

과망간산칼륨을 이용한 KP의 새로운 표백법(제3보)

- 모델화합물 실험에서 Oxalic acid 첨가의 평가 -

小島康夫[†] · 윤승락^{*}

(2000년 12월 8일 접수, 2001년 2월 5일 채택)

New Bleaching Method for KP with Permanganate (Ⅲ)

- Evaluation of Role of Oxalic Acid as a Acid Catalyst and a Reductant on the Permanganate Oxidation with Phenolic Model Compounds -

Yasuo Kojima[†] and Seung-Lak Yoon^{*}

(Received December 8, 2000; Accepted February 5, 2001)

ABSTRACT

Stricter environmental demands have increased the need to replace conventional C/D bleaching sequence by chlorine-free sequence.

Permanganate is well known as a powerful oxidant and have been used industrially in variable fields. However, it has been considered to be difficult to use permanganate as a bleaching reagent because of its strong oxidative effect decreasing the viscosity of pulps extremely.

We have tried to use permanganate as a bleaching reagent for KP under the mild condition and it was clear that permanganate oxidized lignin remained in pulps selectively and increased pulp brightness decreasing K number of pulps with small degradation of cellulose. We have employed the neutral condition in the permanganate bleaching process in this study. In this case, permanganate was converted to manganese dioxide after bleaching reaction. The manganese dioxide is remained in the treated pulp fibers because of its insolubility in water. So it was required to reduction the manganese oxide to manganese ion by using reductants with acid.

In this paper, we proposed to use oxalic acid as a reducing reagent converting manganese oxide to manganese ion after bleaching reaction. Oxalic acid plays the role as a reductant and a acid, so post-treatment after bleaching became to be easy by using oxalic acid. On the study using lignin model compounds, it was clear that permanganate react with phenols firstly, after that oxalic acid reduce the

[†] 일본 북해도대학교 농학부(Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo, Japan).

^{*} 진주산업대학교 임산공학과(Department of Forest Products Technology, Chinju National University, Chinju 660-758, Korea).

[†] 주저자(Corresponding author): e-mail: koji@for.agr.hokudai.ac.jp

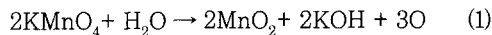
manganese oxide to manganese ion in the mixture of permanganate, phenols and oxalic acid. Several lignin model compounds (*p*-hydroxybenzaldehyde, vanillin, syringaldehyde, veratraldehyde) are selected to elucidate the effect of substituents on reaction rate and its mechanism with permanganate including oxalic acid in this study. Except for veratraldehyde, the rate of oxidative degradation of phenolic compounds by permanganate with oxalic acid are higher than neutral condition. Especially, the degradation rate of *p*-hydroxybenzaldehyde are strongly dependent on pH of reaction mixture. On the other hand, the degradation rate of veratraldehyde are decreased with decreasing pH and main degradation product is veratric acid. This result indicate that pH of bleaching liquor should be kept over 2 to degrade of non-phenolic lignin in the pulps effectively in permanganate bleaching.

Keywords: Bleaching, New bleaching method, Permanganate Oxidation, Oxalic acid, Kraft pulp, Lignin

1. 서론

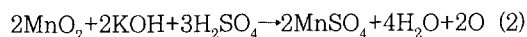
전보^{1,2)}에 기술한 것과 같이 염소를 대체하는 새로운 KP(Kraft Pulp) 표백제의 선발을 위하여 반응성, 안정성, 경제성에서 과망간산칼륨이 가장 유력한 화합물로 판단되어 펄프 표백제로서의 가능성에 대하여 검토하였다. 그 결과 K가의 감소에 크게 영향하였고, 펄프 수율과 점도 등에서는 오존보다 우수한 결과를 얻었다. 종합적으로 과망간산칼륨은 표백제로서 우수한 화합물로 판단되었다.

