり、また、ポリプロピレンがほぼすべて気体(二酸化炭素)になるためかなりの圧力上昇が起こると考えられる。以上のことから本研究での酸化剤を用いない高温高压水処理は、酸化剤を用いる超臨界水酸化法に比べ安全な処理方法であると言えるであろう。

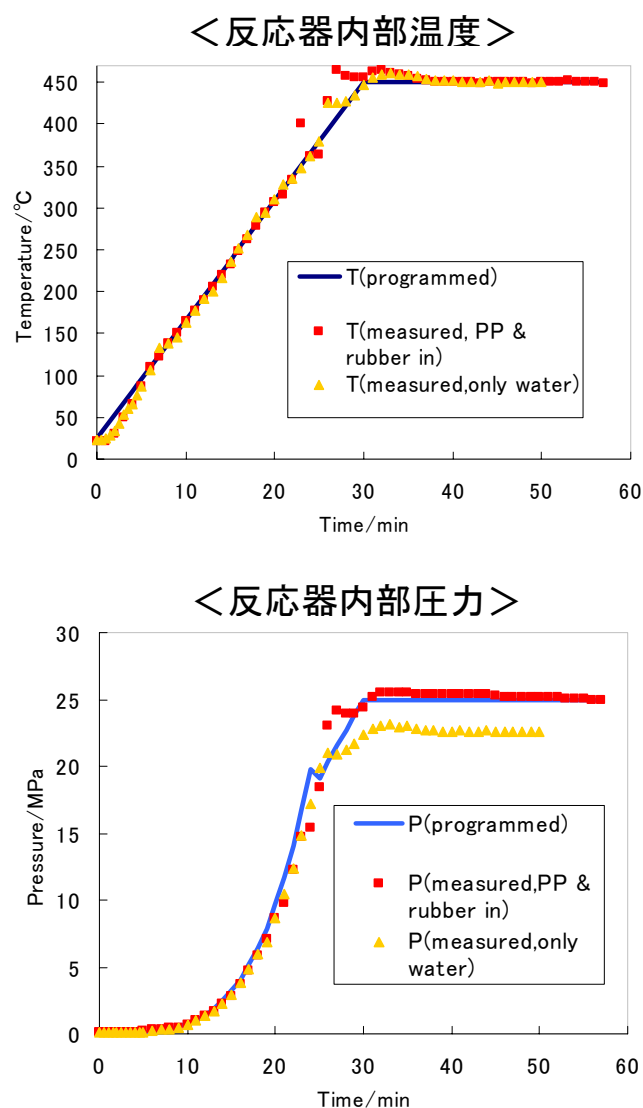


Fig.2-14 注射器分解実験における回分式反応器内部の温度・圧力変化

2.4 まとめ

本章では、ポリプロピレンの高温高圧水による処理について実験的検討を行った。

まず、ポリプロピレン分解における温度依存性を調べたところ、温度による影響が顕著に見られ、反応時間 60 分の処理でポリプロピレンの固体を無くすには 430℃以上必要であることが示された。また、450℃の高温高圧水処理によるポリプロピレンの状態の時間依存性を調べたところ、反応時間 30 分で液体の状態になることが示された。このときのマスバランスは約 10%がガスになり、その成分としてはプロパン、プロピレン、メタンが主に生成されていた。水溶成分は、1%以下でわずかではあるが、アセトンやプロピレンの生成が確認された。約 90%は本実験で直接は定量ができなかったが、ペンタンで抽出して GC-FID で測定したところ、C23 までの炭化水素と考えられる多数のピークが見られたことから、さまざまな炭素数の炭化水素からなる油が生成していることがわかった。さらに、大型の回分式反応器での実験も行い、ポリプロピレン製注射器 10 本を 450℃の高温高圧水で 30 分処理することにより液体の状態にすることができ、スケールアップによる処理量増大の可能性が示すことができた。また、その際の温度上昇は約 20℃で、圧力上昇は約 3 MPa であり、計算上 300℃以上の発熱が起こりうる超臨界水酸化法に比べ安全な処理であると考えられる。

このことから、ポリプロピレンを高温高圧水処理することにより固体を無くすことが可能であり、脅威になるほどの危険性は見られなかったものの、大半は油の状態で残存するため、オンサイトでクリーンな廃液を回収する処理にはあまりふさわしくないと思われる。

第三章 回分式反応器による固体触媒を用いた高温高圧水のポリプロピレン製注射器処理実験

3.1 実験概要

第2章では注射器の主な素材であるポリプロピレンを450℃の高温高圧水で15分以上処理することによりポリプロピレンの固体をなくすことができることが確認できたものの、大半は油の状態で残ってしまい、それを燃料として燃やすなどの用途が考えられるが、油を取り出すためにエネルギーが必要であり、さらにそれを燃やすことにより環境に悪影響が及ぶためあまり好ましくない。オンサイトで処理するために、処理後の廃液はなるべくクリーンな状態であるほうが好ましいため、より処理を進めてガスや水溶成分に出来ないかと考えた。

そこで本研究では、可能性を探る意味で、固体触媒を用いた高温高圧水のポリプロピレン製注射器処理の検討を行うことにした。

近年、通常は無触媒系と比較して、生成物の高収率、高選択率の実現や分解反応の促進を目指し、高温高圧水の反応場に固体触媒の導入が検討されている。超臨界流体中での固体触媒反応は、通常の気液固三相反応と異なり、流体相が均一化できるため、相間での移動がなく効率的な反応操作が望める。また、超臨界状態の高温高圧水は高密度で高拡散性、かつ高溶解力を持つため、数Åから数10Åの微細孔を反応場とする同系においては、溶媒として細孔内に十分に拡散し、被毒物質を細孔内から抽出し、活性の低下を抑制する。被毒物質のみならず、触媒上の一次生成物の脱離を促進する効果を持つことも期待され、生成物の選択性の制御が可能になると考えられる。さらに、溶媒特性を用途に応じて制御できるため、これを同系のような不均一反応系に応用する場合、溶媒特性が化学反応への効果だけでなく、触媒表面で

の吸脱着過程などの輸送現象にも大きな影響を与えるため、反応と物質移動の複合過程として理解される触媒反応機構に対して、通常の溶媒では得られない特性を発揮することが期待される。

本実験で用いる触媒と特に期待する効果については、ニッケル、二酸化マンガン、酸化鉄、二りん酸亜鉛、活性炭に関してはポリプロピレンの分解促進を、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化モリブデンに関しては加水分解や水和反応の促進による水溶性物質の生成を期待した。

反応温度に関しては、触媒によるポリプロピレンの分解の差を確認しやすくするために、処理後もポリプロピレンが固形として残る 400℃の温度条件で処理を行った。また、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化モリブデンでは、280℃の処理による検討も行った。

3.2 実験方法

3.2.1 使用触媒

本章で用いた触媒を以下に示す。

[実験用触媒]

酸化モリブデン(VI):和光純薬工業、和光一級

酸化アルミニウム α -type ca.1 μ m:添川理化学株式会社

二酸化マンガン:和光純薬工業、化学用

酸化チタン(IV) アモルファス-0.05 μ m:和光純薬工業

ニッケル 粉末150 μ m通過:和光純薬工業

二りん酸亜鉛:和光純薬工業、化学用

酸化鉄(III):和光純薬工業、和光一級

活性炭素 顆粒状:和光純薬工業、和光特級

3.2.2 実験方法

本章の実験及び分析で用いた試薬及び装置類、モデル廃棄物は第 2 章と同じものを用い、反応器には 10 mL の回分式反応器を使用した。

反応器にポリプロピレン製注射器片 0.5 g と所定量の水 (400℃で 25 MPa になる水量、280℃では 5.0 mL)、触媒 0.4 g を封入した後、400℃のサンドバス内へ浸漬して反応を開始させた。反応時間 30 分が経過後、反応器をサンドバスから取り出し、直ちに冷却水に浸して反応を停止させた。分析方法は第 2 章と同じである。なお、ポリプロピレンの分解による減少に関しては、処理後の残渣に触媒が付くなどして正確な定量ができなかったため、目視による残渣の大きさにより触媒の分解能力を判断した。

また、本実験では以下の計算を行うことにより、生成成分の収率を算出した。

(生成成分の収率) = (生成成分内の炭素量) ÷ (ポリプロピレン中の炭素量)

3.3 結果及び考察

3.3.1 高温高压水によるポリプロピレン分解の触媒種依存性

さまざまな触媒を用いた高温高压水分解処理を行った後のポリプロピレンの状態を Fig.3-1 に示す。

この条件でポリプロピレンの固体がすべてなくなった触媒はなかったが、ニッケルを用いた処理ではポリプロピレンの残渣が明らかに減少していることが目視で確認することができた。このことから、高温高压水処理でニッケルを用いることによりポリプロピレンの分解が促進されたと考えられる。

二酸化マンガンは超臨界水酸化反応において、他の酸化物触媒と比較して高活性であることや、長時間安定した活性を示すことなどが報告されており^[22]、超臨界水酸化反応でのポリプロピレン分解で顕著な効果が見られる^[11]が、酸素がない条件での顕著な活性は見られなかった。酸化鉄に関しては、水蒸気雰囲気下での重質油の分解に高活性であるという報告^[23-25]があるが、この条件での高温高压水によるポリプロピレンの分解には顕著な効果は見られなかった。また、超臨界状態の高温高压水中で有機物を水素ガス化する反応において炭素系物質(活性炭)が触媒活性を示すことが報告されている^[26,27]が、反応管を開ける際にガスが漏れるような様子はなかったため、この条件でのポリプロピレン処理では顕著なガス化の促進効果は見られないことがわかった。りん酸亜鉛に関しては、重質油の分解に用いられており、本実験でもややポリプロピレンの減少は見られたものの、ニッケルほどの減少は見られなかった。

また、酸化モリブデンを用いた処理により溶液が青くなることが確認されたが、これはモリブデンプルーといい、 $\text{MoO}_2(\text{OH})$ 、 $\text{MoO}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ などのモリブデンの平均酸化状態が 5 と 6 の間にあるような化合物であり、やや毒性があるため、生成物としては好ましくはない。



触媒なし MoO_3 Al_2O_3 MnO_2 TiO_2



Ni $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Fe_2O_3 活性炭

Fig.3-1 さまざまな触媒を用いた高温高圧水処理後のポリプロピレンの状態
(400°C、25 MPa、30 min)

3.3.2 高温高圧水のポリプロピレン処理による水溶性成分生成の触媒種依存性

上記の条件で処理を行った際の液の水溶性有機物と IPA の収率の触媒依存性を Fig.3-2 に示す。

酸化チタンと酸化モリブデンを用いた高温高圧水処理により、触媒を用いない処理に比べ、水溶性有機物の生成量が多いことから、この触媒を用いることにより水溶性有機物の生成が促進されることがわかった。しかしながら、もともとのポリプロピレンにおける水溶性有機物の収率は 2% 以下と非常に小さいことから、これらの触媒に水溶性有機物生成の顕著な活性があるとは言えない。一方、酸化チタンと酸化モリブデン以外の触媒は触媒を用いない処理よりも水溶性有機物の生成量が少ない結果となった。触媒を入れることによりポリプロピレンの分解が抑制されるとは考えづらいので、分解されたものが水溶性有機物になるのではなくガス化されていると思われる。

また、それぞれの処理後の液の水溶性有機化合物の定性分析を GC-FID で行ったところ、酸化チタンを用いた処理でのみイソプロパノール(以下 IPA)が生成されていることがわかった。IPA の生成に関しては、プロピレンの水和反応により IPA が生成することが知られている。プロピレンの水和反応は、ブレンステッド酸の酸強度が強いほど、供給される水素イオン量が多く、反応が促進される。酸化モリブデンは、酸性触媒であり、ブレンステッド酸及びルイス酸を有する触媒であるが、一般に多量の水の存在下では、ルイス酸はブレンステッド酸に変化するため、本条件下ではブレンステッド酸として働く。酸化アルミニウム触媒は一般にルイス酸を有するが、同様にして水中でブレンステッド酸となり、水和を促進すると考えられる。しかし、今回の実験では酸化モリブデンと酸化アルミニウムを用いた処理では IPA の生成は確認することができなかった。違う温度条件で検討を行うため、280℃でも行ったが、この条件でも Fig.3-3 からわかるように酸化チタン以外に IPA の生成は見られなかった。また、この反応温度では酸化モリブデンの水溶性成分生成の促進効果は見られなかった。

