

ASİT KATALİZATÖRLÜ ORGANİK DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ

H. Turgut ŞAHİN

SDÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 32260 ISPARTA
sahin@orman.sdu.edu.tr

ÖZET

Geleneksel tam kimyasal kağıt üretim proseslerinde, çevre ve insanlar üzerine zararlı etkisi bulunan kükürtlü kimyasallar kullanmakta ve bu prosesler çok yüksek yatırım ve işletme maliyeti gerektirmektedir. Organik çözeltilerin tek başlarına veya diğer solventlerle karışım halinde ve asitlerin katalizatör olarak eklendiği alternatif kağıt üretim prosesleri üzerine son zamanlarda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Asitlerin katalizatör olarak kullanıldığı organik delignifikasyon reaksiyonlarında, temel olarak ligninin polimerik yapısındaki alfa aril eter ve beta aril eter bağlarının asit hidrolizasyonu esastır. Bu çalışmada, dünya genelinde, geleneksel kimyasal metotlara alternatif olabileceği labaratuvar düzeyindeki kanıtlanmış ve küçük ölçekli tesis düzeyinde denemeleri yapılmış, Asam, Acetosolv, Formacell, Ester ve Milox organik delignifikasyon yöntemleri incelenmiştir. Bu yöntemlerin her birisinin kendine özgü proses özellikleri bulunmaktadır. Fakat bu yöntemlerin ortak özelliği genel olarak geleneksel proseslerden daha basit ve birçok yönden avantajlı sonuçlar ortaya koymalarıdır.

Anahtar Kelimeler: Asit delignifikasyonu, Lignin, Kağıt, Kağıt hamuru, Asam, Acetosolv, Formacell, Ester, Milox.

ACID CATALYZED ORGANOSOLV DELIGNIFICATION SYSTEMS

ABSTRACT

In conventional chemical pulping processes, sulfurous chemicals have used and those have very high investment and operational costs. Many researches have been carried out for developing organic formulation mixture with acid as catalyses to develop new alternative a pulping process. Acid catalysed organosolv pulping reactions are based on depolymerization of lignin that is acid hydrolyses of alpha and beta aryl ether linkages. In this study, worldwide, alternative new pulping processes that have laboratory and small mill trial results success have been evaluated. In this sense, Asam, Acetosolv, Formacell, Ester ve Milox organosolv pulping processes have been studied. Each process has its own characteristics. But these are generally less complicated and have many advantages compare to conventional processes.

Keywords: Acid delignification, Lignin, Pulp, Paper, Asam, Acetosolv, Formacell, Ester, Milox

1. GİRİŞ

Kaliteli kağıt ürünleri üretiminin temel şartlarından birisi, lignoselülozik hammaddelerin yapısında bulunan ligninin uzaklaştırılması esnasında (delignifikasyon) polisakkaritlerin en az zarar görmesinin sağlanmasıdır. Bu ise ancak kimyasal delignifikasyon işlemleri ve devamında tam parlaklığa kadar ağartma ile mümkün olmaktadır.

Dünya genelinde kaliteli kağıt ve karton ürünlerinin üretiminde yaygın olarak alkalin Kraft ve asidik Sülfite tam kimyasal prosesleri kullanılmaktadır. Fakat bu prosesler, kimyasal formülasyonlarında çevre ve insanlar üzerine zararlı etkisi bulunan kükürtlü kimyasal maddeleri kullanmaları yanında çok yüksek yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olmalarından dolayı bazı olumsuz etkilere sahiptirler.

Bu dezavantajların tamamen ortadan kaldırılması veya en azından bir kısmının elimine edilerek, alternatif yeni teknik ve yöntemlerin geliştirilmesi üzerine son yıllarda oldukça yoğun araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğunda, inorganik kimyasal çözelti formülasyonlarının kullanıldığı geleneksel Kraft ve Sülfite metotlarından farklı olarak, lignini depolimerize etme/çözme kabiliyetindeki yeni organik kimyasal maddeler tek başlarına veya karışım halinde kullanılmaktadır. Farklı organik ve inorganik kimyasal karışımların pişirme çözeltisi olarak kullanılmasından dolayı, bu yeni yaklaşımlar organik solventlerle kağıt hamuru üretim yöntemleri veya '*organosolv pulping*' olarak adlandırılmaktadır.

1970'li yıllardaki petrol krizi ve toplumların doğayı koruma bilincinin artması, çevre ile dost yeni kağıt üretim tekniklerinin geliştirilmesi fikrine öncülük etmiştir. Özellikle Kleinert'in bu konu ile ilgili çalışmaları dikkat çekicidir. Kleinert, yaptığı çalışmalar sonucunda organik alkol-su çözelti karışımının, 185 °C sıcaklıkta herhangi bir katalizatöre gerek olmadan ideal olarak kullanılabileceğini ve aynı reaksiyon şartlarında Kraft'a göre yaklaşık %5 daha yüksek verim elde edilebileceğini iddia etmiştir (Kleinert, 1974). Kleinert'in önerileri, daha sonraki çalışmalara temel oluşturmuş, birçok araştırmacı tarafından bulgular irdelenmiştir. Ayrıca pratik daha birçok yeni organik kimyasal karışımları kullanarak yeni metotlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalardan, %50-60 organik solvent, %40-50 su karışımından oluşan çözeltilerin biyokütlenin delignifikasyonunda oldukça başarılı sonuçlar verdiği çeşitli araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Nimz ve Casten, 1986; Paszner ve Cho, 1987; Young, 1998).

Ligninin kimyasal yapısı, odunsu ve otsu bitkilerde farklı olduğundan, aynı işlemlerin farklı tür odunsu ve otsu bitkilere uygulanması sonucu elde edilen delignifikasyon reaksiyonlarının başarısı da farklı olabilmektedir.

