クラフトリグニンからジメチルサルファイド製造に関する研究

榊原　彰*　鈴木清則**

Studies on the Production of Dimethylsulfide from Sulphate Lignin

By

Akira SAKAKIBARA and Kiyonori SUZUKI

目　次

I. 緒　言

クラフトリグニンと硫化ソーダの加熱により，ジメチルサルファイドが生成することは P. KLASON によって古くから認められているが，その後，HÄGGLUND その他による製造特許[1)]が提出されている。

* 北海道大学農学部林産学科　教授　工学博士
** 曾田香料株式会社（当時北海道大学農学部林産学科　学生）

この物質は工業的に興味あるもので，たとえば酸化によってジメチルスルフォキサイドを与えるが，それは溶剤としてすぐれた性質を有し，とくにポリアクリロニトリルの溶剤として知られている。また他の誘導体としてはジメチルサルファイドの塩素化誘導体は農薬およびその中間体としての用途を有し，将来さらに用途拡大が期待されている。アメリカの Crown Zellerbach 社ではジメチルスルフォキサイド，年800万ポンドの生産 (1965) があり，日本におけるその輸入量は年々増大し，1964年で1,298トンに達し，なお需要増大が見込まれている。

このような現況から，パルプ廃液利用の一環として興味深いものがあるので，その製造法の詳細な検討は有意義なものと考え，二，三の主要な条件を取り上げて要因とし，実験計画法に基づいて解析を試みた。この場合，単にジメチルサルファイドのみではリグニンの本質的な利用とはなりえないが，反応残渣は必然的にフェノール性水酸基に富み，分子量も低下しているので，その利用法にも期待がもたれる。そこで大略ではあるがペーパークロマトグラフィーによって成分をしらべてみた。

II. 試料と実験方法

(1) 試　　料

試料としては国策パルプ工業株式会社旭川工場製のアスパンド (N材クラフトリグニン) を用いた。その概略の分析値は次のとおりである。

分　子　量	500～2,000
メトキシル量	13.8%
硫　黄　分	<2%
水　　　分	4.21%

(2) 装　　置

内容20 mℓのステンレス製ミクロオートクレーブ6本組のアルミブロック電気加熱体に温度制御装置を付して使用した。

(3) 実験方法

試料約2gを精秤し，各条件ごとの薬液を加えてよく混和し，所要温度のブロック加熱体に入れ，一定時間後直ちに取り出して水中に投じ急冷する。これらの実験における溶液全量はすべて17 mℓ程度に調整した。

(4) ガスクロマトグラフィー

冷却後の反応液を100 mℓのメスフラスコに入れ，蒸留水を加えて100 mℓとしてよく振盪後，マイクロシリンジに5 $\mu\ell$ とってガスクロマトグラフィーに付した。その条件は次のとおりである。

装　　置: 日立パーキンエルマー F 6, フレームイオン型

カ ラ ム: 長さ 1 m, 固定相 tricresyl phosphate, 担体 Celite 545

空　　気: 1.2 kg/cm^2

水素ガス: 0.6 kg/cm^2

キャリアガス (N_2) 流速: 55 mℓ/min

注入口温度: 120°C

カラム温度: 150°C

ジメチルサルファイド (以後 DMS と記す) の定量はあらかじめ作成した検量線によった。検量線は DMS 希薄水溶液の濃度を正確にとり, ピークの高さと半価幅の積をプロットした。この場合, DMS 0.01～0.06 mℓ 間で直線関係がえられる。

(5) 反応残液のペーパークロマトグラフィー

反応残液を Fig. 1 のごとく分離し, F_1, F_2, F_3 のフラクションとした。

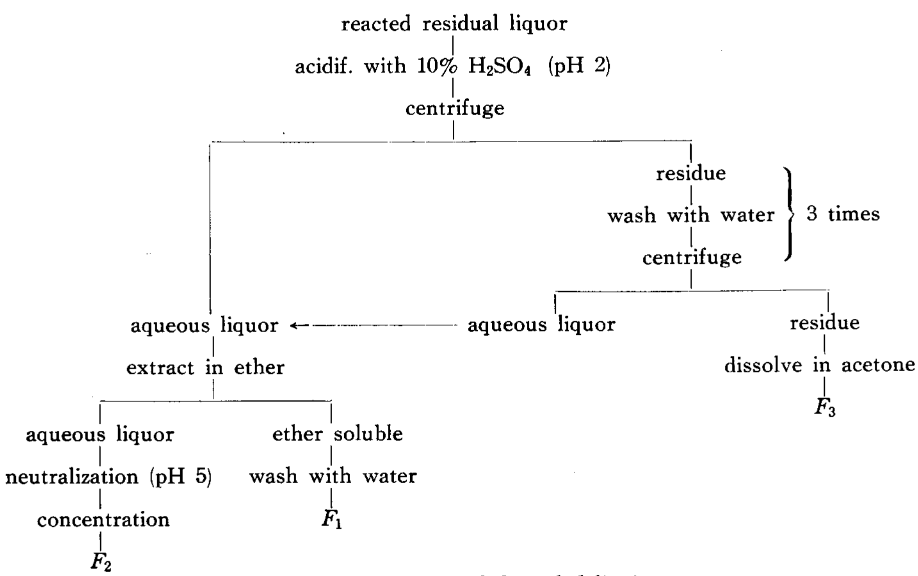

Fig. 1. Separation of degraded lignin.

