



リグニンの含硫黄アルカリ処理による利用(1)

- DMS製造法の発展 -

種田 健造

少なくとも数年前までは、リグニンから工業的に製造し得るケミカルとしては、バニリンがあるのみであった。しかも、このバニリンはその工業的な誕生が比較的早かった¹⁾にもかかわらず、工業的製造条件での収率が低いことや用途の点で、またその化学反応性に基づく有機合成原料として発展する可能性の点で、これに多くを期待することが難かしいと考えており、現在に至るも、リグニンの用途開拓の主役たり得ない現状にある。

ところが近年、今一つリグニンからの有用なケミカルとして、クラフトパルプ廃液からジメチルサルファイド(CH₃)₂S(以下DMSと称す)を主とする含硫黄有機化合物の製造に関する研究が盛んとなり、アメリカのCrown Zellerbach Corporationでそのプロセスの確立されたことが報じられている^{2,3,4,5)}。

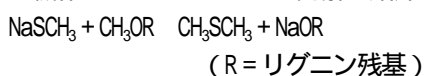
また最近DMSから簡単な酸化によって得られるジメチルスルフォオキシド(CH₃)₂SO(以下DMSOと称す)は世紀の新薬として多数の製薬会社に注目されていることが最近の新聞紙上に報道された⁶⁾。一方リグニン化学の重鎮として知られるフィンランドのT. Enkvistをリーダーとするヘルシンキ大学の化学技術陣はDMS等の揮発性物質を採取するためのリグニン処理で、同時に収得される不揮発性の分解生成物についても、その工業的な利用面の開拓に当たっており、昨年フランスのグルノーブル大学で行なわれた国際シンポジウムにおいても、リグニン廃液からDMSおよびピロカテュール系物質の生成機作ならびに工業的利用の可能性について報告がなされた⁷⁾。

以上の処理法は、硫黄を含んだアルカリ溶液によってリグニンを加圧加熱することに基づくものであり、リグニンの工業的利用法として極めて有望であると思われる。

以下、(1) DMS製造法の発展、(2) 反応機作、(3) DMS誘導体および(4) 脱メチルリグニンの利用の順にこの処理法の概括を行なってみたいと思う。

1. アメリカ特許に見る発展

E. Hagglundは、木材をアルカリ蒸解するとメトキシ基の一部が離脱すること、硫化ソーダを含む硫酸塩法廃液を蒸煮すると離脱するメチル基からDMS等の含硫黄化合物が生成することを明らかにし、この反応の機作についてのKlasonの見解を紹介した⁸⁾。



これら反応の詳細については後に触れるが、Hagglundはその後T. Enkvistと共にDMSの製造法について、1952年スエーデン、1955年アメリカの特許を取得している^{9,10)}。

これらの特許によると、その方法は、固形分54%の濃縮黒液にNa₂S3.4%を添加し、加熱してまず水分を除去する。その後300 ℃に4時間加熱してDMSを得、併産するメチルメルカプタンCH₃SH(MM)も350 ℃でCdSの触媒上を通し、DMSに変化させるといものである。DMSの収率は64 lb./ton pulpである。この特許はリグニン廃液の高温蒸煮というよりは、寧ろ乾燥状態の熱分解というべき処理に近い。1957年Crown Zellerbach Corp.では連続化を目的とした極めて実用的な特許を取得した。すなわち同社のM. E. CisneyとJ. D. Wethern²¹⁾は固形分46.8%、pH12.6の黒液5.7kgに40grの元素硫黄を加え、オートクレーブ中に攪拌しつつ250 ℃に加熱し、10分間保持して後ガスを放出して、固形分含量に