과망간산칼륨을 이용한 펄프 표백의 초기 단계는 과망간산칼륨과 기질(여기서는 리그닌)이 다음과 같이 반응한다.



이 식 (1)은 $\text{MnO}_4^- + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ (1')과 같이 나타낼 수 있어, 3전자 산화반응이라고 할 수 있다.

중성조건에서는 이 반응으로 표백이 종료되고 생성된 이산화망간은 펄프에 흡착되어 갈색의 상태로 존재하고 있다. 그 때문에 이산화망간을 분해하지 않으면 안 된다. 이산화망간 분해는 산 촉매가 존재하는 상태에서 환원제와 반응시키는 방법이 일반적이다. 이 분해반응은 실온에서 황산촉매를 사용할 경우 식 (1)의 오른쪽 화합물은,



의 반응으로 이산화망간이 무색의 수용액인 황산망간으로 환원, 분해된다.

산성조건인 경우, 40℃ 이하의 저온조건에서는 중성

조건과 같이 반응은 식 (1)에서 정지되지만, 70℃ 이상의 고온에서는 과망간산칼륨이 이산화망간을 경유하여 망간 염이 되기까지 표백은 진행된다. 그 반응식은,



로 된다.

이 반응은 또 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (3')로 되어, 과망간산칼륨 분자가 기질(이 경우는 펄프 중의 잔류 리그닌)에서 5전자를 뺐는 산화반응이다. 이와 같이 가열 산성조건에서의 반응에서는 반응액이 최종적으로 중성이 되며, 반응 초기부터 산이 존재하는 반응이기 때문에 셀룰로오스 가수분해 등의 반응이 일어나기 쉬운 조건³⁾이다.

한편, 중성조건에서의 반응은 산성조건인 경우와 비교하면 펄프 중의 셀룰로오스의 분해가 상당히 억제된다는 이점이 있지만, 표백반응 후에 이산화망간의 분해를 위해 환원제를 첨가해야 하기 때문에 표백공정의 원가가 상승한다. 그 문제를 해결하기 위하여 이산화망간을 쉽게 분해하고, 안전하며 가격이 싼 시약을 사용할 필요가 있다. 그것에 적합한 시약으로서 oxalic acid가 선발되었다. oxalic acid는 산화제를 환원분해하고 자신은 탄산가스로 변화될 뿐 매우 안전하고 실용적인 약품이다. 일반적으로 oxalic acid는 2염기성 산으로 알려져 있는 시약으로서 산으로 작용하는 동시에 환원제로서 작용한다.

이 시약의 성질을 검토하는 중에 oxalic acid를 표백이 끝날 때 첨가하지 않고, 표백 초기에 첨가하는 것이 가능하지 않을까 생각된다. 그 근거로서는 다음과 같다.

첫째, oxalic acid의 환원력은 펄프 중에 잔존하는 리그닌의 환원력보다 강하지 않다고 예상된다. 따라

서, 표백 초기에 oxalic acid가 존재하여도 과망간산칼륨과 펄프 중의 리그닌과의 반응에 관계하지 않고 표백작용을 저해하지 않는다고 생각된다.

둘째, 실온에서의 반응이기 때문에 oxalic acid는 산으로서 작용이 작다. 탄수화물의 산 가수분해가 억제된다고 생각된다.

셋째, 표백은 중성조건과 같으므로 과망간산칼륨이 이산화망간으로 되기까지의 반응으로 종료되고, 잔류하는 이산화망간은 oxalic acid에 의해 환원분해된다고 예상된다.

이와 같이 예상되는 반응이 어떤 조건에서 가능한가를 구명하기 위하여, 본 연구에서는 3종의 페놀화합물과 1종의 비페놀화합물을 이용하여 과망간산칼륨에 의한 분해반응의 조건에 대하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 모델화합물

본 실험에서의 모델화합물은 시판되고 있는 vanillin, *p*-hydroxybenzaldehyde, varatraldehyde, syrin-galdehyde를 정제하여 사용하였다. varatraldehyde는 vanillin을 benzyl화하여 사용하였다.

