

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE BİR İNCELEME

H. Turgut ŞAHİN¹ Mustafa CENGİZ²

¹Yrd. Doç. Dr., SDÜ Orman Fakültesi., Orman End. Müh. Bölümü, Isparta
email:sahin@orman.sdu.edu.tr

²Prof. Dr., SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta

ÖZET

Geleneksel alkali kraft ve asidik sülfid kimyasal kağıt hamuru üretim metodlarının kendine özgü birçok avantajı olmasına rağmen ortak dezavantajları, pişirme çözümlerinde, çevre için zararlı kimyasalları kullanmalarıdır. Bunun sonucu olarak proses esnasında ve sonunda çevre ve insanlar için zehirli kimyasallar oluşmaktadır. Organik kimyasalların tek başlarına veya birbirleriyle karışım olarak delignifikasyon işlemlerinde kullanılmasıyla geliştirilmeye çalışılan sistemlere kısaca organik çözücülü delignifikasyon (Organosolv pulping) denmektedir. Oto katalizatorlü organik delignifikasyon işlemlerinde amaç, yüksek sıcaklık ve basınç altında hücre çeperlerindeki hemiselülozların hidrolize olmasıyla serbest asetik gruplarının açığa çıkması ve bunlarında asetik aside dönüşerek lignini depolimerize etmeleridir. Sistem kendi katalizatorünü oluşturduğundan ve dışarıdan herhangi bir katalizator eklenmediğinden, delignifikasyon reaksiyonları ortamın basıncına ve sıcaklığa bağlı olarak her iki yönde de oluşabilir. Bu yaklaşımdan yola çıkarak SEP, Alcell ve Acetocell kağıt hamuru üretim prosesleri geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Organik Delignifikasyon, Alcell, Acetocell, Kağıt

A STUDY ON NON-CATALYZED DELIGNIFICATION SYSTEMS

ABSTRACT

Conventional kraft and sulfite chemical pulping processes have special characteristics and presently under severe environmental and economical pressures. The main reason for this is the disposal of toxic waste and emissions from chemical recovery plants. Due to these disadvantages, many alternative pulping methods have been developed on a laboratory scale in recent years. One approach for possibly lowering environmental problems that is the idea of using organic solvents for chemical pulping referred to as organosolv pulping. Uncatalyzed organosolv pulping processes are enhanced by the acetic acid released from lignocellulosic material. High temperature cooking leads to a rapid increase in the acid concentration from the hemicellulose-rich regions of the cell wall and can cause condensation of the solvolysis lignin products. SEP, Alcell and Acetocell pulping processes have developed and patented.

Keywords: Organosolv Pulping, Alcell, Acetocell, Paper

1. GİRİŞ

Günümüzde selüloz ve kağıda dayalı ürünlerin imali oldukça yüksek teknoloji ve yatırım maliyeti gerektirmektedir. Zira saniyede yaklaşık 50 milyar parçacığın (Selüloz, katkı ve dolgu maddeleri, fonksiyonel maddeler) cetvel ağzından kağıt makinesine (fourdriner) çok hızlı (30-60 km/saat) ve rasgele serilmesiyle sayfa sütrüktürünün oluştuğu düşünülürse, kağıt fabrikasyonunun ne kadar karmaşık olduğu konusunda bir fikir edinilebilir.

Uzun zamandır alkalen Kraft (Sülfat) ve asidik Sülfite metotları yardımıyla odunsu ve otsu selülozik bitkilerden tam kimyasal kağıt hamuru üretilmektedir. Kraft metodu, odunsu ve otsu çok çeşitli materyale kolay uygulanabilmesi yanında, bu metotla üretilen kağıtların fiziksel özelliklerinin Sülfite kağıtlardan daha yüksek olmasından dolayı daha avantajlı olarak görülmektedir. Her iki metodun kendine özgü avantaj ve dezavantajları olmasına rağmen, ortak dezavantajları kimyasal formülasyonlarında çevre ve insanlar üzerine zararlı etkisi bulunan kimyasalları ve kükürtlü maddeleri bulundurmalarıdır. Dünyada, özellikle 1970 li yıllarda oluşan çevre ve doğal hayatı daha fazla koruma isteği, ormanların kullanışlılığı üzerine toplumun, çevrecilerin, endüstrinin ve müşterilerin ilgisini artırmıştır. Hepsinin isteklerinin tam olarak tanımlanması zor olsa da, ortak sorun olarak, doğal kaynakların ve ormanların gittikçe azalmasından kaygı duyulması olarak özetlenebilir. Bu problemin azaltılması için alternatif yeni kaynaklar geliştirilerek, örneğin yıllık otsu bitkilerin ve atık kağıtların daha fazla kullanımıyla doğal dengenin korunması, yeni kimyasal teknolojilerin kullanımıyla da kağıt ve selüloz endüstrisinin çevre zararlarının mümkün olduğunca azaltılması üzerine çalışmalar yoğun şekilde başlamış ve halen devam etmektedir (Aziz *et al.* 1988; Aziz and Goyal 1993; Davis and Young 1986, 1991; Nimz and Casten 1985; Pye and Lora 1991).

Son yıllardaki delignifikasyon çalışmaları daha çok çevresel problemleri en aza indirecek çözümlerin kullanılmasıyla kaliteli üretim yapabilecek, ekonomik, küçük fakat kullanım kapasitesi etkili ve böylece Kraft ve Sülfite metotlarına alternatif olabilecek bir kağıt fabrikası geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmış bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda, geliştirilmesi gereken yeni kimyasal metodun Kraft ile rekabet edebilmesi veya daha avantajlı olması, tesis kapasitesinin 100,000-250,000 ton/yıl ve değişen piyasa ihtiyaçlarına cevap verebilecek şekilde dizayn edilerek farklı kağıt ürünlerin üretimine uygun olması gerektiği üzerine görüş birliğine varılmıştır. Ayrıca geliştirilecek yeni proseslerde, kimyasal maddelerin geri kazanılması ve proseste

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE BİR İNCELEME

yeniden kullanması Krafta göre daha kolay, basit ve ucuz olmalıdır. Çünkü tam rekabet koşullarında kağıt üretiminin ekonomikliliği çok önemlidir ve sadece çok küçük orandaki kimyasal madde kaybına (%1-2) izin verilebilir. Ayrıca yeni prosesin ağartma işlemlerinde klor ve türevlerini, delignifikasyonda ise kükürtlü bileşikleri kullanmaması gerekir. Klorsuz işlemler çevresel atıklar bakımından avantaj sağlayabilirken, kükürtsüz proses, ekonomik değeri bulunan yan ürünlerin oluşmasını ve çözeltilerin geri kazanılıp yeniden kullanılmasını kolaylaştırabilir. Bir başka amaç ise, odunsu veya otsu bitkilerden hesaplı ve kaliteli ürünlerin çevreye karşı dost proseslerle elde edilmesidir. Burada kısaca özetlenen durumların tamamının veya bir kısmının sağlanmasıyla ancak bu şekilde geleneksel Kraft ve Sülfite yöntemlerinden daha avantajlı yeni bir sistemden söz edilebilir.