Reaksiyon ortamının pH'ına, oksidatif veya indirgen kimyasal maddelerin kullanılmasına bağlı olarak oluşan delignifikasyon reaksiyonları değişik şekilde sınıflandırılabilir. Ayrıca pişirme zamanı, pişirme sıcaklığı, eklenen kimyasal maddeler (katalizatörler) reaksiyonların belli derecelerde hızlanmasına veya yavaşlamasına neden olabilir. Geliştirilmeye çalışılan, alternatif yeni, organik çözücülü delignifikasyon reaksiyonlarının daha kolay ve anlaşılabilmesi amacıyla,

bu çalışmada Sarkanen'in organik delignifikasyon reaksiyonlarını, katalizatör eklenip-eklenmemesine ve kullanılan pişirme çözeltisinin pH derecesini dikkate alarak yapmış olduğu sınıflandırma temel alınarak, asitlerin katalizatör olarak eklendiği delignifikasyon reaksiyonları incelenmiştir. Organik delignifikasyon reaksiyonları, sınıflandırılması ve reaksiyon mekanizmaları üzerine birçok araştırma yürütülmüştür (Aziz vd., 1988; Hergert, 1998; Paszner ve Cho, 1987; Sarkanen, 1990; Young, 1998).

2. ASİTLERİN KATALİZATÖR OLARAK KULLANILDIĞI DELİGNİFİKASYON İŞLEMLERİ

Kimyasal delignifikasyon işlemlerinde, ligninin polimerik yapısının bozunması genel olarak tüm tipteki aril eter bağlarının (alifatik C-O-C_{aromatik}) parçalanmasına bağlıdır. Çünkü yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlarda bulunan ligninin polimerik yapısını oluşturan bağların büyük çoğunluğu (%50-70) α - ve β - aril eter bağ tipindedir. Ayrıca karbonil, karboksil ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların oksitlenmesi veya türevlenmesi (sülfonlaşması) sonucunda da ligninin çözünürlüğü kolaylaşarak hücre çeperinden uzaklaşabilir (Gierer, 1982; Sjostrom, 1993).

Asitlerin katalizatör olarak kullanıldığı organik delignifikasyon reaksiyonlarında, temel olarak ligninin polimerik yapısındaki bağlardan öncelikle α -O-4 (alfa aril eter) bağlarının, kısmen de β -O-4 (beta aril eter) bağlarının asit hidrolizasyonu esastır. Asit delignifikasyon reaksiyon ortamında, eterik alfa bağları, beta bağlarından daha kolay parçalanabilir. Beta bağlarının parçalanabilmesi için ise reaksiyon ortamının alkalilik derecesinin artması gerekir. Ayrıca tahmin edileceği üzere delignifikasyon sırasında kullanılan yüksek sıcaklık ve basınç, sadece ligninin depolimerize olmasını değil aynı zamanda polisakkarit zincirlerindeki bağların belli derecede etkilenmesini, bağların kısmen veya tamamen parçalanmasına neden olabilir. Sonuç olarak delignifikasyon işleminden sonra elde edilen hamur verimi ve liflerin direnç özelliklerinde bazı düşmeler olabilir.

Polisakkaritlerin molekül ağırlığının artması, glikozidik bağların dayanıklılığına olumlu etki eder. Dolayısıyla altı karbonlu polisakkaritler (heksoz) beş karbonlu pentozlardan, pentozlarda dört karbonlu tetrozlardan, asitlerle reaksiyonlara karşı daha dayanıklıdır. Ayrıca ana ve yan zincirlerdeki farklı düzenlenmelerinden dolayı polisakkaritlerin, asitlere karşı reaksiyon verme kabiliyetleri (hidrolize uğramaları) farklılık gösterebilir (Aziz vd., 1988; Paszner ve Cho, 1987; Sarkanen, 1990).

Bu çalışmada, geleneksel Kraft ve Sülfite tam kimyasal metotlarına alternatif olabileceği düşünülen, laboratuvar düzeyindeki başarılı sonuçların ardından küçük ölçekli tesis düzeyinde denemeleri yapılmış veya yapılması planlanan, asitlerin katalizatör olarak eklendiği, Asam, Acetosolv, Formacell, Ester ve Milox organik delignifikasyon yöntemleri incelenecektir.

2.1. Asam Prosesi

Asam, 1980'li yıllarda Almanya'daki Hamburg Üniversitesi çalışanlarından R. Patt and O. Kordsachia tarafından odunlardan kaliteli kimyasal kağıt hamuru üretimi için geliştirilmiş bir delignifikasyon yöntemidir (Patt vd., 1987). Bu prosese değiştirilmiş Sülfite metodu'da denebilir zira bu yaklaşımda, pişirme çözeltisi olarak antrakinon (A) ve metanol'ün (M) alkali-sülfite (AS) karışımına eklenmesiyle elde edilen beyaz çözelti kullanılmaktadır.

Bu prosesinin geliştirilmesindeki temel amaç, Almanya'da Sülfite yöntemine göre düzenlenmiş ve Kraft ile rekabet edemeyerek üretim dışı kalmış veya ekonomik olarak üretimini sürdürmesi mümkün olmayan değişik ölçekli tesisler için alternatif yeni bir prosesinin geliştirilmesi olarak özetlenebilir. Ayrıca Sülfite yönteminin Huş ve Ladin odunlarına başarılı bir şekilde uygulanmasına rağmen Almanya'da daha bol miktarda bulunan Çam odunlarına uygulanamamış olması da Asam yaklaşımının geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır (Kordsachia vd., 1990; Patt vd., 1998).

Asam pişirme çözelti formülasyonlarında, aktif kimyasal olarak, metanol, sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum sülfite kullanılmaktadır. Metanol hacim olarak pişirme çözeltisinde yaklaşık %10 civarında, Antrakinon ise kullanılan odun hammaddesinin özelliğine bağlı olarak %0.05-0.1 arasında katılmaktadır.

Asam'da lignin'in uzaklaşması reaksiyonları temel olarak Sülfite yöntemine benzerlik göstermekte, yani sülfonlaşma ve alkali hidrolizasyonu reaksiyonları sonucunda ligninin büyük bölümü depolimerize olarak çözünmektedir (Hergert, 1998). Pişirme çözeltisi ile oda sıcaklığında temas eden yongalar, ısıtmaya bağlı olarak lignin ile sülfonlaşma reaksiyonları verir. Bu nedenle ligninin çözünmesi/bozulması oldukça düşük sıcaklıklarda (50 °C) başlayabilmektedir. Maksimum sıcaklığa ulaşıldığında ise (175-180 °C) hücre çeperindeki ligninin yaklaşık %50 si çözünmüş duruma gelebilir. (Patt vd., 1987).