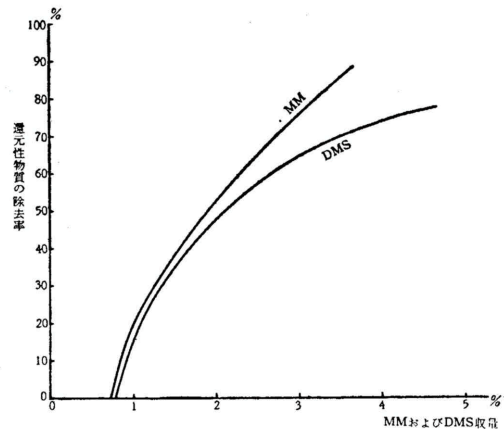
対し3.26%の粗DMSを得、さらにこれを蒸留して2.87%の純DMSを得た。この方法はアルカリ性の廃液に元素硫黄を加えることで反応速度を大きくし、反応条件を切下げてなおかつDMSの収率を増加せしめたこと、またDMSを採取した後にその残液をクラフトパルプ廃液の蒸解薬品回収工程に還流せしめた点に特徴があり、同社の現在の工業的なDMS製造法の基礎になっているように思われる。

1958年同社のD. Goheenはリグニンのメトキシル基が切れてMMからDMSへと段階的に反応の進行することを利用して、これを主にMMの生成でとどめる方法を提案した¹¹⁾。これによると、固形分53.2%の濃縮黒液を硫酸でpH12.4とし、約0.9%の硫黄を添加してオートクレーブ中で攪拌しつつ215~220 に35分保持し、生成ガスを連続的に放出し、廃液固形分の2.43%に当るMMと若干のDMSを得ている。

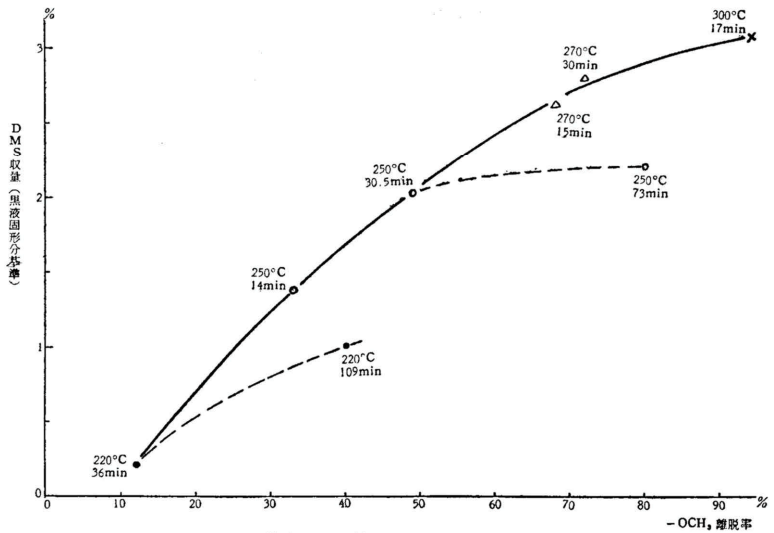
1959年同社のM. CiseyとD. GoheenはMMをDMS生成反応系に添加してDMSの収率の増加を狙った方法を提案した¹²⁾。即ち固形分53.4%の黒液にそのメトキシル基の化学当量にほぼ等しいMMと濃度30%のNaOH液25%を添加し、65~70分で温度を240 とし、10分間保持して、生成ガス中に理論量の53%、消失したMMの62%に相当するDMSを得た。この方法はHagglundらの特許⁹⁾にある300 4時間処理に較べてその反応条件が極めて緩和である点に特徴がある。

同年、D. Goheen, W. Hearon, M. CiseyおよびJ. Wethernは工業リグニンにその生成過程で混入しやすい還元性物質がMMやDMSの生成にマイナスの影響があることを見出した^{13, 19)}。すなわち亜硫酸廃液等糖類を含む原料を使用する場合は、まず醗酵によってこれを除き、

Na₂S等を添加して処理するというもので、220に40分反応させた場合のMMおよび240 に処理した場合のDMSの収率は還元糖の除去率によって第1図のように変化すると説明している。1961年West Virginia Pulp and Paper CompanyのF. J. BallとR. Pueschelは、黒液に何れの形態の硫黄をも加えることなしにこれを加熱加圧(その蒸気圧以上に)するだけでDMSを得るとの特許を取得した²⁰⁾。すなわち固形分35.35%のトール油を除いた濃縮黒液を220 ~ 300 に加熱加圧し、フラッシュしてDMSを得、その後脱メトした液に硫酸を



