

BÖLÜM 6

ENDÜSTRİYEL GAZLAR



Endüstriyel gazlar, ticari olarak üretilen ve diğer uygulamalarda kullanılmak üzere satılan bir gaz grubudur. Bu gazlar çoğunlukla çelik üretimi, tıbbi uygulamalar, gübre, yarı iletkenler vb. gibi endüstriyel süreçlerde kullanılır. Bu gazlar, hem organik hem de anorganik olabilir, havadan retifikasyon (ekstraksiyon) veya kimyasal sentez yöntemleriyle üretilmektedir. Sıkıştırılmış, sıvı veya katı yapılarda hazırlanarak saklanabilmektedir.

ENDÜSTRİYEL GAZLAR

Endüstride pek çok alanda azot, oksijen, CO_2 ve H_2 gibi anorganik gazlar kullanılmaktadır. Bunlardan N_2 , O_2 ve CO_2 ilk 50 kimyasal madde içinde yer alır. H_2 daha çok amonyak üretiminde kullanılır, üretimini tahmin etmek zordur. N_2 ve O_2 havanın sıvılaştırılmasıyla, CO_2 ve H_2 hidrokarbonların buhar-reforming prosesyle elde edilir.

Azot, paketlenmiş veya konserve edilmiş gıdalarda acılığa sebep olan kimyasal etkileri azalttığı için koruyucu olarak kullanılmaktadır.

Bu gazlar buharlaşırken çevrelerindeki ısıyı absorblayarak sıcaklığın düşmesine sebep olur. Bundan dolayı soğutucu olarak kullanılır, bu özelliğe "kriyojenik". bu özelliğe sahip gazlara da "kriyojen" adı verilir (Cryogen). Bu kavram -100°C 'nin altında soğukluk elde etmeyi ifade eder. uzay projelerinde ve askeri amaçla kullanılan füzelerde sıvı O_2 , H_2 ve F_2 'ın kullanılması buna örnektir. Diğer bir uygulama alanı, mikrodalga ve yüksek vakum pompalarıdır.

Kimya endüstrisinde ise, amonyak sentezinde, metalurjide, çelik endüstrisinde ve azot üretiminde kullanılmaktadır.

Kriyogenik sıvılar çelik kaplarda (tanklarda) veya çok geçirli vakum kaplarında (Dewar kabı) saklanır veya taşınır.

- Kriyogenik sıvıların üretilmesinde izlenen basamaklar
 - i. Gazın kritik sıcaklığının altına inilecekse; sıvılaştırma işlemi buharın sıkıştırılması ile yapılır.
 - ii. Soğutma, çift-borulu bir ısı değıştirmici de yapılır.
 - iii. Sıkıştırılmış gaz, genleştirme motorları veya türbinleri ile aniden genleştirilir.
 - iv. Sıvının buharlaştırarak soğutulması.
 - v. Donmuş kriyogenik sıvının süzülmesi veya uygun bir gözücü ile yıkanmasını takiben, safsızlıkların adsorpsiyon veya yüzeyde dondurma ile uzaklaştırılması.

1. KARBON DİOKSİT (CO_2)

1.1. Kullanım alanları

Karbon dioksit, oda sıcaklığında gaz halinde bulunur. $-78^\circ C$ 'nin altında katıdır ve genel-

likle "kuru buz" olarak adlandırılır.

Katı CO_2 , dondurma, et ve diğer gıdaların soğutulmasında kullanılır (Refrigerant = soğutucu). Diğer bir kullanım alanı kola gibi gazlı içeceklerin karbonasyonudur.

Sıvı CO_2 , yangın söndürücülerde ve karbonatlı içeceklerde kullanılır.

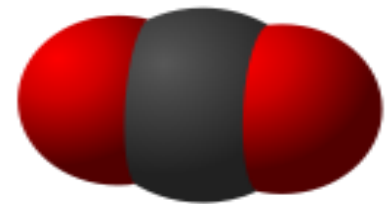
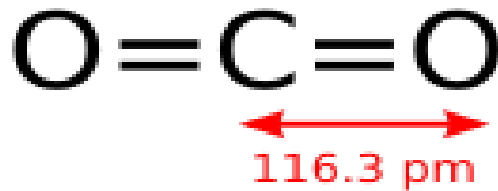
Gaz CO_2 , salisilik asit sentezi gibi pek çok kimyasal dönüşümde kullanılır.

