ÖZET

Pamuk sapından süper kritik akışkan faz ile elyaf üretimi

Buluş, mekanik olarak ince yonga haline getirilen pamuk saplarından süper kritik-N_2O ve/veya süper kritik-CHF_3 bileşikleri kullanılarak rejenere selüloz elyaf elde etme yöntemi ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Buluş,

a) ince yonga haline getirilen pamuk sapının seyreltik asetik asit çözeltisi ile muamele edilmesi,

b) seyreltik asetik asit çözeltisi ile muamele edilen pamuk sapından hemi-selüloz kısmı ayrıştırılarak selüloz hamuru elde edilmesi,

c) Selüloz hamurunun yapısındaki lignini uzaklaştırmak üzere, ağartma işlemine tabi tutulması,

d) İnstrictive viskozite değerindeki selüloz makro moleküllerinden selüloz ksantat elde edilmesi,

e) selüloz ksantat çözeltisinin nötralizasyon (kogülasyon) banyosundan geçirilir ve elyaf düzelerden çekilir.

işlem adımlarını içeren rejenere selüloz elyaf elde etme yöntemi olup, özelliği;

- c ve d işlem adımları arasında süper kritik-N_2O ve/veya süper kritik-CHF_3 çözeltisi kullanarak selüloz makro moleküllerini instrictive viskozite değerlerine ulaştırılması,

İşlem adımını içermesidir.

2. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; e işlem adımında bahsedilen kogülasyon banyosunun ağırlıkça %6-10 oranında H_2SO_4, ağırlıkça %10-30 oranında Na_2SO_4 ve ağırlıkça %1-4 oranında $ZnSO_4$ karışımı içermesidir.

3. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; e işlem adımında bahsedilen kogülasyon banyo sıcaklığının 40-60 ℃ olmasıdır.

4. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; e işlem adımında bahsedilen çekim işleminin 40-80 mt/dk hızda olmasıdır.

5. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; bahsedilen süper kritik-N_2O çözeltisinin 313-353 ℃ sıcaklıkta, 7-24,5 MPa basınç değerinde ve ağırlıkça %2,3-10 oranında oluşmasıdır.

6. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; bahsedilen süper kritik-CHF_3 çözeltisinin 26,1 C sıcaklıkta ve 48 atm basınç değerinde ve 1,6 dipol momentte oluşmasıdır.

7. İstem 1 ila 6'da bahsedilen yöntem ile elde edilen rejenere selüloz elyafın 450-550 ml/g viskoziteye sahip olmasıdır.

8. İstem 1 ila 6'da bahsedilen yöntem ile elde edilen rejenere selüloz elyafın parlaklığının %(ISO) 88-92 olmasıdır.

9. İstem 1 ila 6'da bahsedilen yöntem ile elde edilen rejenere selüloz elyafın kappa sayısının <0,5 olmasıdır.

10. İstem 1 ila 6'da bahsedilen yöntem ile elde edilen rejenere selüloz elyafın R18 değerinin %>95 olmasıdır.

11. İstem 1 ila 6'da bahsedilen yöntem ile elde edilen rejenere selüloz elyafın R10 değerinin %>92 olmasıdır.

12. İstem 1 ila 6'da bahsedilen yöntem ile elde edilen rejenere selüloz elyafın gamma sayısının 30-45 arasında olmasıdır.

TARİFNAME

Pamuk sapından süper kritik akışkan faz ile elyaf üretimi

Teknik Alan

Buluş, mekanik olarak ince yonga haline getirilen pamuk saplarından süper kritik-N_2O ve/veya süper kritik-CHF_3 bileşikleri kullanılarak rejenere selüloz elyaf elde etme yöntemi ile ilgilidir.

Tekniğin Bilinen Durumu

Günümüzün en başta gelen endüstri kollarından olan petrokimya endüstrisinin bu yüzyılın ikinci yarısından sonra hammadde darlığı ile karşı karşıya kalacağı düşünülmektedir. Bunun yanında, petrol ve petrol ürünlerinin fiyatlarının sürekli global krizlerle artması ve çevresel kirlenmeye yol açması gibi nedenlerle, lignoselülozik kökenli maddelerden elde edilen selüloz ve türevlerinin, petrol kökenli ürünlere ikame olarak önemini tekrar kazanacağı düşünülmektedir. Sentetik hammaddelerin birçoğu doğada kendiliğinden yok olmadığı için ciddi atık madde problemlerine neden olmakta ve yakıldıklarında zehirli maddeler çıkarmaktadırlar. Selüloz ham maddesi ise, doğadan yıllık olarak sağlanan ve çevreye zarar vermeden kullanıldıktan sonra yeniden geri kazanılabilen bir maddedir.

Ülkemizde her yıl hasadı yapılan yıllık bitkilerden elde edilen tarımsal atıkların potansiyeli toplam 37 milyon ton civarındadır. Bu potansiyelin orman ürünleri endüstrisinde kullanılabilirliğinin araştırılmasının ülke ekonomisi için bir gereklilik olduğu düşünülmektedir. Ülkemizde elde edilen tarımsal atık ise her yıl 36.940.000 ton civarında olup, tarımsal atıkları buğday sapı, arpa sapı, pamuk sapı, mısır sapı, ayçiçeği sapı, pirinç sapı, çavdar sapı, tütün sapı ve göl kamışı oluşturmaktadır (1). Tablo-1'de Türkiye'de tarımı yapılan bitki saplarının bir yılda elde edilen tahmini miktarları gösterilmektedir.

