

ALKALİ KATALİZATÖRLÜ ORGANİK DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ

H.Turgut ŞAHİN¹ Birol ÜNER

SDÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 32260-Isparta
¹sahin@orman.sdu.edu.tr

ÖZET

Alkali kraft metodu, günümüzde dünya genelinde en çok kullanılan kimyasal kağıt hamuru üretimi prosesidir. Fakat bu metodun bir çok dezavantajı bulunmaktadır. Özellikle havayı, suyu ve çevreyi kirletme özelliğindeki kimyasal maddeler kullanılmakta, oldukça yüksek yatırım ve işletme maliyetini gerektirmektedir. Hernekadar bu problemlerin tamamı elimine edilemese bile bir kısmının çözülmesi mümkündür. Laboratuvar ortamında geliştirilen yeni delignifikasyon sistemlerinin birçok avantajı olduğuna inanılmaktadır. Bu çalışmada da, biyokütlenin deklignifikasyonunda kullanılmak üzere, alkalilerin organik çözeltilere eklenmesiyle geliştirilen metanolle güçlendirilmiş kraft, organocell ve IDE prosesleri incelenecektir.

Anahtar Kelimeler: Alkalen delignifikasyon, Metanol-kraft, Kağıt hamuru, Organocell, IDE sistemi

BASE-CATALYZED ORGANIC DELIGNIFICATION SYSTEMS

ABSTRACT

Alkaline kraft pulping is most common chemical pulping process in the world at the present time. But it has some problems that are related to air and water pollution with the very high investment and operational costs. The problems related to kraft pulping may be partly solved by using various techniques. Many new pulping process have been developed in laboratory studies that indicates new features and advantages. In this study, base-catalyzed organic solvents that have been using for pulping of biomass such as; methanol enforced kraft, organocell and IDE organic solvent pulping processes were studied.

Keywords: Alkali pulping, Metanol-kraft, Pulp, Organocell, IDE process.

1. GİRİŞ

Delignifikasyonu sülfite ile mümkün olmayan birçok odun ve otsu bitkinin kraft metoduyla uygun bir şekilde delignifiye edilebilmesi, kraft metodunun 1950'li yıllardan itibaren yaygın bir şekilde kullanımını sağlamıştır. Günümüzde de dünya genelinde üretilen tam kimyasal kağıt hamurunun yaklaşık %80'i kraft metoduyla yapılmaktadır. Fakat özellikle proses esnasında kullanılan kükürtlü kimyasalların çevre ve insanlar üzerine zararlı etkisi yanında yatırım ve işletme maliyetinin oldukça yüksek olması bu metodun en büyük dezavantajını oluşturmaktadır (Biermann, 1993; Smook, 1994; Young, 1998).

Organik çözeltilerin odunların delignifikasyonunda kullanılabileceği uzun zamandır bilinmesine rağmen endüstride geleneksel olarak sadece inorganik çözeltilerle (kraft ve sülfite) kağıt hamuru imal edilmektedir. Pauly daha 1916 yılında Asetik asit-su karışımının, atmosferik basınçta bitkilerden lignin'in ekstraksiyon ile uzaklaştırılabileceğini göstermiştir (Nimz ve Casten, 1985). Kleinert ve Tayenthal da, etanol-su karışımının delignifikasyon işlemleri için kullanılabileceğini daha 1930'lu yıllarda bildirmiştir (Johanson vd., 1995). Daha bir çok araştırmacıda farklı konsantrasyonlarda organik çözeltiler kullanarak geleneksel metotlara alternatif olabilecek başarılı sonuçlar bulmuştur. Fakat Rydholm, yaptığı çalışmalar sonucu organik solventlerle geliştirilmeye çalışılan yeni proseslerinin oldukça pahalı, verimin düşük ve elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri bakımından da kraft ve sülfite metotlarına alternatif olamayacağını bulmuştur (Rydholm, 1965). Bu sonuçlar bazı araştırmacılar tarafından da önemli görülmüş ve diğer bazı problemlerin ortaya çıkmasıyla, organik delignifikasyon çalışmaları ilerleyen yıllarda azalmıştır. Fakat son yıllardaki yeniden yapılanma çalışmalarıyla birlikte oldukça yüksek olan enerji fiyatlarının etkisi, selüloz ve kağıt endüstrisi için alternatif yeni üretim metotlarının geliştirilmesi üzerine çalışmaların yeniden artmasına neden olmuştur. Özellikle 1970'li yıllarda gelişen, çevre ve doğal hayatı daha fazla koruma isteği, orman kaynaklarının kullanılabilirliği üzerine toplumun, çevrecilerin, endüstrinin ve müşterilerin ilgisini artırmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucu geleneksel metotlarla ortaya çıkan problemlerin ortadan kaldırılması veya en aza indirilebilmesiyle, kağıt endüstrisinin çevreye olan etkisinin mümkün olduğunca azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, mekanik ve kimyasal metotlar tek başlarına veya kombine edilerek alternatif yeni sistemlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada, delignifikasyon kimyasının karşılaştırılması bakımından geleneksel alkali kraft ile birlikte küçük ölçekli tesis

düzeyinde uygulama yapmaya uygun bulunan, alkalilerin katalizatör olarak katıldığı organik delignifikasyon sistemleri incelenecektir.

2. KİMYASAL DELİGNİFİKASYON REAKSİYONLARININ SINIFLANDIRILMASI

Kağıt ve selüloz endüstrisinde çoğunlukla inorganik kimyasal karışımlarından pişirme çözeltisi olarak yararlanılmaktadır. Fakat alternatif çalışmalar sonucunda, yeni organik kimyasalların tek başlarına veya diğer inorganik ve organik karışımlarla birlikte biyokütlenin delignifiye edilmesinde kullanılabilceği birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir. Özellikle metanol, etanol, asetik asit, formik asit, fenoller, aminler, glikoller, dioksan, dimetilsülfoksit ile yapılan çalışmalarla başarılı sonuçlar alınmış olmakla birlikte metanol, etanol ve bazı organik asitler, kullanışlığının basitliği ve bazı avantajlarından dolayı potansiyel olarak bu konuda ön plana çıkmıştır (Johanson vd., 1987; Paszner ve Cho, 1987; Sarkanen, 1990; Young, 1992, 1998).

Delignifikasyon reaksiyonları, oldukça karmaşık mekanizmalar sonucunda oluşmasından dolayı, bazı durumlarda birden fazla sınıf içinde incelenebilir. Geleneksel kimyasal metotlarının kullanılması esnasında oluşan reaksiyonlar, ortamın pH derecesine yada daha basite indirgenmiş olarak asidik veya alkalin ortamında oluşan reaksiyonlar olarak iki farklı grup altında (asidik sülfid ve alkalin kraft) incelenebilir. Organik solventli delignifikasyon reaksiyonları ise kullanılan maddelerin özelliklerine ve oluşan reaksiyonların derecesine göre çok farklı şekillerde sınıflandırılabilir (Paszner ve Cho, 1987; Sarkanen, 1990; Hergert, 1998). Çizelge 1’de, literatürde karşılaşılan ve üzerine en fazla çalışma yapılmış ve sonuçlar alınmış, organik solventli delignifikasyon kimyasalları ile kullanılan katalizatörler ve bulunmuş sonuçlar özet olarak sunulmuştur (Johanson, vd., 1987).