한편, HPLC 분석에서 내부 표준물질은 시판되고 있는 2,4,6-trimethyl phenol을 사용하였다.

2.2 과망간산칼륨에 의한 산화반응

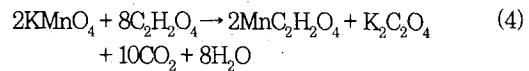
모델화합물은 1/500몰 농도로 조제하였다. 소정량의 과망간산칼륨과 oxalic acid을 반응액으로 투입하여 실온에서 반응시켰다. 비교하기 위한 반응실험에서는 상기의 모델화합물액을 사용하여 황산과 수산화칼륨 수용액으로 pH를 조절하였다.

모델화합물의 분해율은 자외선 흡수 스펙트럼(모델화합물의 극대흡수파장에서 흡광도 측정)과 HPLC(아세트니트릴:물=70:30, 칼럼:Finepack ODS, 검출:UV 280nm, 절대 검량선법)에 의해 모델화합물의 잔량분을 정량하였다. 반응 생성물에 대해서는 HPLC에서 모델화합물을 정량하였다. 반응 생성물은 분취형 HPLC에서 단리 정제한 후 NMR(¹H-NMR, ¹³C-NMR), MS(EIMS, FDMS) 분석으로 구조를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Oxalic acid와 과망간산칼륨의 반응

Oxalic acid와 과망간산칼륨의 반응을 검토하기 위하여 1/50몰 농도의 oxalic acid 수용액을 70℃로 가열하면서 1/50몰 농도의 과망간산칼륨 수용액을 적하시켜 반응시켰다. 그 결과 과망간산칼륨 1몰에 대하여 oxalic acid 4몰이 반응하는 것이 확인되었다. oxalic acid와 과망간산칼륨의 반응은 다음 식 (4)와 같다.



여기에서 oxalic acid는 5전자 산화되고, 과망간산칼륨은 망간 염으로 환원분해되었다. 그 염이 형성되는데 oxalic acid가 관여하였다.

이 실험에서 oxalic acid와 과망간산칼륨과의 반응이 구명되었지만, 과망간산칼륨에 대한 oxalic acid와 페놀류의 어느 쪽이 환원력이 강한가를 검토하였다. 먼저 1/50몰 농도의 vanillin 수용액을 조제하여 그 중 10 mL에 1/20몰 농도의 과망간산칼륨 수용액 10 mL를 첨가하여 실온에서 반응시켰다. 한편, 1/50몰 농도의 oxalic acid 수용액 10 mL도 동일조건으로 과망간산칼륨 수용액을 첨가하여 반응시켰다. 각 반응액의 색을 측정하고, 자주색이 없어져 갈색의 이산화망간이 될 때까지의 시간, 그 다음에 무색의 망간 염이 될 때까지의 시간을 측정하였다. 그 결과는 Fig. 1과 같다.

이 결과에서 oxalic acid보다 vanillin이 과망간산칼륨을 빨리 소비하여 이산화망간을 생성하는 것이 구

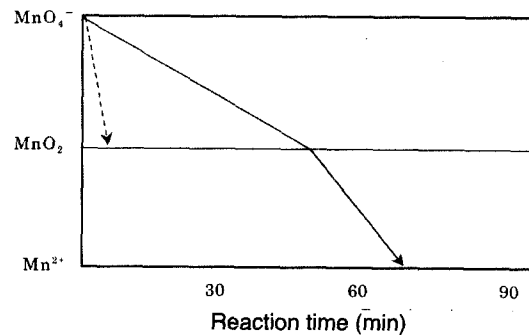


Fig. 1. Decomposition rate of permanganate with vanillin(···) and with oxalic acid(—). (temp.: 20℃, permanganate conc.: 5 mM, vanillin conc.: 20 mM, oxalic conc.: 20 mM)

명되었다. 이 반응은 중성조건에서 진행되었기 때문에 vanillin을 사용할 경우는 이산화망간까지 반응이 이루어지고, 시간적으로는 약 9분 정도에서 정지되었다. 한편, oxalic acid는 과망간산칼륨을 이산화망간으로 환원시킬 때 까지의 시간이 55분간, 망간 염으로 환원시킬 때 까지의 시간이 71분간 걸렸다.