Tablo-1: Türkiye'de tarımı yapılan bitki saplarının bir yılda elde edilen tahmini miktarları

Yıllık Bitki	Yıllık Bitki Sapı Potansiyeli (Milyon Ton/Yıl)
Buğday sapı	18
Arpa sapı	8
Pamuk sapı	3,5
Ayçiçeği sapı	3
Mısır sapı	2,5
Kendir-kenevir	2

Tütün sapı	0,3
Çavdar sapı	0,24
Pirinç sapı	0,2
Göl kamışı	0,2

Uzun yıllardan beri yonga levha endüstrisinde değerlendirilen yıllık bitkiler, normal oduna göre yoğunluğu düşük materyallerdir. Dolayısıyla kompozit levha üretiminde, levhaların preslenmesi sırasında sıkıştırma faktörünün yüksek seçilebilmesi nedeniyle yoğunluğu düşük hammadde kullanılmasının levhanın direnç özelliklerini pozitif yönde etkilemektedir. Her gruptan ikişer adet üretilen levhalardan ilgili standartlara göre örnekler alındıktan bazı teknolojik özellikleri tespit edilmiştir. Sonuçta elde edilen kompozit levhaların standartlara göre uygunluğu araştırılmış ve genel amaçlar için kullanılabileceği belirlenmiştir. Tablo-2'de bazı yıllık bitkilerin kimyasal içerikleri verilmektedir.

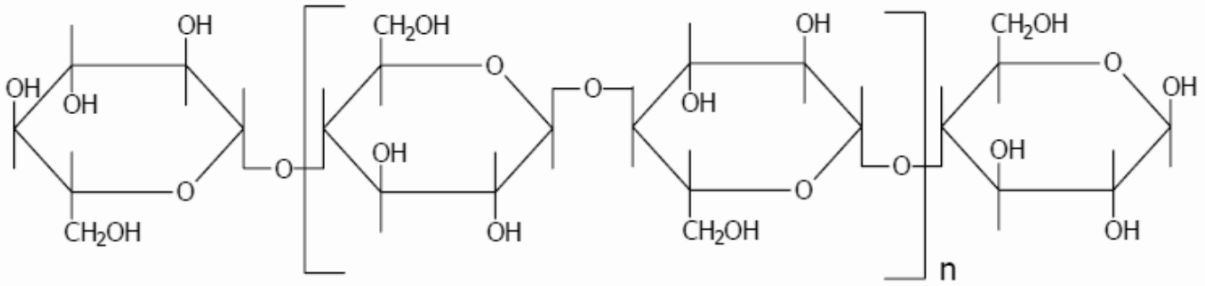
					Çözünürlük (%)			
Hammadde	Holo-selüloz (%)	Alfa-selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Alkol-Benzen (2/1)	%1 NaOH	Sıcak su	Soğuk su
Fıstık kabuğu	68,8	42,5	28	-	7	33,5	11,75	17
Fındık zurufu	55,1	34,5	35,1	8,22	1,63	50,4	20,9	18,2
Mısır sapı	67,5	44,5	20,2	8,1	13,0	44,7	18,1	17,4
Pamuk sapı	71,6	31,2	20,5	5,54	6,63	48,6	12,2	8,39
Yapraklı ağaç	70-78	38-50	30-35	0,35	2-6	14-20	2-7	4-6
İğne Y. ağaç	63-70	29-47	25-35	0,35	2-8	9-16	3-6	2-3

Türkiye'de, tarımsal atıkların değerlendirilmesinde kullanılan, gelenekselleşmiş kabul edilen teknolojilerden ileri teknolojilere kadar olan yelpazede, bu teknolojilerin üretilmeleri hatta uygulanmaları açısından ciddi bir boşluk vardır. Dolayısıyla biyoürünlerin üretilmeleri ile ilgili her teknolojinin geliştirilmesi ve uygulanması desteklenebilir görülmektedir. Odun dışı kaynaklardan bazı yıllık bitki atıkların depolama ve taşıma gibi sorunları elimine edilebilirse kompozit levha üretiminde kullanılması ile ekonomiye katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Selüloz türevlerinin üretiminde hammadde olarak odundan izole edilen çok veya az saflığa sahip selülozlar kullanılmaktadır. Selüloz türevlerinden üretilecek pek çok son ürünün elde edilebilmesi için üründe aranan bazı spesifikasyonlar (selülozun saflık derecesi ve yapısı v.b.) bulunmaktadır. Polimerler, tekrar eden monomerlerden oluşan zincir halindeki moleküllerdir ve moleküller bir arada bir takım çekim kuvvetleri sayesinde durmaktadırlar. Selüloz molekülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşmaktadır. Bu

birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi (DP) denir ve birbirlerine 1,4-β- glukozidik bağlarla bağlanmış olup, her iki birimden birisi diğerine göre 180 derecelik bir dönüşle bağlanmaktadır. Bunun sonucu olarak da gerilimsiz lineer bir yapı ortaya çıkmaktadır.

Selüloz, kağıt ve karton gibi temel kullanım alanları dışında polimerik bir ürün olması sebebiyle de bir çok kullanım alanı bulmaktadır. Selüloz molekülü (1) doğrusal ve doğal bir polimer olup, her bir monomer ünitesi üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan üç adet hidroksil grubu taşımaktadır. Bu OH gruplarının bir başka selüloz zincirinin OH grubuyla bağlanma özelliğine sahiptir. Hidrojen bağları denilen bu bağlar selüloz moleküllerinin hidrofil (suyu seven) özellik kazanmasını sağlamaktadır.



(1)

Selülozun kimyasal değişikliklere uğraması sonucu oluşturduğu ürünlere selüloz türevleri denmektedir. Selüloz, türevlerine dönüşürken hidroksil grupları reaksiyona girmektedir ve böylelikle inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri, bazlar ile alkolatları ve asitlerle oksidasyon ürünlerini oluşturduğu gibi halojenürler, aminler ve bazı komplekslerle de reaksiyona girmektedir. Endüstriyel olarak selülozun en önemli türevleri selüloz esterleri ve eterleridir. Selüloz esterleri ve eterleri meydana gelmeden önce alkali selüloz oluşturulması, uygulanması gereken bir başlangıç işlemidir. Selülozun oksidatif reaksiyonları ve halojenürlerle verdiği türevleri, kağıt hamurun ağartılması sırasında meydana gelen arzu edilmeyen reaksiyonlardır.