Genel olarak kaynama noktası sudan daha düşük olan organik kimyasalların (örneğin etil asetat veya düşük moleküllü alkoller) kullanılmasının, proses sonunda oluşan siyah çözeltiden kullanılan maddelerin basit bir damıtma (distilasyon) ile kolayca geri kazanılabilmesinin mümkün kılmasından dolayı daha avantajlı olabilmektedir.

Çizelge 1. Organik delignifikasyon kimyasalları ve proses değişkenleri.

Solvent	Kullanılan Katalizatör	Uygulanmış Hammadde	Sıcaklık (°C)	Kappa no / verim (%)
Metanol Etanol Propanol Butanol	HCl, H ₂ SO ₄ , CaCl ₂ , Ca (NO ₃) ₂ , NH ₃ , NaOH, FeCl ₃ , Na ₂ CO ₃ , AlCl ₃ , MgCl ₂ , Mg NO ₃) ₂ , SO ₄ , (NH ₄) ₃ PO ₄ , Antrakinon (AQ).	Ladin, Çam Huş, Kavak, Kayın, Saman, Okalıptus, Meşe, Şeker kamışı	120-240	13/61 (ladin) 44/48 (kayın) 32/55 (kavak) 34/51 (huş) 85/56 (ladin) 79/77 (çam)
Glikol	HCl, H ₂ SO ₄ , NH ₃ , AlCl ₃ , Salisilik asit	Çam, Huş, Okalıptus, Saman	100-205	20/50 (okalıpt.) 62/54 (çam) 38/55 (huş)
Fenol	HCl, H ₂ SO ₄ , Oksalik asit	Ladin, Çam, Huş, Kavak, Saman, Şeker kamışı	80-205	11/44 (huş) 13/51 (ladin) 27/46 (çam)
Formik asit	Yok	Tüm odunlar	Atmosferik şartlarda	52/59 (Sert odunlar)
Asetik asit- etil asetat (Ester)	Yok	Ladin, Kavak	165-170	10/48 (kavak)
Amine	Antrakinon	Ladin, Kayın, Okalıptus	165-200	70/68 (çam) 33/65 (kayın)
Dimetil sülfoksit	HCl, H ₂ SO ₄	Ladin, Kayın, Huş	100-185	45/48 (Ladin)
Dioksan	Yok	Huş	180	67/54 (huş)

Delignifikasyon kimyası oldukça karmaşıktır ve çoğu zaman kontrol edilemeyen reaksiyonlar oluşmaktadır. Konunun basitleştirilmesi bakımından, bu konu üzerine çalışan araştırmacılar tarafından kabul gören düşünceye göre, delignifikasyon reaksiyonları en genel şekilde, katalizatorsüz (oto katalizatorlü), asitlerin veya alkalilerin katalizator olarak kullanıldığı organik delignifikasyon sistemleri olarak üç farklı sınıfta toplanabilir (Aziz ve Goyal, 1993; Paszner ve Cho, 1987; Sarkanen, 1990).

2.1. Alkalen Delignifikasyon Reaksiyonları

Daha 1850'li yıllarda, alkalen çözeltiler yardımıyla bitkilerden lignin'in ekstrakte edilebileceği anlaşılmıştır. Bu ilk çalışmalarda kullanılan karışıma benzer karışımlar günümüzde halen delignifikasyonu nispeten kolay olan odunsu ve otsu bitkilerden kağıt hamuru üretiminde kullanılmaktadır. Klasik soda kimyasal metodu olarak adlandırılan bu

yaklaşımında, sodyum hidroksit-su karışımı beyaz çözelti olarak kullanılmaktadır.

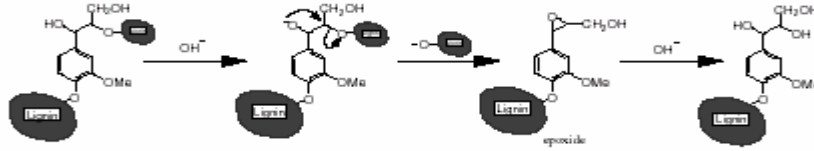
Bitkiler aleminde, selülozdan sonra en yaygın bulunan biyopolimer lignin dir. Hernekadar, lignin'in polimerik yapısını oluşturan yapı taşları, fonksiyonel grupları ve bağlanma şekilleri büyük ölçüde açıklanmış olsada, farklı kaynaklardaki bulunuş yüzdesi ve kimyasal yapısı farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle lignin'in kimyasal formülü tam olarak ortaya konabilmiş değildir ve bu konu ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmalardan ortaya çıkan sonuçlar ışığında, sinapil, p-kumaril ve koniferil alkollerin lignin'in polimerik yapısının büyük kısmını oluşturduğu söylenebilir. Bu yapı taşlarındaki reaktif gruplar, alifatik veya aromatik hidroksil gruplarının karmaşık reaksiyonları sonucunda α/β eter bağlanma şeklinde, karmaşık polimerik yapıyı oluşturduğu görüşü hakimdir (Fengel ve Wegener, 1984; Sjostrom, 1993).

Lignin, hücre çeperinin diğer kimyasal yapı elemanlarıyla bir arada ve güçlü kimyasal bağlarla birlikte bulunduğundan, herhangi bir delignifikasyon işleminin, polisakkarit veya diğer ekstraktif maddeleri etkilemediği bir sistem henüz bulunamamıştır. Bu nedenle delignifikasyon çalışmalarındaki temel amaç lignin dışındaki maddelere karşı en az zararın verilmesi yönündedir. Farklı kaynaklardaki lignin, farklı kimyasal yapı gösterdiğinden, delignifikasyon reaksiyonlarına karşı direncide farklıdır. Özellikle yumuşak odunların delignifikasyonu, sert odun ve otsu bitkilere göre zordur. Bu nedenle istenen seviyede tam kimyasal kağıt hamuru elde etmek için bazı durumlarda daha sert reaksiyon koşullarının kullanılması için < 170 °C sıcaklık ile birlikte yüksek basınç gerekebilir. Bu durum ise prosesin ekonomikliği ve etkisi bakımından sakıncalıdır zira polisakkaritlerin bozulmasıyla, verim kaybı ve selüloz liflerinde direnç azalması olabilir.

1884 yılında Almanya'da, klasik soda pişirme çözeltilisine hidrojen sülfid'in eklenmesiyle kraft denilen yeni bir kağıt hamuru üretim metodu geliştirilmiştir. Fakat bu metod ancak 1950'li yıllardan itibaren kağıt endüstrisinde kabul görmüştür. Kullanılmaya başlandığı 1950'li yıllardan günün günümüze kadar olan süreçte ise artan bir oranda kullanımı devam etmektedir. Kraft metodunun bu kadar geniş kabul görmesinin başlıca nedeni, kağıt hamuru imaline uygun hemen hemen tüm odunsu ve otsu bitkilerin delignifikasyonuna başarılı bir şekilde uygulanabilmesidir.