Organik çözeltilerin birbirleri, inorganik kimyasallar veya su ile karıştırılarak delignifikasyon işlemlerinde kullanılmasıyla kağıt hamuru üretme yöntemine organik çözücülerle kağıt hamuru üretim metodu denir (Organosolv pulping). 1800 lü yıllardan beri odunu oluşturan komponentlerin (Selüloz, lignin ve hemiselüloz) bazı organik çözücüler kullanılarak hücre yapısından uzaklaştırma denemeleri yapılmıştır. Bu amaç için özellikle organik alkoller ve asitler kullanılmıştır. Kleinert ve Tayenthal'i bu konunun öncüsü olarak kabul edebiliriz. Daha sonraki yıllarda ise bu konu ile ilgili olarak çok az çalışma yapılmıştır. Fakat 1970 li yıllardaki yeniden yapılanma ve petrol krizi ile birlikte çevreye karşı olan ilgi ve koruma düşüncesinden odunsu ve otsu bitkilerin fosil enerji kaynakları (kömür ve petrol) yerine kullanılabilirliği fikri ortaya çıkmıştır. Kağıt endüstrisinde de yeni arayışlarla birlikte enerji ihtiyacının azaltılması üzerine çalışmalar yoğun olarak yapılmıştır. Bu çalışmalardan ortaya çıkan en önemli sonuç, birçok yeni kimyasal maddelerin (Organik veya inorganik) delignifikasyon reaksiyonlarında tek başlarına veya birbirleri ile karışım olarak kullanılabilmesinin gösterilmesidir. (Davis and Young 1991; Kleinert and Tayenthal 1931; Lora and Pye 1992; Nimz and Casten 1986b; Paszner and Cho 1987). Bu çalışmalar günümüzde de artan bir şekilde devam etmektedir.

Delignifikasyon reaksiyonlarının sınıflandırılması oluşan reaksiyonların karmaşıklığı ve farklı birçok kimyasal formülasyonların kullanılmasından dolayı oldukça zordur. Zira organik çözücülerin kullanıldığı delignifikasyon reaksiyonları birkaç kategoriyi birden kapsayabilir ve her iki yönde farklı hızda oluşabilir (Johanson et al. 1987; Sarkanen 1990). Sarkanen konuyu basite indirgeyerek incelemek açısından delignifikasyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeleri temel olarak organik delignifikasyon reaksiyonlarının 3 farklı grup

altında inceleyebileceğini belirtilmiştir (Sarkanen 1990). Bu sınıflandırmaya göre organik delignifikasyon reaksiyonları;

1. Katalizatör kullanılmayan (Oto katalizatörlü) sistemler.
2. Asitlerin katalizatör olarak kullanıldığı sistemler.
3. Bazların katalizatör olarak kullanıldığı sistemler

olarak incelenebilir. Bu bölümde Sarkanen tarafından belirtilen sınıflandırma temel alınarak, herhangi bir katalizatörün eklenmediği veya sistem içinde karmaşık reaksiyonlar sonucu katalizatörlerin kendi kendine oluştuğu (oto katalizatörlü), küçük ölçekli düzeyinde çalışmaların yapıldığı delignifikasyon prosesleri incelenmiştir.

2. KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON REAKSİYONLARI

Otsu veya odunsu selülozik bitkilerin su ile yüksek sıcaklıkta pişirilmesiyle, reaksiyon koşullarına (sıcaklık ve zaman) bağlı olarak polisakkarit zincirleri parçalanarak serbest asetil grupları oluşmaktadır. Reaksiyonların devamında, oluşan bu serbest asetil grupları asetik aside dönüşebilmektedir. Bu durumda nötr olan ortamın pH 1 asitliğe döner. Lignin suda çözünmez ve depolimerize olarak hücre çeperinden pişirme çözeltilisine geçmesi ancak ortamda asitlerin bulunmasıyla mümkün olabilir. Su ile pişirilen bitkilerdeki ligninin bozunması/hidrolizasyona uğraması, reaksiyon ortamında ısının yükselmesine bağlı olarak oluşan asetik asit yardımı ile olduğundan bu reaksiyonlar otomatik hidrolizasyon olarak da isimlendirilmektedir. Bu düşünceden yola çıkarak, delignifikasyon sırasında, delignifikasyon pişirme çözeltilisine (Beyaz çözeltili) dışarıdan katalizatör olarak herhangi bir asit yada alkali eklenmeyen proseslere kendinden katalizatörlü (oto katalizatörlü) kağıt hamuru üretim prosesi denmektedir.

Oto katalizatörlü delignifikasyon sistemlerinde genellikle çeşitli konsantrasyonlardaki alkol veya alkol/asit-su karışımları beyaz çözeltilisi olarak kullanılmaktadır. Başarılı kimyasal delignifikasyon reaksiyonları genellikle yüksek sıcaklık ve basınç altında oluşmaktadır. Bu reaksiyon koşulları altında polisakkaritlerden serbest asetil grupları oluşarak asetik aside dönüşmektedirler. Sonradan oluşan asetik asit, ligninin bozunması sırasında katalizatör etkisi göstererek asitlerle hidrolizasyon reaksiyonlarını dolayısıyla ligninin uzaklaşmasını hızlandırmaktadırlar (Paszner and Cho 1987; Sarkanen 1990). Delignifikasyon işlemlerinde ligninin uzaklaşması, genel olarak birbirinden farklı 3 safhada olduğu kabul edilmektedir;

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE BİR İNCELEME

- a. Lignin ekstraksiyonu aşaması
- b. Ligninin büyük oranda (Hacimli delignifikasyon) uzaklaşması
- c. Delignifikasyon sonucu hücre çeperinde kalan, ağartma ile uzaklaştırılabilir durumdaki lignin (Kalıntı lignin).