第1図 亜硫酸廃液からMMおよびDMSの生成量



第2図 濃縮黒液からのDMS

加えてpH9.5とし、リグニンを沈澱させ、さらに残液を酸性にして脂肪酸を抽出している。黒液のメトキシ基減少率とDMS収量の変化は第2図の通りで、また脂肪酸類の収量は20~25g/l - BLであった。その後 West Virginia Pulp and Paper Companyがこの方法の実用化にどの程度力を注いでいるかは報告が見当たらない。

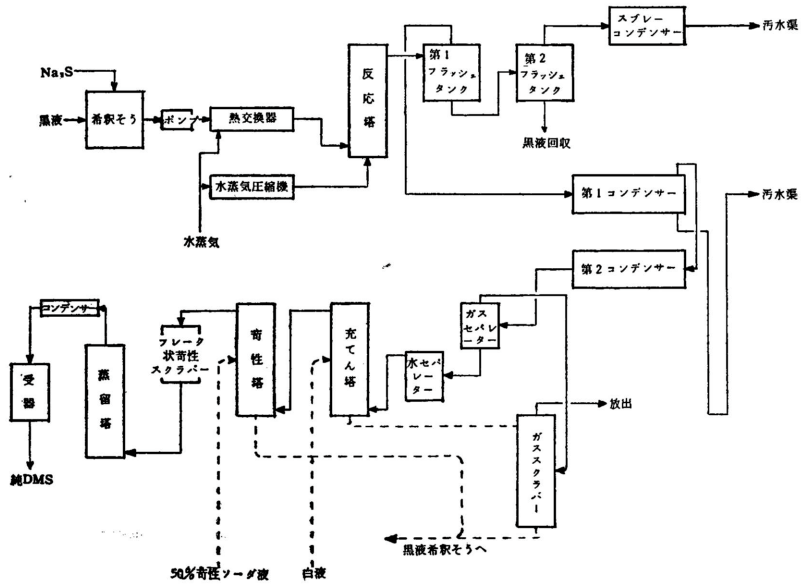
2. パイロットプラント

1954年初めから、DMSの製造法の研究を始めた Crown Zellerbach Corp. では、その研究成果を企業化へと発展させるべく、1956年ワシントン州の Camasにある同社研究所のクラフト工場に近接してDMS生産量1,500,000lb/yrのパイロットプラントを設立した¹⁴⁾ (別の報告によると、このパイロットプラントの規模は2,000,000lb/yr²⁾ 3ton/dayまたは1,000,000lb/yr⁵⁾ 1.5ton/dayという)。このプラントは連続式でその根本原理は Hagglund および Enkvist の特許⁹⁾にある。Hagglund らは前述のように300 , 4時間というかなり高度の処理を行なっているが、Crownによって改良法が発見されており、反応温度230~240 , 滞留時間も数十分と短く、しかもMMのDMSへの転化装置も使用しない

で、Hagglundらの方法で得た収量に近い60lb/ton pulpのDMSを得ている。
パイロットプラントのフローダイアグラムは第3図の通りで、クラフト工場の多重効用缶で濃縮中の黒液(固形分約50%)をサイドカットしてパイロットプラントに供給するようになっている。以下簡単に説明すると、この黒液に硫黄化合物(

Na₂Sと思う)を溶解しプランチャーポンプで計量しながら93 の液を熱交換器に送り、圧力を42kg/cm²とする。27kg/cm²の水蒸気を使って間接加熱し、液は216 に熱せられる。この液は反応塔に送入されると同時に水蒸気が直接吹込まれて230~260 の反応温度に達する。吹込水蒸気は間接加熱に使ったものと同じ水蒸気をコンプレッサーを通して圧入するものである。反応塔は簡単な耐圧容器で、最高収量のDMSが得られるような滞留時間で反応液がこの塔を通過するように調節される。反応塔出口の圧力調節弁の操作は、黒液ポンプと水蒸気コンプレッサーの高圧側圧力を支配することになる。