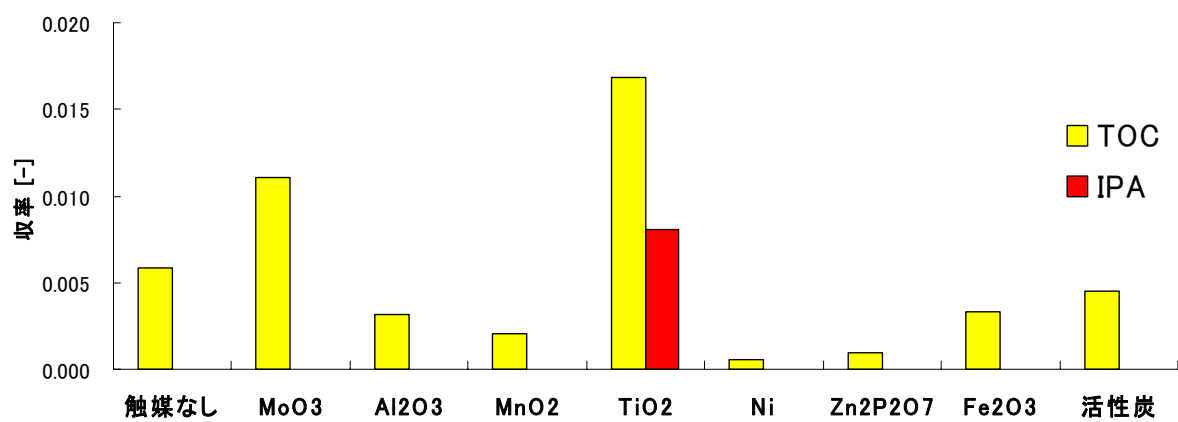


Fig.3-2 さまざまな触媒を用いた高温高圧水処理後の TOC と IPA 生成量 (400℃)

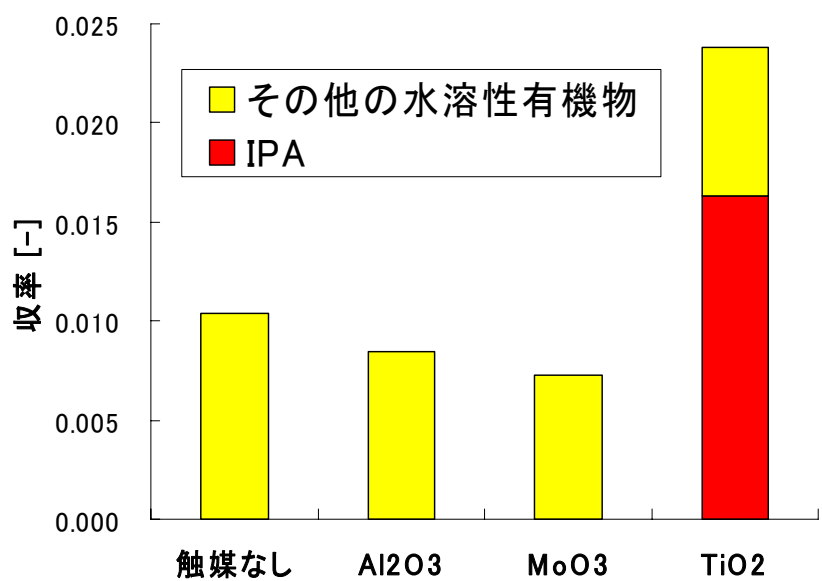


Fig.3-3 さまざまな触媒を用いた高温高圧水処理後の水溶性成分生成量 (280℃)

3.4 まとめ

本章では、ポリプロピレンの処理で、クリーンな廃液を回収するために、分解促進効果や、水和反応などによる水溶性成分促進効果を期待して、さまざまな触媒を用いた高温高压水処理による検討を行った。

ポリプロピレン分解促進効果に関しては、ニッケルを用いた処理により明らかにポリプロピレンの残渣が他の触媒と比べ少ないことが目視で確認されたため、今回用いた触媒の中でニッケルがポリプロピレンの分解促進効果が最もあるのではないかと考えられる。

水溶性成分生成効果に関しては、酸化チタンのみに IPA の生成を確認することができた。

そこで本研究では、ポリプロピレンを高温高压水で処理する際の触媒として、特に顕著な反応が見られたニッケルと酸化チタンに着目して実験的検討を行うことにした。

第四章 ニッケルを用いた高温高压水処理によるポリプロピレンの分解

4.1 実験概要

第 3 章で注射器の主な素材であるポリプロピレンを、ニッケルを用いて高温高压水処理を行ったところ、他の触媒に比べ、明らかに残渣が減少していることが目視で確認することができた。そのためニッケルを用いることによりポリプロピレンの分解が促進されたと期待される。

ニッケル触媒は比較的安価で汎用性が高いためさまざまな用途で使われており、タール成分を分解する触媒としても用いられることがあり、バイオマスやプラスチックなどの有機物質の高温高压水中でのガス化の研究でも多く使用されている^[28-34]。

この技術がうまくいけば、注射器の分解時間短縮による処理量アップと、残渣減少によるよりクリーンな廃液の回収が期待できる。

そこで、本章では注射器の主な素材であるポリプロピレンの処理にニッケルを用いることの可能性について検討を行った。なお、反応温度に関しては 400℃では、30 分処理してもポリプロピレンの固体が残ってしまったため、分解速度を上げるために今回は 450℃での処理を行った。

4.2 実験方法

本章の実験及び分析で用いた試薬及び装置類、モデル廃棄物は第 2 章と同じものを用いた。

反応器にポリプロピレン製注射器片 0.1 g とニッケル 0.4 g、水量はポリプロピレンと触

媒がない状態で、450℃で圧力が 25 MPa になるような水量を封入した後、450℃のサンドバス内へ浸漬して反応を開始させた。反応時間が経過後、反応器をサンドバスから取り出し、直ちに冷却水に浸して反応を停止させた。

分析方法は第 2 章と同じである。

4.3 結果及び考察

4.3.1 ニッケルを用いた高温高压水(450℃)分解の時間依存性

Fig.4-1 に 450℃の高温高压水でポリプロピレンを、ニッケルを用いて処理したものの形状の時間依存性を示す。この条件では、10 分処理までは少しだけポリプロピレン残渣が見られたが、15 分処理ではポリプロピレンの残渣は見られず、液も無色透明であった。

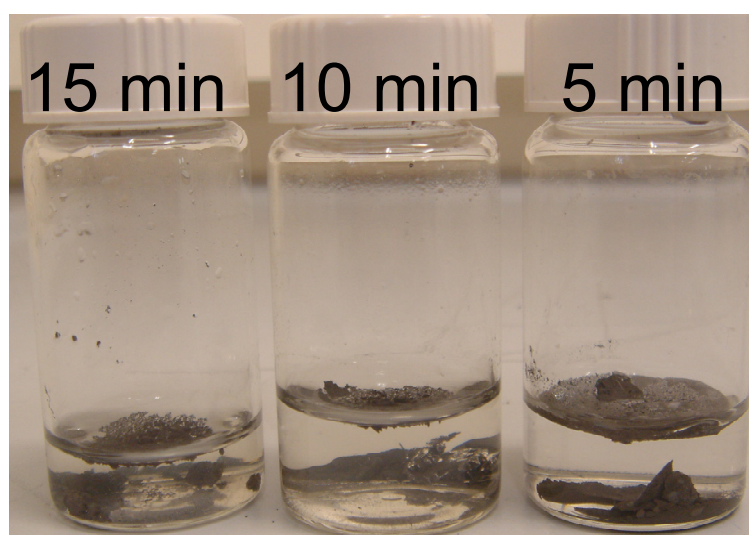


Fig.4-1 ニッケルを用いた高温高压水処理後のポリプロピレン形状の時間依存性(450℃)

450℃の高温高圧水でのポリプロピレン分解による生成ガス収率の時間依存性をニッケルの有無で比較した図をFig.4-2に示す。ニッケルを用いることによりガス化が促進され、45分の処理ではポリプロピレンの約80%をガス化させることができた。

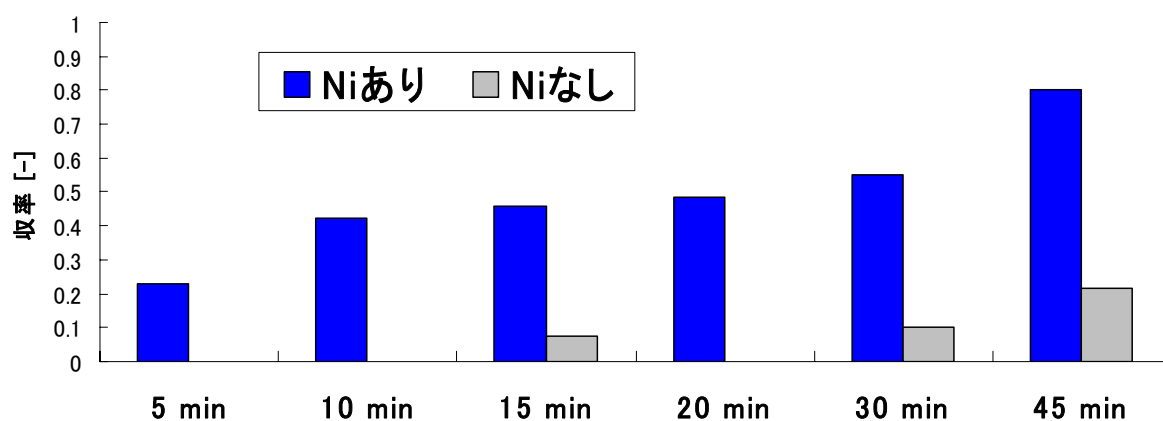


Fig.4-2 高温高圧水処理におけるガス成分への炭素変換率の時間依存性(450℃)

4.3.2 ニッケルを用いた高温高压水(450℃)分解における生成ガス組成

Fig.4-3 にポリプロピレンを 450℃の高温高压水で分解させた際に生成したガスの組成を示す。ニッケルを用いることにより、メタンや二酸化炭素、水素の生成量がとくに増加することがわかった。

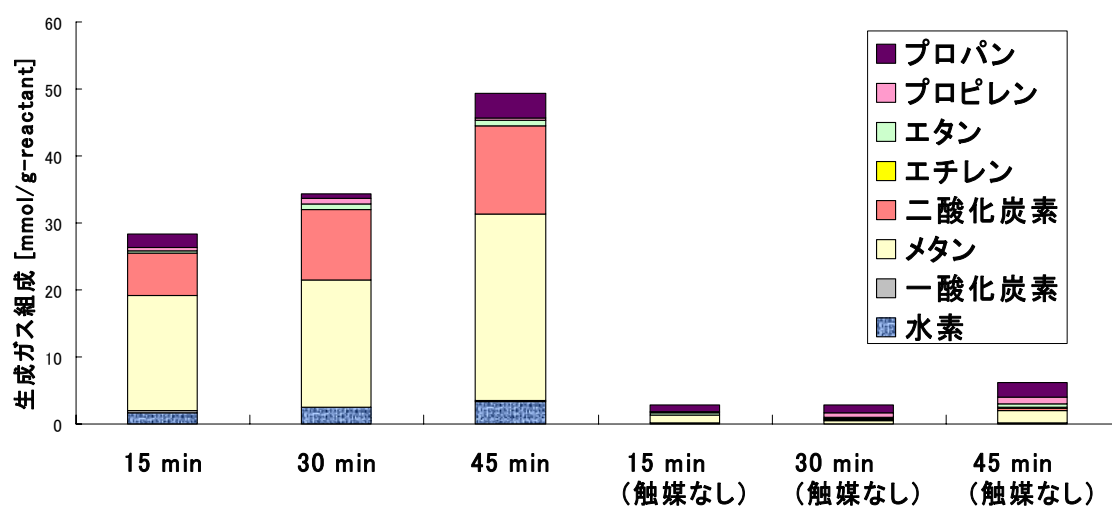
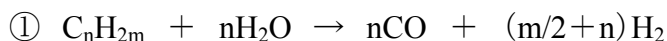


Fig.4-3 高温高压水処理における生成ガス組成(450℃)

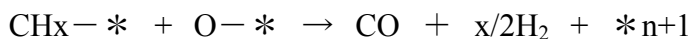
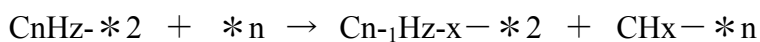
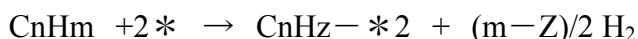
4.3.3 ニッケル触媒効果の検討

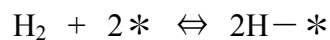
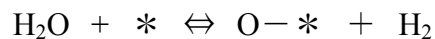
ニッケルを用いた高温高圧水処理によりメタンや二酸化炭素、水素が多く生成されたが、これは Fig.4-4 で示すように炭化水素の水蒸気改質反応による主な生成物と同じである。炭化水素の水蒸気改質は、炭化水素と水蒸気を触媒の下に 400～1000℃で反応させ、水素や合成ガスあるいは都市ガスを製造する目的で古くから利用されてきた方法である。反応は温度、圧力さらに系内の H/C 比、H₂O/C 比で決まる平衡に到達する反応である^[35]。炭化水素の水蒸気改質は以下の式①～③によって進行する。



炭化水素は水蒸気と反応して直ちに一酸化炭素と水素、つまり混合ガスに転化する。そして、引き続き式②のような水性ガスシフト反応が起こり、また一酸化炭素と水素の一部は式③のメタネーション反応で消費される。式②、③は熱力学的平衡に達しているため、最終的な生成ガスの組成は原料の炭化水素の種類に依存せず、反応温度、圧力、および炭化水素に対する水蒸気比によって決まる。この反応で使われる触媒はニッケルが一般的であり、ニッケルはこの反応を促進する効果がある触媒として知られている。

ニッケル系触媒上での高級炭化水素の水蒸気改質における反応は非常に複雑であるが、Rostrup-Nielsen の提案した機構^[36]が有効である。以下にその反応を記す。なお、*は活性サイトを表している。