Eğer delignifikasyon reaksiyonları dikkatlice kontrol edilmez veya yanlış proses değişkenleri kullanılırsa, karmaşık kondenzasyon reaksiyonları sonucu çözünmüş/bozunmuş lignin molekülleri birbirleriyle yeni bağlar oluşturarak lifler üzerine çökebilir. Yapılan çalışmalar sonucunda, asetik asit-su delignifikasyonu esnasında hemiselüloz oranı bakımından zengin olan hücre çeperinin P-S₁S₃ bölgelerinden asetil gruplarının açığa çıkması sonucunda ortamın pH'ının beklenenden fazla düştüğü, asit hidrolizasyonuna uğrayan lignin miktarının ise arttığı belirtilmiştir. Ayrıca az miktarda da olsa, parçalanarak pişirme çözeltilisine geçmiş bulunan lignin moleküllerinin kondenzasyon reaksiyonları sonucunda tekrar lif yüzeylerine yoğunlaşabildiği anlaşılmıştır. Lifler üzerine yoğunlaşmış ligninin delignifikasyon/ağartma işlemleriyle çözülerek yeniden liflerden uzaklaştırılması oldukça zordur. Zira ağartma işlemleri sırasında, reaksiyon koşullarının sertleştirilmesi gerekmektedir ki bu durum bazı hemiselülozların parçalanarak uzaklaşmasına neden olabilmektedir. Bu durum hücre çeperinin geçirgenliğinin artmasına, çözeltilerin daha kolay geçmesiyle lignini çözünmesi sağlar (Paszner and Cho 1987).

Bu bölümde, asidik veya alkali katalizatör kullanılmadan geliştirilen ve hemen hemen küçük ölçekli işletme kurulabilecek düzeye gelmiş metotlar incelenecektir. Alternatif bu yeni yaklaşımlar sırasıyla Sep, Alcell, Acetocell kağıt hamuru üretim prosesleridir.

2.1. Sep Prosesi

Mason 1920 li yıllarda yapmış olduğu çalışmalarla, yüksek buhar basıncında odun yongalarını liflendirerek sert lif levha imalinde kullanmıştır. *Masonit* yöntemi olarak da isimlendirilen bu proste; yongalar ilk önce yüksek sıcaklıkta buharlama işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık 285 °C ye geldiğinde kazandaki basınçta 3.5 Mpa ya ulaşmış ve bu sıcaklıkta 2 dakika beklenmiştir. Daha sonra basınç 5 saniye içerisinde 3.5 dan 7.0 Mpa ya yükseltildikten sonra aniden atmosferik basınca düşürülür. Kazanda oluşan bu ani basınç değişmesi sonucu yongalar yumuşayarak dekompoze olur. Masonit metodunun en son aşamasında iki aşamalı rafinasyon işlemi ile oldukça koyu renkli halde liflendirilmiş odun hamurları üretilerek sert lif levha imalinde kullanılmıştır (Mason

1928). Kullanılan hammaddeye bağlı olmakla birlikte, genel olarak masonit metoduyla elde edilen odun hamurları, kalite ve verim bakımından CMP (Chemi Mechanical Pulping) ve CTMP (Chemi Thermo Mechanical Pulping) sistemlerine benzerlik göstermektedir. Çünkü masonit odun hamurları CMP ve CTMP hamurları gibi yüksek lignin oranına sahiptir. Masonit metotunda oldukça sınırlı delignifikasyon olduğundan düşük enerji kullanılarak yüksek verimli (%75-80) hamurlar üretilerek lif levhaların imalinde kullanılabilir

Vit ve Kokta 1986 yılında, masonit yöntemini modifiye ederek, kağıt imaline elverişli odun hamurunu üretmişler, bu yeni yaklaşıma Sep (Steam Explosion pulping) ismini vermişlerdir. Bu proses ayrıntılı olarak geçen yıllardaki yayınlarda tanımlanmıştır (Kokta 1989; Kokta and Ahmed 1992; Vit and Kokta 1986). Ayrıca diğer birçok araştırmacının yapmış olduğu çalışmalar sonucu SEP metodunun, kavak, ladin, duglas göknarı gibi çeşitli ağaç türlerine uygulanabileceğini belirtmiştir (Barbe *et al.* 1990; Law and Bi 1989; Law and Vlade 1989).

Sep prosesinin kağıt üretimine uygulanması genel olarak iki aşamadan oluşmaktadır. Yongalar ilk önce 180-210 °C sıcaklıkta kısa süreyle buharlama işlemine tabi tutulur. Daha sonra, kazanda oluşan yüksek basınç, çok kısa sürede azaltılarak atmosferik şartlara getirilir. Böylece ani basınç farklılığı sonucu, zaten yumuşamış durumdaki yongaların dekompoze/bozunması sağlanır. Ayrıca yüksek sıcaklık ve basınç kullanılmasıyla, polisakkaritlerden asetil gruplarının açığa çıkmasıyla asetik ve formik asit oluşmaktadır. pH ın 4 ün altına inmesi sonucu, oluşan asitler ortamda katalizatör etkisi gösterir (oto katalizatör) ve lignin asitlerle reaksiyona girerek az miktarda da olsa hücre çeperinden uzaklaşır. SEP ile elde edilen odun hamurlarının renkleri, lignin kondenzasyon reaksiyonlarının oluşmasından dolayı oldukça koyudur. Bu problemin çözülebilmesi için pratik denemeler yapılmış ve yüksek basınçta buharlama işlemi esnasında Na₂SO₃'ün tek başına veya NaOH ile birlikte eklenmesinin koyu renkliliğin azalmasında etkili olduğu belirtilmiştir (Kokta and Zhan 1987). Zira yüksek sıcaklık ve basınçta yumuşamış durumdaki yongalar, eklenen kimyasalları kolayca bünyesine alabilir. Optimal reaksiyon koşullarının belirlenmesi için yapılan yoğun çalışmalar sonucu, Sep prosesinin CMP/CTMP metotlarına göre en belirgin avantajının, daha az enerji ve işlem zamanının kullanılarak daha kaliteli odun hamurlarının elde edilmesi olarak özetlenmiştir. Ayrıca, Sep işlemi sırasında, sıcaklığının artırılması ile, rafinasyon sırasındaki enerji kullanımı azalabilmektedir. Örneğin, sıcaklığın 170 den 200 °C ye yükseltilmesiyle, kavak yongalarının dövülmesi için gerekli olan zaman 17 dakikadan 1 dakikaya kadar düşerek önemli oranda enerji tasarrufu sağlanmıştır. Zira, sıcaklığın

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE BİR İNCELEME

yükselmesiyle kazandaki buhar basıncı artar ve asitlerle ligninin hidrolize olması hızlanır (oto katalizatör etkisi). Sıcaklığın optimal seviyenin daha üstüne çıkarılmasıyla, hamur veriminde ve optik özelliklerde, lignin kondenzasyon reaksiyonları sonucu belli oranda azalmalar olabilir. Buharlama/pişirme işlemi sırasında, yüksek basıncın ve sıcaklığın aniden azaltılarak atmosferik şartlara getirilmesi sonucu, odundaki kimyasal bileşikler (polisakkaritler, ekstraktifler, lignin vb.) bozunmaktadır. Selülozun yüksek seviyedeki kristallik yapısında bozunarak, daha küçük kristal zonlarından oluşmuş selüloz şekline dönüşür. Selülozu şişirici özelliği olan NaOH un kullanılmasıyla, zaten porozitesi yükselmiş olan yongalara kimyasal maddelerin nüfuz etmesi kolaylaşır. Böylece, lifler yumuşayarak, yüzeylerinde iyonların toplanması sağlanır. Bu değişiklik, liflerin daha yumuşak olmasını sağladığından Sep hamurları, CTMP hamurlarından daha az hacimlidirler. Bu durum, rafinasyon işleminin kolaylaşmasını ve liflerin daha uzun olmasını sağlar. Genellikle uzun lif oranı yüksek olan odun hamurlarından daha kaliteli, fiziksel özellikleri yüksek kağıtlar elde edilebilir.