Asam prosesinde, metanol ve antrakinon'un birlikte kullanılmasının polisakkaritlerin korunması üzerine pozitif etkisi olduğu, ligninin depolimerize olması üzerine ise daha seçici olduğu ve kondenzasyon reaksiyonlarının daha az olduğu belirtilmiştir (Patt vd., 1987). Zira metanol, pişirme çözeltisinin yongalar tarafından daha kolay absorbe edilmesini dolayısı ile lignin ile reaksiyona girmesini kolaylaştırıcı-düzenleyici etki gösterdiği, katalizatör olarak az miktarda kullanılan antrakinon'un (AQ) ise, aktif grupların metilleşmesini sağlayarak depolimerize olmuş veya bozunmuş lignin parçacıklarının yeniden lifler üzerine yoğunlaşmasını engellediği ve polisakkaritlerin delignifikasyon esnasında daha dayanıklı olmasını sağladığı belirtilmektedir (Hergert, 1998). Ayrıca, AQ'nın ligninin polimerik yapısında doğal olarak bulunan ve delignifikasyon reaksiyonlarına karşı nispeten dayanıklı β -O-4 bağlarının parçalanmasını kolaylaştırıcı etkisi'de olduğu bildirilmiştir (Patt vd., 1987; Patt vd., 1991).

Delignifikasyon'un en son aşamasında, ki bu aşamaya kadar zaten ligninin %90'ı çözünmüş durumdadır, az miktarda karbonhidratların uzaklaştığı, selülozda

ise herhangi önemli bir değişimin olmadığı belirtilmektedir. Bu nedenle Asam yaklaşımında etkili delignifikasyon reaksiyonlarının olduğu ve bu prosesin Kraft prosesinde kullanılan tüm odunsu materyalin delignifikasyonunda başarılı bir şekilde uygulanabileceği yönünde görüşler oluşmuştur.

Proseste, pişirme çözeltilinde inorganik kimyasal olarak sodyum hidroksit kullanılırsa metot Asam I, eğer sodyum sülfid ve sodyum karbonat birlikte kullanılırsa, metot Asam II olarak tanımlanmaktadır (Kordsachia vd., 1990; Patt vd., 1998). Çizelge 1 de, Asam metodu ile odun ve otsu bitkilerden üretilmiş ve tam parlaklığa kadar ağartılmış kağıtların fiziksel özellikleri özet olarak verilmiştir (Kordsachia vd., 1990; Patt vd., 1998).

Asam prosesinin en büyük dezavantajlarından birisi Kraft metodunda olduğu gibi kükürtlü kimyasalların pişirme çözeltilinde kullanılmasıdır. Zira kullanılan kimyasalların geri kazanılması için komplike ve ayrı geri kazanım üniteleri gerekmektedir. Ayrıca proses sırasında oluşan hidrojen sülfür kötü kokulu bir gaz olduğundan çevresel problemler yaratabilir.

Asam prosesinin lisans hakları 1985 yılında satılmış ve 5 ton/günlük kapasiteli küçük bir deneme tesisi kurma çalışmalarına başlanmış olmasına rağmen bu tesisin resmi açılışı ancak 1990 yılında yapılmıştır. Bu işletmede, 10 m³ lük pişirme kazanlarından faydalanılarak delignifikasyon ve ağartmanın birlikte yapılabileceği Asam entegre deneme tesisi olarak planlanarak 16 milyon mark maliyete inşa edilmiştir.

Son yıllarda geliştirilen ve geleneksel Kraft ve Sülfid yöntemlerine alternatif olması düşünülen organik solventli delignifikasyon metotları içinde Asam metodu oldukça kullanışlı ve tesis düzeyinde uygulanması mümkün görünen proseslerin başında gelmektedir. Pilot deneme düzeyindeki çalışmalar halen devam etmekle birlikte, yakın bir gelecekte de tam kapasiteli, büyük ölçekli Asam fabrikasının kurulması beklenmektedir (Patt vd., 1998).

Çizelge 1. Asam metodu ile üretilen kağıtların özellikleri (Kordsachia vd., 1990; Patt vd., 1998).

Hammadde	Verim (%)	Kappa Sayısı	Kopma Direnci	Yırtılma Direnci
Ladin	50	20	105	12.0
Avrupa çamı	50	24	98	15.5
Huş	52	10	110	11.1
Kayın	52	12	87	8.4
Kavak	55	8	86	9.2
Saman	53	7	51	6.1
Şeker kamışı	61	8	90	8.2

2.2. Acetosolv Prosesi

Nimz ve arkadaşları, Hamburg-Almanya'da bulunan odun kimyası ve teknolojisi enstitüsünde (BHF) asetik asidin odunların delignifikasyon işlemlerinde kullanılabilirliği üzerine yoğun laboratuvar çalışmaları yapmıştır. Bu kapsamlı çalışmalar sonucunda, asetik asit'in katalizatörler ile birlikte kullanıldığı ve *Acetosolv* ismini vererek patentini aldıkları yeni bir delignifikasyon prosesi geliştirmişlerdir (Nimz ve Casten, 1985).

Acetosolv prosesi başlangıçta odunların delignifikasyonu için geliştirilmiştir fakat laboratuvar çalışmaları sonucunda bu sistemin odun dışındaki bazı yıllık bitkilere de örneğin; ayçiçeği sapı, şeker kamışı, saman, vb. başarılı bir şekilde uygulanabileceği anlaşılmıştır (Groote, 1992; Nimz ve Schoene, 1993).