F_2, F_3 はほとんどみるべきスポットを与えず, F_1 のみが各種フェノール類のスポットを与えた。

ペーパークロマトグラフィーには東洋濾紙 No. 54 を使用, 展開溶媒としては G II, G III の 2 種を用いた。

G II: xylene 100, methyl ethyl ketone 100, formamide 4.

この場合はあらかじめ濾紙を methyl ethyl ketone 8, formamide 2 の混液に 15 分間

浸漬した後，試料をスポットして展開した。

G III：ligroin 300，dimethylformamide 1.

前処理はG II 同様15分間であるが，溶液として acetone 8，dimethylformamide 2 の混液を使用した。

発色剤には diazotized sulfanilic acid，塩化第2鉄および 2, 4-dinitrophenyl hydrazine を噴霧し，紫外線ランプも併用した。

III. 実験結果と考察

(1) 硫化ソーダ，苛性ソーダ，反応温度の影響

要因として硫化ソーダ，苛性ソーダの添加量および反応温度をとり，3元配置法によって実験した。反応時間はすべて70分とし，実験順序をランダムに行なった。各要因の水準は次のとおりである。

要　　因	水　　準	水準数
Na_2S 量 % （対試料）	A_1 15，A_2 30，A_3 45	$l=3$
NaOH 量 % （対試料）	B_1 5，B_2 10	$m=2$
反応温度 °C	C_1 200，C_2 230，C_3 260	$n=3$

実験結果を Table 1 に示す。

DMS 収率 (%) について分散分析のため，各データから 4.30 (a) をひき，10倍 (h) して数値変換した後，補助表 Table 2 をつくる。これから修正項，各変動を求めて分散分析表 Table 3 をうる。

V_E で検定すると $A\times B$ の F_0 はほとんど1であるから，誤差項にプールして V_E' とし，再検定を行なった。その結果は表から明らかなようにすべてが1% の危険率で高度の有意差がみとめられた。これは誤差項が非常に小さかったためである。

さて支配的な要因としては反応温度で，その寄与率が約95% であることから，この一連の条件ではほとんど温度によって収率が左右されることがわかる。次いで硫化ソーダ添加量が問題となるが，苛性ソーダ添加量はこの範囲ではほとんどみるべき効果がない。次に種々の推定を行なってみる。各要因は互いに交互作用が有意となっているから，各水準の母平均を推定しても意味がないので，組合わせ条件の平均値を求めることにする。

i) 苛性ソーダ量 (B) と反応温度 (C) の組合わせ条件の推定値

この組合わせ条件の推定値は次式によって求められる。

$$\hat{\mu}_{\cdot jk}=\bar{x}_{\cdot jk}=a+\frac{Y_{\cdot jk}}{l}\cdot\frac{1}{h}$$

Table 1. Yields of dimethylsulfide from sulphate lignin (1)

Na_2S added (%)	NaOH added (%)	React. temp. (°C)	Lignin (g)	Yields of dimethylsulfide			
				mℓ	g	% to lignin	% to OMe
15	5	200	1.9668	0.009	0.008	0.39	2.8
15	5	230	2.0248	0.070	0.059	2.93	21.3
15	5	260	2.0170	0.180	0.152	7.56	54.7
15	10	200	1.9605	0.007	0.006	0.30	2.2
15	10	230	2.0194	0.065	0.055	2.73	19.8
15	10	260	1.9762	0.190	0.161	8.14	59.0
30	5	200	1.9845	0.015	0.013	0.64	4.6
30	5	230	2.0292	0.080	0.068	3.34	24.2
30	5	260	2.0026	0.190	0.161	8.03	53.2
30	10	200	1.9933	0.015	0.013	0.64	4.6
30	10	230	2.0620	0.073	0.062	3.00	21.7
30	10	260	1.9836	0.210	0.177	8.97	65.0
45	5	200	1.9724	0.014	0.012	0.60	4.3
45	5	230	1.9072	0.122	0.103	5.42	39.3
45	5	260	1.8892	0.200	0.196	8.97	65.0
45	10	200	1.9516	0.013	0.011	0.56	4.1
45	10	230	1.9018	0.120	0.101	5.34	38.7
45	10	260	1.8912	0.220	0.186	9.85	71.3

Table 2. Tabulation for three-way layout

Na_2S (i) / NaOH (j) / Temp. (k)	A_1		A_2		A_3		$Y_{\cdot\cdot k}$
	B_1	B_2	B_1	B_2	B_1	B_2	
C_1	−391	−400	−366	−366	−370	−374	−2267
C_2	−137	−157	− 96	−130	112	104	− 304
C_3	326	384	373	467	467	555	2572
$Y_{ij\cdot}$	−202	−173	−89	−27	209	285	$T=1$
$Y_{i\cdot\cdot}$	−375		−118		494		

Table 3. Analysis of variance (1)