Viskoz rayon, selüloz esterleri (asetatlar, propiyonatlar, butiratlar, nitratlar) ve selüloz eterlerinin (karboksimetil, etil, metil) üretimi için genellikle ön hidrolizli kraft ve asit sülfit yöntemiyle elde edilen, alfa-selüloz oranı yüksek çözünebilir hamurlar kullanılmaktadır. Selüloz sıradan çözücülerde çözünmediğinden türev oluşturmanın amacı, selüloz bileşiğinin genel çözeltiler içerisinde çözünmesini sağlamaktır. Böylece bu çözünürlük lif, film ve plastiklerin uygun bir teknoloji ile oluşumunu mümkün kılmaktadır. Selüloz türevlerinin hazırlanması sırasında selüloz molekülü içerisindeki sübstitüe grupları ortaya çıkarılmakta olup bu işlem, fiziksel özelliklerde değişikliklere sebebiyet vermektedir. Bu da selüloz türevlerinin endüstriyel açıdan kullanışlılığını belirlemektedir. Bu etki hem doğal sübstitüe grupları tarafından hem de sübstitüsyon derecesi tarafından ortaya çıkarılmaktadır. Gerek selülozun gerek selüloz

türevlerinin mekanik ve fiziksel özellikleri ortalama molekül ağırlıklarına göre değişim göstermektedir. Molekül ağırlığındaki herhangi bir artış direnç değerlerinin artması yönünde bir etki yapmaktadır. Fakat bu etkinin derecesi belli bir seviyeden sonra azalmaktadır.

Selüloz ksantat ise rejenere selüloz üretiminde önemli bir ara madde olup, bu reaksiyonun sınıflandırılması oldukça zordur. Ditiyokarbonik asit (ksantagonik asit) esasında bir esterden çok tuz karakteri göstermektedir. Selüloz ksantat, viskoz rayon ve selülozik film hazırlama proseslerinde, oluşumu ile büyük öneme sahip bir selüloz türevidir. İşlemin ilk basamağında selüloz %18'lik NaOH ile muamele edilmekte ve elde edilen alkali selülozun CS2 ile işleme sokulmasıyla ortaya çıkan reaksiyonla selüloz ksantat elde edilmektedir.

Bitki hücre ve çeperi üç ana bileşenden meydana gelmekte olup, bahsedilen bileşenler lignin, selüloz ve hemiselülozlardır. Aslında bitkilerde iskeleti oluşturan yapı, matriks şeklinde dizilen bu yapıdır. Ağaçların iskeleti lignin, selüloz ve hemi selülozlardan meydana gelmektedir. Selüloz, zincir şeklinde dizilen glikoz birimlerinden oluşmaktadır. Bunlar önce zincir demetleri şeklinde yan yana dizilmektedirler ve daha sonra da hücre katmanlarını meydana getirmektedirler. Yarı selülozlar, selülozla birlikte onun yanında şekilsiz olarak dizilmektedir. Lignin ise şekilsiz olmakla birlikte hem selülozları hem de yarı selülozları örtmektedir. Şekil-1'de odun hücresinin (H) genel görünümü verilmektedir

Odun hücreleri (H), lignince zengin olan orta katman (ML) bölgesinde birbirine ligninle bağlanmaktadır. Buradaki lignin miktarı toplam ligninin %25-30'u civarındadır. Primer hücre duvarı (P) rastgele dizilmiş selüloz esaslı mikro ipliklerden meydana gelmektedir. Hem lignin hem de selüloz birlikte orta katman tabakası olarak adlandırılmaktadır. İkincil hücre duvarı ise alt, ara ve üst olmak üzere 3 katmandan oluşmaktadır. Alt (S1) ve üst katmanlar (S3) ince, ara katman (S2) asıl ana katmandır. Kalınlıkları hücre tipine ve mevsime göre değişmektedir. Bazı hücrelerde en içte pütürlü (W) bir katman daha bulunmaktadır.
Ara katman (S2) kalın olduğundan, sahip olduğu mikro iplikçiklerin dizilişi selüloz için önem taşmaktadır. Çapraz doğrultudaki bu diziliş, elyafın mekanik ve fiziksel mukavemeti açısından önemlidir ve selülozdaki bu doğrultu mikro iplikçik açısı olarak adlandırılmaktadır.

Selüloz, hücre duvarının ikincil kısmında (ara katmanda) bol olarak bulunmaktadır. Bu kısımda selüloz zincir halkaları yan yana dizilip zinciri oluştururken, zincirler birbirlerine yan yana bağlanarak tabakalar halinde de dizilirler. Daha sonrada tabakalar üst üste katlar halinde dizilirler. Tabaka şeklinde dizilmede, içindeki glikoz nedeniyle iki farklı yapı görülmektedir. Bu yapılara alfa selülozu ve beta selülozu denilmektedir. Alfa selülozunda (A) tabakalardaki kristallerin eksenleri aynı çizgi üzerinde dizilirken, beta selülozunda (B) şaşırtmacalı

dizilmektedir. Şekil-2'de alfa selüloz ve beta selülozun dizilişlerinin şematik görünümü verilmektedir.

Bir selülozda her iki dizilişi de görmek mümkün olmakla birlikte buna selüloz kristallerinin dizilişi de denilmektedir. Alfa diziliş yarı kararlı bir diziliş şekli iken, beta diziliş daha kararlı bir yapıdadır. Tüm alfa dizilişler yüksek basınç ve sıcaklıkta, asidik veya alkali ortamda beta dizilişe dönebilmektedir.

Odun içerisinde bulunan lignin, selüloz, hemiselüloz polimerlerinden ekstraksiyon işlemleri sırasında ligninin %95'i uzaklaştırılmaktadır. Ağartma esnasında diğer renkli pigmentler ve lignin miktarının odun hamuru içerisinden uzaklaştırılmasıyla bağlantılı olarak beyazlık derecesi artmaktadır. Püre halindeki hamuru klor, alkali, hipoklorit ve klordioksit kimyasal maddeleri ile bir dizi ağartma işlemine tutulmasını, 1970'li yıllarda oksijen ile lignin parçalanması kimyasal maddeler ile pişirmeden sonra ve ağartmadan önce prosese eklenmesi izledi. Ağartma proseslerinde ana hedef ağartma maliyetlerini düşürecek ve çevresel etkileri minimize edecek prosesleri geliştirmek olmuştur.