Laboratuvar koşullarında elde edilen başarılı delignifikasyon sonuçlarının ardından, Acetosolv prosesi Nimz ve arkadaşları tarafından küçük ölçekli bir tesis olarak projelendirilmiştir. İlk Acetosolv tesisi, Almanya'da 1988 yılında çalışmaya başlamıştır. Tesiste, pişirme çözeltisi olarak %90 asetik asit ve %1 hidroklorik asit karışımında, 110 °C sıcaklıkta ve 3-5 saat süre ile delignifikasyon işlemi yapılmıştır (atmosferik ortamda). Pişirme kazanı olarak, sadece bu tesis için özel olarak imal edilmiş, bölmelere ayrılmış, dönebilen *carousel* ismi verilen bir pişirme kazanı kullanılmıştır. Başlangıçta her bölmesi odun yongaları ile dolu olan kazanın, her dönüşü sonucunda, pişirme işlemi gören, hamurlaşmış haldeki yongaların bulunduğu bölümler boşaltılırken, aynı anda boşalan bölümlere yeniden taze yongalar doldurulmuştur. Bu spesifik dizayndan dolayı, Acetosolv prosesi esnasında, pişirme (delignifikasyon), yıkama ve ağartma işlemleri *carousel* kazanı içerisinde yapılabilmektedir (Hergert, 1998; Nimz ve Schoenne, 1989).

Çizelge 2 de %95 asetik asit ve %0.1 HCl ile 110 °C sıcaklıkta 4 saat pişirme işleminden sonra, çeşitli lignoselülozik hammaddelerden, standart parlaklığa kadar ağartılmamış kağıt hamurlarının özellikleri verilmiştir (Nimz ve Casten, 1986).

Acetosolv prosesinde elde edilen kağıt hamurları, klor kullanmadan iki aşamalı olarak ağartılabilmektedir. Başlangıçta kappası yaklaşık 60 olan kağıt hamurları, %93 lük asetik asit ile yıkama/ön işlem ile kappası 24'e düşmüştür. Ağartmanın ilk aşaması ozon ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Ozonun asetik asit ile kullanılmasıyla oluşan ağartma çözeltisinin lignin seçiciliği oldukça yüksek, selüloza etkisi ise azdır. Zira ozon'un, asetik asit içerisindeki çözünürlüğünün fazla olması (suya göre 10 kat fazla çözünmesi) nedeniyle ozon miktarı ile ağartma sonucunda uzaklaşan lignin oranı arasında pozitif ilişki olduğu ve selülozun çok az etkilendiği belirtilmiştir. Bu aşamanın sonunda hamurların kappası 4 civarında, parlaklığı ise %40 ISO derecesindedir. İkinci ve son ağartma basamağında hamurlar önce hidrojen peroksit ile işlem görmüş ve devamında sıcak asetik asit ile yıkanmıştır. Hidrojen peroksidin asetik asit ile reaksiyona girmesiyle perasetik asit oluşur. İkinci aşamada ise ozon ile işlem yapılmasıyla kappası düşerken parlaklık yaklaşık %72 ye çıkar (Nimz ve Berg, 1989). Çam odunlarından üretilmiş Acetosolv hamurlarının ağartma denemelerinde, %3 ozon ile iki aşamalı ağartma, devamında da %1 perasetik asit işlemi ile hamurların %80 ISO parlaklığına ulaşıldığı belirtilmiştir (Nimz vd., 1989; Young, 1998).

Çizelge 2. Acetosolv metodu ile üretilmiş kağıt hamurlarının özellikleri (Nimz ve Casten, 1986).

	Ladin	Kayın	Çam	Saman
Verim (%)	46.7	41.4	49.6	37.7
Kappa no	30.2	7.7	61	25
Yırtılma Direnci (mN.m ²)	62.9	42.5	50.1	37
Patlama Alanı (inç ²)	58.2	53.6	58.6	42.3
Katlanma Sayısı	3.599	5.845	1.808	746

Nimz ve arkadaşlarının Acetosolv prosesini kullanarak bazı yumuşak odunlar üzerine yaptıkları çalışmalar sonucunda, Acetosolv hamurlarının, kraft hamurlarına benzer hatta daha iyi özelliklere sahip hamurların elde edilebileceğini belirtmişlerdir (Nimz ve Casten, 1986; Nimz vd., 1989).

Elde edilen başarılı sonuçlara rağmen, Almanya'da deneme üretimi yapan ilk Acetosolv pilot tesisi, prosete kuvvetli asitlerin kullanılmasından dolayı, tesisin çalıştırılması sırasında metal ekipmanlarda ciddi oranda paslanmaya neden olmuştur. Ayrıca bazı ekonomik problemlerden dolayı, deneme üretimi durdurulmuş ve tesis şu an için kapatılmıştır.

2.3. Formacell Prosesi

Formacell prosesinin temelini, asetik asit ile kuvvetli asit karışımından oluşan pişirme çözeltilisinin delignifikasyon işlemlerinde kullanılması oluşturur. Zira Nimz ve arkadaşlarının daha önce asetik asitle geliştirdiği Acetosolv ve Organocell proseslerinin bazı dezavantajlarını elimine edilerek yıllık bitkilerin de delignifikasyonunda kullanılabileceği bir sistem geliştirilmeye çalışılmıştır. Nimz ve Schone, asetik asit pişirme çözeltilisine katalizatör olarak formik asit-su karışımını ekleyerek geliştirdikleri bu yeni metoda *Formacell* ismini vermişlerdir. Yapılan ilk çalışmalarda, formik asit'in eklenmesiyle oluşan pişirme çözeltilisinin delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı ve kağıtların direnç özelliklerinin, sadece asetik asit'in kullanılmasıyla üretilen kağıtlara göre yaklaşık %5-10 artırdığını belirtmişlerdir (Nimz ve Schoene, 1989 ve 1993). Formacell pişirme çözeltilisi, tipik olarak %75/15/10 oranında asetik asit/su/formik asit içermekte, pişirme işlemi 160-180 °C sıcaklıkta ve 1-2 saat süre ile yapılmaktadır. Pişirme çözeltilisinin odun yongalarına oranı kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişmekle birlikte tipik olarak 1-12:1 arasındadır.