Source of estimate	S	ϕ	V	V'	F_0	$E(V)$
A	66,431	2	33,236		354**	$\sigma_E^2+mn\sigma_A^2$
B	1,513	1	1,513		16**	$\sigma_E^2+ln\sigma_B^2$
C	1,974,482	2	987,241		10,503**	$\sigma_E^2+lm\sigma_C^2$
$A\times B$	189	2	95		—	$(\sigma_E^2+n\sigma_{A\times B}^2)$
$B\times C$	8,755	2	4,378	$V'_E\fallingdotseq 94$	47**	$\sigma_E^2+l\sigma_{B\times C}^2$
$C\times A$	35,784	4	8,746	$\phi'_E=6$	93**	$\sigma_E^2+m\sigma_{C\times A}^2$
E $(A\times B\times C)$	373	4	93		—	$\sigma_E^2+\sigma_{A\times B\times C}^2$

ここに $Y_{\cdot jk}$ は B_jC_k の組合わせのデータ和。したがって $\hat{\mu}_{\cdot 11}=0.54\%$, $\hat{\mu}_{\cdot 12}=3.90\%$, $\hat{\mu}_{\cdot 13}=8.19\%$, $\hat{\mu}_{\cdot 21}=0.50\%$, $\hat{\mu}_{\cdot 22}=3.69\%$, $\hat{\mu}_{\cdot 23}=8.99\%$ となり，この場合の推定の精度は次式で求められる。

$$\beta=t(\phi'_E,\alpha)\sqrt{\frac{V'_E}{l}\cdot\frac{1}{h}}$$

95% 信頼限界では $\beta=0.14\%$ がえられる。これを Fig. 2-(1) にプロットした。この図によると 200, 230°C の場合には B (NaOH) の効果はほとんどないが，高温の 260°C においてやや添加量大なる方が有利である。しかしこの程度では実際上の効果としては問題にならず，むしろ実験誤差が低くかったために検出されたとみるべきであろう。

ii)　反応温度 (C) と硫化ソーダ添加量 (A) の組合わせ条件の推定値

この場合は次式によって推定値が求められる。

$$\hat{\mu}_{i\cdot k}=\bar{x}_{i\cdot k}=a+\frac{Y_{i\cdot k}}{m}\cdot\frac{1}{h}$$

ここに $Y_{i\cdot k}$ は A_iC_k の組合わせデータ和。したがって，$\hat{\mu}_{1\cdot 1}=0.34\%$, $\hat{\mu}_{1\cdot 2}=2.83\%$, $\hat{\mu}_{1\cdot 3}=7.85\%$, $\hat{\mu}_{2\cdot 1}=0.64\%$, $\hat{\mu}_{2\cdot 2}=3.17\%$, $\hat{\mu}_{2\cdot 3}=8.50\%$, $\hat{\mu}_{3\cdot 1}=0.58\%$, $\hat{\mu}_{3\cdot 2}=5.38\%$, $\hat{\mu}_{3\cdot 3}=9.41\%$。

この場合の推定の精度は

$$\beta=t(\phi'_E,\alpha)\sqrt{\frac{V'_E}{m}\cdot\frac{1}{h}}$$

で与えられ，95% 信頼限界で 0.17% となる。これらの値を Fig. 2-(2) にプロットした。

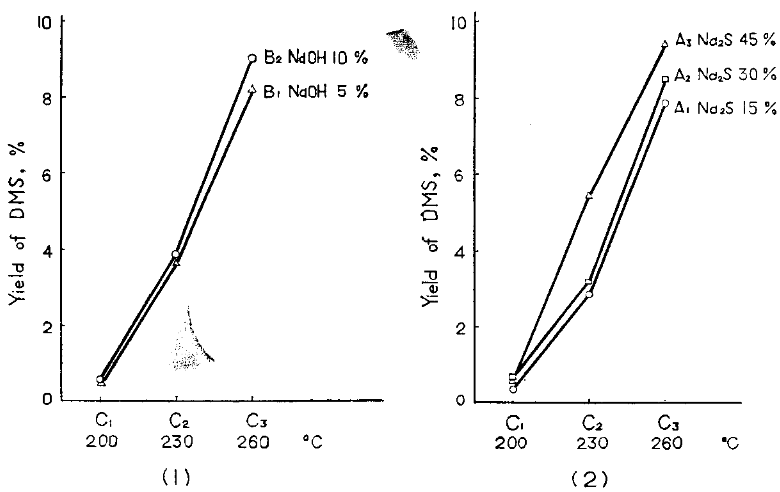

Fig. 2.　Interaction between NaOH quantity and reaction temperature, and Na_2S quantity and reaction temperature

この場合は Na_2S 添加量が多いとき (A_3) のみ温度との組合わせに影響があり，230, 260°C の高温部において効果的である。しかし，添加量が 15～30% の範囲内では濃度の効果は大きくない。

iii）主要データの推定値

各条件の組合わせの母平均の推定は $A, B, C, B\times C, C\times A$ が有意であるから，次式によって求められる。

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_{ijk} &= \widehat{\mu+a_i+b_j+c_k+(bc)_{jk}+(ca)_{ki}} \\ &= \widehat{\mu+a_i+c_k+(ca)_{ki}}+\widehat{\mu+b_j+c_k+(bc)_{jk}}-\widehat{\mu+c_k} \\ &= a+\left(\frac{Y_{i\cdot k}}{m}+\frac{Y_{\cdot jk}}{l}-\frac{Y_{\cdot\cdot k}}{lm}\right)\cdot\frac{1}{h}\end{aligned}$$