反応はまず 2 点吸着した炭化水素の C-C 結合が α -開裂することにより始まり、それがニッケル触媒上で水蒸気が分解されて生じた活性酸素により一酸化炭素と水素へと反応する。この反応で生じた一酸化炭素によって②や③の反応が起こる。

ニッケルを用いた高温高圧水によるポリプロピレンの分解処理でも同様な反応が生じると考えられるが、そのことを証明するためには速度定数によるシミュレーションによって検討を行わないといけないが、水蒸気改質で用いられている炭化水素は液体の状態であるのに対し、ポリプロピレンは固体であるため、その検討は困難であるので今回は省略する。

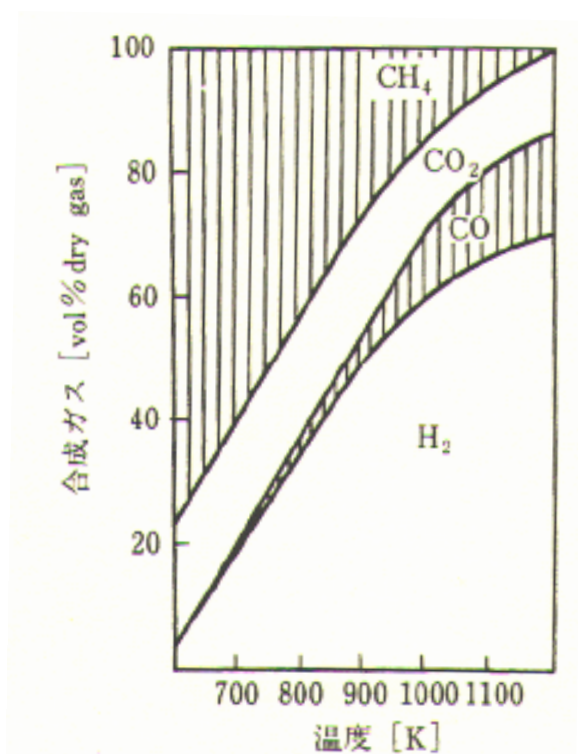


Fig.4-4 ナフサの水蒸気改質による生成ガス組成^[35]
(3 MPa、H₂O/C=4.0 mol/atom)

4.4 まとめ

本章では、3 章の結果から、ニッケルを用いた高温高圧水処理によりポリプロピレンの分解が促進されることが期待されたため、その反応について検討を行った。

450℃の高温高圧水でのポリプロピレン処理の際、ニッケルを用いることによりガス化が促進され、45 分処理ではポリプロピレンの約 80%がガスとして生成した。その際、生成したガスの組成を調べたところ、特にメタンや二酸化炭素、水素の生成量が増加することが確認された。ニッケルは水性ガスシフト反応やメタネーション反応、水素化反応を促進する触媒としても知られていることから、ニッケルを用いることによりポリプロピレンの高温高圧水処理でも同様の反応が促進されたと考えられる。

このことから、高温高圧水処理にニッケルを用いることにより、ポリプロピレンを跡形も無くす処理が可能になると期待できる。

第五章 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压 水処理による IPA 生成反応

5.1 実験概要

第 3 章で注射器の主な素材であるポリプロピレンを、酸化チタンを用いて高温高压水処理を行ったところ、イソプロパノール(以下 IPA と表す)が生成することがわかった。IPA は消毒用アルコールなどに用いられるなど有用であるため、ポリプロピレン分解処理による生成物としては適切であると考えられる。この技術がうまくいけば、注射器を処理して消毒用アルコールを得るという画期的な処理装置が期待できる。

そこで、本章では注射器の主な素材であるポリプロピレンの処理に酸化チタンを用いることの可能性について検討を行った。

5.2 実験方法

本章の実験及び分析で用いた試薬及び装置類、モデル廃棄物は第 2 章と同じものを用いた。

反応器にポリプロピレン製注射器片 1.0 g と酸化チタン 0.4 g、水量は 370℃以下では 5 mL、375℃以上ではポリプロピレンと触媒がない状態で圧力が 25 MPa になるような水量を封入した後、サンドバス内へ浸漬して反応を開始させた。反応時間が経過後、反応器をサンドバスから取り出し、直ちに冷却水に浸して反応を停止させた。分析方法は第 2 章と同じである。

また、反応のメカニズムを探るために、IPA やアセトン、プロパノールについても同様の方法で実験を行った。

さらに酸化チタンの結晶構造の違いによる影響を調べるために、アナターゼ型(酸化チタン(IV)、アナターゼ型 -5 μ m:和光純薬工業)でも、同様の方法で実験を行った。

5.3 結果及び考察

5.3.1 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压水処理による温度依存性

Fig.5-1 に酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压水 30 分処理により生成した化合物の収率の温度依存性を示す。GC-FID で水溶性有機化合物の測定を行ったところ、ポリプロピレンのモノマー由来である炭素数 3 の IPA とアセトン、プロピレンのピークが主に見られた。とくに 280℃のときに IPA の生成量が最大になった。

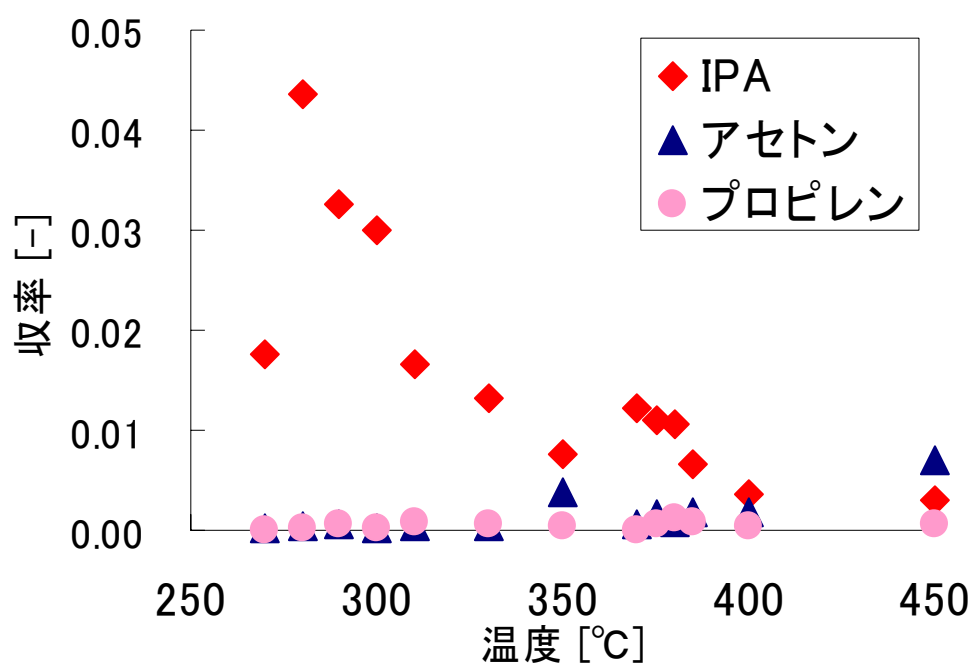


Fig.5-1 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压水処理による生成化合物の収率の温度依存性(処理時間 30 分)

5.3.2 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压水処理による時間依存性

(a) 反応温度 280℃での処理

IPA 生成量が最大になった反応温度である 280℃の条件で、処理時間による生成量の変化を調べた。

酸化チタンを用いたポリプロピレンの 280℃での高温高压水処理により生成した炭素数 3 の水溶性有機化合物の収率を Fig.5-2 に、水溶性有機物中の各化合物の炭素量の割合の時間依存性を Fig.5-3 に示す。「その他」は TOC の値から IPA、アセトン、ポリプロピレンの炭素量を引いて算出したものである。処理時間を増加させることにより IPA 生成量が増加し、処理時間が 30 分のときに IPA の収率と水溶性生成物における割合が最大になり、それ以上処理をするとそれらは共に減少した。このことから、酸化チタンを用いた高温高压水処理によりポリプロピレンが IPA へ変換していくが、30 分を過ぎたころから IPA が生成する速度よりも IPA が減少する速度が上回るために IPA 生成量が減少していったと考えられる。

しかしながら、ポリプロピレンに対する IPA 収率は非常に低く、最高でも 5% 以下であり、また、この温度条件ではポリプロピレンを処理しきれず、Fig.5-4 に示すように 3 時間処理してもポリプロピレンの個体が残ってしまった。

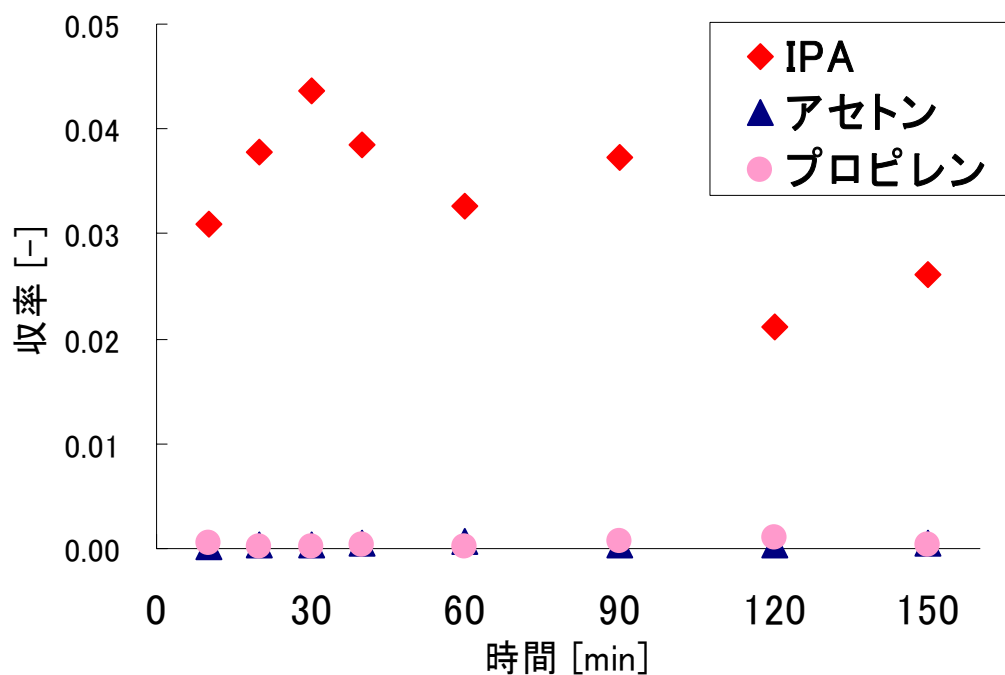


Fig.5-2 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高圧水処理による生成化合物の収率の時間依存性(280℃)

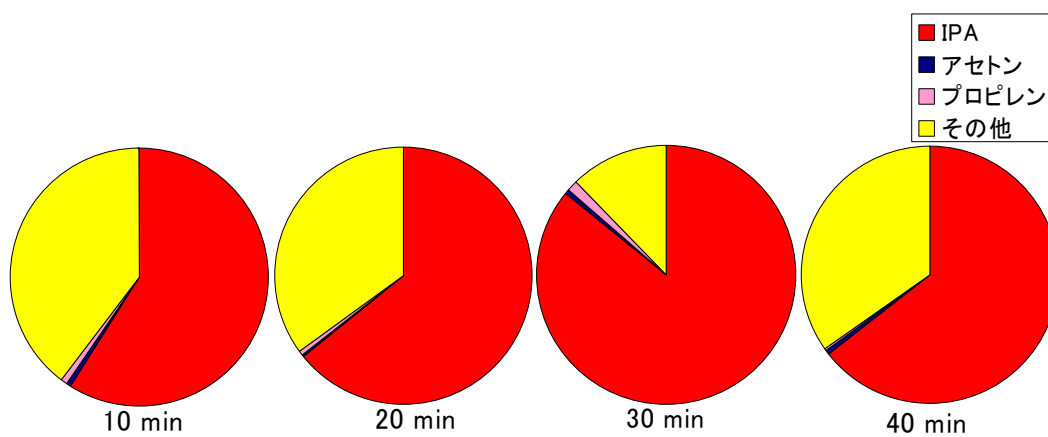


Fig.5-3 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高圧水処理による水溶性化合物における各生成物の割合の時間依存性(280℃)

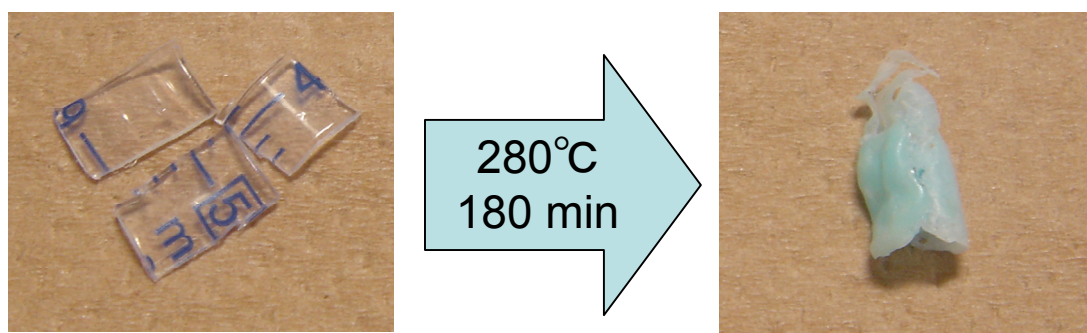


Fig.5-4 酸化チタンを用いた高温高圧水による
ポリプロピレンの処理前後の状態 (280°C、180 min)