Sep metoduyla % 90 verimle odun hamuru imali için, optimal sıcaklığın 190 °C olduğu ve bu sıcaklığın üzerine çıkarılmasının sakıncalı olduğu belirtilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla, genel olarak verimin düşmesine, liflendirme sırasında kullanılan enerji miktarının azalmasına ve direnç özelliklerini yükselmesine neden olduğu belirtilmiştir. Law and Bi nin ladin yongaları üzerine yapmış olduğu 9 dakikalık işlem ve Kokta ve Zahn nın da kavak üzerine yapmış olduğu 11 dakikalık işlem sonucu sabit serbestlik derecesi seviyesine (200 ml CSF) ulaşmak için dövme sırasında tüketilen enerji ve hamurlardaki parlaklık değişimleri Çizelge 1 de özet olarak verilmiştir (Kokta and Zhan 1987; Law and Bi 1989).

Çizelge 1. Sep metoduyla üretilmiş kağıt hamurlarının özellikleri

| | Sıcaklık (°C) | Enerji Tük.(Mj/kg) | Parlaklık (%) |
|-----------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| Law and Bi | 170 | 5.1 x10 ⁴ | 50 |
| | 190 | 5.0 x10 ⁴ | 42 |
| | 200 | 3.8 x10 ⁴ | 40 |
| Kokta and Zahn | 170 | 6.9 x10 ⁴ | 59 |
| | 180 | 5.5 x10 ⁴ | 57 |
| | 190 | 5.1 x10 ⁴ | 54 |
| | 200 | 3.6 x10 ⁴ | 51 |

SEP prosesinde, yüksek sıcaklıktaki buharlama sırasında elde edilen ligninin karakterizasyon çalışmalarında, guyasil ve siringil tipindeki ligninin β -O-4 eter bağlarının, yan zincirlerden homolitik olarak parçalandığı anlaşılmıştır. ^{13}C NMR çalışmalarıyla da, β -O-4 eter bağlarının fazla oranda bozunması sonucunda, (alfa-beta) çift bağların ve fenolik hidrosil gruplarının bozulan lignin molekülünde yüksek oranda da bulunabileceği anlaşılmıştır.

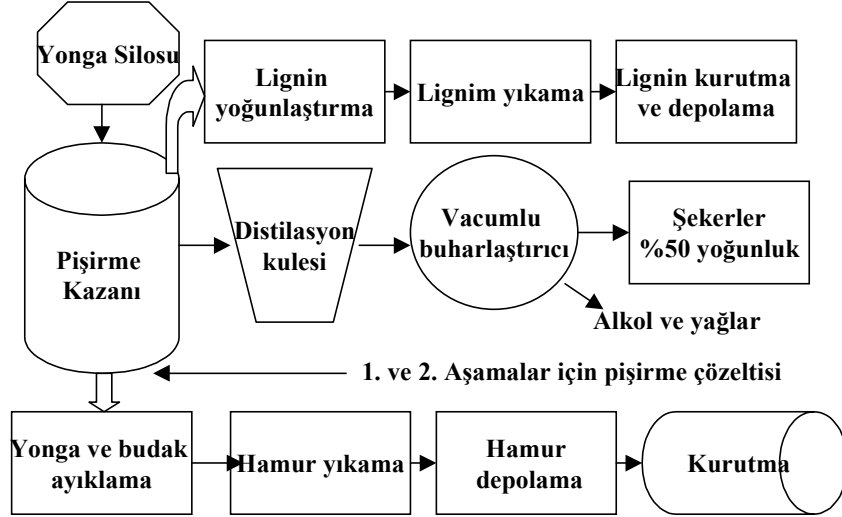
Kükürtlü, alkollü ve diğer bazı kimyasal maddelerle ekstraksiyon işlemleri yapılmasına rağmen, Sep ile hücre çeperlerindeki ligninin en fazla %70 i uzaklaştırılabilmektedir. Bu nedenle Sep prosesi, tam kimyasal kağıt hamuru için gerekli olan düşük lignin oranına sahip (Kappa no ~ 30) hamur elde edilmesinin zorluğundan dolayı fazla çekici bulunmamıştır. Sep hamurları yüksek verimli CMP/CTMP hamurlarının kullanıldığı yerlerde kağıt imali için değerlendirilebilir. Ayrıca proses sonunda elde edilen lignin reaktif olduğundan, kimya sanayinde, çok çeşitli kullanım yerleri için başlangıç maddesi olarak, karbon liflerinin imali, kimyasal dolgu maddesi olarak plastik sanayinde, fenol ile karıştırılarak kompozitlerde tutkal olarak kullanılması vb. kullanılabilir.

2.2. Alcell Prosesi

Alkol-su karışımıyla kağıt hamuru imali ilk başlarda alkollü delignifikasyon ve geri kazanım (APR) sistemi olarak bilinmekteydi. Laboratuvar koşullarında geliştirilen alkol-su sisteminin büyük ölçekli tesis düzeyine uyarlanarak kağıt hamuru imali üzerine en yoğun ve kapsamlı çalışmalardan birisi Kanada da bulunan Repap firması tarafından yapılmıştır (Goyal *et al.* 1991; Lora and Pye 1992; Lora *et al.* 1993). Bu firma uzmanlarının ve diğer araştırmacıların yaptığı laboratuvar düzeyindeki denemeleri sonucunda, etanol-su delignifikasyon çözeltilisinin kullanılmasıyla çevresel avantajların yanında ekonomik yan ürünler ve kaliteli kağıt hamurlarının imal edilebileceği belirtilmiştir. Bu verimli sonuçların ardından, etanol-su karışımını kullanarak yapraklı ağaç odunlarından kağıt hamuru imali için Repap firması 1989 yılında Kanada'nın New Brunswick eyaletinde 65 milyon dolara mal olan, 30 ton/gün kapasiteli küçük ölçekli bir deneme tesisi kurmuştur. Bu tesiste pişirme sıvısı içerisinde herhangi bir katalizator eklenmemiş, sadece alkol-su karışımı pişirme çözeltilisi olarak kullanılmıştır. Prosesin ismi aynı firma tarafından *Alcell* (ALcohol-CELLulose) olarak patentlenmiştir. Bu tesiste elde edilen verimli sonuçların ardından, yıllık kapasitesi 100,000 tonun üzerinde, büyük ölçekli ilk Alcell kağıt hamuru fabrikası 1994 yılında ATI (Alcell Technologies Incorporated) firması tarafından yine New Brunswick, Kanadada kurulmuştur. Bu tesisin kurulmasındaki amaç