Kraft prosesi sırasında oluşan reaksiyonlar, ortamda bol miktarda OH-iyonlarının bulunmasında dolayı temel olarak nükleofiliktir. Anyonlar, ligninin α -aril eter pozisyonundan bir proton uzaklaştırarak alkoksit oluşmasını sağlarlar. Alkoksitlerde β pozisyonundaki eter bağlarına atak yaparak β -O-4 bağlarını parçalanmasına ve ara ürün olarak epoksit

oluşumuna dolayısıyla lignin'in polimerik yapısının önemli derecede bozunmasına neden olur. Ayrıca kontrol edilemeyen bazı yan reaksiyonlarda oluşabilir. Örneğin γ pozisyonundaki alkol grubu ($-\text{CH}_2\text{OH}$), formaldehit (H_2CO) şeklinde açığa çıkabilir. Delignifikasyon sırasında oluşan reaksiyonlar ve proses değişkenleri dikkatlice kontrol edilmez, gereğinden uzun süre devam edilir veya ortamın pH ı çok fazla düşerse kondenzasyon reaksiyonları sonucu lignin parçacıkları bir araya gelerek aralarında yeni bağlar yaparlar ve lif yüzeylerinde yoğunlaşabilir. Bu durumda parçalanmış moleküllerinin oluşturduğu lignin türevlerinin molekül ağırlıkları artarak hamur içinde kalıntı lignin olarak bulunurlar (Kocurek, 1989; Biermann, 1993; Sjostrom, 1993; Smook, 1994). Şekil 1'de çok genel olarak kraft delignifikasyonu sırasında lignindeki β -aril eter bağlarında oluşan parçalanma şematik olarak özetlenmiştir.



Şekil 1. Kraft delignifikasyonu sırasında lignin'de oluşan parçalanma.

Farklı kimyasal ve reaksiyon koşullarının kullanılmasıyla oluşan delignifikasyon reaksiyonları yoğun bir şekilde incelenmektedir. Oluşan bazı temel reaksiyonlar özet olarak açıklanmış olmasına rağmen, açıklanmayı bekleyen daha birçok karmaşık reaksiyon şekilleri bulunmakta ve çalışmalar halen yoğun olarak devam etmektedir. Şu ana kadar ortaya çıkan ve kabul görmüş sonuçlardan, alkale delignifikasyon reaksiyonlarının, birbirinden farklı 3 safhadan oluştuğudur. Bunlar sırası ile lignin'in ekstraksiyonu aşaması, hacimli lignin'in uzaklaştığı aşama ile hücre çeperindeki kalan ligninin uzaklaştırıldığı aşamadır (Fengel ve Wegener, 1984; Sjostrom, 1993).

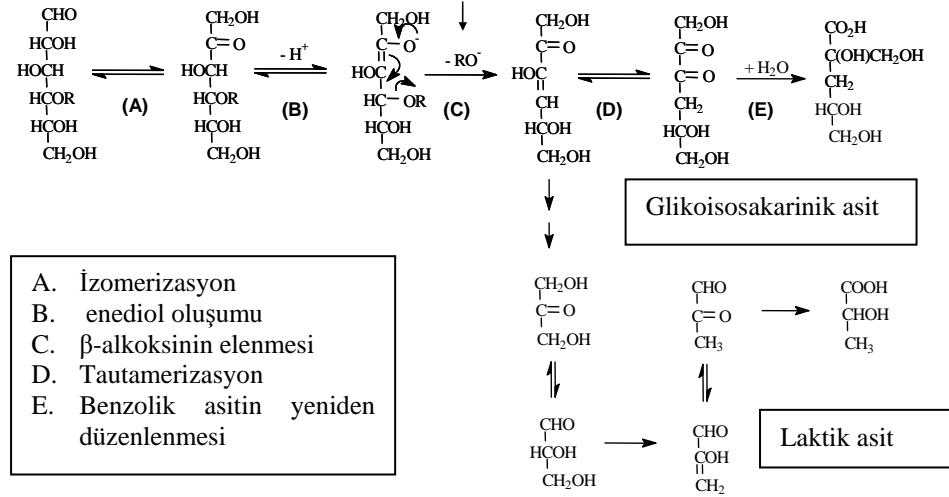
Kraft delignifikasyonu sonucunda odunlardaki hemiselülozların yaklaşık %50'si, selülozunda %10'u uzaklaşır. Kraft sert odun hamurları yaklaşık %3, yumuşak odun hamurları ise %5 oranında kalıntı lignin içerir. Az miktardaki bu lignin, daha sonraki ağartma işlemleri ile uzaklaştırılır. Ayrıca, karmaşık ve kontrol edilemeyen kondenzasyon reaksiyonları sonucu, koyu rengin tipik nedeni olan yoğunlaşmış lignin türevleri (*kromoforlar*) ile öncüleri, (*lokromoforlar*) bulunabilir. Daha sonraki ağartma işlemlerinde liflerin yüzeyine biriken bu lignin molekülleri fazla sorun teşkil etmemekle birlikte, lifler arasındaki bağların derecesine etki ettiklerinden kağıdın direnç özelliklerini belli derecelerde düşmesine sebep olabilirler (Fernandez ve Young, 1996; Gierer, 1982; Kocurek, 1989).

Alkalen delignifikasyonda (klasik soda veya kraft) en önemli polisakkarit reaksiyonları, soyulma ismi verilen ve polisakkaritlerin bozunarak uzaklaşmasına neden olan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, delignifikasyon sırasında bir miktar polisakkarit'in çözünerek uzaklaşmasından dolayı verim kaybına neden olur. Odun polisakkaritlerinin delignifikasyon esnasında reaksiyona girme kabiliyetleri oldukça farklıdır. Hemiselülozlar, daha fazla düzensiz (amorf) ve kısa polimer zincirlerinden oluştuğundan, daha kapalı yapıdaki selüloza göre, soyulma reaksiyonlarına daha kolay girebilirler. Soyulma reaksiyonlarının oluşabilmesi için polisakkarit zincirlerinde indirgenmiş son grupların bulunması gerekmektedir. Bu karmaşık reaksiyonlar sırasında ortamda sakkarik asitler oluşmakta ve bu asitler, kullanılan alkalinin belli oranda tüketilmesini sağlamaktadırlar.

Alkalen delignifikasyon ortamında, polisakkarit zincirlerindeki 1-4 ve 1-6 bağları, 1-2 bağlarına göre daha kolay kopabilir. Başlangıçta 50-80 ünite bozunduktan sonra, zincirlerin son ünitelerinde soyulma reaksiyonlarına dayanıklı gruplar oluşarak polisakkaritlerin daha fazla uzaklaşması önlenir (durdurma reaksiyonu). Soyulma ve durdurma reaksiyonları birbirleri ile rekabet halinde ve aynı anda oluşabilmekte birlikte, soyulma reaksiyonlarının derecesi daha yüksektir. İğne yapraklı ağaçlarda bulunan kisilanlar arabinozu daha dayanıklı kılarlar. 4-O-metilglukouronik asit grupları ise hem iğne hemde yapraklı ağaçların soyulma reaksiyonlarına karşı belli derecede dayanıklı olmasını sağlarlar. Ayrıca yapraklı ağaçların kisilanları, ibreli ağaçların ise glukomannanlardaki asetil grupları soyulma reaksiyonları sonucu parçalanarak ara ürün olarak formik asit oluşturabilirler. Bunlar, devam eden reaksiyonlar sonucu dayanıklı asetik asite dönüşebilir (Biermann, 1993; Fengel ve Wegener, 1984). Soyulma reaksiyonları şematik olarak Şekil 2 de özet olarak belirtilmiştir.