이상의 결과는 과망간산칼륨용액 중에 oxalic acid와 페놀이 혼합되어 있을 경우, 처음에는 과망간산칼륨이 페놀과 반응하는 것이다. 과망간산칼륨에 의한 펄프 표백에서 표백 초기부터 oxalic acid를 첨가하여도 과망간산칼륨과 리그닌의 반응을 방해하지 않는 것이 구명되었다. 이 반응은 oxalic acid가 존재하는 상태에서의 산성조건 반응이다. 즉, 황산 등의 강산을 첨가할 필요가 없고, 가열할 필요가 없다. 더욱이, 중성 조건의 표백에서 표백 후기에 산과 환원제를 별도로 첨가하여 이산화망간을 분해시켜야 하는데, oxalic acid를 첨가하면 별도로 이산화망간을 분해시킬 필요가 없다.

3.2 각 페놀류의 치환기에 의한 분해성 차이

전항의 실험에서는 페놀성 화합물과 oxalic acid를 각각 단독으로 사용하여 비교했다. 실제로는 두 화합물을 혼합하여 사용한 것이 아니고, 과망간산칼륨과 페

놀과의 반응이 이산화망간이 생성될 때까지의 반응인가, 혹은 최종적으로 2가의 망간 염이 생성될 때까지의 반응인가 확실치 않다. 또, 페놀성 화합물은 vanillin뿐이 아니기 때문에 페놀성 수산기의 치환기 구조가 다른 것의 분해율은 어떻게 변하는지, 그리고 과망간산칼륨과 페놀성 화합물의 몰비와 반응액의 초기 pH에 따른 분해율은 어떻게 변하는지 확실치 않다. 그래서, 여러 종의 페놀성 화합물을 사용하여 중성 조건 상태에서의 반응과 oxalic acid를 첨가한 상태에서의 반응을 기질(페놀성 화합물)의 반응률에 대하여 비교하였다.

Fig. 2는 각종 페놀화합물을 이용하여 과망간산칼륨과 기질의 몰비를 변화시켜 반응액 중에 잔류하는 기질을 HPLC로 정량하였다. vanillin, syringaldehyde, veratraldehyde 3종의 페놀화합물은 과망간산칼륨의 몰비가 증가하면 농도가 빠르게 감소되지만, *p*-hydroxybenzaldehyde는 서서히 감소되는 경향을 나타내고 있다. 몰비 3에서는 기질이 약 50% 반응하지 않고 잔류하고 있었다. 이 결과는 *p*-hydroxybenzaldehyde가 과망간산칼륨과의 반응성이 낮은 것을 의미한다.

Fig. 3은 oxalic acid를 첨가한 경우의 결과이다. 이 경우는 *p*-hydroxybenzaldehyde가 다른 페놀화합물과 동등한 반응률을 나타내고 있다. 즉, 과망간산칼륨에 의한 *p*-hydroxybenzaldehyde의 분해율은

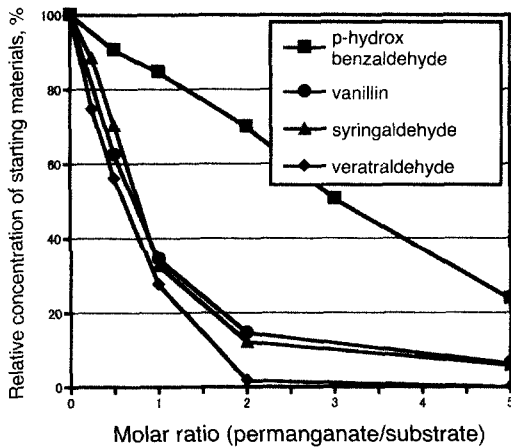


Fig. 2. Effect of molar ratio of permanganate to phenolic model compounds on degradation of the phenols during permanganate oxidation under neutral condition.