(b) 反応温度 375°Cでの処理

反応温度が高い条件で処理することによって、反応速度が上がり、より短時間で IPA 生成が起き、ポリプロピレンの残渣が減少するのではないかと考え、375°Cで酸化チタンを用いたポリプロピレンの処理について検討を行った。

Fig.5-5 に酸化チタンを用いたポリプロピレンの 375°Cでの高温高圧水処理により生成した炭素数3の水溶性有機化合物の収率の時間依存性を示す。この温度における IPA 最大生成処理時間は 120 分と、280°Cのときよりも時間がかかり、生成量も少ない結果となった。このことから、やはり酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高圧水処理による IPA 生成に関しての最適温度は 280°Cであると考えられる。

また、Fig.5-6 からわかるように、375°Cでの処理後もポリプロピレンの固体は残っていた。

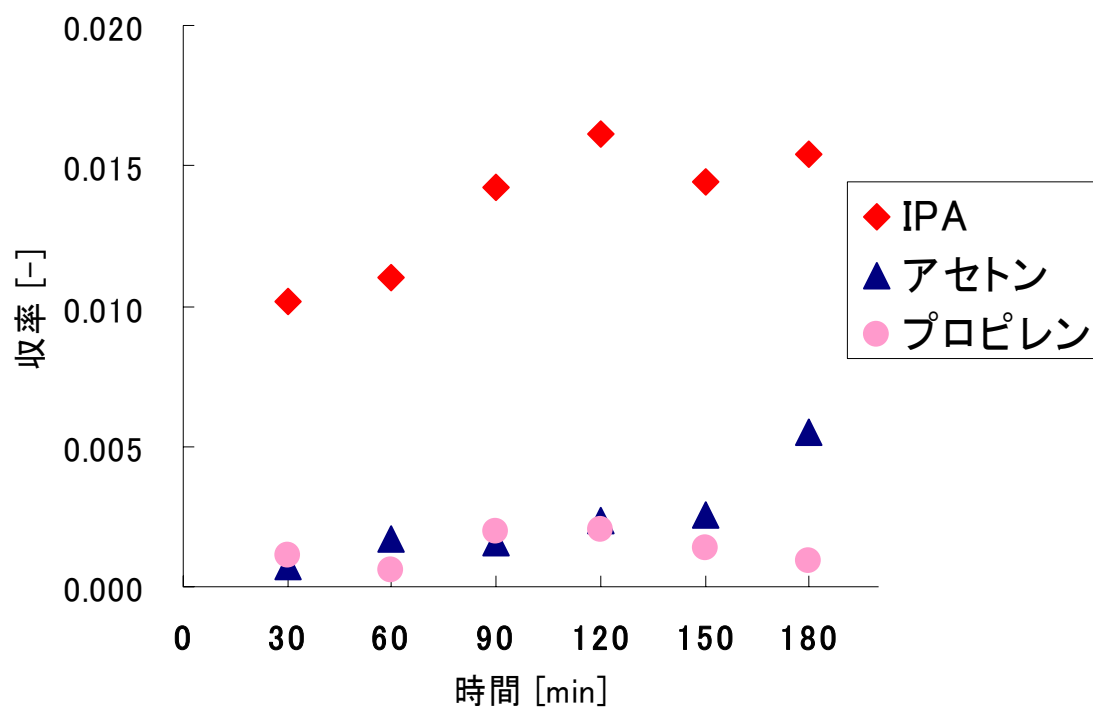


Fig.5-5 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压水処理による生成化合物の収率の時間依存性(375℃)

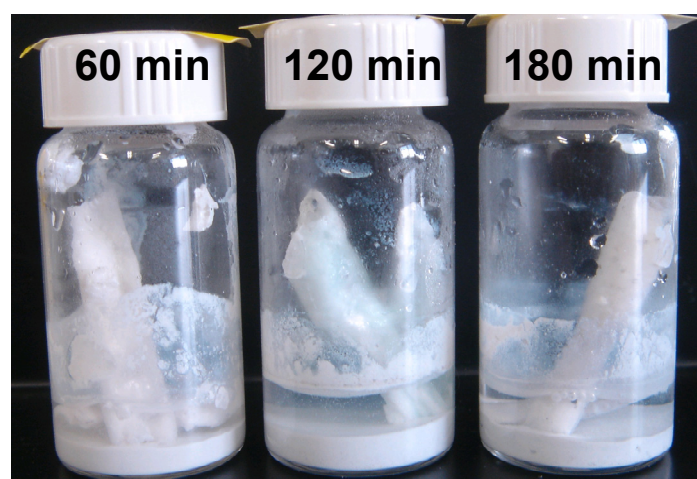


Fig.5-6 酸化チタンを用いた高温高压水によるポリプロピレンの処理後の形状の時間依存性(375℃)

5.3.3 ポリプロピレンの IPA 生成に関わるメカニズム

ポリプロピレンから IPA を生成させる研究は皆無に等しいが、ポリプロピレンのモノマーであるプロピレンの水和反応による IPA 生成に関する研究は数多くされている。

プロピレンの水和反応は、Fig.5-5 に示すようなメカニズムで反応することが知られており^[37]、ブレンステッド酸の酸強度が強いほど、供給される水素イオン量が多く、反応が促進される。酸化チタンは酸触媒としての機能を持つことが知られており^[38]、高温高压水条件下でブレンステッド酸として働くため、この効果によって水和反応を促進させると考えられる。

富田^[39]は、固体触媒を用いた高温高压水中のプロピレンの水和反応についての検討を行い、Fig.5-6 に示すように、酸化チタンを用いることにより大幅に反応が促進されることが報告されている。また、臨界点(374℃)付近でとくに反応が促進していることも報告されている。これは水のイオン積に関係していると考えられ、水のイオン積は 250～300℃で常温の水より約 3 桁大きくなることが知られており、固体酸強度は水のイオン積の高い領域でより高い活性を発揮する。そのため、水和反応は高温且つ水のイオン積の高い領域で反応が最も進行しやすい。

このことから、ポリプロピレンの加水分解によりプロピレンが生成し、そのプロピレンが水和反応することにより IPA が生成されると考察できる。

加水分解も水のイオン積の高い領域で反応が進行することが知られており、高温高压水によるペットボトルやナイロンといった重縮合系プラスチック類の分解などさまざまな研究や応用がされている^[40,41]。また、酸化チタンなどの酸触媒を用いることにより反応が促進されることも知られている。

しかしながら、処理後もポリプロピレンの残渣が見られることから、本条件でのポリプロピレンへの分解促進効果は小さいと考えられる。

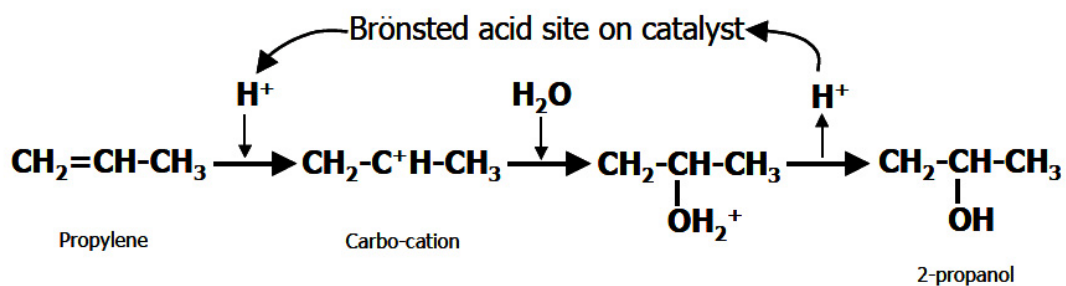


Fig.5-5 プロピレンの水和反応メカニズム^[37]

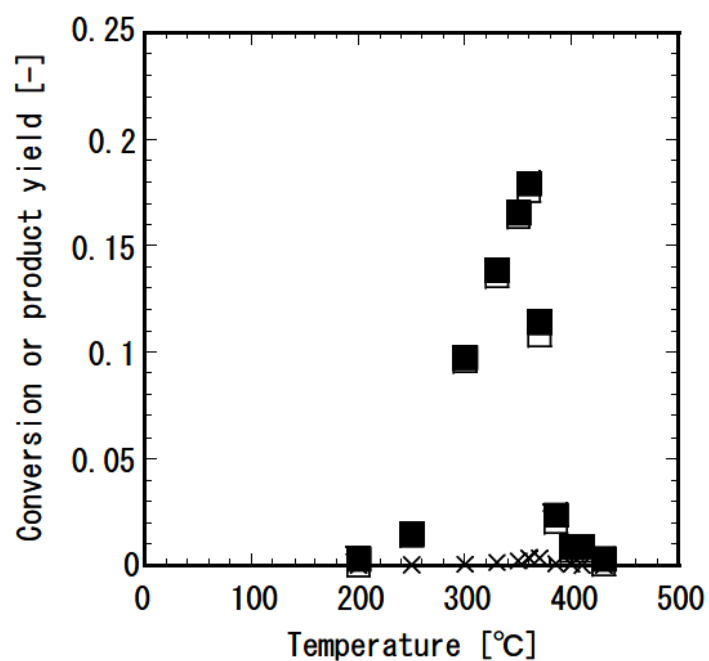


Fig.5-6 酸化チタンを用いた高温高圧水(25 MPa)処理によるプロピレンの転化率及び反応性生物収率の温度依存性^[39](■:転化率、□:IPA 収率、×:アセトン収率)

次にこの条件での反応メカニズムを探るために、酸化チタンを用いた 280℃の高温高圧水で、ポリプロピレンからの主な生成水溶性有機化合物である IPA とアセトンとプロピレンをそれぞれ処理して、どのような反応が起こるのかを検討した。

Fig.5-7 に IPA を、酸化チタンを用いた 280℃の高温高圧水で処理した際の IPA 量とアセトン生成量、プロピレン生成量の時間変化を示す。ただしプロピレンはもともとガスであり、定量が困難であるため今回はピーク面積により相対的な検討を行った。また、Fig.5-8 にその処理の際に発生したガス成分を示す。IPA を高温高圧水処理することにより約 1 分 30 秒で IPA 量がおよそ半分に減少し、短時間でアセトンやプロピレンが生成することがわかった。これは IPA が水溶液から気体中に蒸発することと、IPA が反応して違う化合物になるという 2 つの原因が考えられる。アセトンは IPA からの脱水素反応によって生成することが知られており^[42,43]、酸化チタン触媒に脱水素に対する活性があるものと考えられる。但し、アセトンの収率は極めて低いことから、この脱水素反応の進行はわずかであることがわかる。また、生成ガス成分の大半はプロピレンであり、そのほかの生成物はあまり見られないことから、ポリプロピレンを、酸化チタンを用いた高温高圧水で処理することにより得られた IPA は、同条件で脱水反応し主にプロピレンになると考えられる。

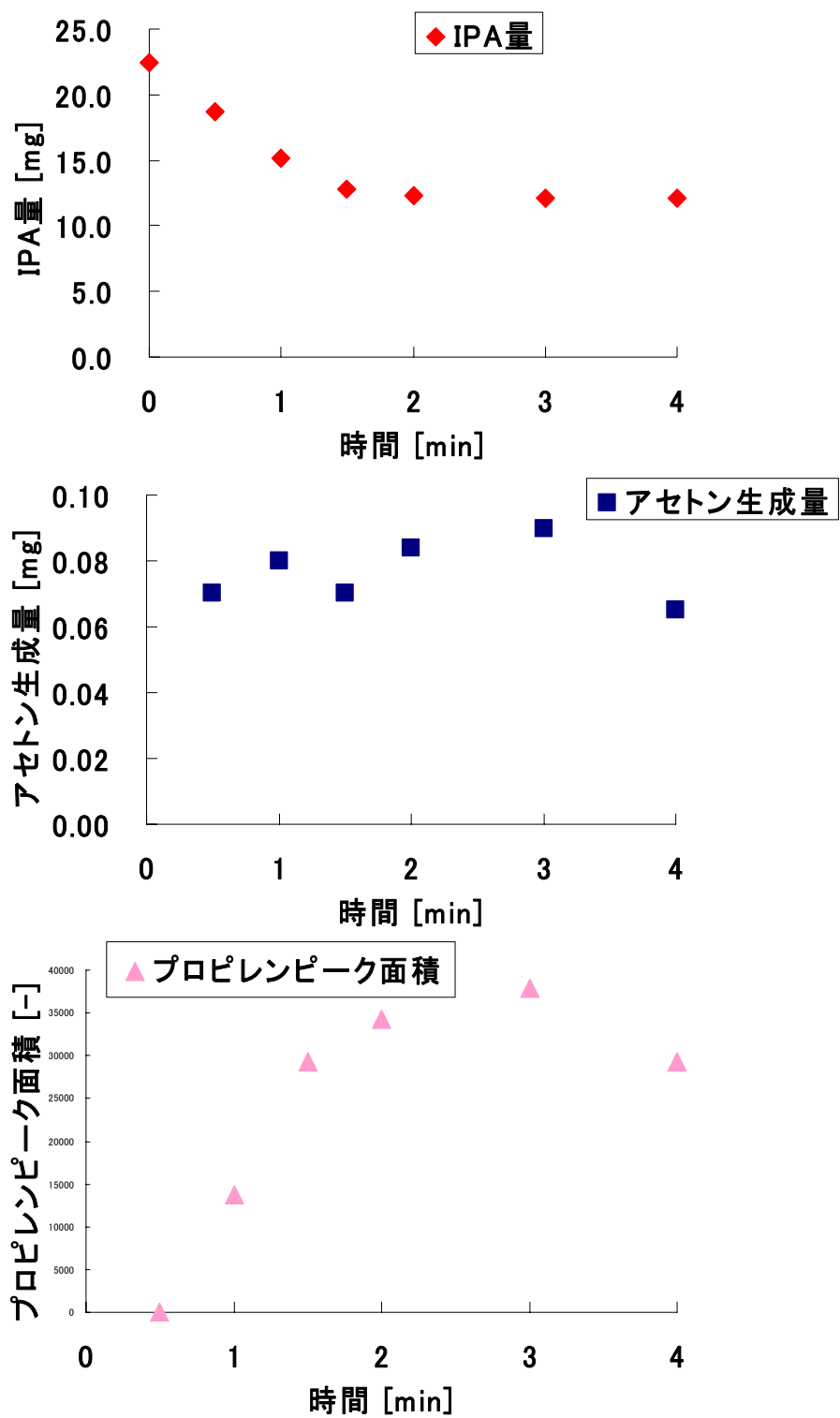


Fig.5-7 酸化チタンを用いた高温高压水の IPA 処理による IPA 量とアセトン生成量とプロピレン生成量の時間変化 (280°C)