ここに μ: 母平均, a_i: 因子 A の i 水準の効果, b_j: 因子 B の j 水準の効果, c_k: 因子 C の k 水準の効果, $(bc)_{jk}$: B, C の交互作用の B_jC_k 水準の効果, $(ca)_{ki}$; C, A の交互作用の C_kA_i 水準の効果, $Y_{\cdot\cdot k}$: C_k のデータ和。

上式により主要なデータの推定値として C_3 要因について求めると次のごとくなる。

$\hat{\mu}_{113}=7.45\%$, $\hat{\mu}_{123}=8.25\%$, $\hat{\mu}_{213}=8.10\%$, $\hat{\mu}_{223}=8.90\%$, $\hat{\mu}_{313}=9.01\%$, $\hat{\mu}_{323}=9.81\%$

この場合の推定の精度は次式によって求められる。

$$\beta=t(\phi'_E,\alpha)\sqrt{\frac{V'_E}{NR}}\cdot\frac{1}{h} \qquad \text{ただし } NR=\frac{\text{実験総数}}{\text{無視しない要因の自由度}+1}$$

95% 信頼限界においては $\beta=0.19\%$ をうる。この精度はこの種の実験ではきわめてよいものといえる。この場合の最高収率は $9.81\pm0.19\%$ である。試料のメトキシル基含量が 13.8% であるから，DMS の理論収量（全メトキシル量に対する収量）に対しては，$71.1\pm1.4\%$ となり，非常に高い値となった。

(2) 硫黄添加による影響

粉末状硫黄添加の効果をみるために反応温度の水準を 230, 260°C の二つとして実験を行なった。前回の一連の実験においては，200°C の反応温度ではほとんど脱メチル反応が行なわれないことを知ったので，この温度は除外した。他の要因には硫化ソーダ量，苛性ソーダ量をとったから，4 元配置法となる。各水準は次のとおりである。

要　　因	水　　準	水準数
Na_2S 量，%（対試料）	A_1 15, A_2 30	$m=2$
NaOH 量，%（対試料）	B_1 0, B_2 10	$n=2$
反応温度，°C	C_1 230, C_2 260	$p=2$
硫黄量，%（対試料）	D_1 5, D_2 15, D_3 25	$q=3$

実験結果を Table 4 に示した。

各データから 2.7 (a) をひいて 10 倍 (h) し，補助表 Table 5 をうる。各変動，修正項を求め，Table 6 の分散分析表にまとめた。この場合の寄与率は硫黄添加量が 34.4% で最も効果が大きく，次いで硫化ソーダ添加量であるが，前者はデータから明らかなごとく負の効果である。また硫黄を添加したときは温度よりも苛性ソーダの添加量が大きく影響する。この場合，各要因間の交互作用はないので各水準の母平均を推定する。

Table 4. Yields of dimethylsulfide from sulphate lignin (2)

Sulfur added (%)	NaOH added (%)	Na_2S added (%)	React. temp. (°C)	Yields of dimethylsulfide	
				% to lignin	% to OMe
5	0	15	230	0.6	4.3
5	0	15	260	0.5	3.6
5	10	15	230	1.5	10.9
5	10	15	260	6.0	43.4
15	0	15	230	0.4	2.9
15	0	15	260	0.3	2.2
15	10	15	230	0.6	4.3
15	10	15	260	2.3	16.7
25	0	15	230	0.2	1.4
25	0	15	260	0.2	1.4
25	10	15	230	0.3	2.2
25	10	15	260	0.3	2.2
5	0	30	230	3.4	24.6
5	0	30	260	6.5	47.1
5	10	30	230	5.9	42.7
5	10	30	260	8.6	62.2
15	0	30	230	2.5	18.1
15	0	30	260	3.6	26.1
15	10	30	230	3.8	27.5
15	10	30	260	8.2	59.4
25	0	30	230	1.2	8.7
25	0	30	260	1.6	11.6
25	10	30	230	2.4	17.4
25	10	30	260	3.4	24.6
35	0	15	230	0*	0
35	0	15	260	0*	0
53	10	15	230	0*	0
35	10	15	260	0*	0

* Not used for statistical design, but listed only for reference.

Table 5. Tabulation for multiple-way layout.

		B_1				B_2			
i	k	D_1	D_2	D_3	$Y_{ijk\cdot}$	D_1	D_2	D_3	$Y_{ijk\cdot}$
A_1	C_1	−21	−23	−25	−69	−12	−21	−24	−57
	C_2	−22	−24	−25	−71	33	− 4	−24	5
A_2	C_1	7	− 2	−15	−10	32	11	− 3	40
	C_2	38	9	−11	36	59	55	7	121
$Y_{\cdot j \cdot l}$		2	−10	−76	−114	112	41	−44	109
					$Y_{\cdot j\cdot\cdot}$				$Y_{\cdot j\cdot\cdot}$

Table 6. Analysis of variance (2)