Diğer bir kullanıldığı alan, süper kritik ekstraksiyonda ekstraksiyon çözücüsüdür.

Aşağıdaki çizelgede Çizelge 1) CO_2 'in kullanım alanları görülmektedir.

Çizelge 1. Karbon dioksit'in kullanım alanları
(Kaynak: Chemical Economics Handbook)

Katı ve sıvı	%
Gıda Endüstrisi - - - - -	51
İçeceklerin karbonasyonu - - - - -	18
Petrol ve gaz end. - - - - -	11
Kimyasal dönüşümler - - - - -	10
Metal işleme - - - - -	4
Gaz	83
Petrol ve gaz end. - - - - -	17
Kimyasal dönüşümler - - - - -	



Other names

Carbonic acid gas; carbonic anhydride; dry ice (solid)

CAS number

124-38-9

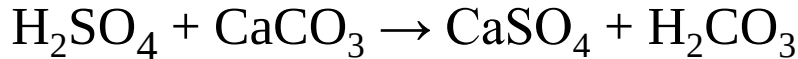
Properties

<u>Molecular formula</u>	CO ₂
<u>Molar mass</u>	44.0095(14) g/mol
Appearance	colorless gas
<u>Density</u>	1,600 kg/m ³ , solid; 1.98 kg/m ³ , gas
<u>Melting point</u>	−57 °C (216 K) (under pressure)
<u>Boiling point</u>	−78 °C (195 K), (<u>sublimes</u>)
<u>Solubility in water</u>	1.45 kg/m ³
<u>Acidity (pK_a)</u>	6.35 and 10.33
<u>Viscosity</u>	0.07 cP at −78 °C
<u>Dipole moment</u>	zero

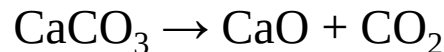
Karbondiyoksit (CO₂), tek bir karbon atomuna kovalent olarak bağlanmış iki oksijen atomundan oluşan bir kimyasal bileşiktir. Standart sıcaklık ve basınçta bir gazdır ve Dünya atmosferinde bu halde bulunur. Şu anda Dünya atmosferinde hacimce yaklaşık 375 ppm'lik küresel ortalama bir derişimdedir. Ancak bu oran hem konuma hem de zamana göre değişir.

Karbondiyoksit, kızılötesinde emildiği ve atmosferik ömrü sebebiyle önemli bir sera gazıdır. Bitkilerin solunumunda oynadığı rolden dolayı, karbon döngüsünün önemli bir bileşenidir. Katı haline, genellikle kuru buz denir. Karbondiyoksitin 5,1 atm'nin altındaki basınçlarda sıvı hali yoktur.

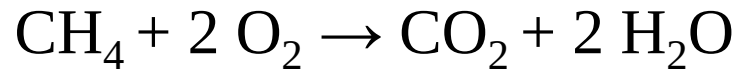
Karbondiyoksit, havanın damıtmasıyla çok az miktarda da olsa elde edilebilir, Genellikle asitlerin metal karbonatlarla verdiği reaksiyon sonucunda elde edilir. Örneğin, sülfürik asit ve kalsiyum karbonat (kireç taşı veya tebeşir) arasındaki reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



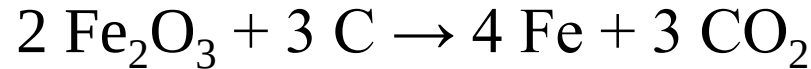
Kireçtaşının yaklaşık 850 °C'de ısıtılmasıyla yaygın olarak kullanılan bir kimyasal olan kireç (CaO) üretimi de CO₂ üretir:



Metan (doğal gaz), petrol damıtıkları (benzin, dizel, gazyağı, propan) ve ayrıca kömür ve odun gibi karbon içeren tüm yakıtların yanması karbondioksit ve çoğu durumda su verir. Örnek olarak metan ve oksijen arasındaki kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir.