Özellikle metanol'ün, geleneksel tam kimyasal kraft, sülfite ve soda proseslerinde katalizatör olarak kullanılmasıyla elde edilen hamurların kalitesi üzerine oldukça yararlı sonuçlar bulunmuştur. Laboratuvar çalışmalarıyla elde edilen avantajlı sonuçların ardından, metanol'ün kullanıldığı *ASAM* (Alkali-Sulphite-Anthraquinone-Methanol) ve *Organocell* (soda-metanol) prosesleri geliştirilmiş ve küçük ölçekli tesis düzeyinde uygulamaları yapılmıştır. Ayrıca yine yeni geliştirilen *SEP* (Steam Explosion Pulping) yarı kimyasal kağıt hamuru metodunda metanol'ün kullanılabilmesi üzerine bazı çalışmalar vardır.

İndirgenmiş son grupların oluşması



Şekil 2. Hemiselülozların alkalilerle reaksiyona girmesi (soyulma reaksiyonları).

Alkalen katalizatörlü delignifikasyon reaksiyonları oldukça komplekstir ve tam olarak açıklanamamıştır. Fakat lignin'in hücre çeperinden çözünerek uzaklaşması genel olarak klasik soda ve kraft yöntemindeki reaksiyonlara benzerlik gösterdiği, metanol veya etanol'un soda çözeltilisine katılmasının, ligninin depolimerize olmasını hızlandırdığı, kondenzasyon reaksiyonlarının azalmasıyla lif yüzeylerine yeniden yoğunlaşmasının önlenildiği şeklinde kabul görmüştür. Bu durumun doğal sonucu olarak, alkali katalizatörlü organik çözeltilerin kullanıldığı işlemler sonucu üretilen kağıt hamurlarında bozulmamış haldeki polisakkarit oranı kraft hamurlarından daha yüksek bulunmuştur (Marton ve Granzow, 1982; Paszner ve Cho, 1987; Sarkanen, 1990).

Alkali delignifikasyon sırasında, lignin'in fenil propan ünitelerindeki bağların durumu önemlidir ve genel olarak reaksiyonlar nükleofiliktir. Lignin strüktüründeki α-aril eter bağları, fenil propan ünitelerinde serbest fenolik hidroksil grupları bulunması durumunda parçalanabilir. β tipindeki aril bağlarının parçalanması serbest fenolik hidroksil gruplarından bağımsızdır ve α bağlarına göre kolayca parçalanabilirler. Pişirme çözeltilisine hidrojen sülfid, antrakinin gibi nükleofilik katalizatörlerin eklenmesiyle β tipindeki eter bağlarının kopması hızlanır. Alkalilerin katalizör olarak katıldığı organik delignifikasyon reaksiyonları tam olarak açıklanamamış olsa da, bir kısmı yukarıda kısaca özetlenen geleneksel alkali kraft ve soda reaksiyonları ile benzerlik gösterdiği öne sürülmektedir. Oluştugu varsayılan bu reaksiyonların bir

kısmı en genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir (Grierer, 1982; Aziz ve Goyal, 1993; McDonough, 1993; Sjostrom, 1993).

- Delignifikasyon sırasında bozulan/bozulmayan bazı polisakkaritler çözünerek hücre çeperinden uzaklaşır.
- Düzensiz hemiselüloz zincirlerinden asetil grupları açığa çıkar (deasetilasyon).
- Bazı hemiselüloz zincirlerinden son ünitelerinin reaksiyona girerek uzaklaşır (ilk soyulma).
- Polisakkarit zincirlerinde alkalilere veya soyulma reaksiyonlarına karşı dayanıklı son ünitelerin oluşur (durdurma reaksiyonları)
- Polisakkarit zincirlerindeki bazı glikozidik bağların alkali hidrolizasyonu sonucu bozularak uzaklaşması (ikincil soyulma)
- Muhtemelen kısılanların lifler tarafından yeniden absorbe edilmesi.

Alkali delignifikasyon esnasında hemiselülozlardan serbest asetil gruplarının, devamında da organik asitlerin ve yan ürünlerin oluşmasıyla pH aniden düşebilir. Hemiselülozların hücre çeperinde selüloz liflerinin daha iyi düzenlenmesini sağlayarak selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının derecesini artırmak gibi fonksiyonları vardır. Bu nedenle, delignifikasyon esnasında hemiselülozların bir kısmının soyulma reaksiyonlarıyla uzaklaştırılması, selüloz zincir yüzeylerindeki hidrojen bağ sayısının azalmasına, bu hamurlardan da elde edilen kağıtların direncin belli oranda düşmesine sebep olabilir (Fernandez ve Young, 1996).

Burada sadece üzerine yoğun çalışmalar sonucu tesis düzeyinde uygulama yapmaya uygun bulunmuş, alkalilerin katalizatör olarak katıldığı metanol ile güçlendirilmiş kraft/soda, Organocell ve IDE organik delignifikasyon sistemleri incelenecektir.

2.1.1. Organik Alkoller ile Güçlendirilmiş Kraft ve Soda Delignifikasyon Sistemleri

Organik delignifikasyon çalışmaları sonucu yeni yaklaşımlar olarak geliştirilen *Organocell* (metanol-soda) ve *ASAM* (metanol-alkali-sülfid) proseslerinde, metanolün beyaz çözelti formülasyonlarında kullanılmasının delignifikasyon reaksiyonlarının başarısını artırmasından yola çıkarak, geleneksel kraft pişirme çözeltisine metanolün katalizatör olarak eklenmesi fikri ile kraft prosesinin bazı sorunlarının ve dezavantajlarının azaltılabileceği düşüncesi oluşmuştur (Norman vd., 1993). Yapılan çalışmalar sonucunda, metanol ile güçlendirilmiş kraft delignifikasyonu aynı reaksiyon koşullarında, kraft'a göre daha yüksek fiziksel özellikler ve % 7-8'lik daha yüksek verime sahip kağıt

hamuru elde edilmiştir (Nakano vd., 1976). Ayrıca lignin'in hücre çeperinden uzaklaşması da kraft prosesinden daha yüksek olduğu fark edilmiştir. Burada reaksiyonların hızlı olmasının nedeni, lignin kondenzasyon reaksiyonlarının metillenmeden dolayı önlenmesi, verimin yüksek olması ise, kuvvetli alkali (pH > 12) kraft pişirme çözeltisine zayıf asidik metanolün eklenmesinin tipik polisakkarit soyulma reaksiyonlarının nispeten azaltması dolayısıyla verim kaybının belli derecede önlenmesi şeklinde özetlenebilir (Daima vd., 1978).