Tekniğin bilinen durumunda uygulanan lignin parçalama reaksiyonu şu şekildedir;

- 20-30 metre yüksekliğindeki öğütme kaplarında, cipsler 30 dakika süresince 170C°'de pişirilir,
- Pişirme işleminin ardından sıcaklık 10 atm basınç altında 140-180C°'de sabitlenir,
- Öğütme kabının alt sıcaklığı 65C°'ye sabitlenir,
- Son aşamada aşağıda gösterilen reaksiyonlar gerçekleşir.

$$R\text{-}R' + NaOH \rightarrow R''COONa + ROH \text{ (Lignin: R-R')}$$

$$R\text{-}R' + Na_2S \rightarrow \text{Mercaptans} : H_2S; NaSH, Na_2S$$

a. Kimyasal geri kazanımı

$$2NaR + O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 \text{ (Lignin: NaR)}$$

b. Kostikleme

$$Na_2CO_3\,(aq) + Ca(OH)_2\,(s) \rightarrow 2NaOH\,(aq) + CaCO_3\,(s)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

(2)

Kappa sayısı, Kraft selüloz hamurunda kimyasal işlemlerden sonra kalan lignin miktarının derecelendirilmesidir. Kappa sayısının belirlenmesinde kullanılan TAPPI-T236 om-99 metodu lignin miktarı tayin yöntemidir. Bu yöntem nispi sertlik, ağartabilme veya hamurun delignifikasyon derecesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Yöntemde belirtilen koşullar altında nem içermeyen hamurun, 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi kullanılarak volumetrik titrasyon yöntemiyle çözeltinin sarfiyatına göre kappa sayısı hesaplanmaktadır. Düşük kappa sayısı selülozda düşük lignin bulunduğunu gösterirken yüksek sayı ise yüksek lignin olduğunu göstermektedir.

Kimyasal lif çekim yöntemleri ise, yaş çekim, kuru çekim ve yumuşak çekim olmak üzere üç çeşittir. Kuru çekim yöntemi, polimer çözeltisini hazırlamak için kullanılacak çözücü maddelerin kolay uçucu, yani kaynama noktası düşük bir madde olması gereklidir. Böyle bir çözelti; düzelerden sabit basınç altında ve içinden sıcak hava akımı geçen odalara püskürtülürse, çözücü kolayca buharlaşmakta ve geriye filament şeklinde biçimlenmiş polimer madde kalmaktadır. Asetat, triasetat, akrilik lifleri kuru çekim yöntemiyle elde edilmektedir.

Yumuşak çekim yönteminde, herhangi bir çözücüde çözünmeyen termoplastik (ısı ile şekil değiştirebilen) özelliğe sahip polimerler, yumuşak çekim yöntemiyle filament haline getirilmektedir. Bu yöntemde; cips halindeki polimer maddeler erime noktası üzerindeki sıcaklıkta sıvı (eriyik) hale getirilmektedir. Erimiş polimer; bir pompa yardımıyla sabit basınç altında, düze başlıklarından içinden soğuk hava akımı geçen odalara püskürtülür, erimiş polimer, soğuk odalarda filament halinde katılaşır. Poliamid, poliester ve poliüretan yumuşak çekim yöntemiyle elde edilmektedir.

Viskoz elyafı, filament halde (Viskoz rayon) ve ştapel halde (Viskon) olmak üzere genellikle iki şekilde elde edilmektedir. Viskoz üretimi için odundan ve linterden elde edilen selüloz hammaddesi kostik soda ve sodyum bisülfit ile işlem görerek yabancı maddelerden arındırılmaktadır. Selüloz hamuru, kostik soda çözeltisi (NaOH) ile işlem görerek alkali selüloz haline dönüştürülmekte ve alkali selüloza, ön olgunlaştırma işleminden sonra karbon sülfür (CS2) ilave edilerek selüloz ksantenat elde edilmektedir. Seyreltik sodyum hidroksit ilavesi ile de ham viskoz çözeltisine dönüştürülmektedir. Filtreleme ve ard olgunlaştırma işleminden sonra viskoz çözeltisi asitli bir banyoya düzelerden fışkırtılarak, yaş çekim yöntemiyle katı halde viskoz filamentleri elde edilmekte olup, tek delikli düze başlığından elde edilen filamente “monofilament”, çok delikli düze başlığından elde edilen filamente de “multifilament denmektedir. Katılaşan filamentler, germe yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra bobine sarılarak viskoz rayon iplik elde edilmektedir.

Mevcut teknikte uygulanan bir başka yöntemde Lyocell metodudur. Lyocell metodu, eş zamanlı su buharı ve yoğun kesim altında, sıcak çözgen odun özünü çözmektedir. Bu üretim biçimi çok temiz olup, çok viskoz olan çözelti sulandırılmış çözelti içerisine ekstrude edilmektedir. Bu çözgen eğirme ve yıkamadan ayrılıp geri kazanılmaktadır. Etkin çözgen geri kazanımı maliyeti düşürmek ve de başarılı proses için anahtar kriter olup, lifler dairesel kesite sahip filament ve stapel halde üretilebilmektedir.

Lyocell metodunda N-metil morfolin – N-oksitin kullanıldığında ikinci reaksiyonların gelmesi nedeniyle polimer zincir uzunlukları farklı ve polimer yan gruplarında keto bileşiklerin meydana gelmesi nedeniyle elyafın mukavemeti düşmekte ve tüylülük artmaktadır.