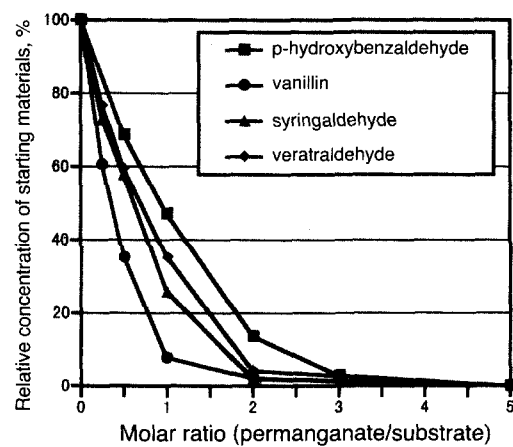


Fig. 3. Effect of molar ratio of permanganate to phenolic model compounds on degradation of the phenols during permanganate oxidation under acidic condition.

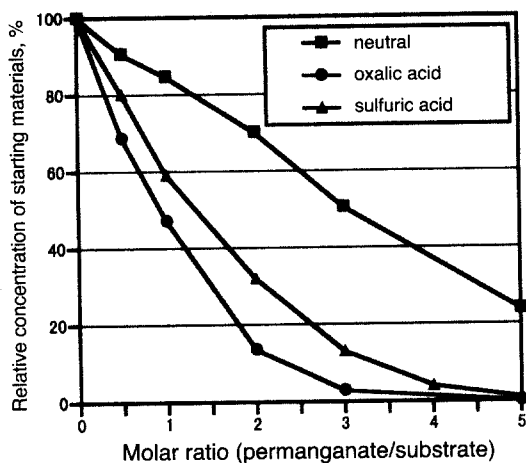


Fig. 4. Effect of addition of acidic reagents on degradation of *p*-hydroxybenzaldehyde.

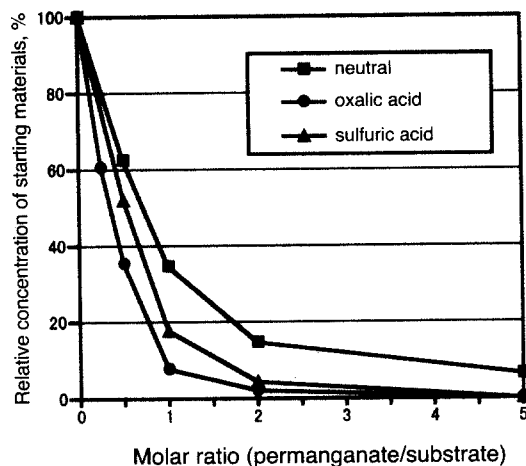


Fig. 5. Effect of addition of acidic reagents on degradation of vanillin.

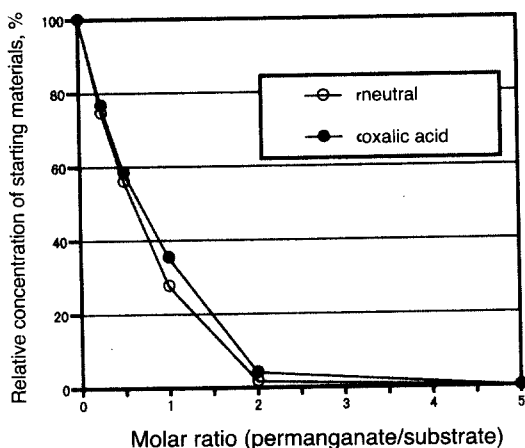


Fig. 6. Effect of addition of acidic reagent on degradation of veratr aldehyde.