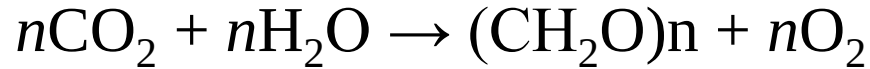
Demir, yüksek fırında kok ile oksitlerinden indirgenerek pik demir ve karbondioksit elde edilir:



Maya, şarap, bira ve diğer içkilerin üretiminde karbondioksit ve etanol, yani alkol üretir:



Tüm aerobik organizmalar, hücrelerin mitokondrilerinde karbonhidratları, yağ asitlerini ve proteinleri yükseltgediğinde CO₂ üretirler. CO₂, hayvanlar gibi heterotrof organizmalarda birincil enerji kaynağı ve ana metabolik yoldur ve ayrıca fotosentez için yeterli ışık olmadığında bitkiler gibi fototrof organizmalarda ikincil bir enerji kaynağıdır. Dahil olan çok sayıda reaksiyon aşırı derecede karmaşıktır ve kolayca tanımlanamaz. Fotoototroflar (yani bitkiler, siyanobakteriler) başka bir işleyiş biçimi kullanır: Havadan CO₂ emerler ve suyla birlikte karbonhidrat oluşturmak için reaksiyona sokarlar:

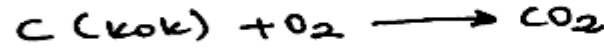


İnsan fizyolojisi

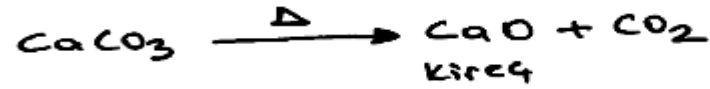
CO₂ kanda üç farklı şekilde taşınır. (Tam yüzdelere, arteriyel veya venöz kan olmasına bağlı olarak değişir). Çoğu (yaklaşık %80 - %90) kırmızı kan hücrelerindeki karbonik anhidraz enzimi tarafından bikarbonat iyonları HCO₃⁻'e dönüştürülür. %5 - %10'u plazmada çözünür. %5 - %10'u karbamino bileşikler olarak hemoglobine bağlanır.

- **Endüstriyel üretim**
- Karbon dioksit esas olarak altı işlemde üretilir:
- Amonyak ve hidrojen tesislerinde metanın CO_2 'ye dönüştürüldüğü bir yan ürün olarak;
- Karbonlu yakıtların yanmasından;
- Fermantasyonun bir yan ürünü olarak;
- CaCO_3 'ün termal ayrışmasından;
- Sodyum fosfat üretiminin bir yan ürünü olarak;
- Doğrudan doğal karbon dioksit gaz kuyularından

iv. Kokun yanmasıyla;



v. Kalsiyum karbonatın (kireç taşı) kalsinasyonu ile;



vi. Soda külü ve fosforik asitten sodyum fosfat üretiminde yan-ürün olarak;



1.2.1. Üretim prosesleri

i. Su buharı elde etmek için buhar kazanlarında kullanılan sıvı ya da katı yakıtların (fuel oil, doğal gaz, kömür gibi) yakılmasında yan-ürün olarak elde edilen proses:

Proses aşağıdaki basamaklardan oluşur

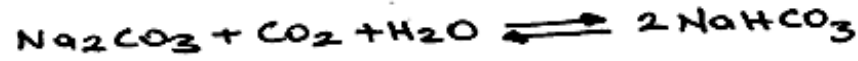
a. petrol, doğal gaz veya kok yakılır, yan-ürün olarak $345^\circ C$ 'de %15 CO_2 elde edilir (baca gazı)

b. Baca gazı saflaştırılır, iki adet sukruberden (scrubber = yıkama kulesi) geçirilerek su ile yıkanır.

c. CO_2 , etanolaminin sulu çözeltisi içinde

zıt akımlı seçici absorpsiyon yöntemi ile absorptanarak uzaklaştırılır.

Absorpsiyon çözeltisi olarak uzun süreden beri kullanılan Na_2CO_3 sistemi verimin düşük (% 10-18) olması sebebiyle günümüzde etanolamin sistemi kullanılmaktadır.



Reaksiyon, sıcaklığın düşürülmesi ve CO_2 'in kısmi buhar basıncı artırılarak sağa, NaHCO_3 'ün ısıtılması ile sola kaydırılabilir. Ancak, verim düşük olduğu için iyi bir absorpsiyon yöntemi değildir.

4. CO_2 -etanolamin çözeltisi, reaktivatöre pompalanır. CO_2 ve buhar üst kısmından bir soğutucuya gönderilir ve buhar yoğunlaştırılarak ayrılır.

d. CO_2 , içerdiği H_2S ve aminden arındırılmak için permanganat sükruberine gönderilir.