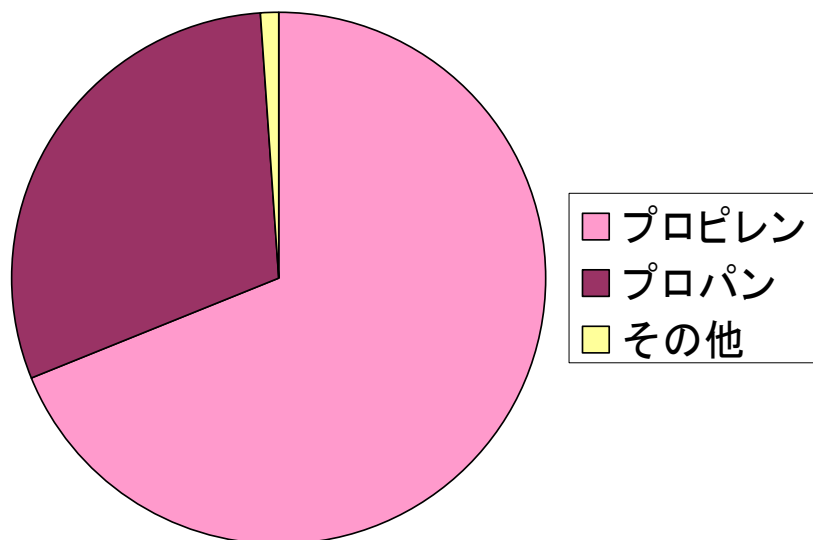


Fig.5-8 酸化チタンを用いた高温高压水の IPA 処理による発生ガス成分

Fig.5-9 にプロピレンを、酸化チタンを用いた 280℃の高温高压水で処理した際のプロピレン量と IPA 生成量、アセトン生成量の時間変化を示す。この条件でのプロピレン処理により、およそ 30 秒でプロピレンが約五分の一まで減少し、高い選択率で IPA が生成した。これは既往の研究^[39]で、酸触媒を用いた流通式反応器によるプロピレンの高温高压水処理でプロピレンの水和反応により高い選択率で IPA が生成されることがわかっているため、この条件でも同様の反応が起きていると考えられる。

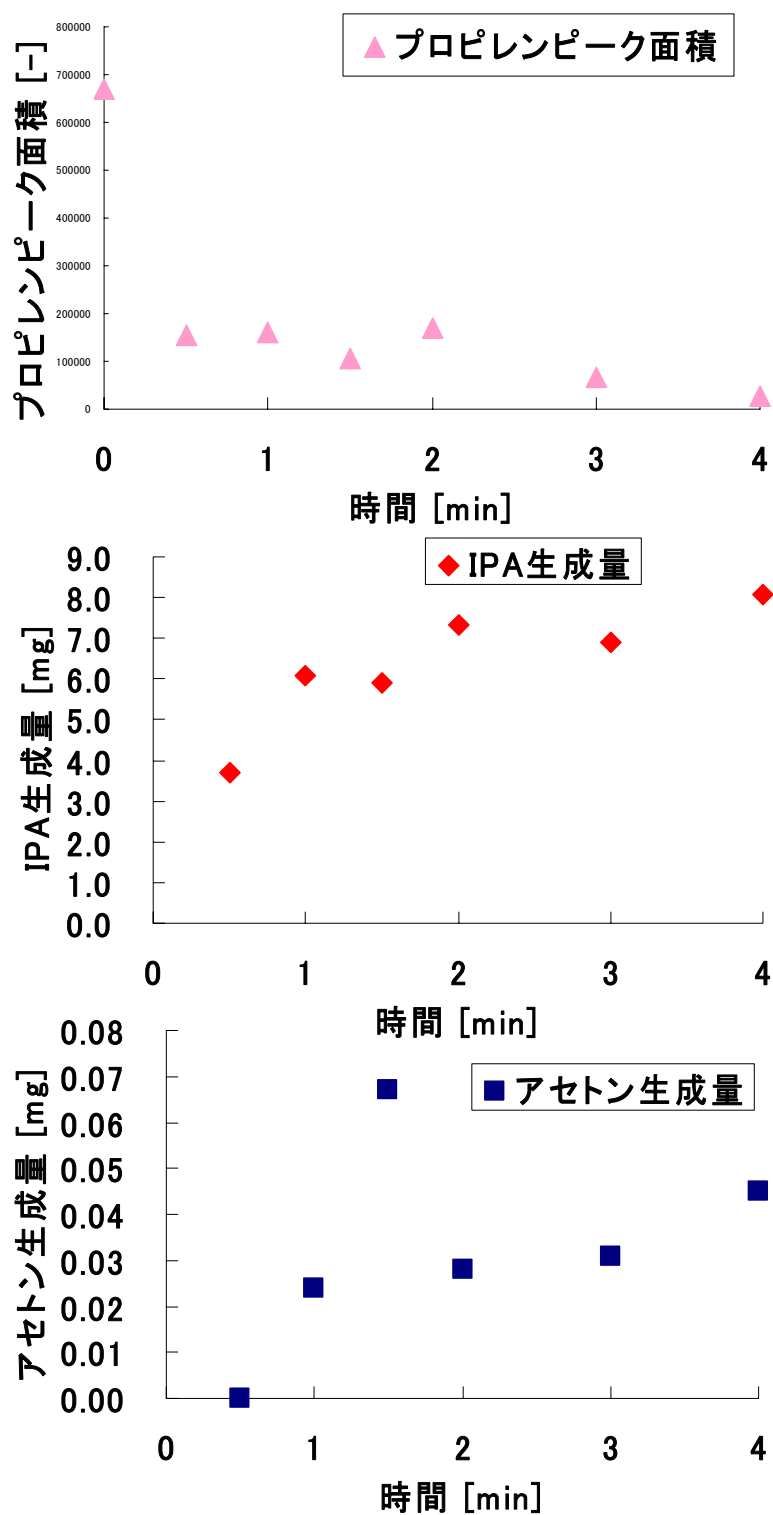


Fig.5-9 酸化チタンを用いた高温高圧水のプロピレン処理による
プロピレン量とIPA 生成量とアセトン生成量の時間変化(280℃)

以上のことから、生成された IPA は主に Fig.5-10 のような反応が起きていると考えられる。つまり、酸化チタンを用いた高温高压水中でポリプロピレンが加水分解され、プロピレンが生成し、プロピレンの水和反応により IPA が生成され、その IPA の一部は同条件でアセトンやプロピレンになるという反応メカニズムが考えられる。

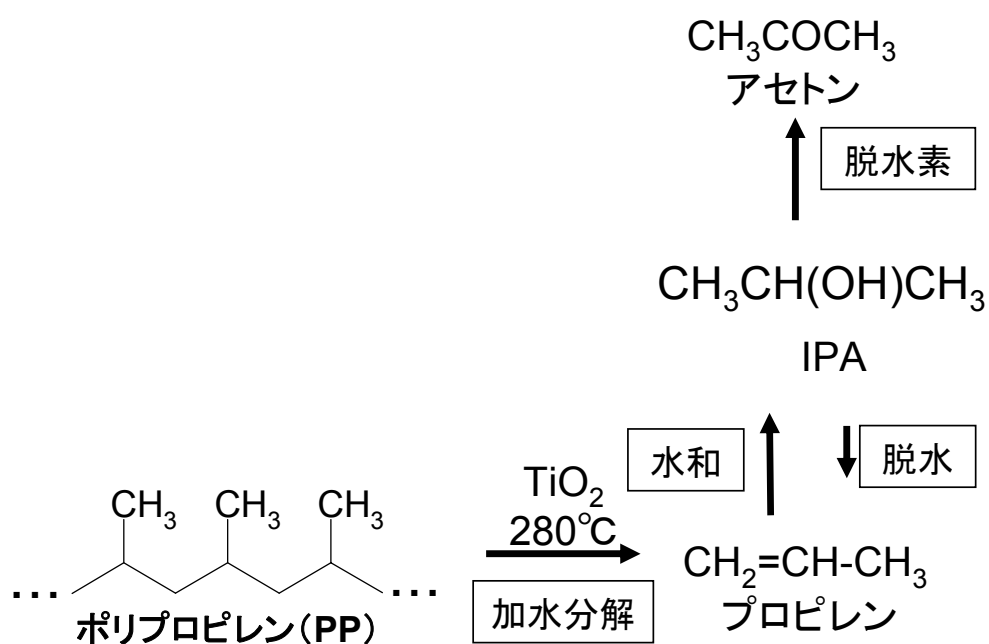


Fig.5-10 ポリプロピレンの IPA 生成に関する反応の考察

5.3.4 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高压水処理による触媒の結晶構造依存性

本実験では非晶質であるアモルファスの酸化チタンを用いていたが、酸化チタンの結晶構造依存性を調べるため、正方晶系であるアナターゼ型を用いて検討を行った。

酸化チタンを用いたポリプロピレンの 280℃での高温高压水処理による生成水溶性有機物の収率の結晶構造依存性を Fig.5-11 に示す。実験結果からアナターゼ型の酸化チタンには IPA の生成は確認されず、同じ酸化チタンでも結晶構造の違いによって大きな相違がみられ、プロピレンから IPA を生成させるには酸化チタンの構造はアモルファスが有効であることが示された。

正方晶系であるアナターゼ型とは異なり、アモルファスは無定形あるいは非晶質ともよばれ、原子の配列はあたかも液体金属のように乱れ短周期規則性は存在するが、結晶の原子配列を特徴づけている長周期規則性が喪失した状態である。このようなアモルファス状態ではダングリングボンドなどの配位不飽和性のサイトが高濃度で存在するため、表面の反応性は高く特異な触媒作用を示すことが期待される^[35]ことから、本条件で唯一ポリプロピレンから IPA が生成されたと考えられる。

一般にアモルファス合金は結晶質にもとづく構造上の欠陥(結晶粒界、転位、積層欠陥)を含まず、構造と組成の両面で理想的な均質性を有している。しかし、アモルファス状態は熱力学的には不安定であるため加熱や雰囲気の変化などによる結晶化、あるいは各種の化学的処理や触媒反応に伴って構造変化を起こしやすい^[35]。そのため、アモルファスの特性を反応条件下で維持しながら、触媒作用に反映させることが実用化に向けての一つの課題であろう。