Metanolün çok az oranda katılmasının bile (~ %2) delignifikasyon reaksiyonlarının hızı üzerine pozitif etkisi olduğu fakat optimum seviyenin üzerinde metanolün eklenmesinin, lignin'in uzaklaşması ve polisakkaritlerin korunması üzerine herhangi bir pozitif etkisinin bulunmadığı, aksine kalan lignin miktarında ve kondenzasyon reaksiyonlarının oluşmasında bir miktar artış olduğu belirtilmiştir. Genel olarak alkali-metanol delignifikasyon işlemlerinin 160 °C'de 30-60 dakika süre ile yapılmasının ve pişirme çözeltisinin %60 sodyum hidroksit %40 metanol karışımından oluşmasının delignifikasyon reaksiyonların başarısı bakımından ideal olduğu açıklanmıştır. Alkali delignifikasyon sırasında (soda veya kraft) metanol'ün pişirme çözeltisine katılmasıyla yaklaşık olarak her ton odunun delignifikasyonu esnasında 13-21 kg metanol geri kazanılmadan kaybedilmektedir. Fakat karbonhidratların soyulmasıyla oluşan serbest asetil gruplarının metanole dönüşmesiyle her ton odun için 6-13 kg metanol elde edilmektedir (Kocurek, 1989; Young, 1998). Marton ve Granzow etanol ile soda pişirme çözeltisini karışım olarak kullanmış (hacim olarak 1:1) ve elde ettikleri hamurların fiziksel özelliklerin klasik soda ile elde edilenlerden daha yüksek ve kraft hamurlarına benzerlik gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu bulgular Çizelge 2'de özet olarak verilmiştir (Marton ve Granzow, 1982).

Yine başka araştırmacılar tarafından metanol-kraft ve metanol-soda metodu ile odunların delignifikasyonun'dan elde edilen avantajlar, son zamanlarda geliştirilen ASAM prosesi ile elde edilenlerden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Zira metanol-kraft hamurlarındaki kalıntı lignin (artık lignin) miktarı, ASAM hamurlarından daha yüksek olması, daha sonraki ağartma işlemleriyle uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca elde edilen kağıtların fiziksel direnç özellikleri, ASAM hamurlarından daha düşük bulunmuştur. Bulunan bu önemli dezavantajlarından dolayı, *metanol-alkali* delignifikasyon çalışmaları diğer araştırmacılar tarafından fazla çekici bulunmadığından oldukça sınırlı kalmıştır.

Çizelge 2. Farklı metotlarla ladin odunundan üretilmiş (ağartılmamış) kağıt hamurlarının özellikleri (300 ml CSF, 170 °C, 150 dk).

	Ethanol (EtOH)	Soda (NaOH)	EtOH- NaOH	Kraft
Verim (%)	77.6	53	47.4	47.7
Kalan Lignin (%)	23.6	14	6.7	4.9
Yoğunluk (g/cm³)	0.55	0.68	0.71	0.73
Patlama İndeksi (kPa. m²/g)	2.6	7.3	8.2	9.7
Kopma İndeksi (N.m/g)	44.1	89.3	103.7	115.3
Parlaklık (%)	15.8	16.3	22.1	17.7

2.1.2. Organocell Prosesi

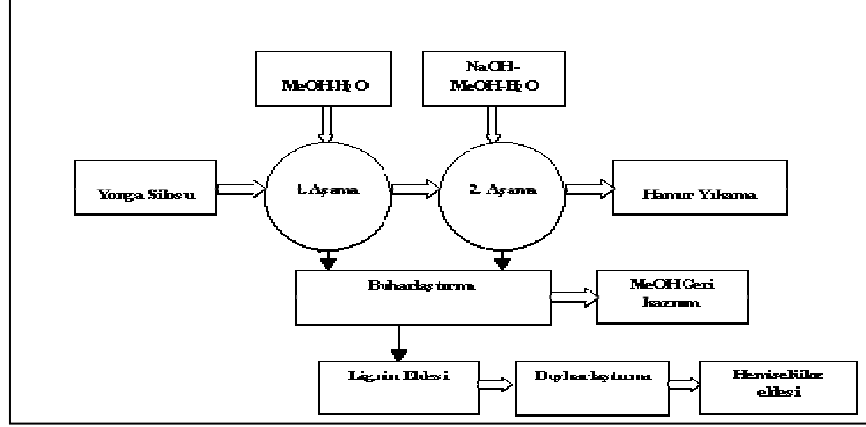
Bu proses, Kleinert'in organik çözeltilerle yapmış olduğu delignifikasyon çalışmalarıyla ortaya çıkan sonuçlar temel alınarak uygulanan MD prosesinin modifiye edilmesiyle geliştirilmiştir. Organocell prosesi delignifikasyonu nispeten zor olan iğne yapraklı odunlardan kağıt hamuru imali için 2 aşamalı alkali delignifikasyon olarak planlanarak Almanya'da patenti alınmıştır (Baumeister ve Edel, 1980).

Bu sisteminde pişirme çözeltisi olarak, metanol-antrakinon (AQ)-sodyum hidroksit karışımı kullanılmaktadır. Kullanılan çözelti bakımından, proses soda-AQ ve kraft (soda-hidrojen sülfür) metotlarına benzerlik göstermektedir. İlk aşamada kullanılan hammaddeye bağlı olarak 40-120 dakika su-metanol çözeltisi ile 170-200 °C'de pişirme işlemi yapılmaktadır. Pişirme çözeltisi ağırlık olarak %90 metanol ve %10 su karışımından oluşmaktadır. Çözeltinin pH'sı 3.8-4.9 arasında ve çözeltinin yongalara oranı 7-10:1 dir. İlk pişirme aşaması sonucu, odunlardaki hemiselülozların büyük kısmı, lignin'in ise yaklaşık %20'si çözünmektedir. İkinci aşamada metanol-su-sodyum hidroksit çözelti karışımı kullanılarak 150-190 °C'de, 110-180 dakika arasında pişirme işlemi yapılır. Birinci ve ikinci aşama, aynı pişirme kazanında yapıldığından, ikinci aşamadaki çözeltinin katılmasıyla su oranı artmaktadır. Genellikle kuru odun ağırlığı temel alınarak ağırlık olarak %5-30 oranında sodyum hidroksit ve %0.01-0.15 oranında antrakinon

olacak şekilde çözeltili karışımı oluşturulmaktadır. Sistemde kullanılan metanol siyah çözeltilisinin buharlaştırılması ve distilasyonu ile geri kazanılır. Lignin'in yoğunlaşarak toplanabilmesi için ise çözeltilinin pH'ının düşürülmesi gerekir (Baumeister ve Edel, 1980).