Bu metodu Acetosolv ve Organocell proseslerinden ayıran en büyük özellik, iğne ve geniş yapraklı ağaç odunlarına ilave olarak yıllık bitkilerden de kağıt hamuru üretiminin mümkün olmasıdır. Yapılan çalışmalar sonucunda, Formacell prosesinin kullanılmasıyla, benzer reaksiyon koşullarında Acetosolv ve Organocell den daha iyi fiziksel özelliklerde ve daha düşük lignin oranına sahip kağıt hamurları elde edilmiştir. Otsu bitkilerden Formacell metoduyla üretilen kağıtların direnç özellikleri, aynı koşullarda soda hamurlarından daha yüksek olduğu, iğne yapraklı ağaç odunları ve otsu bitkilerden üretilen Formacell hamurlarının 2 aşamalı olarak ve sadece peroksiasetik asit kullanılarak tam parlaklığa kadar kolayca ağartılabileceği belirtilmiştir (Nimz ve Schoene, 1993).

Formacell delignifikasyon reaksiyonları genel olarak asit-hidrolizasyon reaksiyonlarını içermektedir. Fakat asitlerle oluşan reaksiyonlar genel olarak seçici olmadıklarından tam olarak kontrol edilemezler ve bu nedenle ligninin yanısıra odun polisakkaritlerinin bir kısmı da hidrolize uğrayarak uzaklaşabilir. Ayrıca, ortamdaki asetik asit lignin ve polisakkaritlerdeki hidroksil grupları ile reaksiyona girerek asetatların oluşmasına neden olur. Delignifikasyon sonucu elde edilen hamurlar, ligninin yeniden kondenze olmasının engellenmesi ve hamurlarda kalan artık ligninin sonraki ağartma aşamalarında daha kolay uzaklaştırılabilmesi için, hamurlar pişirme işlemi sırasında kullanılan aynı konsantrasyondaki çözelti ile yıkanmasının gerektiği belirtilmiştir (Davis vd., 1986; Hergert, 1998).

Formacell prosesinin en belirgin avantajlarından birisi, delignifikasyon ve ağartma sırasında herhangi inorganik kimyasal maddenin kullanılmamasıdır. Formacell hamurlarının ağartılmasında ilk olarak oda sıcaklığında 1 veya 2 aşamalı ozon'un, organik asit karışımları içinde kullanıldığı çözeltilerle ağartma işlemi uygulanır (pişirme çözeltisine benzer karışım). Hamurlar daha sonra butil asetat ile yıkanılır. En son ağartma aşamasında, perasetik asit/butil asetat çözeltisi (1:1) kullanılarak 90 °C sıcaklıkta, 2 saat süre sonunda son parlaklığa ulaşılır (Hergert, 1998).

Formacell prosesinin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Zira yüksek sıcaklıkta asit karışımlarının paslandırıcı etkisinden dolayı çözeltinin temas ettiği kısımlarda özel olarak imal edilmiş pahalı çelik ekipmanların kullanılması gerekmektedir. Ayrıca proste çok çeşitli kimyasal maddelerin kullanılmasından dolayı, bu kimyasal maddelerin geri kazanılması zor, karmaşık ve ayrı işlemleri gerektirir (Hergert, 1998; Young, 1998).

2.4. Ester Delignifikasyon Prosesi

Asetik asit yardımıyla odunsu ve otsu bitkilerden kağıt üretilebileceği daha önceki araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Young vd., 1987a, Young, 1989 ve 1992). Fakat kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılmasında görülen bazı zorluklar ve yüksek enerji ihtiyacından dolayı, asetik asitli delignifikasyon işlemlerinin başarısının artırılması üzerine bazı çalışmalar olmuştur. Wisconsin üniversitesinde Young ve arkadaşları, su-asetik asit karışımından oluşan delignifikasyon çözeltisindeki su miktarının azaltılarak yerine başka kimyasalın kullanılmasıyla reaksiyonlarının derecelerini artırmak üzere çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Bu yoğun çalışmalar sonucunda, asetik asit-su çözeltisine değişik oranlarda etil asetat'ın katılmasıyla Ester delignifikasyon metodu ismini verdikleri '*ester pulping*' yeni bir sistem geliştirerek patentini almışlardır (Young ve Baierl, 1985).

Kavak odunlarından Ester metodu kullanılarak üretilen kağıtların fiziksel direnç özelliklerinin, geleneksel Sülfite metodu ile üretilen kağıtlarla hemen hemen aynı, kopma direncinin %20 daha yüksek ve verimin aynı kappa sayısında %20 daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Young ve Baierl, 1985; Young vd., 1987a). Ester sisteminin diğer yapraklı ağaç odunlarının delignifikasyonu üzerine yapılan çalışmalarda sonuçların kavak odunlarından elde edilenler kadar yüksek olmadığı ve iğne yapraklı ağaç odunlarından ancak orta kalitede kağıtlar üretilebildiği

belirtilmiştir. Ester sisteminde, kullanılan hammadde özelliklerine bağlı olarak, 150-200 °C sıcaklıkta ve farklı çözelti formülasyonlarında değişik kalitede kağıtlar üretilebileceği belirtilmiştir (Young, 1989 ve 1992).

Asetik asit-su delignifikasyon sistemine etil asetat'ın değişik oranlarda katılmasıyla bir çok avantaj sağlanabilir. Zira etil asetat düşük buhar basıncına sahiptir ve asetik asit içinde kolayca çözünür. Bu durum kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılması sırasında avantaj sağlar. Ester sisteminin, asetik asit-su sistemine göre bazı pozitif etkileri aşağıdaki gibi özetlenmiştir (Young ve Baierl, 1985; Young, 1989 ve 1992)

- Etil asetatın katılmasıyla gerekli olan su ihtiyacı azalmaktadır.
- Başarılı delignifikasyon için gerekli olan pişirme zamanı kısalmaktadır
- Daha yüksek sıcaklıkta aynı basınca ulaşılmaktadır
- Ester metodu ile üretilen kağıtların direnç özellikleri ve verim daha yüksektir
- Ligninin depolimerizasyon derecesi daha yüksektir
- Ester sisteminden, kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılması basittir.