Viskoz metodunda ise, viskoz çözeltisindeki selüloz moleküllerinin polimer derecesinin viskoz çekimine uygun hale gelmesi adımda NaOH çözeltisi içerisinde bekleme süresi 6 saatin üzerindedir. Bu çok uzun bir süredir ve prosesi süresini uzatmaktadır.

Tekniğin bilinen durumunda yapılan çalışmalar sonucu belirlenen bitkilerin lif uzunlukları, lif mikroneri, liginin miktarları, selüloz miktarları karşılaştırıldığında; lif uzunluğu, lif mikroneri, lignin içeriği ve α selüloz miktarlarının farklı olmasından dolayı pamuk sapının farklı bir selüloz ham madde kaynağı olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. Yapılan bir çalışmada pamuk sapının %43,8 oranında α selüloz ve %15,4 oranında lignin içerdiği tespit edilmiştir [1].

Yine yapılan bir çalışmada bazı bitki saplarının içerdiği kimyasal bileşikler tespit edilmiş ve elde edilen veriler tablo-3'te verilmektedir [2].

Tablo-3: Bazı bitki saplarının içerdiği kimyasal bileşikler

Bileşik (%)	Mısır Bitki Sapı	Kanola Bitki Sapı	Palm Ağaçı yaprak sapı	Pamuk Bitki Sapı
Kül içeriği	24,9	6,6	9	2,2
Selüloz	39	36,6	45	58,5
Holoselüloz	82,1	73,6	74,8	72,9
Hemi selüloz	42	42	29,8	14,4
Liginin	7,3	17,3	27,2	21,4
Nem içeriği	7,3	0	5	17,5

Tekniğin bilinen durumunda yapılan bir diğer çalışmada ise, pamuk sapı ve aynı yıl yetişen farklı bitkiler ve ağaçların kimyasal analizleri karşılaştırılmıştır. Yine aynı çalışmada pamuk sapının lif özellikleri belirlenmiş ve kağıt yapımında kullanılan diğer liflerle karşılaştırılmıştır. Bahsedilen çalışmalar sonucu elde edilen veriler tablo-4 ve tablo-5'te verilmektedir.

Tablo-4: Pamuk sapının ve aynı yıl yetişen farklı bitkiler ve ağaçların kimyasal analiz sonuçları

Hammadde	Holo-selüloz (%)	Selüloz (%)	Alfa selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Silika (%)	Soğuk suda (%)	Sıcak suda (%)
Pamuk sapı	75,6	45,5	39,8	18,2	2,52	0,48	11,7	15,3
Buğday sapı	77	52,1	39,8	18,1	7,04	5,43	7,7	12,4
Pirinç sapı	70,9	48,2	35,6	17,2	16,6	14,9	10,7	16,2
Çavdar sapı	74,1	51,5	44,4	15,4	3,2	1,5	10,2	13
Kenaf sapı	77,9	54,4	37,4	14,5	4,1	-	12,8	11,7
Bambu	70,5	53,4	43,3	24,5	1,4	-	-	6,5

Hammadde	Elyaf uzunluğu (mm)	Elyaf genişliği (mikrometre)	Lumen (mikrometre)	Hücre duvar kalınlığı (Mikrometre)
Pamuk sapı	0,81	24,98	16,75	4,12
Buğday sapı	0,74	13,2	4,02	4,59
Pirinç sapı	0,89	14,8	6,4	4,2
Kanola sapı	1,17	23,02	12,5	5,26
Çam ağacı	3-7	32-48	15-30	13-17

Pamuk sapının yapısında bulunan lignin ve hemi selüloz polimer yapıları ayrıştırıldıktan sonra konvansiyonel yöntemlerde pre-aging curve olarak adlandırılan ön bekletme veya yaşlandırma işlemi NaOH çözeltisinde süresi 250 dakika sürmektedir. Dolayısıyla prosesin süresi ve maliyeti yüksektir.

Tekniğin bilinen durumunda yıllık bitki saplarının değerlendirilmesi ile ilgili olarak TR 2011 11466 numaralı patent başvurusuna rastlanılmıştır. Buluş, ses ve ısı yalıtımına ciddi bir katkı sağlamak üzere geliştirilen bir yüzey kaplama malzemesi ile ilgili olup, öğütülmüş lif kaynağı veya yıllık bitki sapı, bağlayıcı reçine ve tercihen renklendirici pigment maddelerden oluşmaktadır. Elde edilen yüzey kaplama malzemesi su ile karıştırılıp on beş yirmi dakika bekletildikten sonra her türlü yüzeye plastik mala ile uygulanmaktadır.

CN101298701A numaralı Çin patent başvurusu, bir pamuk sapı deri lifinden keten iplik üretim yöntemi açıklanmaktadır. Ancak söz konusu başvuruda pişirme ve ağartma adımları içermemekte ve elyaf çekimi için uygun viskoz çözelti hazırlanmamaktadır. Uygulanan ve uygulanmayan işlem adımları elde edilen elyafların özelliklerini değiştirmektedir.

Bir diğer başvuru ise, 'Pirinç saplarından lif ve nonwoven kumaş üretimi' başlıklı TR 2017 17752 numaralı patent başvurusudur. Buluş, tarımsal atıkların değerlendirilmesinde yeni bir

yöntem, tekstil sektöründe bitkisel lifler sımfırıda kullanılabilecek yeni bir tekstil hammaddesi ve nonwoven (dokusuz) kumaş üretilmesi ile ilgilidir. Bu buluş, atık pirinç saplarına ön bazik işlem uygulanması, ard işlemler, taraklama ve iğneleme adımlarından oluşan üretim sürecini kapsamaktadır. Buluşa konu olan yapılanma, standart atmosfer şartlarında (oda sıcaklığında) 1:20 flotte oranında %20 NaOH (Sodyum Hidroksit), %2 Pektinaz enzimi (Bioprep 3000 L Alfa Kimya), %2 noniyonik ıslatıcı içerisinde 10 gün bekletilerek ön işlem uygulanır. Daha sonra enzimin aktivasyonunu sonlandırmak ve yumuşatmak için 40℃'de 30 dakika deterjan + yumuşatıcı yıkaması yapılır. Tarak makinesinde 10/ 1 oranında (10: pirinç sapı lifi, 1: %100 pamuk) pamuk ile birlikte taranarak tarak bandı üretilir. Tarak bandı iğneleme işleminden geçirildikten sonra nonwoven (dokusuz) kumaş elde edilmesini içermektedir.