Organocell prosesinde, soda çözeltilisindeki AQ, polisakkaritlerin son grupları ile reaksiyona girerek antrahidrokinon (AHQ) oluşturur. AHQ, bir yandan ligninin polimerik yapısındaki β -aril-eter bağlarının parçalanmasını/bozulmasını sağlarken diğer yandan da polisakkarit zincirlerinde alkalilerle reaksiyona dayanıklı aldonik asit grupları şeklinde bulunarak, delignifikasyon sırasında polisakkaritlerin daha dayanıklı olmasını sağlar. Pişirme çözeltilisi içindeki metanol'ün esas görevi ise pişirme sıvısının yongalara daha iyi nüfuz etmesini sağlayarak kondenzasyon reaksiyonlarının belli derecede engellemektir. Böylece lignin ile etkileşime giren pişirme çözeltilisi, lignin'in hücre çeperinden çözünüp uzaklaşmasını kolaylaştırır. Ayrıca bu sistemin, sert odunlarının yanında delignifikasyonu nispeten zor olan yumuşak odunlar içinde uygun olduğu belirtilmiştir. İlk delignifikasyon aşamasında sekonder çeperdeki lignin oranı yavaş yavaş azalırken, orta tabakadaki lignin'in reaksiyon kabiliyeti artar. İkinci aşamada ise lignin'in sekonder ve orta tabakada parçalanması hızlıdır, fakat işlem sonucu orta tabakada bulunan kalıntı lignin oranı daha yüksektir. Ladin odunlarında yapılan denemelerde, başlangıçta yongalar 150 °C'de %50'lik metanol ile 30 dakikalık ön işleme tabi tutulmuş, devamında sıcaklık 190 °C'ye çıkartılarak 20 dakika boyunca yongalar pişirilmiştir. İlk basamakta ortamın pH'ı 4-5 arasında, çözeltili-odun oranı 3.5:1 kullanılmıştır. İkinci aşamada % 30 metanol ve %18-22 oranında sodyum hidroksit ile 40 dakikalık pişirme uygulanarak başarılı şekilde delignifikasyon (kappa no: 30) yapılmıştır (Daima vd., 1978; Feckl ve Edel, 1987).

Laboratuvar şartlarındaki küçük ölçekli ve başarılı çalışmaların ardından, tesis düzeyindeki ilk Organocell denemeleri Almanya'da 1978 yılında 5 ton/gün yonga kapasite ile yapılmıştır. Yongalar ilk önce su-metanol çözeltilisi içine daldırılmış, daha sonra sıcaklık 200 °C'ye yükseltılarak pişirme işlemi uygulanmıştır. 2. aşamada, sıcaklık 160-180 °C'ye indirilerek su-metanol-soda-AQ ile işleme devam edilmiştir. Elde edilen hamurlar, fiziksel özellikler bakımından kraft hamurlarına çok yakın özellikler göstermiş ve hemen hemen tüm odun çeşitlerinin delignifikasyonunda kullanılabilceği belirtilmiştir (Feckl ve Edel, 1987). Uygulaması yapılan bu 2 aşamalı Organocell prosesi reaksiyon akış şeması Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. İki aşamalı Organocell proses akış şeması.

Bu pilot tesiste üretilen Organocell kağıt hamurları, üç aşamalı ağartma işlemleriyle OEP-D-P (Oksijen-Alkali extraction-Peroksit-Chlorine dioxide) elementsel klor kullanmadan ağartılabilmektedir. Ağartmadaki başarının derecesi, önceki yıkamaya bağlıdır. İlk aşamada oksijenle güçlendirilmiş peroksitli ağartma uygulanır. Daha sonra klorin dioksit ile ağartmaya devam edilir ve son olarak da alkali peroksit aşamasıyla %88 ISO parlaklık derecesine kadar hamurlar ağartılır.

Küçük pilot tesis düzeyindeki başarılı çalışmaların sonucu, yıllık kapasitesi 150000 ton/yıl olan ilk full ölçekli Organocell tesisi, Kelheim-Almanyada eski bir sülfite fabrikası modifiye edilerek 1992 yılında kurulmuştur. Bu tesisteki büyük ölçekli ilk denemeler, 330 ton/gün kapasite ile 1992 yılının sonlarına doğru yapılmıştır. Daha önceki laboratuvar ve küçük ölçekli tesis çalışmalarında 2 aşamalı olarak uygulanan proses, üretim maliyetlerinin düşürülmesi için sadece metanol-AQ-alkalinin kullanıldığı tek aşamalı bir sisteme dönüştürülmüştür. Esas pişirme işleminden önce yongalar buharlama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra sonra metanol-su içinde de bir müddet bekletilmiştir. Tek aşamalı pişirme 160-165 °C de uygulanmıştır. Pişirme çözeltisinin yongalara oranı 4-5:1 dir. Metanol'ün kazandaki konsantrasyonu %25-30 arasındadır. Odun kuru ağırlığına göre %0.1 oranında antrakinon katılır.

Proseste oluşan siyah çözeltilerden kimyasalların geri kazanılması, metanolün ve sodanın geri kazanılması olmak üzere 2 farklı aşamadan oluşmaktadır. Metanol'ün kaynama noktası düşük olduğundan distilasyon ile kolay bir şekilde çözeltilerden geri kazanılabilir. Kullanılan metanol'ün çoğu, hamurların pişirme kazanından alındığı aşamada, siyah çözeltilerin %90 yoğunluğa kadar buharlaştırma veya distilasyon ile geri kazanılır. Geri kazanılmış metanol, pişirme kazanına pompalanarak

yeniden delignifikasyon işleminde kullanılır. Siyah sıvı, kalsiyum hidroksit ile kostikleşme işlemine tabi tutularak kostik soda üretilir. Bu soda, sistem içinde yeniden kullanılır. Lignin, siyah çözeltinin %60-90 yoğunluğa kadar yoğunlaştırılması ve pH'ın düşürülmesi ile (nötralizasyon) çözeltinin filtre edilmesiyle ayrılır. Proses esnasında çevreye zararlı kükürtlü kimyasallar kullanılmadığından, Organocell lignini kraft lignin'inden oldukça farklı özelliklere sahiptir ve daha sonraki reaksiyonlarla ekonomik değeri olan yan ürünler elde edilebilir. Organocell lignin'inin enerji içeriği 25 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Organocell prosesinin tesis denemeleri sonunda fark edilen avantaj ve dezavantajları şöyle özetlenebilir (Baumeister ve Edel, 1980; Feckl ve Edel, 1987):

Organocell Prosesinin Avantajları:

- Yumuşak ve sert odunların delignifikasyonu için kullanılabilen bir metottur.
- Elde edilen kağıtların fiziksel özellikleri kraft ile benzer özelliklerdedir.
- Organocell lignininden, kükürt içermeyen değerli yan ürünler elde edilebilir.
- Metanol'ün kullanıldığı delignifikasyon sistemlerinde çok az pişirme çözeltisinin (metanol) kaybedildiği bilinmektedir. Bunun nedeni delignifikasyon sırasında biyokütleden oluşan metanol olabilir.

Organocell Prosesinin Dezavantajları:

- Pişirme çözeltisinde kullanılan metanol ve alkali için ayrı ayrı dizayn edilmiş iki geri kazanım sistemine ihtiyaç vardır.
- Yüksek basıncın kullanılması sonucu, kullanılan ekipmanlar güvenlik bakımından sorun yaratabilir.
- Laboratuvar çalışmalarında bulunan avantajlı sonuçlar, orijinal olarak dizayn edilmiş büyük ölçekli tesis denemelerinde elde edilememiştir.
- Metanol zehirli olduğundan, kullanılacağı proseslerin çok dikkatli olarak dizayn edilmesi ve çalıştırılması gerekir.