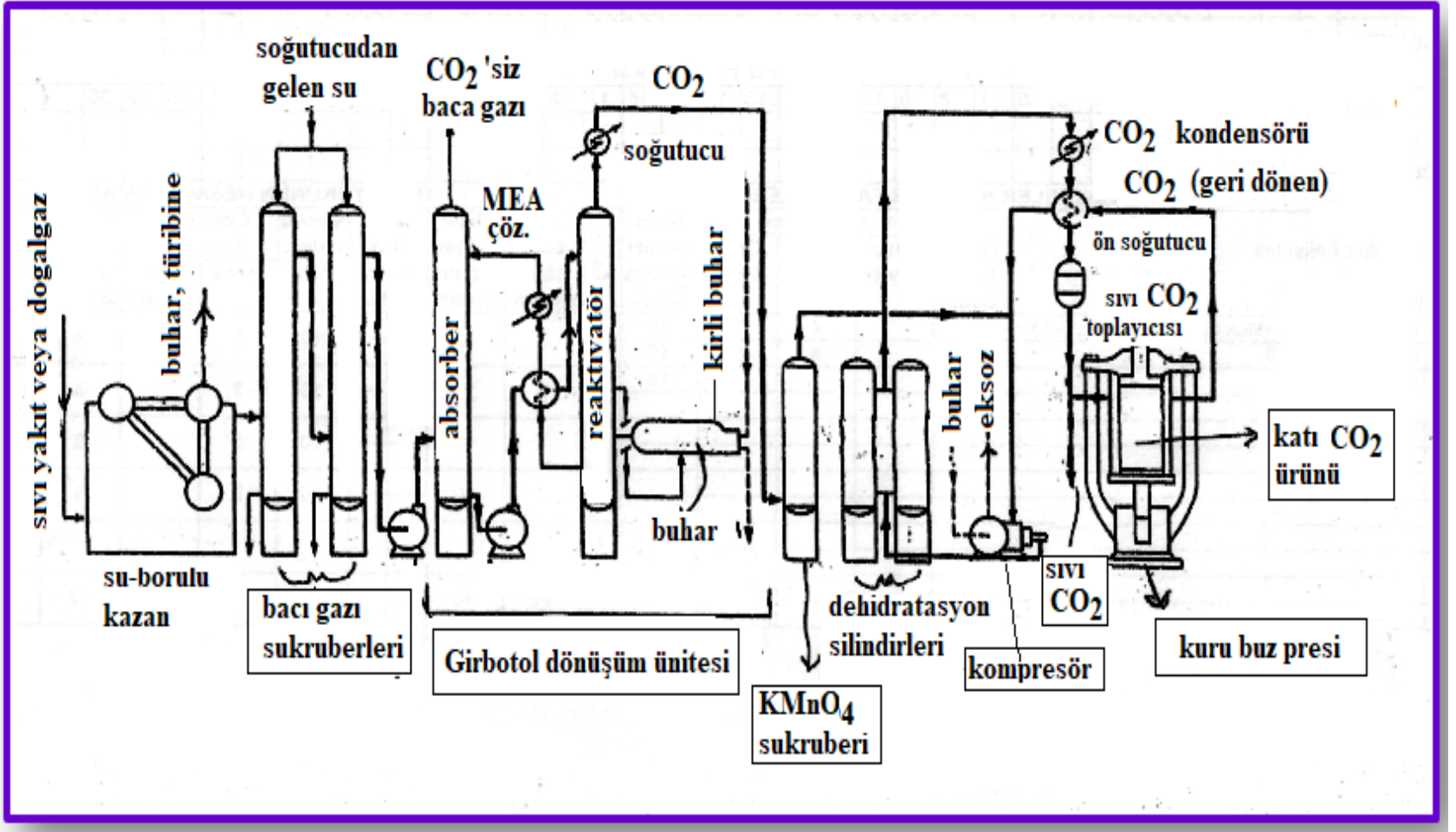
e. Sükruberden çıkan saf CO_2 içindeki az miktardaki sudan kurtulması için bir kompresörde 200 kpa basınç uygulanarak dehidratasyon silindirlerine gönderilir.

- f. içindeki sudan ayrılmış gaz CO_2 kondensöründen ve ön soğutucudan geçirilerek tamamen sıvılaştırılır.
- g. sıvı CO_2 'in bir kısmı kuru-buz haline getirilir: sıvı CO_2 'in basıncı atmosfer basıncına kadar düşürülür, bu sırada kısmi bir katılaşma gelir. Buharlaşan gaz, tekrar ön soğutucuya geri gönderilir, tekrar sıkıştırılır. Bu şekilde soğutma ve sıkıştırma çevrimi sürekli olarak devam ettirilerek bir " CO_2 kırı" elde edilir. CO_2 kırı preslenerek kalıplanır (25 cm uzunluğunda ve 23 kg ağırlıkta).