Sonuç olarak yukarıda bahsedilen olumsuzluklardan ve eksikliklerden dolayı, ilgili teknik alanda bir yenilik yapma ihtiyacı ortaya çıkmıştır.

Buluşun Amacı

Mevcut buluş, yukarıda bahsedilen gereksinimleri karşılayan, tüm dezavantajları ortadan kaldıran ve ilave bazı avantajlar getiren, pamuk sapından süper kritik akışkan faz ile elyaf üretimi ile ilgilidir.

Buluşun ana amacı, pamuk sapından süper kritik akışkan faz prosesi kullanarak az veya çok saflıkta rejenere selüloz elyafının elde etmektir.

Buluşun amacı, farklı bir selüloz ham madde kaynağı olarak kullanılan pamuk sapından selüloz elyafı –selüloz lifi elde etmektir.

Buluşun amacı, selüloz ham madde kaynağı olarak kullanılan pamuk sapından lignini uzaklaştırdıktan sonra alfa selülozu ayrıştırarak selüloz elyafı elde etmektir.

Buluşun amacı, sürdürülebilir ve yenilenebilir lignoselülozik kökenli yeni kaynakları değerlendirmektir.

Yukarıda anlatılan amaçların yerine getirilmesi için buluş,

a) ince yonga haline getirilen pamuk sapının seyreltik asetik asit çözeltisi ile muamele edilmesi,
b) seyreltik asetik asit çözeltisi ile muamele edilen pamuk sapından hemi-selüloz kısmı ayrıştırılarak selüloz hamuru elde edilmesi,

c) selüloz hamurunun yapısındaki lignini uzaklaştırmak üzere, ağartma işlemine tabi tutulması,
d) instrictive viskozite değerindeki selüloz makro moleküllerinden selüloz ksantat elde edilmesi,
e) selüloz ksantat çözeltisinin nötralizasyon banyosundan geçirilmesi ve düzelerden elyafın çekilmesi,

işlem adımlarını içeren rejenere selüloz elyaf elde etme yöntemi olup, özelliği;

- c ve d işlem adımları arasında süper kritik-N_2O ve/veya süper kritik-CHF_3 çözeltisi kullanarak selüloz makro moleküllerini instrictive viskozite değerlerine ulaştırılması,

işlem adımını içermektedir.

Buluşun yapısal ve karakteristik özellikleri ve tüm avantajları aşağıda verilen detaylı açıklama sayesinde daha net olarak anlaşılacaktır ve bu nedenle değerlendirmenin de bu detaylı açıklama göz önüne alınarak yapılması gerekmektedir.

Buluşun Anlaşılmasına Yardımcı Olacak Şekiller

Şekil-1: Odun hücresinin genel görünümüdür.
Şekil-2: Alfa selüloz ve beta selülozun dizilişlerinin şematik görünümdür.

Çizimlerin mutlaka ölçeklendirilmesi gerekmemektedir ve mevcut buluşu anlamak için gerekli olmayan detaylar ihmal edilmiş olabilmektedir. Bundan başka, en azından büyük ölçüde özdeş olan veya en azından büyük ölçüde özdeş işlevleri olan elemanlar, aynı numara ile gösterilmektedir.

Parça Referanslarının Açıklaması

A. Alfa selüloz
B. Beta selüloz
H. Odun hücresi
ML. Orta katman
S1. Alt katman
S2. Ara katman
S3. Üst katman
P. Primer hücre duvarı
W. Pütürlü katman

Buluşun Anlaşılmasına Yardımcı Olacak Bileşik Referans Numaraları

(1) Selüloz molekülü

(2) Lignin parçalanma reaksiyonu

(3) Selüloz molekülünün süper kritik akışkan N_2O ile reaksiyonu

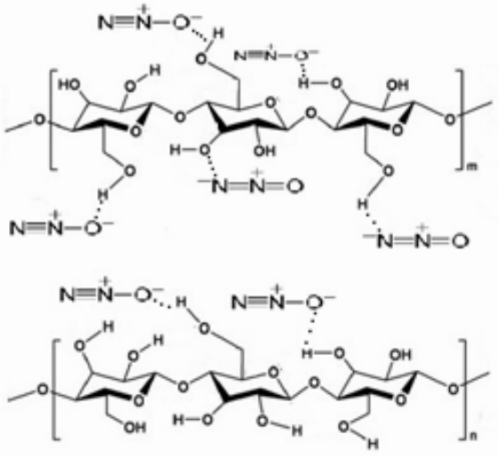
(4) Selüloz molekülünün süper kritik akışkan CHF_3 ile reaksiyonu

Buluşun Detaylı Açıklaması

Bu detaylı açıklamada, mekanik olarak ince yonga haline getirilen pamuk saplarından süper kritik akışkan faz ile elyaf elde etme yöntemi, sadece konunun daha iyi anlaşılmasına yönelik olarak ve hiçbir sınırlayıcı etki oluşturmayacak şekilde açıklanmaktadır.

Pamuk saplarından elyaf elde etmek üzere kullanılan N_2O süper kritik (SC) akışkan, 313 -353 ℁ sıcaklık ve 7,00- 24.5 MPa basınç de ğerlerinde, ağırlıkça %2,3-10 oranında oluşmaktadır. Diazot monooksitin (N_2O) optimum süper kritik akışkanlığa geçiş değeri ise, 71 bar (7,1 Mpa) ve 36,5 ℃'dir. Bu ortamda selüloz/ N_2O /H_2O bulunmaktadır. Bu akışkan içerisinde yer alan selüloz makro moleküleri arasındaki H-O yerine SC N_2O–H bağları yer almaktadır. Basınç ve sıcaklık değiştirildiğinde N_2O selüloz makro molekülü ile iyonik veya kovalent bağ yapmadığından N_2O tekrar gaz faza geçmekte ve tekrar kullanılabilmektedir.