Büyük ölçekli tesisde elde edilen Organocell odun hamurları, kalite olarak kraft hamurları ile rekabet edememiş, daha düşük fiziksel özelliklere sahip kağıtlar elde edilmiştir. Ayrıca üretici firmanın finansal zorluklarla karşılaşmasından dolayı tesis 1993 yılı sonunda kapanmıştır.

2.1.3. IDE Prosesi

Hultholm ve yardımcıları tarafından geliştirilen ve henüz üzerinde çalışmaların devam ettiği IDE prosesi 3 aşamadan oluşan (Impregnation, Depolimerization, Extraction) organik solventli bir delignifikasyon prosesidir (Hultholm vd., 1999). IDE sisteminin temeli, zayıf asit pişirme çözeltisine (etanol) alkalilerin katalizatör olarak katılmasıyla (NaOH-NaCO₃) odun ve diğer ligno-selülozik hammaddelerin delignifikasyonunda kullanılması prensibine dayanır. Bu prosesin geliştirilmesindeki temel amaçlar şöyle sıralanabilir;

- Kükürtün kullanılmadığı yeni bir delignifikasyon prosesi geliştirmek
- Kraft prosesinde tipik olarak oluşan alkali tüketiminin azaltılmasıyla, kaliteli kağıt ürünlerinin imal edilmesi
- Daha çevreci ve ekonomik proses şartların oluşturulmasıdır.

Başlangıçta IDE prosesi, birbiri ile bağlantılı 3 aşamalı olarak planlanmıştır fakat her aşama için kullanılacak ideal proses ve reaksiyon şemalarının belirlenmesi çalışmaları laboratuvar denemeleriyle halen devam etmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmalar ve bulgular aşağıda kısaca özetlenmiştir.

IDE nin ilk aşamasındaki (impregnation) esas amaç, ligninin uzaklaştırılması olmayıp, yongaların çözeltilerle empenye edilmesiyle yumuşamasının sağlanması ve devam eden aşamalarda delignifikasyonda kullanılacak çözeltilerin daha kolay nüfuz etmesinin ve böylece delignifikasyon reaksiyonlarının başarısının artırılmasıdır. Bu aşamada, odun yongaları sodyum hidroksit-sodyum karbonat karışımı ile birlikte pişirme kazanına doldurulur ve sıcaklık 100 °C'ye getirilir. Pişirme çözeltisinin hammaddeye (yongalara) oranı ağırlık bakımından yaklaşık 8:1 dir. 1-3 saat arasında 100 °C'de pişirme işlemine devam edilir. Bu aşamada dikkat edilecek en önemli nokta, sıcaklığın dikkatlice kontrol edilerek 100 °C'nin üzerine çıkmasının önlenmesiyle alkalilerin çok fazla tüketilmemesidir. Seçilen işlem zamanı kazandaki tüm yongaların eşit seviyede işlem görmesini sağlayacak şekilde olmalıdır. İlk aşamanın bitiminde, işlem görmüş yongalar başka bir kazana aktarılarak daha sonraki aşamalara devam edilir. Kullanılan çözeltilerde daha sonraki pişirmelerde kullanılmak üzere ayrı bir tankta depolanır (Robertsen vd., 1996; Hultholm vd., 1999).

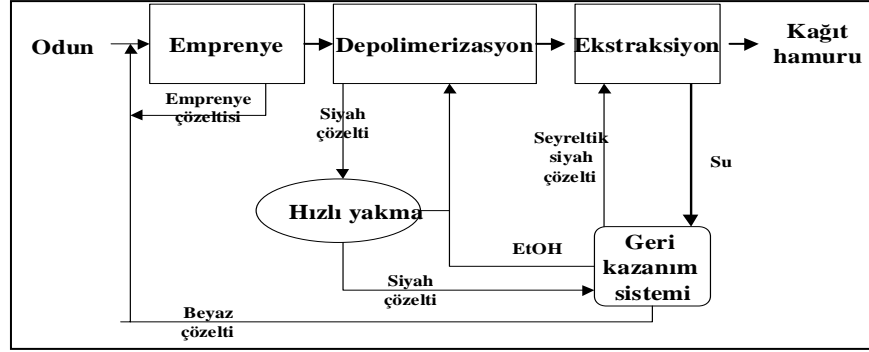
Büyük miktarda lignin'in hücre çeperlerinden bozularak uzaklaşması IDE nin ikinci delignifikasyon aşamasında (depolimerizasyon) olur. Zira, zaten ilk aşamadan yumuşamış olarak gelen yongalar etanol-su karışımı içinde (1:1) hızlı bir şekilde (30 dakika) 190 °C sıcaklığa kadar ısıtılır. Kullanılan hammadde cinsi ve proses değişkenlerin bağlı olarak

maksimum sıcaklıkta (190 °C) en az 30 dakika süre ile pişirme işlemine devam edilir. Bu aşamada hücre çeperindeki lignin'in büyük kısmının yapısı bozularak depolimerize olmasıyla pişirme çözeltisinde çözünür. Yapılan çalışmalarda, IDE ile elde edilen verimin aynı koşullarda, kraft'a göre % 3-5 daha yüksek olduğu bulunmuştur (Robertsen vd., 1996; Hultholm vd., 1999).

IDE nin üçüncü ve son aşaması (extraction) ekstraksiyon aşaması olarak da isimlendirilmektedir ve ikinci aşamanın devamı şeklinde aynı kazanda yapılır. Bir önceki aşamada hücre çeperinden bozularak uzaklaşmış lignin strüktürlerinin bir araya gelerek yeniden birbirleri ile bağlanması, kompleksler oluşturması ve lif yüzeylerine yoğunlaşmasının yani kondenzasyon reaksiyonlarının önlenmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle ilk önce kazana sodyum karbonat eklenerek pişirme çözeltisinin pH'sı 11-12 civarına gelmesi sağlanır. Daha sonra, sıcaklık 190 °C'den kontrollü ve yavaş bir şekilde 160 °C'ye indirilir.

Yapılan yoğun laboratuvar çalışmaları sonucunda, IDE metodunun yalnızca odunlara (sert veya yumuşak) değil aynı zamanda, otsu bitkilerin delignifikasyon işlemlerinde başarılı bir şekilde uygulanabileceği belirtilmiştir. Kalite bakımından IDE hamurlarının, kraft hamurlarına benzer hatta daha iyi olduğu, ayrıca, sistem içinde kükürtlü herhangi bir kimyasalın kullanılmamasının çevre problemlerinden en az bir kısmının elimine edilebileceği yönünden avantajlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, proses sonunda yan ürün olarak kükürtsüz lignin üretilerek diğer endüstri kollarında potansiyel olarak kullanılması mümkündür. Şekil 4'de IDE proses akış şeması verilmiştir.