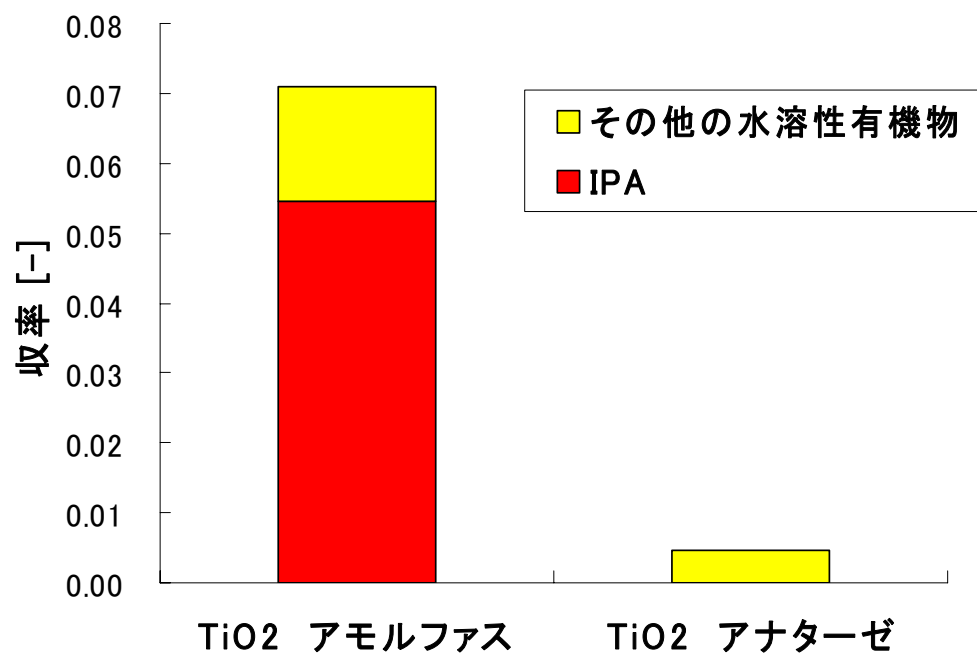


Fig.5-11 酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高圧水処理による生成水溶性有機物の収率の結晶構造依存性(280℃)

5.4 まとめ

本章では、3章で酸化チタンを用いた高温高圧水によりポリプロピレンから IPA の生成が確認されたことから、酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高圧水処理についてより詳しく検討を行った。

酸化チタンを用いたポリプロピレンの高温高圧水処理では、水のイオン積の高い条件で IPA の生成が促進されることが確認された。これはポリプロピレンが加水分解することによりプロピレンが生成し、生成したプロピレンが水和反応することにより IPA が生成されていると考えられる。しかし、処理後もポリプロピレンの残渣が見られることから、本条件ではポリプロピレンに対する酸化チタンの分解促進効果は小さいと考えられる。そのため、IPA を高収率で得るためにはポリプロピレンを分解させる過程が重要である。

第六章 流通式反応器によるポリプロピレン分解過程と 酸化チタンを用いた IPA 生成過程を分けた 2 ス テップシステム

6.1 実験概要

酸化チタンを用いた高温高压水処理によりポリプロピレンから IPA が生成することが示されたが、その最適温度(280℃)では処理量が少なく、処理後もポリプロピレンの固体が残ってしまった。そこでまずポリプロピレンを分解して固形物を無くし、得られたポリプロピレン分解物を、酸化チタンを用いた処理により高収率で IPA にさせようと考えた。

ポリプロピレンの分解に関して、第 2 章で回分式反応器を用いた高温高压水処理によりポリプロピレンの個体を無くすことができたものの、連続処理が困難な回分式反応器単独での注射器処理は現実的とは言えない。医療機関では、場所によっては頻繁に注射器が使われ、そのつど迅速に処理が行われる処理システムが望ましい。この場合、回分式反応器単独ではなく、流通式反応器を用いた連続処理システムが効果的であると考えられる。

これまでに実用化された超臨界水酸化法による連続処理システムは、分解対象物が液体状(もしくは懸濁状態)のものが主流となっている。PCB 処理プラントにおいて、分解対象物の PCB をエマルジョン化して供給する方法^[44]や、低レベル放射性廃棄物の分解処理において、粉末状の廃イオン交換樹脂をスラリー状態で供給する装置^[45]などがその例である。したがって、目指すべき医療廃棄物の注射器処理プロセスには、分解対象物である注射器を反応器へ連続的に供給するための溶融処理工程が

要求されることとなる。

そこで立野の研究^[11]では、前段で医療廃棄物を溶融し、後段の管型反応器で超臨界水酸化法による連続処理を行う2段階処理プロセスを考案し、製作した2段階式溶融－流通式処理装置を用いて注射器の連続処理を安定的に行うことに成功した。また、医療機関での運用を想定した処理システムとして、Fig.6-1 に示すような、溶融炉を並列で設け、溶融処理の終わったものから順次後段へ送液する処理システムを考案した。これにより医療機関で排出される大量の注射器を処理できる、コンパクトなオンサイト処理システムが可能になると期待される。

以上のことから本研究では、ポリプロピレンの分解過程として連続処理への応用が可能な流通式反応器による実験的検討を行い、そこで得られたポリプロピレン分解物を、酸化チタンを用いて処理することによりポリプロピレンから高収率でIPAを生成させるシステムについて検討を行った。

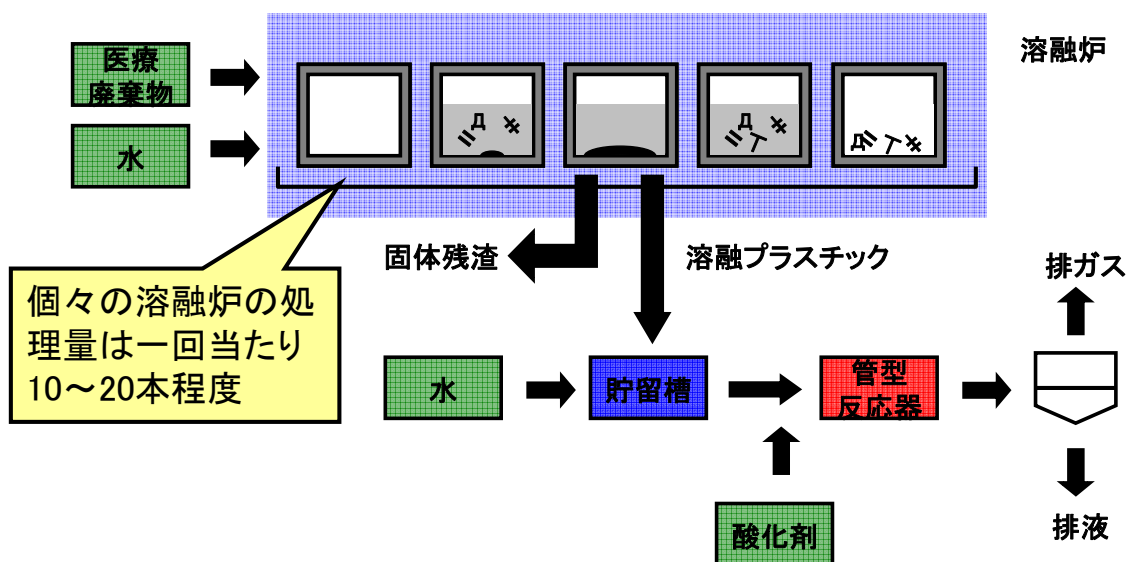


Fig.6-1 立野考案による2段階処理プロセス^[11]

6.2 流通式反応器における実験方法

製作した実験装置の全体概略図を Fig.6-2 に示す。この実験装置では、ポリプロピレンの固結による配管閉塞を防ぐため、熔融炉と反応器を同時にサンドバスにて加熱できるように直結した単純な構造を取った。

[実験装置]

装置を構成する主要な処理パーツは以下の通りである。

●熔融炉: ϕ 1/2 インチ、内容積 6 mL (SUS316 製)

注射器を後段の反応器へ送液するための熔融処理を行うものである。

作成には 1/2 インチのステンレス管及びレギュラー (Swagelok、SS-810-R-4/2) を用いた。装置をサンドバスに入れた際にポリプロピレンがいきなり流れ出さないように、熔融路管の後ろに 10 μ m のフィルターを取り付けた。その管の中に細かく裁断したポリプロピレン製注射器片を封入した。

●固定床管型反応器: ϕ 1/2 インチ、内容積 10 mL (SUS316 製)

熔融炉を通過したポリプロピレンを高温高圧水によって分解するものである。

作成には 1/2 インチのステンレス管及びレギュラー (Swagelok、SS-810-R-4/2) を用いた。反応器入口部に熱電対を挿入して、反応器内のプロセス温度とした。

●インラインフィルター: ポアサイズ 7 μ m (Swagelok、SS-4TF-15)

分解しきれなかったポリプロピレンや流出した配管の金属かす等の固形物が処理後の溶液に含まれると、長時間の装置運転で背圧弁部分に蓄積し、圧力調整が不安定

になるばかりでなく、背圧弁に不具合が生じる恐れもある。

今回は、Swagelok のインラインフィルターを背圧弁の直前に設けることで、固形物の除去を行うことにした。

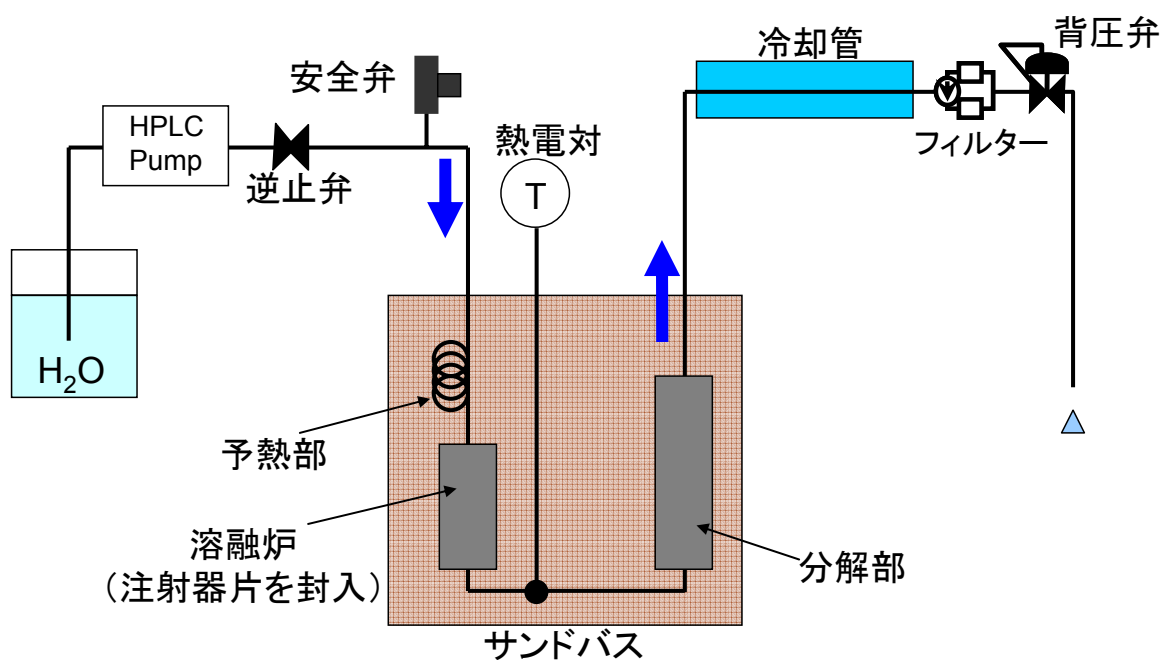


Fig.6-2 流通式反応装置の全体概要図

[実験方法]

高圧送液ポンプを用いて蒸留水を供給し、ポンプの流量を調節することで、溶解したポリプロピレンの送り出す速さを変化させた。背圧弁で装置全体の圧力を 25 MPa に上げた後、溶融炉及び管型反応器部分を予め所定の温度に加熱させておいたサンドバスに挿入して超臨界状態とした。処理された排出液は逐次サンプリングし、TOC 計で TOC 濃度を測定した。

6.3 結果及び考察

6.3.1 流通式反応器を用いたポリプロピレン分解の温度依存性

370℃、430℃、450℃の反応温度でそれぞれ流速 2.0 mL/min にてポリプロピレン 0.1 g を分解処理した際の TOC 濃度の時間変化を Fig.6-3 に、その際排出された液の状態を Fig.6-4 に示す。

グラフと写真からわかるように、排出液の TOC 濃度と白濁具合とに関係が見られた。450℃では処理時間約 25 分で排出液の白濁はほぼなくなり、TOC 濃度も低い値でほぼ一定になった。430℃では同じ状態になるまで約 55 分かかった。処理後の装置内を見てもポリプロピレンの残渣がみられなかったため、各条件でポリプロピレンが分解されて白濁の液体になったと考えられる。450℃では 430℃のおよそ半分の時間で分解されたが、それは高温にしたことによる熱分解の促進と、密度の減少による流速の増大の効果であると考えられる。一方、370℃では TOC 濃度にあまり変化はなく、排出液は非常に薄い白濁液が一定して排出されていた。このことから 370℃ではあまりポリプロピレンの分解は進まず固体が残ってしまったと考えられる。

Fig.6-5 に 450℃の流通式処理で回収されたポリプロピレン分解溶液成分のマスバランスを示す。TOC の分析により、水溶性有機物の生成量は全体の 3.5%に過ぎず、水上置換法によるガス生成量測定でもガスの生成が認められなかったため、約 96.5%が水に溶けない有機物(油)の状態であると考えられる。

Fig.6-6 に 450℃の流通式処理で回収されたポリプロピレン分解溶液成分の GC-FID による測定結果を示す。多数のピークが見られることから、流通式反応器の高温高圧水分解により、ポリプロピレンはさまざまな炭素数の炭化水素になることが示された。