Katı ve sıvı CO_2 'in sürekli prosesle üretilmesinde gerçekleşen yukarıdaki basamakları içeren akım-gizelgesi ŞEKİL 6.1'de gösterilmiştir.

2.2. Fermentasyon ile CO_2 üretimi prosesi

Fermentasyonda maya kullanıldığında, ana ürün alkol yan-ürün CO_2 'dir. Ayrıca, az miktarlarda bazı mikroorganizmalar ile $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ gaz karışımları da oluşur.



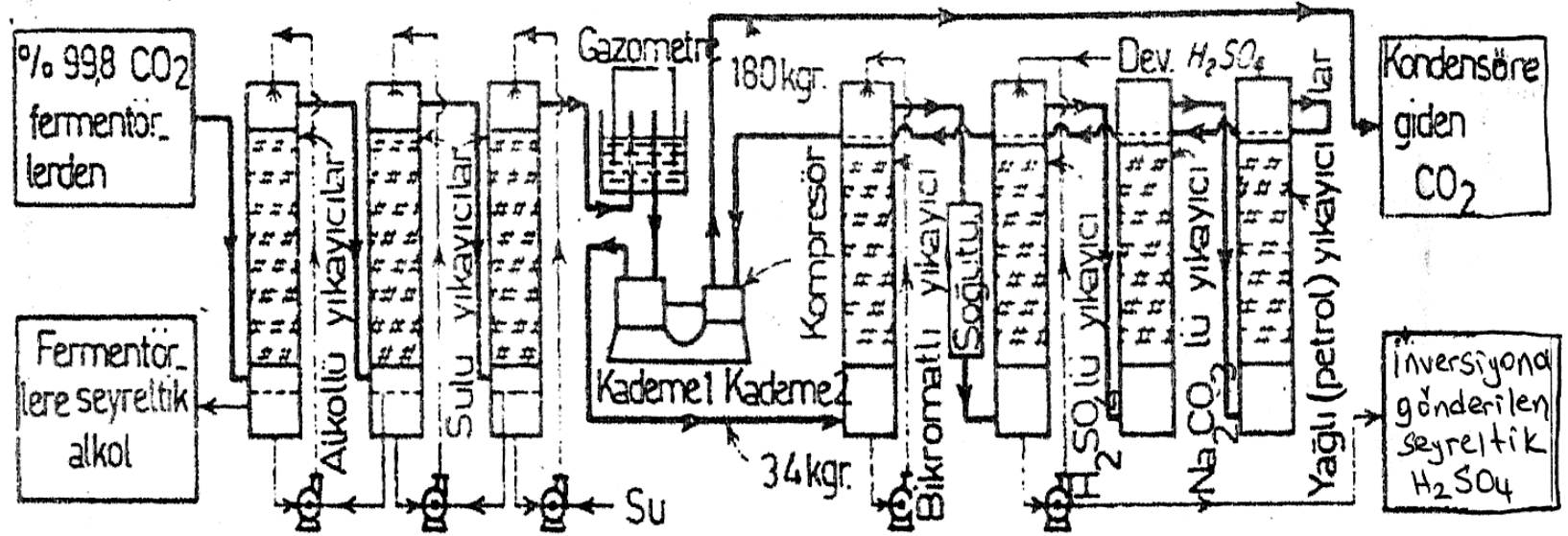
Şekil 6.1. Sıvı yakıtlardan veya doğalgazdan karbon dioksit üretimi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi.

Bu yöntem; sıcaklığın 40°C 'nin üzerine çıkmasının önlenmesi, özel soğutma işlemi yapılmaması ve CO_2 veriminin %99,5'un üzerinde olmasıyla absorpsiyon yönteminden farklı prosesler içerir.

Fermentasyon yöntemi ile buğday, çavdar, pirinç, mısır ve pancar gibi sakkaroz içeren besin maddelerinden etilalkol üretimi sırasında yan-ürün olarak CO_2 elde edilmesine ilişkin proses ŞEKİL 6.2'de verilmiştir.

