

R1020

リグニン中に含有される S の XAFS 測定による局所構造解析

Local structure analysis of sulfur in lignin by XAFS

吉村 晃一^a, 扇 剛士^b, 石橋 良晃^b, 中西 康次^c, 太田 俊明^c
 Koichi Yoshimura^a, Takeshi Ougi^b, Yoshiaki Ishibashi^b, Koji Nakanishi^c, Toshiaki Ohta^c

^a旭有機材工業株式会社, ^bハリマ化成株式会社, ^c立命館大学 SR センター
^aASAHI ORGANIC CHEMICALS INDUSTRY CO.,LTD., ^bHARIMA CHEMICALS, INC.,
^cThe SR Center, Ritsumeikan University

麦わらパルプの黒液から回収したリグニン中に含まれる S の結合状態を、XAFS 解析により確認した。硫酸化物のピークが大きい、低エネルギー側にもピークが見られる。リグニンの炭化物では、硫酸化物のピークに比べて、RSR'、もしくは RSH のピークが大きくなっている。

This work reports on S K-XANES of purified lignin from black liquor. It shows the existence of sulfur oxides. After Carbonization, the peak of RSR' or RSH becomes larger than that of sulfur oxides.

Keywords: lignin, bio-mass, black liquor, S K-XANES

背景と研究目的: リグニンは高等植物中に含まれるフェノール性物質で、その存在比はセルローズに次いで多い。リグニンについては、これまでエネルギー源としての報告事例は多くあるが、化学原料としては、十分有効には活用されていない。この要因としてリグニンの複雑な構造があげられるが、このリグニンの化学構造についても未だ詳細には解明されていない。

本研究では、麦わらパルプ黒液からアルカリ蒸解法により回収したリグニンにも、微量(1%未満)ではあるが、硫黄が含まれることに着目し、リグニン中における硫黄化合物の化学状態に関する知見を得ることを目的とする。

実験: S K吸収端XANES(S K-XANES)測定は立命館大学BL-10で行われた。分光結晶Ge(111)を用い、入射X線のエネルギーは K_2SO_4 のホワイトラインを2481.7 eVとして校正された[1]。測定方法は試料電流による全電子収量法(TEY)とシリコンドリフト検出器による部分蛍光収量(PFY)の同時測定を行うことで、表面近傍とバルクの情報を得ることができた。

S K-XAFS用試料として下記を準備した。

[麦わらリグニン]

- ・リグニン原料品：麦わらパルプ黒液の乾燥品
- ・高純度リグニン：「リグニン原料品」の精製品(ハリマ化成開発品)

[リグニン化学処理品]

- ・炭化処理リグニン
 - ：高純度リグニンを 800°C で炭化処理したもの。
- ・サンエクスP252 (P252)
 - ：サルファイトパルプ製造時に副生されるリグニンスルホン酸ナトリウム塩。(日本製紙ケミカル製)

結果、および、考察: Fig. 1 に麦わらリグニン、リグニン化学処理品、および、比較試料の S K-XANES測定の結果を示す。なお、すべての比較試料はF. Jalilehvandのデータを引用した[2]。

「リグニン原料品」のスペクトルは比較試料のホワイトラインと比較すると SO_4^{2-} や RSO_3^- 、 SO_3^{2-} で構成されていることがわかる。また、PFY と TEY スペクトルとの比較から、表面近傍には SO_3^{2-} がより多く分布していることがわかった。

「高純度リグニン」のスペクトルは SO_4^{2-} や RSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、以外に RSO_2 や RSR' など、「リグニン原料品」に比べて、有機物が多く存在している。精製過程における処理が関係していると考えられる。

「炭化処理リグニン」は硫酸化物のピークに比べ、RSR'、もしくは RSH のピークが大きくなっている。これは、炭化の過程における、低沸点硫酸化物の揮発や、熱分解による硫酸化分の脱離が考えられる。炭化により、低エネルギー領域のピークの相対強度があがったことを考えると、熱分解や揮発が、硫酸化物に比べ、おきにくいものであることがわかる。なお、こ

これらのピークは P252 : リグニンスルホン酸ナトリウム塩ではほとんど検出されていない。

本研究で用いたリグニンは、麦わらからアルカリ蒸解法によりパルプを製造した際に発生する黒液から回収したものである。したがって、木材を原料としたクラフト法や亜硫酸法と異なり、パルプ化工程における硫黄成分の添加はない。天然には、システイン、メチオニン等の含硫黄アミノ酸が存在することから、本研究で用いたリグニン中の硫黄分は、植物成分に由来するものと考えている。

今回検知した硫黄成分が、含硫黄化合物の混入によるものか、あるいはリグニン構造に取り込まれたものなのかについて、今後解明を進めてゆきたい。

参考文献

- [1] K Nakanishi, T Ohta : Verification of the FEFF simulations to K-edge XANES spectra of the third row elements, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 104214 (2009).
- [2] Farideh Jalilvand : Sulfur: not a “silent” element any more, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1256 (2006).

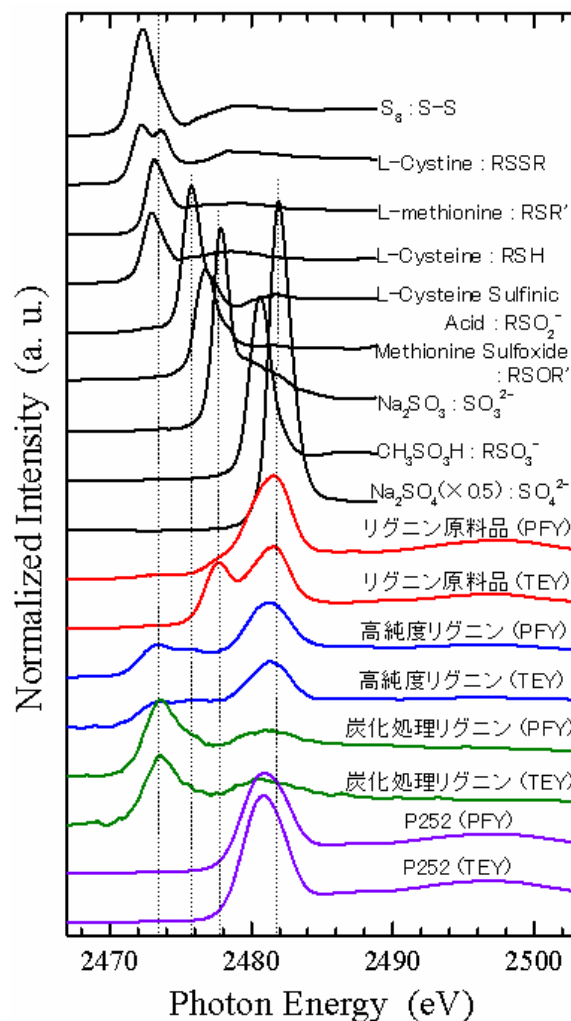


Fig. 1. 観測された麦わらリグニン、リグニン化学処理品と比較試料の Si K 吸収端 XANES スペクトル。

すべての比較試料は文献[2]より引用された。