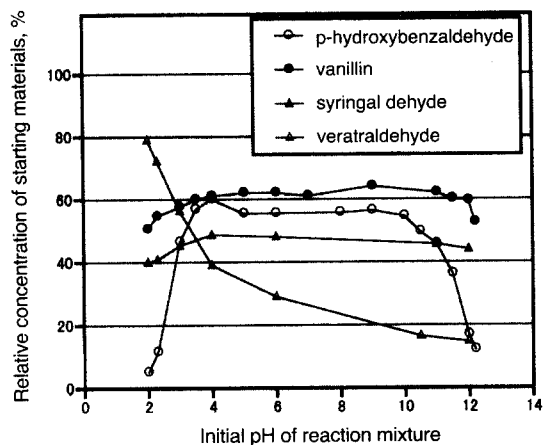


Fig. 7. Effect of pH on degradation of substrates during permanganate oxidation (pH were adjusted with sulfuric acid and sodium hydroxide).

oxalic acid를 첨가하면 증가한다.

Fig. 4는 *p*-hydroxybenzaldehyde의 분해율을 중성조건, 산성조건(oxalic acid, 황산 첨가)에서 비교한 것이다. 이 결과에서 oxalic acid의 존재는 다른 산이 존재하고 있는 것과 같이 페놀이 과망간산칼륨에 의해 5전자 산화되었다는 것으로 판단된다. 또, oxalic acid 첨가는 황산을 첨가한 것보다 과망간산칼륨이 페놀의 분해를 촉진시키는 것이 확인되었다. 따

라서, oxalic acid와 페놀이 공존할 때 oxalic acid가 환원제로 작용하는 것보다 산 촉매로서의 기능을 갖고 있다고 생각된다. 만약, 환원제로 작용한다면 과망간산칼륨과 페놀과의 초기 반응에서 형성되는 이산화망간은 oxalic acid와 반응하고, 페놀의 분해율은 중성조건과 oxalic acid를 첨가한 조건과 동일해야 하기 때문이다.