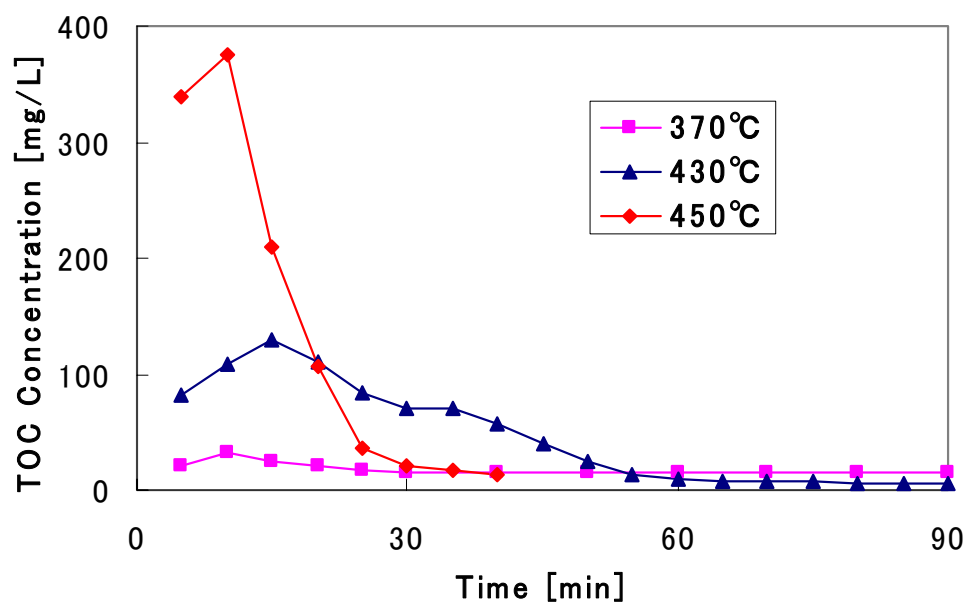


Fig.6-3 流通反応器によるポリプロピレン分解処理後の
排出液中残存 TOC 濃度の時間推移の温度依存性 (25 MPa)

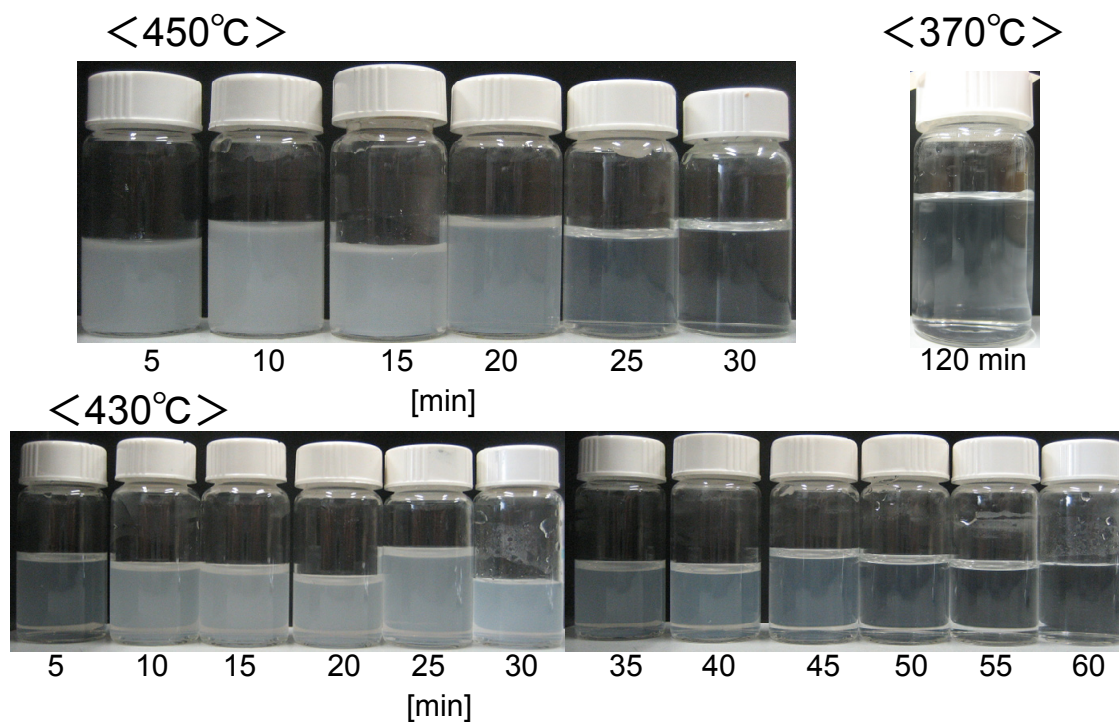


Fig.6-4 流通式反応器によるポリプロピレン分解処理後の排出液の時間推移
(370°C、430°C、450°C)

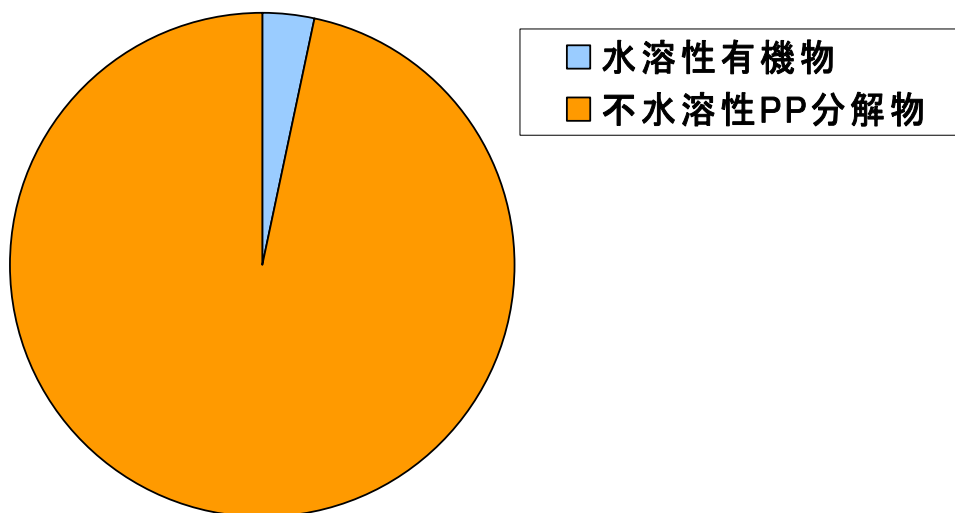


Fig.6-5 流通式処理によるポリプロピレン分解溶液のマスバランス(450°C)

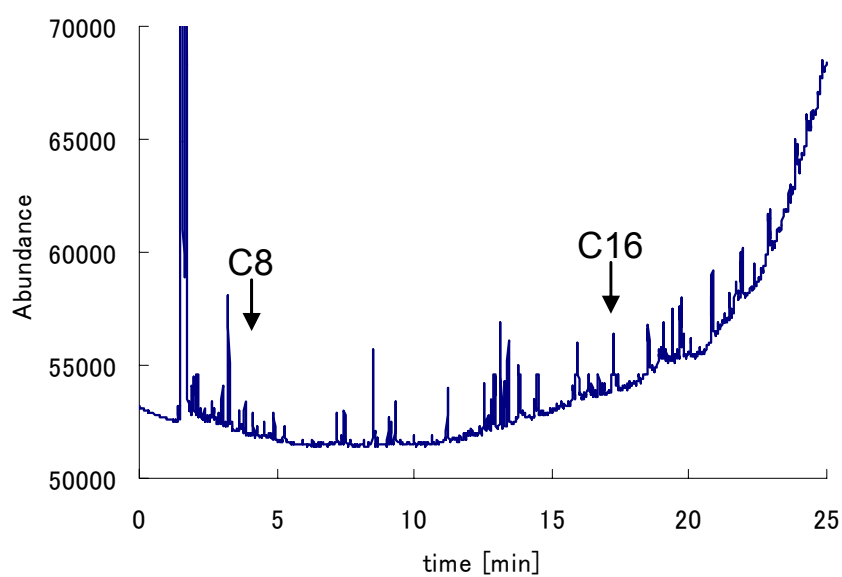


Fig.6-6 流通式処理によるポリプロピレン分解溶液成分(450°C)

6.3.2 流通式反応器を用いた 450℃処理でのポリプロピレン分解の流速依存性

Fig.6-7 に 450℃の反応温度で流速 2.0 mL/min と 4.0 mL/min (分解部での滞留時間はそれぞれ、80 s、160 s) でポリプロピレン 0.1 g を分解処理した際の TOC 濃度の時間変化を示す。

実験の結果から 450℃にて流速 4.0 mL/min で処理を行うことにより、約 10 分で排出液はほぼ透明になり TOC 濃度が低い値で一定になった。処理後の装置内にもポリプロピレンの残渣が見られないことから、この条件でも分解処理が可能であることがわかった。

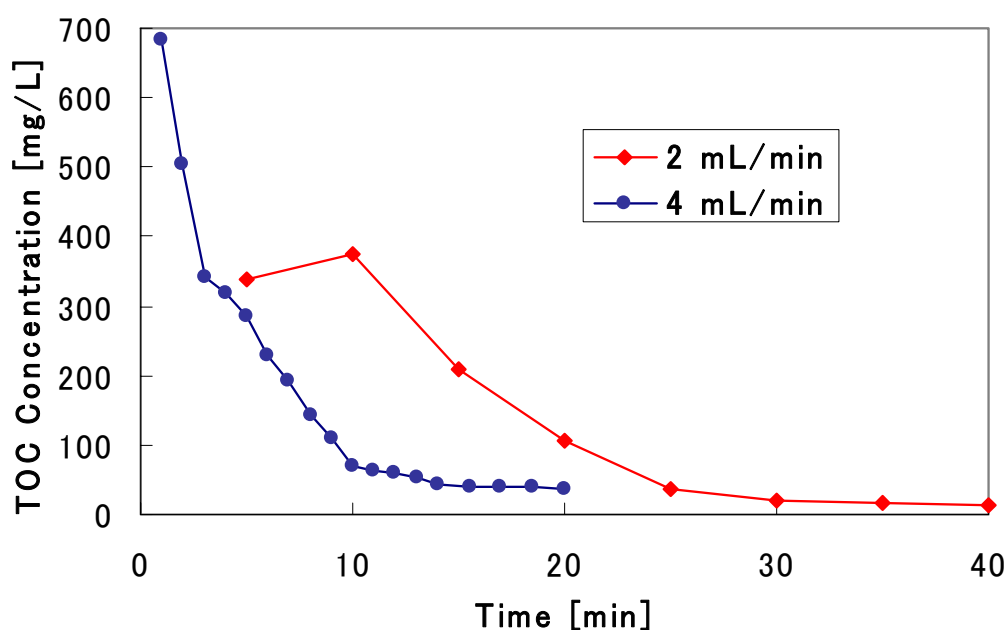


Fig.6-7 流通式実験装置によるポリプロピレン分解処理後の排出液中残存 TOC 濃度の時間推移の流速依存性 (25 MPa)

6.4 回分式反応器による酸化チタンを用いたポリプロピレン分解物の高温高压水処理実験

6.4.1 実験方法

反応温度 450℃、圧力 25 MPa、流速 4 mL/min の条件の流通式処理で回収されたポリプロピレン分解溶液 5 mL を、2 ステップ目の操作として回分式反応器に酸化チタン 0.4 g とともに封入し、サンドバスにおいて反応温度 280℃で 1～4 分の処理を行った。その後は第 2 章と同様の作業を行った。

また、流通式反応器に充填した PP が全て分解されたと仮定して、ポリプロピレン分解物溶液のポリプロピレン分解物の濃度を求め、そこからポリプロピレン分解物溶液の炭素数を算出し、ポリプロピレン分解物溶液 5 mL の炭素量における IPA の炭素量の割合を収率として求めた。

6.4.2 結果及び考察

450℃の流通式処理で回収されたポリプロピレン分解溶液を、酸化チタンを用いて回分式処理した際の生成物の炭素変換率を Fig.6-8 に示す。処理時間 2 分で IPA 生成量がほぼ一定になり、ポリプロピレンからの収率は 57.7%と高収率であった。

ポリプロピレンが固体の状態での酸化チタンによる処理では、同条件で IPA 生成量が最大になるのに約 30 分かかっていたが、予めポリプロピレンを高温で分解させておくことにより、酸化チタンの処理による分解の工程が大幅に削減されたために、短時間の処理で IPA が多く生成したと考えられる。