反応した液は、第1フラッシュタンクに送られるが、ここで温度と圧力は、DMSの大部分が気相に移行する処まで下げられる。蒸気相は圧力調節弁を通してフラッシュタンクを去り、また脱メチルされた黒液は液面調節しつつ排出される。この黒液は第2フラッシュタンクで大気圧にまで下げられ、黒液はクラフト回収系にまわし、蒸気は僅少のMMの臭気を除くために、スプレーコンデンサーを通して放出する。大規模装置では、フラッシュ操作の熱回収を経済的に考える必要がある。第1フラッシュタンクからの蒸気はDMS, MM, 有機多硫化物類, 水および不活性ガス



第3図 DMSパイロットプラントのフローダイアグラム

(主にCO₂)を含んでいる。水の大部分は、第1コンデンサーで70℃で除く。この温度はDMSの損失を防ぐため、出来るだけ高いことが望ましい。生成する熱い凝縮水は、コンデンサーの操作圧を保つために液封柱を通して下水渠に流される。

第1コンデンサーを通過した蒸気は第2コンデンサーに送られ、30℃位にまで冷却(DMSの沸点は37℃)され粗DMSが凝縮する。非凝縮ガスはガススクラバーに送り僅かに含むMMを除く。DMSも若干含まれているがこれはスクラバーでは除かれない。臭気を除くためには大気中へ放出する前にDMSも除かなければならないが、このための装置はプラントに含まれていない。粗DMSはセパレータータンクに送られ、そこで2層に分離する。上層はDMS85%、MM10%、多硫化物5%およびこんせきの水よりなり、下層は若干のDMSを溶解した水からなる。この水層は界面位制御装置によって汚水渠に棄てられる。この制御装置は上下両層の誘電率が極端に相違することを利用したものである。第1フラッシュタンクからの水は、その殆んどが第1コンデンサーで比較的高温で除かれているので、ここで放棄する水にもなわれないDMSの損失は問題とならない。粗DMSは充てん塔でクラフトプロセスの白液と接し、MMはCH₃SNa、H₂SiはNa₂S、CO₂はNa₂CO₃として除かれ

る。白液はDMSより比重が大きく混和しないのでここで利用された。ここから出る白液はガススクラバーを通してスラフトプロセスで使用される。

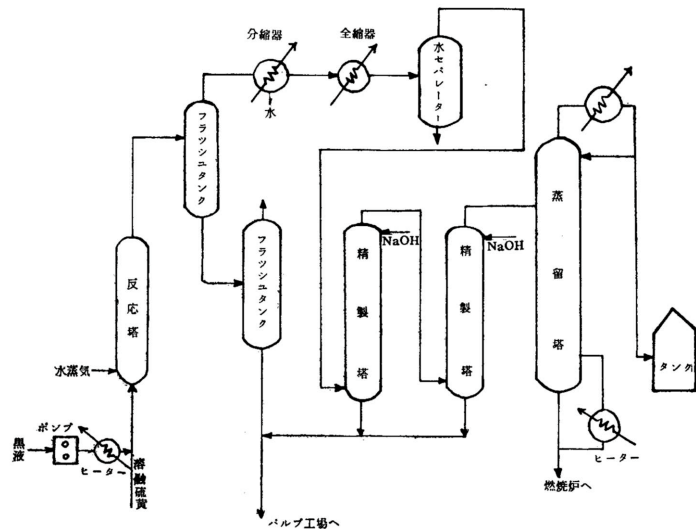
かくしてMM等の不純物を大部分除いたDMSは充てん塔から苛性塔に送られ、50%NaOH液を通過して、溶解水分その他の不純物をさらに除く。DMSは最後にフレーク状苛性ソーダの層を通過して乾燥される。苛性ソーダは僅かに残る水を吸収してゆっくりと溶解し濃厚液となつてDMSとともに蒸留塔に送ら

れ、純DMSは塔頂から回収し凝縮の後補集される。一方塔底よりは少量の濃厚苛性が高沸点多硫化物をともなつて取出されこれは燃焼炉の方へまわされる。

このプロセスを企業化する場合の最も大きな問題は、高温の反応条件を得るために使用する熱交換器の設計にあった。このプロセスに用いる黒液は、粘度6センチポイズ(ヒマシ油程度)で約50%の有機物を含んでいるが、熱交換器中でスコーチング(焦げつき)を起さないようにしなければならない。とくに糖類が含まれる場合はこれが起りやすいので注意が必要であるという。