IDE prosesi, klasik soda kimyasal prosesinde kullanılan beyaz çözeltinin, etanol ile karıştırılmasıyla yeni bir yaklaşım olarak geliştirilmeye çalışılmasına rağmen, Japonya'da yapılan başka çalışmalarda IDE prosesi modifiye edilerek, katalizatör olarak sodyum hidroksit-sodyum karbonat karışımı yerine antrakinon (AQ) nun etanol içersine katılması çalışmaları yapılmış ve bu durumda hücre çeperinden uzaklaşan lignin miktarının ve elde edilen odun hamurlarının fiziksel özelliklerinin, orijinal IDE prosesinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Backman vd., 1994). Bu proses oldukça yeni olduğundan, laboratuvar çalışmaları halen devam etmektedir.



Şekil 4. IDE proses akış şeması.

3. SONUÇ

Geleneksel ve yeni geliştirilmesi düşünülen kimyasal kağıt üretimi proseslerindeki temel amaç, lignin'in hücre çeperinden çözünme/depolimerize olmasının sağlanması esnasında polisakkaritlerin mümkün olduğunca az reaksiyona girerek bozulmasının önlenmesidir. Alternatif yaklaşımlarla kimyasal kağıt hamuru üretimi üzerine laboratuvar ve tesis düzeyinde bir çok çalışmalar yapılmış ve günümüzde de bu tür çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Başlangıçta avantajlı ve bir çok fayda sağlayacağı düşünülen yeni metotlar, tesis düzeyinde uygulanması sonrasında küçümsenmeyecek oranda problemlere sahip oldukları, pahalı ekipman ve yatırım maliyeti gerektirdiği fark edilmiş ve bu nedenle araştırmalar halen laboratuvar düzeyinde devam etmektedir.

Fakat organik çözeltilerin kullanılmasıyla üretilen kağıt hamurları, değişik kullanım yerleri için kraft hamurlarından farklı veya daha avantajlı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olabilir. Bu farklılıklar, odun hamurlarını kullanan kimya endüstrisi için bir avantaj sağlayabilir. Örneğin, saflık derecesi ve kimyasal reaksiyon verme yetenekleri, çözünürlükleri, süzülme ve şişme kabiliyetleri daha iyi olabilir. Böylece hamurların fiziksel veya optikal özellikleri düşük olsa bile fazla önemli olmazlar. Örneğin, özel durumlar için üretilen çözünmüş kağıt hamurlarının kalite değerleri direk olarak kağıt imal edilecek hamurlardan oldukça farklı olması doğaldır. Son zamanlardaki çalışmalar da organik yaklaşımlarla üretilen selülozun farklı şekillerde değerlendirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu durum, bu konu ile çalışmaların halen yoğun şekilde devam etmesini sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Aziz, S., Goyal, G. C. 1993. Kinetics of Delignification from Mechanistic and Process Control Point of View in Solvent Pulping Processes. In Tappi Pulping Conf, Atlanta, GA, 917-920.
- Backman, M., Lonnberg, B., Ebeling, K., Henricson, K., Laxén, T. 1994. Impregnation-Depolymerization-Extraction. *Paperi ja Puu* vol. 76, no. 10, 644-648.
- Baumeister, M., Edel, E. 1980. Athanol-Wasser-Aufschluss. *Das Papier* 34(10A): V9-V18.
- Biermann, C. J. 1993. *Essentials of Pulping and Papermaking*. Academic Press Inc, San Diego CA.
- Daima, H., Hosoya, S., Nakano, J., Ishizu, A. 1978. Studies on Alkali-Methanol Cooking (IV) -Model Experiments for the Behaviors of Lignin and Carbohydrate during Cooking. *Japan Tappi J* 33(6): 54-58.
- Feckl, J., Edel, E. 1987. Organosolv pulping with addition of alkali - procedure and products. *Fourth Int. Sym. on Wood and Pulping Chemistry Proc.*, Paris, France, 1: 369-372.
- Fengel, D., Wegener, G. 1984. *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter Public, Berlin, Germany.
- Fernandez E. O., Young, R. A. 1996. Properties of Cellulose Pulps from Acidic and Basic Processes. *Cellulose* 3:21-44.
- Gierer, J. 1982. The Chemistry of Delignification. *Holzforschung* 36(1):43-51.
- Hergert, H. 1998. Developments in Organosolv Pulping-an Overview. In *Environmentally Friendly Tech. for Pulp and Paper Industry*, R. Young and M. Akthar (Eds.), John Wiley Sons. Inc., 5-68.
- Hultholm, T., Westin, C., Lonnberg, B. 1999. The Novel IDE-Pulping Process. *13th International Papermaking Conference-Progress '99*, Cracow, Poland, 22-24 Sept. 1999.
- Johanson, A., Aaltonen, O., Ylinen, P. 1987. Organosolv Pulping-Methods and Pulp Properties, *Biomass* 13, 45-65
- Kocurek, M. J. 1989. *Alkaline Pulping*, Vol 5 Joint Textbook Committee of the Paper Industry, Tappi Press, Atlanta, GA.
- Marton, R., Granzow, S. 1982. Ethanol-Alkali Pulping, *Tappi J.* 65 (6): 103-106.
- McDonough, T. J. 1993. The Chemistry of Organosolv Delignification. *Tappi J* 76(8):186-193.
- Nakano, J., Takatsuka, C., Daima, H. 1976. Studies on Alkali-Methanol Cooking, (part 1), Behavior of Dissolution of Lignin and Carbohydrate. *Japan Tappi* 30(12): 33-38.

ALKALI KATALİZATÖRLÜ ORGANİK DELİGNİFİKASYON SİSTEMLERİ

- Nimz, H. H., Casten, R. 1985. Organosolv Pulping with Acetic Acid, Procs. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vancouver, B.C, Canada, 265-266.
- Norman, E., Olm, L., Teder, A. 1992. Methanol-Reinforced Kraft Pulping, Solvent Pulping Symposium, Boston, MA, 51-60.
- Paszner, L., Cho, P.H. 1987. Review of Catalysed Organosolv Pulping, Solvent Pulping- Promises & Problems Conference, Appleton, WI.
- Robertsen, L., Lonnberg. B., Hultholm, T. 1996. Diffusion of Alkali into Wood- a Key to Successful IDE-delignification. 12th International papermaking conference - progress '96, Lodz, Poland, 17-19 June 1996.
- Rydholm, S. A. 1965. Pulping Processes, Wiley-Intersci., New York.
- Santos, V., Parajo, J.C. 1995. Preliminary Evaluation of Acetic Acid-Based Processes for Wood Utilization" Holz als Roh und Werkstoff 53, 347-353.
- Sarkanen, K.V. 1990. Chemistry of Solvent Pulping, Tappi Pulping Conference Toronto, Ontario, Canada, 651-654.
- Sjostrom, E. 1993. Wood Chemistry, Fundamentals and Applications. Academic Press, San Diego, CA.
- Smook G. A. 1994. Handbook for Pulp and Paper Technologists. Angus Wilde Publications, Canada.
- Young, R.A. 1992. Acetic Acid Based Pulping. Solvent Pulping Symp. Boston, MA. 61-66.
- Young, R. A. 1998. Acetic Acid-Based pulping. In Environmentally Friendly Technologies for Pulp and Paper Industry, R. Young and M. Akthar (Eds.), John Wiley Sons. Inc., 133-156.