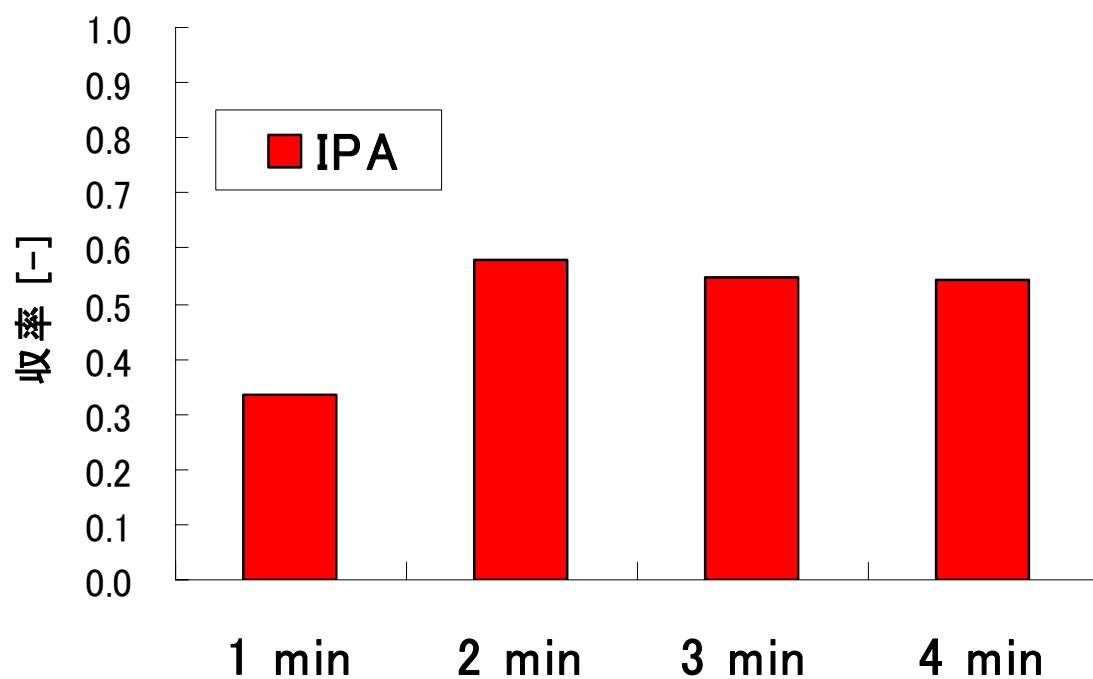


Fig.6-8 酸化チタンを用いたポリプロピレン分解物処理による IPA への収率 (280°C)

6.5 まとめ

本研究で酸化チタンを用いた高温高圧水処理によりポリプロピレンから IPA が生成することが示されたが、その最適温度 (280℃) では処理後もポリプロピレンの固体が残ってしまったため、本章ではポリプロピレンをまず高温で分解して固形物を無くし、得られたポリプロピレン分解物を酸化チタンを用いて処理を行う 2 ステップシステムの検討を行った。ポリプロピレンの分解に関して、小型の処理装置で大量の注射器を処理するためには連続処理が望ましいため、熔融炉を並列に複数個設けて熔融処理の終わったものから順次後段へ送液するなどの連続処理システムに応用が可能な流通式反応器による実験を行った。

流通式反応器による処理により、ポリプロピレンはエマルションの状態で回収された。流通式処理で回収されたポリプロピレン分解溶液を、2 ステップ目の操作として回分式反応器で酸化チタンを用いた処理を行うことにより、ポリプロピレンから IPA への収率は 57.7%となった。このことからポリプロピレンから高収率で IPA を得るためにはポリプロピレン分解過程と酸化チタン処理過程の各ステップを分ける必要があることが示された。

第七章 結言

本研究では、感染性医療廃棄物の無害化処理技術として、高温高压水を用いた注射器処理法の可能性を探るために実験的検討を行った。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

高温高压水によるポリプロピレンの処理では、450℃、25 MPa の条件で 30 分程度の処理により固体を無くすことが可能であることが示されたが、処理後の主な生成物はさまざまな炭素数の炭化水素からなる油の状態であった。そこで、より処理を進めるためにさまざまな触媒を用いて行ったところ、ニッケルを用いた処理によりポリプロピレンの分解が促進されガス化が進行することが確認され、酸化チタンを用いた処理により水のイオン積の高い条件で IPA の生成が促進することが確認された。IPA 生成量が最大になった温度条件では処理後にポリプロピレンの固体が残ってしまったが、ポリプロピレン分解過程と IPA 生成過程を分けた 2 ステップシステムによりポリプロピレンから高い収率で IPA に変換することができた。また、流通式反応器への展開により注射器連続処理の可能性を示すことができた。

本研究では、流通式反応器を用いた処理と、触媒を用いた処理を独立に反応させていたが、実際の医療機関での運用を想定した場合、各ステップを連続的に処理できるようなシステムが望ましい。ポリプロピレンの分解と、触媒を用いた水和の各ステップを流通式で繋ぐことができれば、連続処理の可能性がひろがると考えられ、さらなるシステムの改良が期待される。

参考文献

- [1] 厚生省：厚生白書 社会保障と国民生活 (1999)
- [2] 環境省：廃棄物処理法に基づく感染性廃棄物処理マニュアル（感染性廃棄物処理マニュアル） (2004)
- [3] 医療廃棄物処理の実態と展望, シーエムシー (2001)
- [4] Putri Palupi Kusumaningrum：超臨界水酸化処理技術導入による院内の医療廃棄物処理システムの設計, 東京大学工学部化学システム工学科卒業論文(2008)
- [5] 田中勝・松島肇・酒井伸一：医療系廃棄物の排出動態, 文部省重点領域研究 N32-07 村山班昭和63 年度報告書, pp.4-20 (1989)
- [6] 田中勝編著：医療廃棄物白書2007, 自由工房 (2007)
- [7] 週刊廃棄物新聞編集部加藤文男編：医療廃棄物の適正処理をめざして-病院・処理業者・行政の取り組み-, 日報 (1998)
- [8] 朴明玉・青山勲・田中勝：医療（感染性）廃棄物の中間処理の滅菌効果および安全性の評価, 廃棄物学会論文誌, Vol.16, No.4, pp.318-324 (2005)
- [9] 松島肇・宮澤雄一：感染性廃棄物処理の現状と問題点, 安全工学, Vol.43, No6, pp.420-426 (2004)
- [10] 野々上友也：超臨界水酸化法を用いた医療廃棄物の新規無害化処理システムの開発, 東京大学大学院修士論文 (2007)
- [11] 立野良：超臨界水酸化法を用いた感染性医療廃棄物の新規オンサイト処理システムの開発, 東京大学大学院修士論文 (2008)
- [12] Haar, L.; Gallagher, J. S.; Kell, G. S. NBS/NRC Steam Tables; Hemisphere: Washington, DC. (1984).
- [13] Uematu, M.; Frank, E. U. Static dielectric-constant of water and steam. J. Phys. Chem. Ref. Data, 9, 1291 (1980).
- [14] Marshall, W. L.; Frank, E. U. Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10,000 bars. New international formulation and its background. J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 295 (1981).
- [15] 山本宜久:超臨界水酸化法による医療廃棄物の処理に関する研究, 工学院大学卒業論文 (2005)
- [16] 白土哲:超臨界水酸化法による固形医療廃棄物の分解挙動に関する研究, 工学院大学卒業論文 (2006)
- [17] 田中勝・金子直樹・高原成明・仁田由美:多量排出事業者の先進事例調査, 医療廃棄物研究, Vol.17, No.1, pp.35-42 (2004)
- [18] R.L.Smith. Physical Properties for Water. Version 5.1 (H2O v 51.bas),東北大学 (2002)
- [19] SU Lei ; WU Xueua ; LIU Xiuru ; CHEN Liying ; CHEN Keyu ; HONG Shiming.

Effect of Increasing Course of Temperature and Pressure on Polypropylene Degradation in Supercritical Water, Chin. Eng.,15(5) 738-741 (2007)

[20] 木下睦・菅井裕一・竹森進也・小泉信吾・金放鳴・榎本兵治・守谷武彦：超臨界水によるポリエチレン・ポリプロピレン・ポリスチレンの分解, 環境資源工学, Vol.52, Nol.1, pp.5-13 (2005)

[21] 松井哲治, 大西将史：超臨界水中でのポリプロピレンの軽質油への分解, 日本化学会誌, 2002 年度, Vol.3, pp.441-447 (2002)

[22] K. Tomita and Y. Oshima : Stability of Manganese Oxide in Catalytic Supercritical Water Oxidation of Phenol, Ind. Eng. Chem. Res., 43, pp.7740-7743(2004)

[23] Fumoto, E.; Tago, T.; Tsuji, T.; Masuda, T. Energy Fuels 2004, 18,1770–1774.

[24] Fumoto, E.; Tago, T.; Masuda, T. Energy Fuels 2006, 20, 1–6.

[25] Fumoto, E.; Tago, T.; Masuda, T. Chem. Lett. 2006, 35, 998–999.

[26] Xu, X.; Matsumura, Y.; Stenberg, J.; Antal Jr, M. J., “Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water” Ind. End. Chem. Res., 35, 2522 (1996)

[27]Yang, H. H.; Eckert, C. A.,” Homogeneous Catalysis in the Oxidation of p -Chlorophenol in Supercritical Water”, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2009 (1988)

[28] Minowa, T., Zhen, F., Ogi, T., Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali ornickel catalyst. J. Supercritical Fluids, 1998, 13, 253-259

[29] Minowa, T., Ogi, T., Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst. Catalysis Today, 1998, 45, 411

[30] Minowa, T., Ogi, T., Yokoyama, S., Hydrogen production from wet cellulose by low temperature gasification using a reduced nickel catalyst, Chem. Lett. 1995, 286, 937-938.

[31] Minowa, T., Fang, Z., Hydrogen production from cellulose in hot compressed water using reduced nickel catalyst: product distribution at different reaction temperatures. J. Chem. Eng. Jpn.1998, 31, 488-491.

[32] Minowa, T., Ogi, T., Yokoyama, S., Effect of pressure on low temperature gasification of wetcellulose into methane using reduced nickel catalyst and sodium carbonate. Chem. Lett. 1995, 280,285-286.

[33] Elliott,D.C., Sealok, L.J.Jr, and Baker, E.G.,Chemical Processing in High-pressure Aqueous Environments. 2.2Development of catalysts for gasification Ind. Eng. Chem. Res. 1993,32,1542-1548

[34] 佐古猛・岡島いづみ：有機物のガス化方法,公開特許公報,特開2003-201486

[35] 小野嘉夫・御園生誠・諸岡良彦：触媒の事典, 朝倉書店

[36] J.R.Rostrup-Nielsen, Catalysis, Science and Technology, vol.5, p.1 Springer-Verlag(1984)

- [37] Li, M.; Shen, J.; Ge, X.; Chen, X. Characterization and catalytic performance of supported molybdophosphoric acid catalysts for the oxidation of propylene to acetone. *Appl. Catal. A: Gen.*, 206, 161 (2001).
- [38] Watanabe, M.; Osada, M.; Inomata, H.; Arai, K.; Kruse, A. Acidity and basicity of metal oxide catalysts for formaldehyde reaction in supercritical water at 673 K. *Appl. Catal. A: General*, 245, 333 (2003).
- [39] 富田賢吾, 超臨界水中の固体酸触媒反応の反応工学的解析, 平成15年度, 東京大学工学系研究科化学システム工学専攻, 博士論文
- [40] 佐藤修 他, 石油学会第49回年会講演要旨, p.109(2006)
- [41] 後藤元信, 梅田慈, 児玉昭雄, 広瀬勤, 永岡昭二, 高分子論文集, 58, pp.548-551(2001)
- [42] Li, M.; Shen, J. Microkinetic analysis for the selective oxidation of propylene to acetone over vanadia/titania. *Appl. Catal. A: Gen.*, 246, 351 (2003).
- [43] Li, M.; Shen, J. Selective oxidation of propylene to acetone over supported vanadia catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 72, 263 (2001).
- [44] 超臨界流体の最新応用技術, エヌ・ティー・エス, p.156 (2004)
- [45] 山田和矢・赤井芳恵・高田孝夫: 超臨界水を用いた廃棄物処理システム, 東芝レビュー, Vo.56, No.9, pp.58-61 (2001)

謝辞

この修士論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻大島研究室において、大島義人教授のご指導のもとに行った研究をまとめたものです。本研究を行うにあたり、多くの方々からご助言や多大なご協力を賜りました。皆さまに、この場をお借りして御礼申し上げます。

大島義人教授

大友順一郎准教授

鎌田美奈さん、川松敬子さん、石川香織さん、富田賢吾さん、林瑠美子さん、澤井理さん、主原愛さん、大熊浩正さん、荒川健吾さん、石原真悟さん、渡辺潤さん、秋月信くん、生駒健太郎くん、今野俊生くん、藤井達也くん、松本祐太くん、大石淳矢くん、嶋田五百里くん、古本雄大くん、松木健祐くん、岳真太郎くん、古橋優磨くん、李大貴くん、坂本良輔くん、種部毅くん、安へいさん、小渕喜一くん、高坂文彦くん、小川琢哉さん、柴田一聖さん、野々上友也さん、立野良さん、根津友紀子さん

副査の島田荘平准教授はじめ、環境システム学専攻教職員の皆さま

環境安全研究センター 布浦鉄兵准教授

東洋高压株式会社 亦部章弘さま

大島義人教授には、ディスカッションなどでの確で丁寧なご助言、ご指導をしていただきました。心より御礼申し上げます。

大友順一郎准教授には、ゼミで数々の貴重な意見を賜り、大変参考になりました。

富田賢吾さんには、ことあるごとに研究に関して具体的な相談に乗っていただきありがとうございました。

また、フットサル大会で怪我をした時は、皆さまには大変ご心配をお掛けしましたこと
をお詫び申し上げます。その際に、病院まで付き添ってくださった大友先生、鎌田さん、
事務の吉田さんに心から感謝しております。

その他、多数の方々にご協力を頂き、ありがとうございました。最後に、修士卒業まで
すべての面で私を支えてくれた両親に感謝いたします。

2010 年 2 月 吉村 一洋