Source of estimate	S	ϕ	V	F_0	V'	F'_0	$E(V)$
A	5,985	1	5,985	9.04		28.1**	$\sigma_E^2+lmn\sigma_A^2$
B	2,072	1	2,072	3.13		9.73**	$\sigma_E^2+kmn\sigma_B^2$
C	1,457	1	1,457	2.20		6.85**	$\sigma_E^2+kln\sigma_C^2$
D	3,424	2	1,712	2.57		8.04**	$\sigma_E^2+klm\sigma_D^2$
$A\times B$	92	1	92	< 1			$(\sigma_E^2+mn\sigma_{A\times B}^2)$
$B\times C$	409	1	409	< 1			$(\sigma_E^2+kn\sigma_{B\times C}^2)$
$C\times D$	498	2	249	< 1			$(\sigma_E^2+kl\sigma_{C\times D}^2)$
$B\times D$	388	2	194	< 1			$(\sigma_E^2+km\sigma_{B\times D}^2)$
$C\times A$	187	1	187	< 1	$V'_E=212.8$		$(\sigma_E^2+ln\sigma_{A\times C}^2)$
$A\times D$	485	2	243	< 1	$\phi'_E=18$		$(\sigma_E^2+lm\sigma_{D\times A}^2)$
$A\times B\times C$	35	1	35	< 1			$(\sigma_E^2+n\sigma_{A\times B\times C}^2)$
$B\times C\times D$	142	2	71	< 1			$(\sigma_E^2+k\sigma_{B\times C\times D}^2)$
$C\times D\times A$	53	2	27	< 1			$(\sigma_E^2+l\sigma_{C\times D\times A})$
$D\times A\times B$	219	2	110	< 1			$(\sigma_E^2+m\sigma_{D\times A\times B})$
E	1,323	2	662				$(\sigma_E^2+\sigma_{A\times B\times C\times D}^2)$

i) A_i 水準の母平均の推定とその精度

$$\hat{\mu}_{i\cdots}=\bar{x}_{i\cdots}=a+\frac{Y_{j\cdots}}{npq}\cdot\frac{1}{h}$$

上式により，$\hat{\mu}_{1\cdots}=1.1\%$，$\hat{\mu}_{2\cdots}=4.2\%$ がえられ，推定の精度は常法によって計算すると，95% 信頼限界においては 0.9% となる。

ii) B_j 水準の母平均の推定とその精度

$$\hat{\mu}_{\cdot j\cdot\cdot}=\bar{x}_{\cdot j\cdot\cdot}=a+\frac{Y_{\cdot j\cdot\cdot}}{mpq}\cdot\frac{1}{h}$$

上式より $\hat{\mu}_{\cdot 1\cdot\cdot}=1.7\%$，$\hat{\mu}_{\cdot 2\cdot\cdot}=3.6\%$ となり推定の精度は同じく 0.9% である。

iii)　C_k 水準の母平均の推定とその精度

$$\hat{\mu}_{..k.} = \bar{x}_{..k.} = a + \frac{Y_{..k.}}{mnq} \cdot \frac{1}{h}$$

上式より，$\hat{\mu}_{..1.}=1.9\%$，$\hat{\mu}_{..2.}=3.5\%$，また推定の精度は 0.9% である。

iv)　D_l 水準の母平均の推定とその精度

$$\hat{\mu}_{...l} = \bar{x}_{...l} = a + \frac{Y_{...l}}{mnp} \cdot \frac{1}{h}$$

上式より，$\hat{\mu}_{...1}=4.1\%$，$\hat{\mu}_{...2}=3.5\%$，$\hat{\mu}_{...3}=1.2\%$，この場合の推定の精度は 1.1% である。

以上の結果を Fig. 3-(1), (2), (3), (4) にプロットした。すなわち D 要因の硫黄添加量のみはそれが増大するにつれて収率はわるくなってくる。

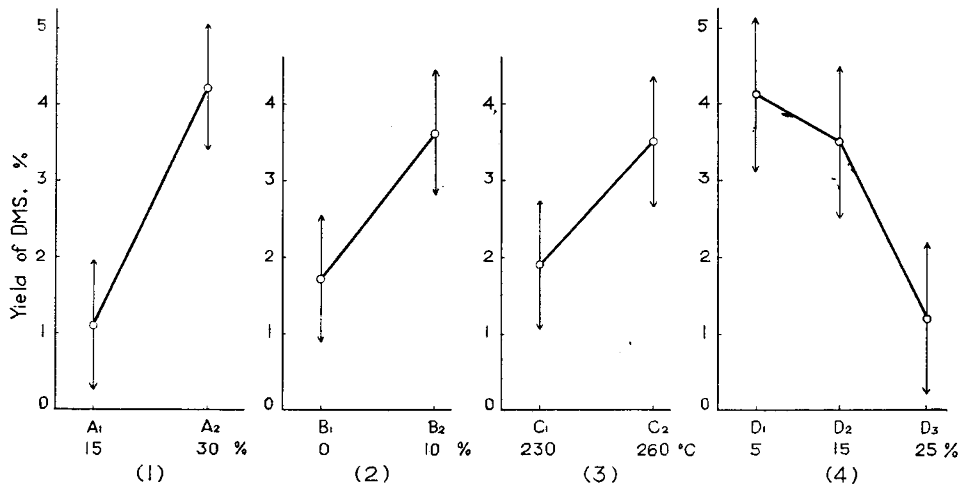

Fig. 3.　Influence of each factor on the yield of dimethyl sulfide

v)　主要データの推定値

この場合は A, B, C, D の要因が有意で交互作用はないから次式によって母平均の推定値がえられる。

$$\hat{\mu}_{ijkl} = \widehat{\mu + a_i + b_j + c_k + d_l}$$
$$= \widehat{\mu + a_i} + \widehat{\mu + b_j} + \widehat{\mu + c_k} + \widehat{\mu + d_l} - 3\hat{\mu}$$
$$= a + \left(\frac{Y_{i...}}{npq} + \frac{Y_{.j..}}{mpq} + \frac{Y_{..k.}}{mnq} + \frac{Y_{...l}}{mnp} - \frac{3T}{mnpq}\right) \cdot \frac{1}{h}$$