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE BİR İNCELEME

Kuzey Amerika'daki yapraklı ağaç ormanlarının değerlendirilerek kağıt hamuru imal edilmesi, Kraft prosesine göre hem çevresel yönden hemde yan ürün üretimi için daha ekonomik bir tesis işletilmesi olarak özetlenebilir. Genel olarak her pişirmede kazanlar % 50 akçağaç, % 37 huş ve % 13 kavak odunu olacak şekilde doldurulmuştur. Kullanılan alkol-su pişirme çözeltisine herhangi bir katalizatör eklenmemiş, odun yongaları yüksek sıcaklık ve basınçta etanol-su çözeltisi (1:1) içinde delignifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 1 de Alcell tesisindeki reaksiyon akış şeması görülmektedir (Lora and Pye 1992). Bu diagramdaki Alcell prosesi şöyle özetlenebilir; yongalar ilk önce sıcak su buharı ile işleme tabi tutularak yumuşaması sağlanır. Yumuşamış haldeki yongalar, sürekli pişirme sistemine göre çalışan ve özel olarak imal edilmiş pişirme kazanlarında, 190-200°C sıcaklıkta su-etanol karışımı ile 3 aşamalı ekstraksiyon işlemine tabi tutulur. Ekstraksiyon işlemi sonucunda, kazandaki sıcaklık ve basınç düşürülür, kazandaki odun hamurları yıkanmak üzere dışarıya alınırken delignifikasyon sonucu oluşan siyah çözelti etanol geri kazanım ünitesine pompalanır. Hamurların yıkanması ise iki aşamadan oluşur, ilk aşamada pişirmede kullanılan aynı konsantrasyondaki etanol (%50) ve daha sonra sıcak su ile yıkama işlemi yapılır. Yıkamada kullanılan etanol pişirme kazanına gönderilirken, yıkanmış hale gelen odun hamurları yabancı maddelerden temizlenme/ayıklanma işlemine tabi tutulur. Etanolün geri kazanılma ünitesinde ise siyah çözelti ilk önce su ile seyreltilerek ligninin kazanların dibine yoğunlaşması (çökmesi) sağlanır. Siyah çözelti, etanolün kaynama noktası dikkate alınarak damıtılarak geri kazanılır. Prosesin son aşamasını ise Alcell hamurunun ağartılması oluşturur. Temizlenmiş ve ayıklanmış odun hamurları, çevreye karşı daha duyarlı elementel kloruz (ECF, Elemental Chlorine Free) veya klorlu bileşiklerin hiç kullanılmadığı (TCF, Totaly Chlorin Free) ağartma yaklaşımlarıyla ağartılırlar. Tipik olarak DED ve ZOP ağartma aşamaları sonucu (D: klor dioksit, E: alkali ekstraksiyon, O: oksijen, P: hidrojen peroksit, Z: ozon,) odun hamurlarının tam parlaklığa ulaştığı belirtilmiştir (Goyal *et al.* 1991; Lora and Pye 1992; Lora *et al.* 1993).



Şekil 1. Alcell Proses Akış Şeması

Alcell prosesindeki delignifikasyon kimyası oldukça karmaşıktır ve birçok hipotez vardır. Fakat genel olarak kabul edilen kanıya göre ilk önce hacimli delignifikasyon devamında ise daha yavaş olan kalıntı delignifikasyonu olduğu kabul edilmektedir. Delignifikasyon reaksiyonlarının 1. dereceden oluşan kimyasal reaksiyon kinetiğine uyduğu kabul edilmektedir. Böylece ortamın asitliği sıcaklık ve zamana bağlı olarak yükselmektedir. Asitlik derecesinin belli bir seviyede sabitleşerek ortalama hidrojen iyon konsantrasyonu ile oransal olarak bağlantılı olduğu ve 16.2 Kcal/mol lük enerjiye sahip olduğu hesaplanmıştır. Oldukça düşük olan bu aktivasyon enerjisinden dolayı ligninin parçalanarak depolimerizasyonunun kolaylaştığı tahmin edilmektedir (Aziz and Goyal 1993; Goyal and Lora 1991). Delignifikasyon sırasındaki yüksek basınç ve sıcaklık sonucunda, reaksiyon zamanına bağlı olarak oldukça karmaşık reaksiyonların oluşmasıyla hemiselülozlardan asetil grupları açığa çıkabilir. Ortamda serbest halde bulunan bu asetil grupları daha sonra esterlere, bu ester grupları da asetik asite dönüşebilirler. Serbest asetik asit katalizör görevi görerek (oto katalizör) ligninin asit hidrolizasyonuna uğramasına ve çözünüp hücre yapısından ayrışmasına yardımcı olur. Yüksek asitlik derecesi ligninin hidrolizasyonunu kolaylaştırarak hızlandırır. Bazı araştırmacıların bildirdiğine göre ise (Aziz and Goyal 1993) başlangıçta lignindeki α -O-4 bağları ve daha sonrada β -O-4 eter bağları parçalanır ve

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE
BİR İNCELEME

yan zincirler üzerinde yeni düzenlenmeler olabilir. Çizelge 2 de Alcell prosesi sonucunda imal edilmiş kağıt hamurlarının tipik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2. Alcell Hamurlarının Genel Özellikleri

| | |
|-----------------------------------|------------------------------|
| Parlaklık | % 91 (Tappi), % 90 (ISO) |
| Parlaklık dönüşümü (en az) | % 1.5 ISO (1 saat 105 °C de) |
| Ağartılmış viskosite | 17.6 m.Pa.s |
| Kir/partiküller | 2.0 (en fazla) Tappi ppm |
| Aseton ekstraktifleri | % 0.07 (en fazla) |
| Ortalama lif uzunluğu | 0.76 mm |
| Lif kabalığı | 0.088 mg/m |
| Lif yoğunluğu | 13 milyon/gr |

Alcell prosesinde az da olsa çözülmüş durumdaki ligninin tekrar lifler üzerine yoğunlaşması (kondenzasyonu) mümkündür. Ayrıca asit hidrolizasyonu seçici olmadığı için, bazı hemiselülozlarda hidrolizasyona uğrayabilir. Asidik hidrolizasyon reaksiyonlarıyla özellikle ksilanların etkilenmesi ve reaksiyon vermesiyle furfural oluşması da mümkündür. Selülozun asitlere karşı direnci daha yüksek olduğundan kısmen daha az bozulmaktadır. Alcell odun hamurlarının direnç özellikleri kraft hamurlarına göre daha düşük olmasına rağmen, optik özellikleri daha iyidir. Çünkü Alcell hamurlarında ekstraktif madde oranı daha düşüktür ve buda hamurların ışığa veya fotokimyasal reaksiyonlara karşı daha dayanıklı olmasını sağlar.