Sistemde ufak düzenlemeler yapılarak, siyah çözelti, etil asetat-asetik asit şeklinde 2 farklı aşamada ayrılabilir. Bu durum solventlerin geri kazanılması sırasında enerji ihtiyacının azalmasına neden olur (Hergert, 1998, Young ve Baierl, 1985). Ayrıca etil asetat'ın lignini çözme kabiliyeti yüksek olduğundan, asetik asit kullanmadan ve su ile karışım olarak da kullanılabilir. 0.33/0.33/0.33 asetik asit-etil asetat-su karışımından oluşan beyaz çözeltinin yapraklı odunların delignifikasyonunda başarılı bulunmuş olmakla birlikte iğne yapraklı ağaç odunlarının delignifikasyonu için daha sert reaksiyon koşullarının gerektiği, tipik olarak 190-200 °C sıcaklık ve 1-2 saat reaksiyon süresinin ve etil asetat-asetik asit-su oranının 15:70:15 gerekli olduğu belirtilmiştir (Young, 1989 ve 1992).

Pişirme sonucu oluşan siyah çözeltinin aniden ısıtılıp soğutulmasıyla asetik asit (organik-su) şeklinde 2 farklı sıvı faz oluşur. Organik faz, sulu faza göre daha yüksek oranda çözünmüş lignini bulundurur. Su fazı, ilave bazı işlemlerle lignin ve organik solventlere ayrılır, organik faz ise pişirme çözeltisi olarak sistemde yeniden kullanılabilir. Genel olarak ester metodu ile üretilen kağıtların direnç özellikleri Kraft ve Sülfite kağıt kalitesinin arasında bulunmuştur. Fakat pişirmede kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılması faz ayırma işleminden dolayı geleneksel metotlardan daha düşük yatırım maliyetinin gerektiği belirtilmiştir Çizelge 3 de, ester metodu ile Kavak odunlarından üretilmiş kağıtların verim ve delignifikasyon ilişkisi verilmiştir (Young ve Baierl, 1985; Young vd., 1987b ve c).

Çizelge 3. Ester metodu kullanılarak, 170 °C de 2 saat pişirme ile kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarının özellikleri (Young ve Baierl, 1985; Young vd., 1987b ve c).

Etil Asetat (%)	Asetik Asit (%)	H ₂ O (%)	Verim (%)	Kappa Sayısı
10	80	10	47.2	8
20	60	20	53.9	7
33	33	33	51.9	12
50	10	40	56.1	24

2.5. Milox Prosesi

Finlandiya daki kağıt ve selüloz araştırma enstitüsünde (KCL) klor'lu ağartma proseslerinin elimine edilmesi ve yeni proses geliştirilmesi çalışmaları sonucunda, formik asit ve hidrojen peroksit birlikte kullanılarak formik asit türevi olan peroksiformik asit'in pişirme çözeltisini oluşturması sağlanmış ve bu proses *Milox* (*milieu pure oxidative pulping*) olarak isimlendirilerek patenti alınmıştır (Pappius vd., 1986, Pappius vd., 1991).

Milox sisteminde oluşan delignifikasyon reaksiyonları temel olarak, lignin yapısındaki β -O-4 bağlarının asit hidrolizasyonu sonucu kopması olarak özetlenebilir. Formik asit, ligninin bağımsız alifatik ve fenolik hidroksil grupları ile reaksiyona girerek esterlere dönüşür. Pişirme esnasında peroksi asitlerden lignine elektrofilik oksijenin transferi olur (oksidlenme) ve bu durumda hidrofilik yapıya dönüşen ligninin pişirme çözeltisi içindeki çözünürlüğü artar. Reaksiyon ortamındaki hidroksil iyonları elektron bakımından daha zengin olan ligninin aromatik strüktürünü etkileyerek aromatik halka yapısının bozulmasını dolayısı ile ligninin depolimerize olmasını sağlar.

Delignifikasyon sırasında peroksitlerle lignin arasında aşağıda belirtilen 3 temel reaksiyonun oluşması ile, ligninin hücre çeperinden uzaklaştığı belirtilmiştir (Sundquist ve Poppius-Levlin, 1998). Oluşan reaksiyonlar kısaca;

- aromatik halkaların hidroksillenmesi
- oksidasyonlu demetilasyon
- oksidatif aromatik halkanın açılması ve asit türevlerinin oluşması

Labaratuvar çalışmalarında yapılan yoğun Milox denemeleri sonucu, oldukça başarılı sonuçlar alınmış ve bu denemeler küçük ölçekli pilot tesis düzeyinde Finlandiya'da, 1990-1994 yılları arasında devam etmiştir. Büyük ölçekli ilk pilot tesis denemeleri, 100-150 kg/hamur kapasiteli kesikli çalışan pişirme ile yapılmıştır. Bu çalışmalarda, Milox delignifikasyonu, yapraklı ağaç odunları için 3 aşamadan oluşan bir proses olarak dizayn edilmiştir (Sundquist and Poppius-Levlin 1998). İlk aşamada, %20 nin altındaki rutubete kadar kurutulmuş yongalar, bir önceki prosesin son aşamasından kalan %80-85 formik asit ve %1-2 lik hidrojen peroksit karışımı içine daldırılmış, çözeltinin odun yongalarına oranı da 4:1 olarak kullanılmıştır. Sonra sıcaklık, yavaş yavaş, 60 °C den 80 °C ye yükseltilerek peroksi formik asit ve homojen reaksiyonların oluşması için 30 dakika ile 1 saat arasında bu sıcaklıkta beklenmiştir. Daha sonraki aşamada, sıcaklık formik asitin kaynama noktası olan 105 °C ye yükseltilerek, 2-3 saat süre ile aynı sıcaklıkta pişirme/delignifikasyon işlemine devam edilmiştir. İlk pişirme işlemi sonunda, yumuşamış haldeki yongalar başka bir kazana aktarılarak saf formik asit ile yıkanmıştır. Hamurlar başka bir kazanda yeniden peroksi formik asit ile 60 °C de %10 yoğunlukta delignifikasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Son aşamada ise peroksit-sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde ağartma işlemi yapılmıştır (Sundquist ve Poppius-Levlin, 1998).