ここに T: 補助表におけるデータ総和。

この場合の最高収率は $\hat{\mu}_{1222}=7.4\pm1.5\%$ である。推定の精度はあまりよくない。

以上の結果から，この実験の組合わせの範囲では硫黄の添加は収率に悪影響があるこ

とは明らかである。

(3) 硫化ソーダ多量添加の影響

これまでの実験結果から遊離の硫黄添加は DMS 収量増加に効果なくむしろ逆の結果を与えた。結局，反応温度以外の重要な要因は硫化ソーダの量であることを知った。したがってさらに硫化ソーダ量を増加し，50% (対試料) として実験を行なってみた。その結果を 45% 添加の場合と比較する。

この場合の実験は硫化ソーダ量のみ 50% とし，苛性ソーダ量，反応温度は III-(1) の場合と同様にとって6回ランダムに行なっている。したがって III-(1) の実験における A_3 水準との間に差があるかどうかを検するには，A 水準に関してブロック別に実験したと考え，分割法として一緒に解析すればよい。ここで各データを比較すれば明らかなように，数値的には B 要因は単なる反覆と考えて差支えない (生データのプロットによってほぼ判断できる)。そこで A_3, A_4 (50% Na_2S 添加) についてはブロック別に実験を行なったものとし，A_3 に関するデータは III-(1) のものを再使用して解析した。Table 7 は新しく行なったものの実験結果である。B_1, B_2 を反覆と考え，単一分割法（1次単位1元配置）の表を数値変換 ($a=5.4$, $h=10$) を行なって補助表 Table 8 をつくり，分散分析表 Table 9 をうる。

Table 9 によれば要因 B の変動はきわめて少なく，したがって B_1, B_2 を単なる反覆

Table 7. Yields of dimethylsulfide from sulphate lignin (3)

Na_2S added (%)	NaOH added (%)	React. temp. (°C)	Yields of dimethylsulfide % to lignin	% to OMe
50	5	200	0.9	6.5
50	5	230	6.4	46.4
50	5	260	10.3	74.6
50	10	200	0.9	6.5
50	10	230	6.1	44.2
50	10	260	9.9	71.8

Table 8. Tabulation for split plot design

i \ j, k	B_1 C_1	B_1 C_2	B_1 C_3	B_2 C_1	B_2 C_2	B_2 C_3	$Y_{i\cdot\cdot}$
A_3	−48	0	36	−48	−1	45	−16
A_4	−45	10	49	−45	7	45	21
$Y_{\cdot jk}$	−93	10	85	−93	6	90	$T=5$
$Y_{\cdot j\cdot}$	2			3			

Table 9. Analysis of variance (3)

Source of estimate	S	ϕ	V	F_0	$E(V)$
B	0.2	1	0.2	0.01	$\sigma_E^2+n\sigma_P^2+l\sigma_B^2$
A	114,2	1	114.2	6.1	$\sigma_E^2+n\sigma_P^2+mn\sigma_A^2$
E_1 $(A\times B)$	18.6	1	18.6	2.1	$\sigma_E^2+n\sigma_P^2$
C	1,6367.3	2	8,183.7	930.0**	$\sigma_E^2+lm\sigma_C^2$
$A\times C$	18	2	9	1.0	$\sigma_E^2+m\sigma_{A\times C}^2$
E_2	34.7	4	8.7		σ_E^2

Table 10. Analysis of variance (3′)

Source of estimate	S	ϕ	V	F_0
A	114.2	1	114.2	12.8**
C	16,367.3	2	8,183.7	919.5**
E	71.5	8	8.9	

と考えるのが合理的である。また B, E_1, $A\times C$ の F_0 は小さいのですべて2次誤差 E_2 にプールして分散分析表をつくり直し，Table 10 とする。これは通常の繰返しのある2元配置法と全く同じであるから，常法にしたがって次のような推定を行なった。

i) A_i 水準の母平均の推定とその精度

$$\hat{\mu}_{i\cdot\cdot}=\bar{x}_{i\cdot\cdot}=a+\frac{Y_{i\cdot\cdot}}{mn}\cdot\frac{1}{h}$$

上式より $\hat{\mu}_{3\cdot\cdot}=5.1\%$, $\hat{\mu}_{4\cdot\cdot}=5.8\%$，その推定の精度は 0.28% である。これを Fig. 4 にプロットした。

このように A_3, A_4 水準間には確かに差があり，A_4 水準の方がよいことがわかる。反応温度の C 水準については既に十分知られているからとくに推定は行なわない。

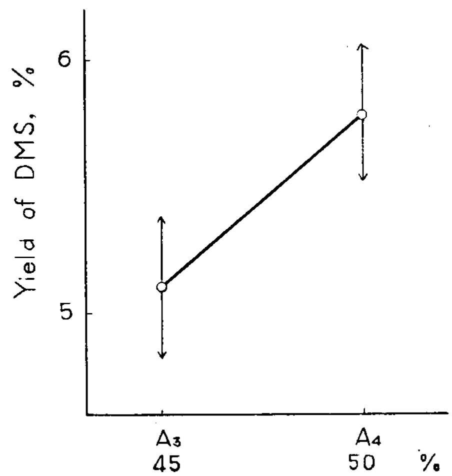

Fig. 4. Comparison of two levels of factor Na_2S on the yield of dimethyl sulfide.