Alcell yöntemi hem yapraklı ağaç odunlarının hemde otsu bitkilerin delignifikasyonuna uygundur. Zira otsu bitkiler etanol-su karışımında çözünemeyen silika maddesi içermelerinden dolayı delignifikasyon sırasında bu maddeler çözünemezler, böylece kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılmasında ve prosten yan ürün elde edilmesinde problem yaratmazlar. Fakat daha karmaşık lignin sütrüktüründen dolayı, delignifikasyonu daha zor olan iğne yapraklı ağaçlar için Alcell uygun değildir. Alcell prosesinin ekonomikliği, prosten elde edilen yan ürünlerin, özelliklede ligninin çeşitli kullanım amaçları için pazarlanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Zira Alcell lignini kükürt içermediğinden birçok endüstri dalı için hammadde

kaynağı olarak, örneğin yapıştırıcı olarak kompozitlerde, arabaların frenleri için balata yapımında, plastik sanayinde dolgu maddesi olarak, eritilerek çeşitli tutkal imalinde, tıpta vb. kullanılabilir (Glasser and Jain 1993; Jain and Glasser 1993; Lora *et al.* 1993).

Çizelge 3 Alcell fabrikasında yapraklı ağaç odunlarından üretilen Alcell kağıt hamurlarının farklı serbestlik derecelerinde (CSF) fiziksel özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 3. Alcell Kağıt Hamurlarının Fiziksel Özellikleri

| Serbestlik Derecesi (CSF) | 580 | 500 | 400 | 300 |
|---|------|------|------|------|
| Patlama indeksi (kPa m ² /g) | 1.27 | 2.50 | 3.28 | 4.28 |
| Yırtılma İndeksi (mN m ² /g) | 4.23 | 6.0 | 6.44 | 6.46 |
| Kopma Uzunluğu (km) | 2.57 | 4.40 | 5.90 | 6.47 |
| Hacimlilik | 1.82 | 1.50 | 1.36 | 1.32 |
| Opaklık (% ISO) | 81.3 | 77.4 | 75.0 | 73.5 |

Çizelge 4 de ise karışık yumuşak ağaç odunlarından imal edilmiş, Alcell ve kraft hamurlarının direnç özellikleri 400 ml CSF de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. (Lora *et al.*1993).

Çizelge 4. Ağartılmış Alcell ve Kraft Hamurlarının Özellikleri

| | Alcell Hamuru | Kraft Hamuru |
|---|---------------|--------------|
| Kopma Uzunluğu (km) | 7.47 | 7.40 |
| Yırtılma İndeksi (mN m ² /g) | 7.20 | 6.75 |
| Patlama indeksi (kPa m ² /g) | 5.08 | 5.18 |
| Parlaklık (% ISO) | 88.7 | 89.6 |

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE BİR İNCELEME

Alcell prosesi sonucu oluşan ve ekonomik değeri bulunan diğer yan ürünlere örnek olarak, pentozanlar, asetik asit ve furfural verilebilir. Alcell prosesinin en önemli avantajlarından birisi, beyaz çözelti içinde sülfürlü veya inorganik kimyasalların bulunmamasıdır. Böylece proseste kullanılan çözeltilerden kimyasalların geri kazanılması daha kolaydır. Alcell prosesinin ATI tarafından bildirilen en belirgin avantaj ve dezavantajları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

A. Alcell prosesinin avantajları;

- Siyah çözeltiden beyaz çözeltinin geri kazanılması basittir
- Herhangi bir kimyasalın yada karışımın katalizatör olarak kullanılmasına gerek yoktur.
- Prosesin hiçbir aşamasında çevre için zararlı sülfür kullanılmaz.
- Bol miktarda silika bulunan otsu bitkiler için de uygundur
- Delignifikasyon sonrasında, çevreye karşı duyarlı proseslerle (ECF veya TCF) kolay ağartılabilir hamur elde edilir.
- Siyah çözeltide çözülmüş haldeki lignin, kükürt veya bileşiklerini içermediğinden, yan ürünler elde edilebilir.

B. Alcell prosesinin dezavantajları;

- Proses sonunda elde edilen hamur verimi (%40-45) krafta göre % 1-2 daha düşüktür
- Proses sonunda elde edilen hamur verimi (%40-45) krafta göre % 1-2 daha düşüktür
- Alcell prosesi, delignifikasyonundaki güçlüklerden dolayı ibreli ağaçlar için pek uygun değildir
- Pişirme işlemlerinde yüksek basınç ve sıcaklık kullanıldığından, bu durum prosesin güvenliği ve kullanılan ekipmanların dayanıklılığı konusunda problem yaratır

Elde edilen kağıtlar direnç özellikleri bakımından kraft kağıtlarından daha düşüktür. Çizelge 5 de Alcell lignininin, ATI tarafından belirtilen özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5. Alcell Lignininin Karakteristik Özellikleri

| | |
|------------------------------------|---------------------|
| Nem oranı | % 0.3 den az |
| Kül oranı | % 0.1 den az |
| Karbonhidrat oranı | % 0.5 den az |
| Özgül ağırlık | 1.27 |
| Suda çözünmezlik | % 94 ve daha yüksek |
| Ortalama molekular ağırlığı | 2000 |
| Aromatik hidroksil oranı | % 5.7-8.6 |
| Alifatik hidroksil oranı | % 3-5 |
| Ortalama partikül büyüklüğü | 20-40 μ |

Son yıllarda, kağıt endüstrisinde görülen ekonomik problemler ve kağıt fiatlarının sürekli değişmesi, Alcell kağıtlarını geleneksel metotlarla imal edilen kraft ve diğer kağıtlarla rekabette zorlamıştır. Bu nedenle Alcell prosesinin kullanıldığı başka bir tesis kurulmadığı gibi, şu anda Kanada da kurulu durumdaki her iki Alcell tesisinde kapalı bulunmaktadır.