각 페놀화합물의 반응에 대하여 검토하면 vanillin,

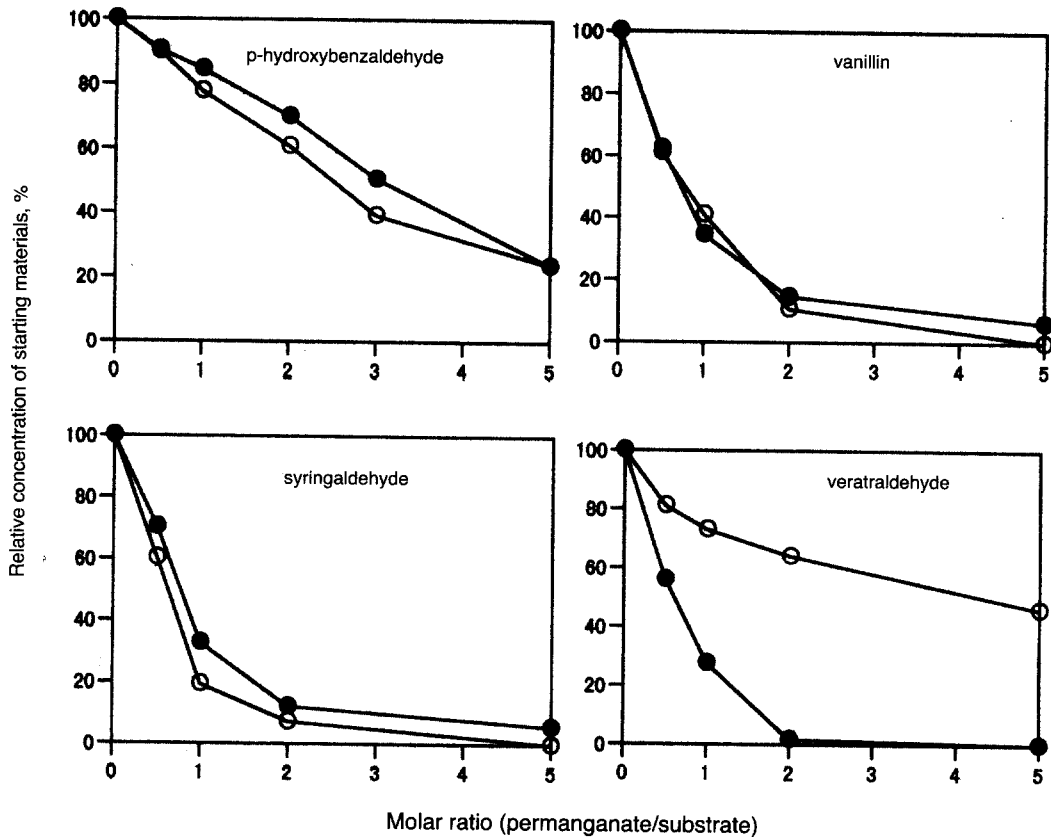


Fig. 8. Relationships of quantitative determination value calculated from HPLC data and UV absorption data (●: value from HPLC, ○: value from UV absorption).

syringaldehyde는 oxalic acid를 첨가하면 반응성은 증가한다. vanillin의 경우는 Fig. 5와 같고, 페놀성 수산기가 메틸화된 화합물인 veratraldehyde의 경우 Fig. 6과 같다. vanillin은 중성, 산성조건 모두 몰 농도비 1까지 급속히 반응률이 증가되며, oxalic acid의 첨가조건과 중성조건 반응성은 차이를 보이고 있다. veratraldehyde의 경우는 중성, oxalic acid를 첨가한 산성조건 모두 동등한 반응성을 나타내고 있고, 몰 농도 2까지 반응성은 크게 변하지 않고 조금씩 증가되는 경향을 보이고 있다.

이상과 같이 치환기가 다른 페놀화합물은 oxalic acid 첨가에 의한 반응이 다르다. 그 원인을 구명하기 위하여 황산과 수산화나트륨을 사용하여 pH 2~12 까지 범위의 반응액을 조제하여 페놀화합물에 대하여 반응성을 검토하였다. 이때 페놀화합물에 대한 과망간산칼륨의 몰비는 중성조건에서 반응률 50% 전후가 되도록 몰비를 선택하였다. vanillin, syringaldehyde

는 0.5, *p*-hydroxybenzaldehyde는 0.3, veratraldehyde는 1.0의 몰비로 하였다. 따라서, 각 화합물에 대한 반응성 비교는 조건이 다르기 때문에 비교할 수 없다. 그 결과는 Fig. 7과 같다.

Vanillin과 syringaldehyde는 2~12까지의 pH 영역에서 변화는 적고, 저 pH 영역에서 고 pH 영역으로 조금씩 반응률이 증가되었다. veratraldehyde는 pH가 높아질수록 반응률이 증가되었다. 한편, *p*-hydroxybenzaldehyde는 pH 4에서 10까지의 반응률 변화는 없지만, pH 4 이하에서는 급속히 증가되었다. 또한, pH 10 이상에서도 급속히 반응률이 증가되었다. 이것은 *p*-hydroxybenzaldehyde가 vanillin의 구조에서 방향족상의 메톡실기 1개를 갖고 있는 구조로서 그 전자 공여성의 메톡실기가 존재하지 않기 때문에 과망간산칼륨에 의해 구핵적인 산화반응이 측쇄 α 위치와 방향환의 C1, C3, C5 위치에서 촉진되는 것으로 예측된다.