Milox prosesi ile üretilen kağıt hamurlarının tam parlaklığa kadar ağartılması, hidrojen peroksit-alkali çözelti sistemi ile 2 aşamalı olarak yapılmaktadır. Zira,

Milox hamurlarının aynı ağartma koşullarında, krafta göre daha kolay ağartıldığı ve daha yüksek parlaklık derecesine ulaştığı belirtilmiştir (Sundquist ve Poppius-Levlin, 1998). Ağartma işleminin son aşamasında, hamurlar önce saf formik asit, daha sonra'da 120 °C de basınçlı sıcak su ile yıkanır. Yıkanmış durumdaki Milox hamurları %30-40 yoğunluğa ulaşmaya kadar preslenerek formik asitin uzaklaşması sağlanır (Sundquist ve Poppius-Levlin, 1998).

Milox prosesinin iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarına farklı şekilde uygulanması tavsiye edilmektedir. Milox prosesinin yapraklı ağaçlara uygulanmasında 120°C-140 °C pişirme sıcaklığının ve pişirme çözeltisine fazladan %5 oranında hidrojen peroksit katılması tavsiye edilmiştir. Proses sonucunda oluşan siyah çözelti %65 yoğunluğa ulaşmaya kadar ısıtılarak buharlaştırılır, daha sonra da püskürtme ile kurutulur. Elde edilen lignin, sistem için gerekli olan enerjinin bir kısmının üretilmesi için, güç kazanlarında yakılır. Buharlaştırılan formik asit, sistem içine geri kazanılarak yeniden değerlendirilir. Hemiselülozların hidrolizi sonucunda oluşan asetik asit ile türevleşmiş durumdaki formik asit ise distilasyon ünitesinde ayrıştırılır (Pappius vd., 1986).

Odunlarda normal olarak 3 aşamalı uygulanan Milox prosesi, tarımsal atık ve yıllık bitkilerin delignifikasyonu için modifiye edilerek 2 aşamalı olarak kullanılmasının yeterli olduğu belirtilmiştir. Modifiye edilmiş 2 aşamalı Milox prosesinin ilk aşamasında, pişirme çözeltisi olarak sadece formik asit kullanılmış, 2. aşamada ise formik asit ve hidrojen peroksit karışımının eşit reaksiyon koşullarında peroksi formik asitin oluşması sağlanarak delignifikasyonun devamı gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4 de Milox pilot deneme tesisinde, Huş odunlarından üretilmiş kağıt hamurlarının Kraft hamurları ile karşılaştırmalı özellikleri verilmiştir (Sundquist ve Poppius-Levlin, 1998). Çizelgeden de anlaşılacağı üzere, Milox yöntemi ile, fiziksel özellikleri yüksek ve standart basımlık/yazımlık kalitesinde kağıtlar elde edilebilir.

Yapraklı ağaç odunları ile otsu bitkilerde avantajlı bir şekilde kullanılan Milox yöntemi, iğne yapraklı odunlarda ekonomi ve kalite bakımından herhangi bir avantaj sağlamamıştır.

Formik asitin yüksek sıcaklıkta korozif etkisinin olması nedeniyle Milox pilot tesisinde kullanılan pişirme kazanları *karbon* çeliğinden imal edilmiş ve *zirkonyum* ile kaplanmıştır. Ayrıca, sıcak formik asit ile direkt temas eden diğer metal ekipmanlar, borular, valfler da çift katlı çelik malzemenen imal edilmiştir.

Çizelge 4. Huş odunlarından Milox ve Kraft yöntemi ile üretilmiş (ağartılmamış) kağıt hamurların özellikleri (Sundquist ve Poppius-Levlin, 1998).

	Milox hamuru	Kraft hamuru
Verim (%)	46-51	50-51
Parlaklık (%)	23-25	24-30
Kappa Sayısı	30-35	24-27
Viskozite (g.ml)	1050-1200	1020-1260
Yırtılma İndeksi (mN.m ²)	6.3-7.3	6.4-7.3
Hava Geçirgenliği (Gurley)	10-15	2.6-4.3
Yoğunluk (g/cm ³)	0.74-0.77	0.70-0.74

Milox prosesini, diğer organik solventli sistemlerden ayıran en önemli özellik, ekonomik değeri olan yan ürünlerin elde edilebilmesidir. Pilot tesiste, Huş odunları ile yapılan denemelerde, 1 ton kağıt hamuru üretimi sırasında, yaklaşık 300-400 kg lignin ve 100 kg asetik asit yan ürün olarak elde edilmiştir. İktisadi yönden yapılan çalışmalar sonucu, 200 000 ton/yıl hamur kapasiteli Milox tesisinin, aynı ölçülerdeki Kraft fabrikası ile hemen hemen aynı yatırım maliyeti gerektirdiği, bazı üretim maliyetlerinin ise Milox da Kraft'a göre \$50-60/ton daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu dezavantajlarından dolayı, Milox sisteminin Kraft'a tam olarak avantaj sağlayamadığı belirtilmiştir (Sundquist ve Poppius-Levlin, 1998).

3. SONUÇ

Formik asit, asetik asit ve peroksi asitler lignoselülozik hammaddelerin delignifikasyon işlemlerinde, atmosferik basınçta dahi başarılı şekilde kullanılması mümkün organik asitlerdir. Fakat sistemlerde komplike çözelti geri kazanım ünitesinin gerekli olması ve metal malzemelerdeki korozif problemlerinden dolayı özel ekipmanlar kullanılması gerekir ki bu da yatırım ve işletim maliyetinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Genel olarak katalizatörlerin kullanıldığı organik çözücülü delignifikasyon sistemlerin en büyük dezavantajı, hem katalizatör hem de organik solventler için geri kazanım sistemlerinin kompleks ve farklı olması gerekliliği dolayısı ile karmaşık ve masraflı fabrika dizaynının yapılmasıdır.