ii) 主要データの推定

A, C が有意であるから，下式によって各データの推定値がえられる。

$$\hat{\mu}_{i\cdot k}=\bar{x}_{i\cdot k}=\widehat{\mu+a_i+c_k}=\widehat{\mu+a_i}+\widehat{\mu+c_k}-\hat{\mu}$$
$$=a+\left(\frac{Y_{i\cdot\cdot}}{mn}+\frac{Y_{\cdot\cdot k}}{lm}-\frac{T}{lmn}\right)\cdot\frac{1}{h}$$

すなわち $\hat{\mu}_{3\cdot3}=9.5\%$, $\hat{\mu}_{4\cdot3}=10.1\%$ をうる。推定の精度は95% 信頼限界において0.4% となるから，最高収率は $10.1\pm0.4\%$ で与えられる。

(4) 実験計画法による結果の総括

硫化ソーダによるリグニンからDMS生成の機構については古くP. KLASONが sulfide ion の攻撃によると指摘しているが[6]，これは現在でも受入れられている。即ち Fig. 5 のごとく考えられる。最初の段階の反応は sulfide ion による求核的な攻撃で methyl mercaptide ion が生じ，第2段階ではこの mercaptide ion が他のメトキシル基を開裂して DMS を与えるとするのである。

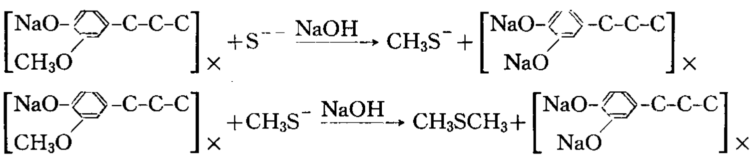

Fig. 5. Mechanism of the production of DMS from sulphate lignin.

さて，この一連の実験計画法による実験は通常工業的に行なわれているような廃液濃縮物を対象としたものではなく，廃液から分離したリグニンを用いている。これは廃液中の無機物の影響を除外するためである。また50% 程度の濃縮物ではなく，約3% の希薄溶液として反応した。これはガスクロマトグラフィーの際，反応液から直接採取して注入するためと DMS の分散をよくするために採用したもので，工業的プロセスを考慮したものではない。しかし，この程度の相違は反応自体に著しい影響はないものと考えた。

反応温度については Crown Zellerbach 社では 200～250°C[2] あるいは 410°F (210°C)[3] としているが，我々の実験では後者程度では不十分であった。また硫黄の添加は反応条件を緩和するとしているが[2]，この一連の実験ではそれが有効ではなく，逆に収量低下をきたしている。しかし，これが pH によるのか，チオ硫酸ソーダ副生によるのか，さらに別な原因によるのかは不明であり，今後さらに検討する必要がある。

藤井ら[4] の結果によれば苛性ソーダ添加が収量増加をもたらすとしているが，我々の実験では苛性ソーダの効果はほとんどみられず，硫黄添加の場合のみその効果があらわれているが，その寄与率は低い。支配的な要因は反応温度と硫化ソーダ添加量の二つで，とくに前者は大きな効果を有している。収量については赤松らは濃縮廃液ではややよい結果(理論収量の65.3%) をえているが[4]，単離クラフトリグニンでは低収量であった。すなわち最適条件 (300°C, 3 hrs, Na_2S 量 15%, NaOH 量 2%) で理論収量の 38.6% と報告しているが[5]，我々の場合，それよりもはるかに温和な条件 (260°C, 70 min, Na_2S 量 15%, NaOH 5%) で $54.0\pm1.4\%$ という高収量をえた。これは反応液の直接サンプリングによるガスクロマトグラフ法が低沸点の DMS の損失を少なくし，定量を正確にしていることを示すが，

この著しい相違はむしろ他の原因によるものと考えられる。実験結果で最高収率を示すものは73.2±2.9% (対理論収量) であるが，この数値については，HEARON が代表的反応ではメチル基の74% が DMS に変化しうると指摘していることと一致する。

最適条件の選択については簡単な結論はひき出せない。それはパルプ工場におけるその後の薬液回収のプロセスで残留有機物とのバランス，装置の選択とそれに適合した反応条件の設定等，実際上の多くの問題を考慮する必要があるからである。ここでは DMS 製造における主要な因子，その組合わせの効果等，収量を支配する要因を検討して基礎的資料とするのが目的である。

(5) 反応残液の検討

反応残液は前記のとおり，硫酸酸性として各フラクションに分離したが，ペーパークロマトグラムによればエーテル可溶分である F_1 フラクション以外はほとんど見るべきスポットを与えなかった。したがって Table 11 に記載したものは F_1 についてしらべたもののみである。この種の研究は ENKVIST らによってかなりくわしくしらべられているが[7]，表のとおり，主要なものは pyrocatechol およびその methyl-, ethyl-, propyl-誘導体であって，他になお phenol, guaiacol もみとめられる。痕跡程度ではあるが cresol 類の存在には注意を必要とする。また一部 protocatechuic aldehyde, vanillic acid のような酸化物も存在しているが，後者は条件が苛酷な場合には消失し，前者では逆の傾向となる。一方，cresol 類は苛酷な条件の場合に少量みられるので2次的産物と考えるべきであろう。