2.3. Acetocell Prosesi

Nimz ve arkadaşları tarafından asetik-hidroklorik asit karışımı kullanılarak geliştirilen *Acetosolv* prosesi 1990 li yıllarda Gottlieb ve arkadaşları ile Neumann ve Balser tarafından modifiye edilerek üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Geliştirilen bu yeni prosese *Acetocell* ismi verilerek patentlenmiştir (Gottlieb *et al.* 1992; Neumann and Balser 1993). Acetocell prosesinin geliştirilmesindeki amaç, Acetosolv işlemlerindeki dezavantajların, özellikle katalizatör olarak kullanılan kuvvetli asitin (HCl) sebep olduğu, metal ekipmanlardaki paslanma probleminin yok edilmesi, farklı ağaç türlerinden, düşük lignin oranına sahip kaliteli kimyasal kağıt hamuru imal edilmesi olarak özetlenebilir. Bu yeni yaklaşımda, katalizatör kullanılmadan, sadece asetik asitten pişirme çözeltisi olarak faydalanılmıştır. Farklı odunların asetik asit ile delignifikasyonu üzerine yapılan çalışmalar ve geliştirilen pratik yaklaşımlar sonucunda, Acetocell prosesinin hem sert hem de nispeten zor olan yumuşak odunların delignifikasyonunda kullanılabileceği belirtilmiştir. Kullanılan hammaddenin özelliklerine bağlı olmakla birlikte %50-90 konsantrasyondaki asetik asit ve 2-3 saat pişirme ile

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE
BİR İNCELEME

odunlardan başarılı bir şekilde delignifikasyon yapılabilir. Çizelge 6 da karşılaştırmalı olarak Acetosolv ve Acetocell proseslerinin proses değişkenleri özet olarak verilmiştir.

Çizelge 6. Acetosolv ve Acetocell Proses Değişkenleri

| | Acetosolv | Acetocell |
|------------------------|---------------|-----------|
| Asetik asit konst. (%) | 93 | 80-90 |
| Katalizatör | (% 0.1-1) HCl | - |
| Sıcaklık (°C) | 110 | 170-190 |
| Basınç (MPa) | 0.1 | 0.8-1.5 |
| Pişirme Zamanı (Saat) | 3-5 | 2-3 |

Asitler ile delignifikasyon sırasında, lignin hücre çeperinden uzaklaşarak pişirme çözeltisi içerisinde çözünürken, hücre çeperindeki bazı kalıcı değişikliklerin oluşmasıyla selüloz liflerinin şişme kabiliyeti azalır. Benzer durumlar asetik asitin kullanıldığı delignifikasyon işlemlerinde de görülmüştür. Asetik asitin lignin seçiciliği oldukça yüksektir ve ligninin hücre çeperinden uzaklaşmasını kolaylaştırıcı etkisi vardır. Asetik asit ile delignifikasyon işlemlerinde ligninin kondenzasyon reaksiyonlarının ve polisakkaritlerin asit hidrolizasyonunun diğer asitli delignifikasyon reaksiyonlarına nazaran daha az olduğu belirtilmiştir (Davis and Young, 1986). Özellikle reaksiyonların erken aşamalarında depolimerize olup uzaklaşan lignin oranı oldukça yüksek olmakla birlikte etkili delignifikasyon için reaksiyon süresinin uzatılması gereklidir ki bu durum lignin kondenzasyon reaksiyonlarının belli derecede oluşmasına dolayısıyla hamurlarda kalan lignin oranının yükselmesine neden olabilir. Reaksiyon koşullarında küçük bazı değişikliklerin yapılmasıyla, Acetocell prosesinin farklı odunların delignifikasyonunda başarılı bir şekilde kullanılabilmesi anlaşılmıştır (Nimz and Casten 1985 and 1986; Young and Baierl 1985; Young *et al.* 1986).

Çizelge 7 de Davis ve arkadaşlarının, asetik asitin ladin odunlarının delignifikasyonunda kullanılması sonucu bulunan sonuçlar özet olarak sunulmuştur.

Çizelge 7. Acetocell Hamurlarının Fiziksel Özellikleri (200 °C)

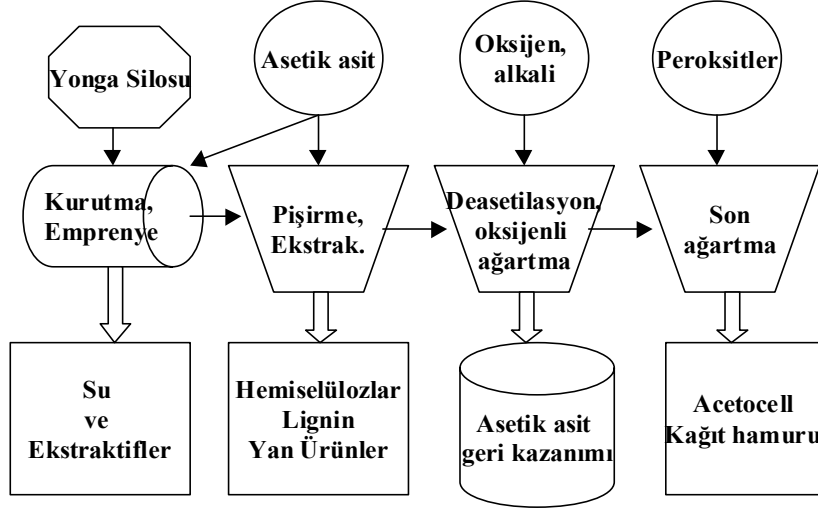
| Zaman (Saat) | 1.0 | 1.6 | 2.0 | 3.0 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Kappa sayısı | 102 | 69 | 45 | 80 |
| Patlama indeksi (kPa-m ² /g) | 0.2 | 1.92 | 2.55 | 1.59 |
| Yırtılma indeksi (mN-m ² /g) | 6.79 | 7.90 | 9.99 | 6.84 |
| Kopma İndeksi (N-m/g) | 5.53 | 49.8 | 63.8 | 35.3 |
| Sayfa yoğunluğu (g/cm ³) | 0.258 | 0.240 | 0.595 | 0.209 |

Laboratuar şartlarındaki yapılan yoğun çalışmalar ve elde edilen faydalı sonuçların ardından ilk Acetocell deneme tesisi 1992 yılında Almanya'da kurulmuştur. Bu tesisdeki pişirme kazanının kapasitesi 0.8 m³/yonga dır. Pişirme çözeltisi olarak da %85 konsantrasyondaki asetik asitten yararlanılmıştır. Delignifikasyon işlemi, 170°C-190°C de, 2-4 saat süre ile yapılmıştır. Pişirme işlemi sonunda, elde edilen hamurlar konsantrasyonu yüksek asetik asit ile 3 aşamalı olarak yıkanmıştır. Yıkamadan çıkan hamurlar daha sonra temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. En son aşamada ise ağartma işlemi yapılmıştır. Klorsuz ağartma denemeleri sonucu, Acetocell hamurlarının, %85 (ISO) parlaklığa ZEZEP veya ZEP(PA) ağartma işlemleri sonucunda ulaşabileceği görülmüştür (Z: ozon, E: alkali ekstraksiyon, P: hidrojen peroksit, PA: perasetik asit). Ozonun asetik asitte çözünürlüğü, suya göre daha yüksektir ve ligninin daha kolay uzaklaştırılabilmesi için ozon (Z) lu ağartma aşamasında çözücü olarak asetik asit kullanılmıştır. Acetocell prosesiyle elde edilen ağartılmış yumuşak odun hamurlarında verim % 43-44 arasında bulunmuştur. İğne yapraklı ağaçlardan üretilen Acetocell kağıt hamurları, Kraft hamurlarından daha düşük lignin oranına, direnç özelliklerinin ise hemen hemen kraft hamurlarına benzer bulunmuştur. Su ile dövme sonucunda Acetocell hamurlarının direnç özelliklerinin kolay bir şekilde yükselebileceği de anlaşılmıştır.