3. 工業装置の建設

上述のパイロットプラントの設置後、約4ヶ月の試験を経て、Crown Zellerech Corp. では1960年秋、ルイジアナ州 Bogalusa工場にDMS10,000,000 lb/yr (15ton/day)、DMSO 5,000,000 lb/yr (7.5ton/day) のコマーシャルベースに基づく連続プラントを建設した⁵⁾。このDMSプラントはパイロットプラントに較べて5~10倍程度の規模であるが、プロセスの根本的変更はなかった。このプラントの設立に当って、1954年初期に始まったCrownの研究陣のDMS企業化への努力はその頂点に達した。第4図はA. K. Hallerによって紹介されたDMSのフローダ



第4図 DMSコマーシャルプラントのフローダイアグラム

イアグラムである。⁵⁾

パイロットプラントの場合、反応塔に入る黒液には Na_2S が添加されていたが、こゝでは硫黄バランスを維持するためにE. Cisney らの特許²¹⁾に基づいて溶融硫黄が加えられている。反応温度は約235℃でパイロットプラントの場合とほぼ同じである。約 $1/2$ のメトキシ基が開裂し、その75%がDMSになるといわれる。反応が完結するに至るまで処理するのを避けているのは、リグニンその他の有機物が不溶性物質に縮合し、連続装置にトラブルが発生しやすくなるのを防いでいるためと思われる。

その他DMSの回収、精製および蒸溜の工程でパイロットプラントの場合と変っている点は、白液での精製が省略されている点と、固形苛性ソーダそうからとり出される苛性液が蒸留塔に入らず直接クラフトプロセスへの回収系にまわされる点である。DMS最終製品は、水分0.15%以下、MMO.05%以下、および固形物0.01%という。

なおDMS製造のさい副生するMMの回収工程は、設置されていない。これはそのプロセスの若干について未解決な難点があるためということである。MMは現在メタノールと H_2S から工業的に製造されており、その最大の用途は良質の家禽飼料であるメチオニン(含硫アミノ酸の一種)の製造原料となる点にある。

アメリカでのクラフト黒液からのDMSの潜在量は、45万ton/yr以上に達するが、それほどのマーケットはまだ形成されていない。

DMSの最大の用途はその誘導体の形で開拓される可能性が最も高い。誘導体については後述の予定であるが、そのうち最も有望なのはDMSの酸化によって得られるDMSOであろう。

DMSのDMSOへの酸化法としては三つの主要なプロセスがある。簡単に紹介すると、

(1) DMS過剰量をDMSO中にとけた NO_2 によって酸化する方法で、DMSOと未反応のDMSを分離した後、生成し

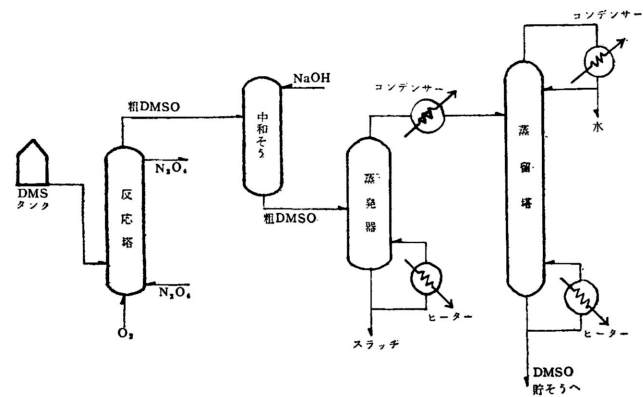
た NO を再び酸化して NO_2 とし、DMSO溶液の反応系へ回す方法で¹⁶⁾ドイツの Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff Aktiengesellschaftではパイロットプラントを設置したことがある。