Süper kritik faz prosesinde N_2O ve/veya CHF_3 bileşikleri belirtilen basınç ve sıcaklıkta akışkan fazda olup, sıvı, katı veya gaz fazda değildir. Bileşiklerin, süper kritik fazda selüloz çözeltisi içerisine difüzyonu hızlanmakta, selüloz makro molekülleri arasına penetrasyonu artmakta ve çözgen olarak makro moleküller ile hidrojen köprü bağları oluşturmaktadır. Bu adımda N_2O de kısmı negatif yüklü oksijen atomu ile kısmı pozitif yüke sahip selüloz molekülündeki 6. Karbonun hidroksil grubundaki hidrojen atomu ile köprü bağı oluştururken CHF_3 da kısmı negatif yüklü flor atomu ile kısmı pozitif yüke sahip selüloz molekülündeki 6. Karbonun hidroksil grubundaki hidrojen atomu ile köprü bağı oluşturmaktadır. Bu adımda selüloz makro molekülünün kendi içerisinde ve makro moleküller arası OH yani hidroksilde oksijen atomunun negatif yük değerinden kaynaklı hidrojen köprü bağları mevcuttur. Negatif değerliliği yüksek olan N_2O deki oksijen veya CHF_3 deki flor atomu selüloz makro molekülleri arasına girerek hidroksil grubundaki hidrojen atomları ile köprü bağları oluşturmakta ve bu şekilde makro moleküler bağları azalarak instrictive viskozite değerine ulaşmaktadır. Süper kritik faz prosesi sayesinde, mevcut teknikte kullanılan konvansiyonel NaOH tepkimelerindeki gibi selüloz zincirinde bağ kopmaları gerçekleşmeden polimer zincir uzunluğunu aynı kalmakta ve instrictive vizkozite değerine ulaşılmaktadır.

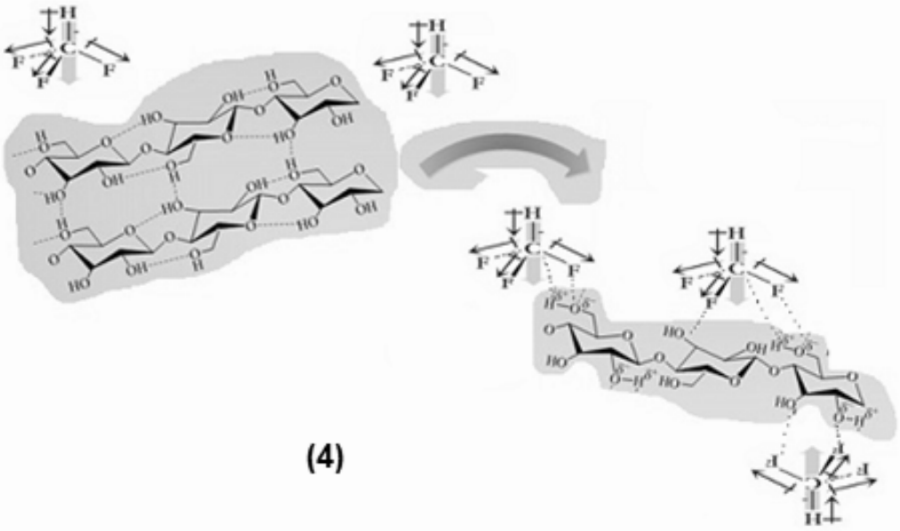


(3)

Proses bitiminde N_2O veya CHF_3, süper kritik basınç ve sıcaklık değerleri değiştirilerek tekrar gaz faza geçirilmekte ve tekrar geri kazanılmaktadır.

Süper kritik – CHF_3 akışkanı Pc 48.0 atm de 26,1 ℃' de dipol momenti (db) 1,6 dır. Flor (δ-) atomu, Oksijen (δ-) atomuna göre daha elektronegatiftir. Bu nedenle selüloz makro molekülündeki moleküler arası ve molekül için hidrojen atomları Flor atomuna bağlanmayı tercih ederler. Bağ elektronları elektronegativitesi büyük olan atom tarafından çekilir. Böylece bir kutuplaşma meydana gelir. Elektronsuz kalan ve kısmi pozitif yüklü olan hidrojen, elektronegativitesi yüksek komşu atom ile elektrostatik etkileşime girerek bir tür köprü atom haline gelir işte bu hidrojen, Flor atomu ile hidrojen bağı yapmaktadır.

CHF_3 yapısı polardır. Bundan dolayı CHF_3 bağ yapma enerjisi selüloz molekülündeki OH gruplarının moleküller arası hidrojen atomu ile bağ yapma enerjisinden daha düşük olduğundan H δ+ – F δ-bağı oluşması daha kolay olur. H δ+ ---------F δ-



(4)

CHF_3'ün polar olması ve dipol momenti 1,6 olması nedeniyle selüloz makro moleküler arasındaki 6. Karbon atomuna bağlı hidroksil gruplarındaki hidrojen (δ+) atomu ile Flor (δ-) atomu hidrojen bağı yaparlar. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için süper kritik (SC) akışkan faz Pc 48.0 atm'de 26,1 ℃'de olması nedeniyle CHF_3'ün selüloz makro moleküler arası penetrasyonu ve difüzyonu çok kolay olur. Bu ortamda Selüloz/CHF_3/H2O vardır ve normal atmosfer basıncına geçildiğinde CHF_3 tekrar geri kazanılmaktadır.