3.3 HPLC에 의한 출발물질의 감쇠와 UV 흡수의 감쇠

지금까지의 실험결과는 반응종료 후의 용액 중에 잔류하고 있는 페놀화합물을 HPLC로 정량하여 기질 잔류율로서 반응성을 검토하였다. 따라서, 출발물질로 사용했던 페놀화합물이 다른 화합물로 변화되는 것은 정량적으로 파악되었지만, 어떤 화합물로 변화되었는가에 대해서는 정성적인 검토가 이루어지지 않았다. 여기서는 반응종료 후의 반응액을 UV스펙트럼으로 측정하여 흡수 극대파장의 흡수도 감쇠를 계산하였다.

Fig. 8은 모델화합물로 사용한 페놀화합물의 최대 흡수파장에 대한 변화, 기질에 대한 과망간산칼륨의 몰비를 변화시켜 측정한 결과, HPLC에 있어서 기질의 변화를 나타낸 것이다. Vanillin, syringaldehyde 및 *p*-hydroxybenzaldehyde는 UV 흡수의 감쇠와 HPLC에 의한 출발물질의 감쇠는 일치하며, 과망간산칼륨에 의한 분해가 방향족의 개열에 의한 것이라고 측정된다. 한편, veratraldehyde는 HPLC에 의하여 측정된 출발물질의 감쇠에 비하여 UV 흡수의 감쇠가 작은 것은 출발물질이 방향족 구조를 지닌 다른 물질로 변화된 데 기인하는 것으로 생각된다.

일반적으로 페놀성 수산기가 메틸화로 에테르 구조를 갖고 있을 경우는 방향족의 산화분해가 일어나기 어렵기 때문에 그 변화는 측쇄구조의 산화라고 예상된다. 산화를 받기 쉬운 치환기는 C1 위치의 알데히드기이며, 그것이 산화되어 카르복산으로 된 *p*-hydroxybenzoic acid로 될 가능성이 높다. 실제 *p*-hydroxybenzaldehyde를 과망간산칼륨으로 산화분해 후에 생성된 물질이 HPLC상에서 *p*-hydroxybenzoic acid의 표준물질과 R. T.가 일치하며, 그 물질을 단리하여 분자량을 측정하면 *m/z* 138인 것으로 보아 *p*-hydroxybenzoic acid가 생성된다고 판단된다.

4. 결론

이 연구는 과망간산칼륨에 의한 KP 표백에서 oxalic acid의 사용 가능성에 대한 것을 구명하기 위해 모델화합물을 이용하여 검토하였다.

Oxalic acid는 과망간산칼륨과 페놀과의 반응을 방해하지 않고, 반응 촉진효과를 갖고 있다. 그것은 oxalic acid가 산으로서 작용하고 있는 것으로서 황산 등과 같이 가열할 필요가 없고, 반응조작이 쉽다. 한편, 중성에서 반응이 어려운 *p*-hydroxybenzaldehyde는 oxalic acid 첨가에 의해 쉽게 분해되며, 비페놀화합물인 benzaldehyde와 같은 방향족과 공역하고 있는 불안정한 구조를 산화시키고, benzylicarboxylic acid와 같은 안정한 화합물로 유도하는 것이 구명되었다.

이상의 결과를 근거로 KP의 과망간산칼륨의 표백에서 oxalic acid의 첨가에 대한 실제 효과를 확인할 필요가 있다.

인용 문헌

1. Kojima Y., Yokoyama T., Miura K., Terazawa M. and Okuyama H., New Bleaching method for KP with Permanganate(I)-Chang of Chemical and Physical Properties of KP by Permanganate treatment-, J. Tappi. 49(4):73 (1995).
2. Kojima Y., Miura K., Terazawa M., Okuyama H. and Yokoyama T., New Bleaching method for KP with Permanganate(II)-Permanganate Bleaching under Neutral Condition-, J. Tappi 50(6):1028 (1996).
3. Kishimoto T., Nakatusubo F. and Murakami K., Non-Chlorine Bleaching of Kraft Pulps(I)-Evaluation of ozone-polysaccharide reactions in ozone bleaching, Mokuza Gakkaishi 39(9): 1049 (1993).