Geleneksel yöntemlerin dezavantajlarının en azından bir kısmının elimine edilerek, daha etkili ve ekonomik, çevre ile dost üretim yapabilecek selüloz ve kağıt üretimi üzerine çalışmalar halen yoğun olarak devam etmektedir. Bazı yöntemlerin laboratuvar koşullarında avantajlı olduğu belirtilmekle birlikte pilot tesis düzeyindeki çalışmalarda, bu avantajlar geleneksel Kraft metoduna tam olarak üstünlük sağlayamamışlardır. Fakat bu çalışmalar sonucunda belki kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı selüloz ürünlerinin üretilmesi mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

- Aziz, S., McDonough T., Thomson, N ve Doshi, M.R. 1998. Solvent pulping-Promise, Tappi J. 71 (2): 251-256
- Biermann, C. J. 1993. Essentials of Pulping and Papermaking. Academic Press Inc, San Diego CA.
- Davis, J. L, Young R. A ve Deodhar, S. S. 1986. Organic acid pulping of wood III, acetic acid pulping of spruce. Mokuzaï Gakkaishi 32 (11): 905-914.
- Fengel, D ve Wegener, G. 1984. Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter Public, Berlin, Germany.
- Gierer, J. 1982. The chemistry of delignification, Holzforschung 36 (1): 43-51
- Groote, R. M. A. C., Curvello, A. A. S., Frangiosa, P.C ve Zambon, M.D. 1992. Some properties of acetosolv sugar cane bagasse lignin. Cellulose Chem.and Technol. 26, 53-61.
- Hergert, H. 1998. Developments in organosolv pulping-an overview, *In: Environmentally Friendly Technologies for Pulp and Paper Industry* (R. Young and M. Akthar, Eds) John Wiley Sons. Inc., 5-68
- Kleinert, T.N. 1974. Organosolv pulping with aqueous alcohol, Tappi J. 57 (8): 99

- Kordsachia, O ve Patt, R. 1988 Full bleaching of Asam pulps without chlorine compounds. *Holzforschung* 42(3): 203-209.
- Kordsachia, O., Reipschlag, B ve Patt, R. 1990. Asam pulping of birch wood and chlorine free pulp bleaching, *Paper and Timber* 72 (1): 44-50.
- Nimz, H. H ve Casten, R. 1985. Organosolv pulping with acetic acid., *Procs. 3th ISWPC*, Vancouver, B.C, Canada, 265-266
- Nimz, H. H ve Casten, R. 1986. Chemical processing of lignocellulosics, *Holz als Roh und Werkstoff* 44, 207-212
- Nimz, H. H, Berg A, Granzow C ve Casten, R. 1989. Acetosolv pulping and bleaching. *Nonwaste Technology*, VTT Symposium 102, Espoo, Finland, 1: 399-408.
- Nimz, H. H ve Schoene, M. 1989. Non-waste pulping and bleaching with acetic acid, *Das Papier* 43, 102.
- Nimz, H.H ve Schoene, M. 1993. *Proc. Seveth Intl. Symp. on Wood and Pulping Chem. Vol.1*, Beijing, P.R.China, 258-265
- Paszner, L ve Cho, P.H. 1987. Review of catalysed organosolv pulping, *Solvent pulping-promises & problems conference*, Appleton, WI
- Patt, R., Kordsachia O ve Knoblauch, J.1987. The Asam process -alkaline sulfite, anthraquinone, methanol pulping. *Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Paris, France, 1: 355-360.
- Patt, R. , Knoblauch, A., Faix, O., Kordsachia, O., Puls, J ve Robert, D. 1991. Lignin and carbohydrate reactions in alkaline sulfite, anthraquinone, methanol (Asam) pulping, *6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proc.*, Melbourne, Australia, 1: 609-617.
- Patt, R., Kordsachia, O ve Schubert, H.L. 1998. The Asam process, *In: Environmentally Friendly Technologies for Pulp and Paper Industry* (R. Young and M. Akhtar, Eds) John Wiley Sons. Inc., 101-131
- Poppius-Levlin, K., Laamanen, L., Sundquist, J., Wartiovaara, I ve Kauliomaki, S. 1986. Bleached pulp by peroxyacid/alkaline peroxide delignification. *Paperi ja Puu* 68(2): 87-92.
- Poppius-Levlin, K., Mustonen, R., Huovila, T ve Sundquist, J. 1991. Milox pulping with acetic acid/ peroxyacetic acid. *Paperi ja Puu* 73(2): 154-158.
- Sarkanen, K.V.1990. Chemistry of solvent pulping, *Tappi Pulping Conference* Toronto, Ontario, Canada, 651-654
- Sjostrom, E. 1993. *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*. Acad. Press, San Diego, CA.
- Sundquist, J ve Poppius-Levlin, K. 1998. Milox pulping and bleaching. *In: Young RA and Akhtar M (eds) Environmentally Friendly Technologies for the Pulp nad Paper Industry*. John Wiley & Sons, New York, NY, p 157-190.
- Young, R.A ve Baierl, K.W. 1985. Ester pulping of wood: a revolutionary process. *Southern Pulp Paper* 48(12): 15-17.
- Young, R.A, Davis, J.L, Wiesmann, E.B ve Young, T. R. 1987a Ester pulping of wood. *In: Kennedy JF (ed) Wood and cellulotics: industrial utilization, biotechnology, structure and properties*. Chichester, England, John Wiley & Sons, p 367-373.
- Young, R.A., Fredman, T., Keith, T ve Nelson, J. 1987b. Pulping of wood with organic acids and esters. *4th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Paris, France, 2:185-187.
- Young, R.A., Keith, T., Nelson, J ve Fredman, T. 1987c. Ester pulping. *Solvent Pulping-Promises & Problems*, Appleton, WI, p 28-34.
- Young, R.A. 1989. Ester pulping: a status report. *Tappi J* 72(4): 195-200.
- Young, R.A. 1992. Acetic acid based pulping. *1992 Solvent Pulping Symposium Notes*, Boston, MA, p 61-66.
- Young, R. A.1998. Acetic Acid-Based pulping, *In: Environmentally Friendly Technologies for Pulp and Paper Industry* (R. Young and M. Akhtar, Eds) John Wiley Sons. Inc., 133-156.