(2) DMSと酸素を含んだガスを窒素酸化物類の触媒を用いて気相で反応させるもので、Stepan Chemical Co. で採用していた方法¹⁵⁾である。日本の東洋レーヨンでは1959年6月まで同社からDMSOを輸入していたが、爆発事故でそのプラントが完全に破壊し¹⁸⁾、爾後供給は断られたまゝである。

(3) 第3の方法はDMSが溶けているDMSO溶液中に触媒として充分の窒素酸化物を溶かし込み、この中に酸素を導入する方法である¹⁷⁾。この方法はスエーデンの Nitroglycerin Aktiebolaget でパイロットプラントに採用された方法で Bogalusaの Crown Zellerbachでもこの方法に基づいて工業化が行なわれている。

第5図はそのフローダイアグラムでDMSと酸素は反応塔の底部から導入されDMSOおよび四酸化窒素と混合される。酸素は酸化窒素の再酸化に使われる。塔頂から出た反応物は中和そうに入り、生成した僅かの酸類を苛性ソーダ希溶液で中和する。

次に粗DMSOは蒸発塔に流れ、DMSOと水は気化し、コンデンサーで液化された後蒸留塔に入れられる蒸留塔底部からはナトリウム塩を主とする重質なスラッチが取り出される。蒸留塔では水は塔頂から取り



第5図 DMSO プラント

出され、沸点の高い DMSO は塔底から取り出され貯そうに送られる。純度99.9%の製品が得られる。

Crown Zellerbach Corp. では以上の DMS, DMSO の他にレブリン酸の企業化にも成功しているが、これらの研究と指導を担当し、同社化学製品部の主要製品にまで発展させた責任者 Dr. William Montgomery Hearon はアメリカのCCDA (The Commercial Chemical Development Association 工業化学開発委員会) より1965年度の Honer Awardを受賞することになった²²⁾。

DMS および DMSO の生成はこれを反応式で示せば、まことに簡単な式に過ぎないが、新しい製品をコマーシャルベースにのせることは数多くの困難がともなう。Crown Zellerbach の工業化の努力とその成果は未利用資源リグニンを人類にとって有益なる物質となす極めて重要な1つの突破口を支えたものといえよう。

文 献

- 1) K. Kuroschner : J. Pr. Chem., **113**, 238 (1928).
- 2) W. G. Meyer and J. G. Coma : Chem. Eng. Prog., **54**, 178 (1958).
- 3) Chem. Eng. News **37**, No. 40, 19 (1959).
- 4) W. A. Hearon : TAPPI, **45**, 28A (1962).

- 5) A. K. Haller : TAPPI, **45**, 8 132A (1962)
- 6) 日刊工業新聞 : 昭和40年2月3日号など
- 7) 樋口 : 化学と生物, **3**, 53 (1965).
- 8) E. Hägglund "Chemistry of Wood" p. 490, New York (1951).
- 9) E. Hägglund and T. Enkvist, Swedish Pat. 136,268 (1952).
- 10) E. Hägglund and T. Enkvist, U.S. Pat. 2,711,430, June 21, 1955.
- 11) D. W. Goheen, U.S. Pat. 2,840,614, June 24, 1958.
- 12) D. W. Goheen and W. M. Hearon, U.S. Pat. 2,914,567, Nov. 24, 1959.
- 13) W. M. Hearon : For. Pr. J., **7**, 432 (1957)
- 14) T. H. Smedslund, U.S. Pat. 2,581,050, Jan. 1, 1952.
- 15) F. Hubnett and Koth Kein. U.S. Pat. 2,935,533, May 3, 1960.
- 16) G. A. Wetterholm and K. R. Fossan, U.S. Pat. 2,702,824, Feb. 22, 1955
- 17) Chem. Engir., March 21, 1960, page 86.
- 18) D. W. Goheen, W. M. Hearon, M. E. Cisney and J. D. Wethern, U.S. Pat. 2,914,568, Nov. 24, 1959.
- 19) F. J. Ball and R. Pueschel, U.S. Pat. 2,976,273, Mar. 21, 1961.
- 20) M. E. Cisney and J. D. Wethern, U.S. Pat. 2,816,832, Dec 17, 1957.
- 21) Chem. Eng. News, Jan. 25, 1965, page 90.

—林産指 木材化学科—