Table 11. Paperchromatography of degraded liginin

Solvent	Substance	R_F	colour (diaz. sulfanilic acid)	$A_4B_2C_3$	$A_2B_2C_2$	$A_1B_1C_1$
G III	o-cresol	(0.55)	orange	trace		
	p-cresol	(0.40)	purple	trace		
	guaiacol	(0.32)	orange	+	+	+
	phenol	(0.27)	yellow	+	+	+
	4n-propyl catechol	(0.13)	purple grey	+	trace	
G II	4-ethyl catechol	0.53	purple grey	+	+	
	4-methyl catechol	0.37	〃	+	+	
	pyrocatechol	0.26	〃	+	+	
	protocatechuic aldehyde	0.17	orange	+	trace	
	vanillic acid	0.15	orange			+
	unknown (1)	0.25	peech			+
	unknown (2)	0.37	yellow			+

$$R_F \text{ value in brackets} = \frac{\text{distance of the spot from base line}}{\text{distance of the spot dihydroeugenol from base line}}$$

その他なお高分子の分解物も存在しているが，脱メチル反応の結果，大部分は pyrocatechol 核を有していると考えられ，利用法によっては今後興味あるものとなろう。

IV. 摘　要

クラフトリグニンからジメチルサルファイド製造において各反応条件を検討するため硫化ソーダ，苛性ソーダ，遊離硫黄，反応温度等を要因として実験計画法により各々の効果をしらべた結果，次のような結論をえた。

1) 各要因の中では反応温度が最も支配的であり，200～260°C の範囲では 260°C が最もよい結果を与えた。

2) 反応温度以外の要因では硫化ソーダの量が大きな効果を有している。苛性ソーダはこの実験範囲内ではほとんど効果を示さず，遊離硫黄の添加は DMS 収量にむしろ悪影響を与えた。しかし後者の場合は苛性ソーダ量との関連でさらに検討を要する。

3) 最高収量は反応条件として硫化ソーダ添加量 50%，苛性ソーダ 5～10%，反応温度 260°C，70 分の反応時間で 10.1±0.4% (対リグニン) で理論収量に対しては 73.2±2.9% であった。しかし硫化ソーダ添加量の少ない条件，たとえば III-(1) における $A_1B_2C_3$ の組合わせ (Na_2S 15%, NaOH 10%, 260°C) でも 8.25±0.19% (理論収量の 59.8±1.4%) の収量がえられた。

4) 反応残液中にはリグニン分解物として pyrocatechol およびその methyl-, ethyl-, propyl 誘導体がかなり存在している。これは脱メチル反応以外に *C*-*C* 結合の切断が広範囲に行なわれたことを示すものである。

文　献

1) HÄGGLUND, E.K.M. and ENKVIST, T.V.E.: U.S. reissue 24, 293, March. 19, 1957; GOHEEN, D. W., U.S. pat. 2,840,614, June 24, 1958; GOHEEN, D. W. and HEARON, W. H., U.S. pat. 2,914,567, Nov. 24, 1959.
2) HEARON, W. H., MACGREGOR, W. S. andGOHEEN, D. W.: Tappi, **45**, No. 1, 28 A (1962).
3) HEARON, W. H.: Chem. Eng. Prog., **60**, 91 (1964).
4) 赤松勲・藤井利郎・木村裕: 紙パ技協誌, **18**, 269 (1964).
5) 藤井利郎・赤松勲・木村裕: 紙パ技協誌, **18**, 381 (1964).
6) HÄGGLUND, E.: "Chemistry of Lignin", p. 490, New York, N. Y. Academic Press Inc., 1951.
7) ENKVIST, T., ASHORN, T. and HÄSTBACKA, K.: I.U.P.A.C. Wood Chemistry Symp.. Montreal, Canada, p. 177 (1961).

Summary

To obtain information about the reaction conditions for dimethylsulfide production from sulphate lignin, multiple-way layout experiment was set up. The factors here adopted were sodium sulfide, sodium hydroxide, free sulfur and reaction temperature. The results obtained were as follows:

1) Among all factors reaction temperature was dominant. The optimum reaction temperature was 260°C within the applied conditions.

2) The quantity of sodium sulfide added had also large effect. The factor, sodium hydroxide showed little effect, and free sulfur clearly showed undesirable effect on the yield of dimethylsulfide at least under the conditions here adopted. But one should bear in mind that the effect of the latter appeared to be closely connected with the quantity of sodium hydroxide, accordingly with pH. Further experiment should be carried out under the other reaction conditions to make clear the effect of free sulfur.

3) The best yield of the dimethylsulfide 10.1±0.4% (73.2±2.9% on the theoretical value) was obtained at the reaction condition 50% Na_2S, 5% NaOH and 260°C in 70 min. In the case of small quantity addition of sodium sulfide (15% of the sample) the yield of 8.25±0.19% (59.8±1.4% on the theoretical value) could be obtained at the reaction temperature 260°C.

4) In the residual reaction liquor, pyrocatechol, methyl-, ethyl- and propylcatechols were detected as main degraded products of the lignin.