CHF_3 tetrahedral, N_2O liner geometrik yapılarda olduklarından selüloz makro molekülleri arasına penetrasyonu daha kolay gerçekleşmektedir. N-metil morfolin – N-oksit 117akb, CHF_3 67 akb, N_2O 44akb'dir. Bu yüzden CHF_3 ve N_2O difüzyon hızları da N-metil morfolin – N-oksit'e göre daha hızlı olmaktadır. Selüloz makro molekülleri arasına daha rahat ve hızlı girerek, makro molekülleri birbirine yakınlaştırıp, polimerin kristalizasyon derecesini artırmaktadır. Aynı zamanda çözeltinin polimer derecesini artırarak elde edilecek elyafın mekanik özelliklerinden olan kuru ve yaş mukavemet değerleri tenacity (cN/dtex) ile kuru ve yaş uzama oranlarının Elongation (%) değerlerini artırmaktadır.

<u>Pamuk saplarından süper kritik akışkan faz ile elyaf elde etme yöntemi:</u>

- Pamuk sapları mekanik olarak ince yonga haline getirilir,
- Pamuk sapı yongası otoklavda seyreltik asetik asit çözeltisi içerisinde 170 ℃' de 30 dakika beklenir (Asetik asit 90 ℃'den 170 ℃'ye 2, 67 ℃/dakikada ula şmaktadır),
- Pamuk sap yongası seyreltik asetik asit çözeltisi ile muamele edildikten sonra sodyum sülfit (NaS_2) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile 165 ℃'de 120 daki ka muamele edilerek hemi-selüloz kısmı ayrıştırılır ve %92,7 oranında selüloz hamuru elde edilir (elde edilen hamurun Kappa numarası 11,4, beyazlık derecesi ise %45 civarındadır),

- Selüloz hamuru yapısındaki lignini uzaklaştırmak üzere, önce 5 bar basınç altında ve 100 ℃'de NaOH ve MgSO4 ile, ardından 65 ℃'de 60 d akika ClO_2 ile, ardından 75 ℃'de 90 dakika NaOH ve H2O2 ile, son a şamada 80 ℃'de ClO_2 ile 180 dakika ve 120 dakika muamele edilerek ağartma işlemine tabi tutulur (ağartma işlemi sonrasında Kappa numarası 1, beyazlık derecesi ise %89'a ulaşmaktadır),
- Süper kritik-N_2O ve/veya süper kritik-CHF_3 çözeltisi kullanılarak selüloz makro moleküller instrictive viskozite değerlerine ulaştırılır,
- İnstrictive viskozite değerindeki selüloz makro moleküller %18'lik NaOH içerisinde 50 ℃'de 220 dakika bekletilir ve akabinde 32 ℃'de %3 6'lık CS_2 çözeltisi ile muamele edilir ve selüloz ksantat meydana gelir,
- Selüloz ksantat çözeltisi, ağırlıkça %6-10 oranında H_2SO_4, ağırlıkça %10-30 oranında $NaSO_4$ ve ağırlıkça %1-4 oranında $ZnSO_4$ karışımı içeren 40-60 ℃'de nötralizasyon (kogülasyon) banyosundan geçirilir ve 40-80 mt/dk çekim hızı ile elyaf düzelerden çekilir.

Yukarıda bahsedilen yöntem ile elde edilen rejenere selüloz elyafın viskozitesi 450-550 ml/g, parlaklığı (brightness) %(ISO) 88-92, kappa sayısı ise <0,5'dir.

R18 değeri; %18'lik NaOH sulu çözeltisi içerisindeki selüloz hamurunda çözünen selüloz oranını R10 değeri ise, %10'luk NaOH sulu çözeltisindeki selüloz hamurunda çözünen selüloz oranını göstermektedir. Yukarıda bahsedilen yöntem ile elde edilen rejenere selüloz elyafta R18 değeri; %>95, R10 değeri %>92'dir.

Selüloz makro molekülünü oluşturan glikoz monomerlerinden her 100 molekülün, CS_2 ile oluşturduğu ksantanat grup sayısı gamma sayısını vermektedir. Buluş konusu yöntem ile elde edilen rejenere selüloz elyafın gamma ayısı 30-45 arasındadır.

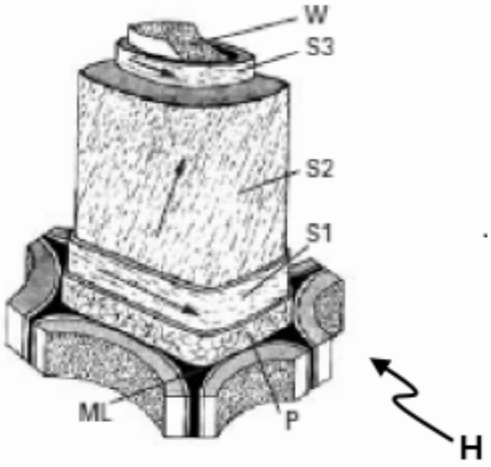
Süper kritik faz prosesi mevcut teknikte kullanılan konvensiyonel proseslerde yaşlandırma işlemi olarak adlandırılan ve lignini uzaklaştırılan selüloz çözeltisinin NaOH ile 240-300 dakika bekletilmesi işlemi yerine kullanılmaktadır. Böylelikle viskoz çekimine uygun instrictive viskozite yakalanmaktadır.

KAYNAKLAR

1- C. Ververis, K. Georghiou, N. Christodoulakis, P. Santas, R. Santas, Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production, Industrial Crops and Products, Volume 19, Issue 3, May 2004, Pages 245-254,

2- Zawawi Daud, Mohd Zainuri Mohd Hatta, Angzzas Sari Mohd Kassim, Halizah Awang, Ashuvila Mohd Aripin, Analysis the chemical composition and fiber morphology structure of corn stalk, Australian Journal of Basic and Applied Sciences 7(9):401-405,

3- Ahmet Tutus, Ahmet Cenk Ezici and Saim Ates, Chemical, morphological and anatomical properties and evaluation of cotton stalks (Gossypium hirsutum l.) in pulp industry, Scientific Research and Essays, Vol.5(12), pp.1553-1560, June 2010



Şekil-1



Şekil-2