Acetocell sisteminde kullanılan kimyasalların yaklaşık %45 i damıtılarak geri kazanılabilmektedir. Yoğunlaşmış duruma gelen siyah çözeltideki katı lignin parçacıkları, sistemde gerekli olan enerjinin bir kısmının karşılanması için yakılır. Şekil 2 de 1992 de Almanya'da kurulmuş ilk Acetocell deneme tesisinin proses akış diyagramı verilmiştir (Nimz and Casten 1986a). Bu tesis bazı ekonomik problemler ve tam rekabet koşullarında Kraft hamurları ile rekabet edememesinden dolayı

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE BİR İNCELEME

kapanmış durumdadır. Şu anda Acetocell in hem kullanım patenti hem de kapanmış haldeki ilk deneme tesisi satılık durumdadır.



Şekil 2. Acetocell Proses Akış Şeması

3. SONUÇ

Organik çözücülerle kağıt hamuru imali konusunda hem laboratuvar hemde küçük ölçekli fabrika düzeyinde yoğun çalışmalar yapılmış olmasına rağmen, şu aşamada organik çözücülerin kullanılmasıyla üretim yapan herhangi bir işletme bulunmamaktadır. 1980 ve 1990'lı yıllarda Almanya ve Kanada da kurulmuş olan Alcell ve Acetocell tesisi, işletilmesindeki zorluklar, ekonomik problemler ve Kraft kağıtları ile rekabet edememesinden dolayı kapanmış bulunmaktadır. Çevreye karşı daha duyarlı olduğu kabul edilen diğer organik delignifikasyon prosesleri, henüz ekonomik veya kalite avantajını sağlayamadığından yakın bir gelecekte de büyük ölçekli bir tesisin kurulması oldukça zor görünmektedir.

Diğer yanda yeni yaklaşımlarla imal edilen kağıt hamurlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri, farklı veya düşük olması başlangıçta belki kağıt endüstrisi için dezavantaj teşkil edebilir fakat elde edilen farklı kimyasal ve fiziksel özelliğe sahip kağıt hamurları, belki selülozu farklı şekillerde değerlendiren kimya endüstrisi için ileride avantajlı kullanım şekli sağlayabilir.

KAYNAKLAR

- Aziz, S., McDonough T., Thomson, N and Doshi, M.R. 1988. Solvent pulping-promise, *Tappi J.* 71 (2): 251-256.
- Aziz, S and Goyal, G. C. 1993. Kinetics of delignification from mechanistic and process control point of view in solvent pulping proc., *Pulping Conf. Proc.*, Atlanta, GA, 3: 917-920.
- Barbe, M.C., Kokta, B. V., Lavalley, H and Taylor, J. 1990. Apsen pulping: A comp. of SEP and CMP, *Pulp and Paper Canada*, 91 (12) T395-403.
- Davis, J.L and Young, R.A. 1986. Organic acid pulping of wood, part III: acetic acid pulping of spruce, *Mokuzai Gakkaishi* 32(11): 905
- Glasser, W and Jain, R.K. 1993. Lignin derivatives I. Alkonoates, *Holzforschung* 47 (3): 225-233.
- Gottlieb, K., Preuss,A.W., Meckel, J and Berg, A. 1992. Acetocell pulping of spruce and chlorine-free bleaching. *Solvent Pulping Symp.* Boston, MA, 35- 39.
- Goyal, G.C and Lora, J.H. 1991. Kin. of delig. and lignin charac. In autocatal. organosolv pulping of hardwoods. 6th ISWPC., Melbourne, Australia, 1: 205-212.
- Jain, R.K. and Glasser, W. 1993. Lignin derivatives II. Functional ethers. *Holzforschung*, 47(4):325-332.
- Johanson, A., Aaltonen, O and Ylinen, P. 1987. Organosolv pulping-methods and pulp properties, *Biomass* 13, 45-65.
- Kleinert, T and Tayenthal, K. 1931.Uber neuere versuche zur trennung von cellulose und inkrusten verschiedener holzer. *Angewandte Chemie* 44(39): 788-791.
- Kokta, B.V. and Zhan, H.Y. 1987. Explosion pulping of hardwoods, IMPC, CPPA, TAPPI, EUCEPA, Proceedings, 193-199.
- Kokta, B.V. 1989. U.S. Patent 4,798,65,
- Kokta, B.V. and Ahmed, A. 1992. Feasibility of explosion pulping of bagasse, *Cellulose Chemistry and Technology*, 107-123.
- Law, K.N. and Bi, L.S. 1989. Sep pulping, *Tappi J.* 72 (1) 111
- Lora, J.H and Pye, E.K. 1992. The Alcell process, *Solvent Pulping Symp.* Notes. Boston, MA, 27-34,
- Lora J. H., Goyal, G. C and Raskin, M. 1993. Charac. of residual lignins after Alcell pulping, *Procs.* 7th ISWPC, Beijing, China, 1: 327.
- Mason, W.H. 1928. US patent 1,655,618.
- Neumann, N and Balsler, K. 1993. Acetocell-ein innov. verfahren zur absolut schwe. chlorfreien zellstoffprod, *Papier* 47 (10A): V16.

KENDİNDEN KATALİZATÖRLÜ DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ ÜZERİNE
BİR İNCELEME

- Nimz, H. H and Casten, R. 1985. Organosolv pulping with acetic acid Procs. 3th ISWPC, Vancouver, B.C,Canada., 265-266
- Nimz, H.H and Casten, R. 1986a. DE patent 34.45.132.AL
- Nimz, H.H and Casten, R. 1986b. Chemical proces. of Lignocellulosics, Holz Roh Werkstoff 44: 207-212.
- Paszner, L and Cho, P.H. 1987. Rev. of catal. organosolv pulping, Solvent Pulping-Promises & Problems Conf., Appleton, WI
- Sarkanen, K.V., Chemistry of solvent pulping, Tappi Pulping Conference Toronto, Ontario, Canada, 651-654, 1990.
- Vit, R and Kokta, B.V. 1986. Canadian Patent 1,215,505
- Young, R.A and Baierl, K.W. 1985. Ester pulping of wood: a revolutionary process. Southern Pulp Paper 48(12): 15-17.
- Young, R.A., Davis, J.L. and Wiesmann, E.B. 1986. Organic acid pulping of wood, part II, acetic acid pulping of aspen. Holzforschung 40(2): 99-108.