Proses başlıca aşağıdaki basamakları içerir:

- a. Fermentörden çıkan gaz, birbirine seri olarak bağlanmış 3 adet sukrubere gönderilir. Sukruberler, seramik dolgu maddeleri içerir. 1. Sukruber, seyreltik alkol gözetisi içerir ve ön saflaştırma yapar. Yani, gaz ile taşınan alkolün çoğunu uzaklaştırır. Diğer 2 sukruber, havası giderilmiş su içerir ve su da gözünen safsızlıkların hemen hemen tamamı uzaklaştırılır.
- b. Sukruberlerden çıkan gaz gazometreye ve kodeme 1'e gönderilerek sıkıştırılır, 1. kodemeden bikromat sukruberine gönderilir. Burada, gaz içinde kalan



Bikromat	0,181	kgr.	Su	7,57	m ³	} 1 ton kuru CO ₂ için
Sodium karbonat	0,005	kgr.	Elektrik	4,5	kw.-saat	
Sıvı yakıt	0,038	lt	Üretim işçiliği	0,1	insan.-saat	
H ₂ SO ₄ (66° Bé)	189	lt				

Şekil 6.2. Fermentasyon yöntemi ile karbon dioksit üretim prosesi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi

(-252.87 °C,
-423.17 °F)
Kaynama nok.



14.01 K
(-259.14 °C,
-434.45 °F)
Erime nokt.

- aldehitler ve alkoller yükseltgenerek uzaklaştırılır.
- c. Kromat sükrublerinden çıkan gaz soğutucuda soğutulur. Buradan, içerdiği nemden kurtarılması ve yükseltgenmenin tamamlanması için H_2SO_4 yıkayıcısına gönderilir.
- ç. Asit sükrublerinden çıkan gaz, sürüklediği asit kalıntılarını uzaklaştırmak için dolgu Na_2CO_3 sükruberine gönderilir.
- d. En son aşamada komprese gönderilmeden önce içinde kalabilecek yükseltgenmiş ürünlerin absorplanarak uzaklaştırılması amacıyla bir gliserin yıkayıcısına gönderilir.
- e. Buradan çıkan saf ve temiz gaz kademe 2'ye gönderilir, burada kompresörde sıkıştırılır ve kondensöre gönderilerek CO_2 yoğunlaştırılır.

2. HİDROJEN

Hidrojen, üretim yönteminin pahalı olması ve üretilen gazın çoğunun amonyak, HCl ve metanol sentezinde kullanılması sebebiyle yalın haliyle en çok üretilen 50 kimyasal arasında bulunmaz.

Hidrojen (k.n.: $-252,8^{\circ}\text{C}$) organik olmamasına rağmen petrokimyasal maddenin ilk örneğidir. Temel olarak doğal gaz veya hidrokarbonlardan buhar-reforming prosesiyle elde edilir. Bu yöntemde üretilen gazın yaklaşık % 80'i amonyak üretiminde kullanılır.

Hidrojen sıvı ve gaz halinde satılır, çelik tüpler veya tanklar içinde saklanır, 4300 m^3 kapasiteli tüpleri içeren treylerler ile taşınır.

2.1. Üretim yöntemleri

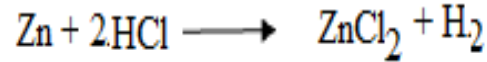
Hidrojen, hemen hemen yalnızca hidrokarbonlar gibi karbonlu bileşiklerden veya sudan üretilir. Bu maddeler; elektrikselsel, kimyasal veya ısı (termal) yöntemlerle bozundurulularak H_2 üretilir.

2.1.1. Elektrolitik yöntem :

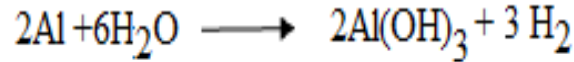
Bu yöntem ile yüksek saflıkta H_2 üretilir. Ancak pahalı bir yöntemdir. Yöntemde, bir baz çözeltisi içerisinde doğru akım geçirilir. $60-70^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ve $1,23\text{ V}$ gerilim altında, metal elektrotların kullanıldığı asbest diyaframla ayrılmış H- tipi bir hücrede elektroliz yapılır. İlgili şekil, şekil 6.3'de verilmiştir.

Laboratuvar Sentezi

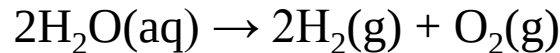
Laboratuvarda sentezinde, genellikle aktif bir metal asit ile etkileştirilir. Örneğin, metalik çinkonun HCl ile reaksiyonu sonucunda hidrojen gazı açığa çıkar:



Alüminyum da hem asit hem de bazlar ile hidrojen gazı çıkarır:

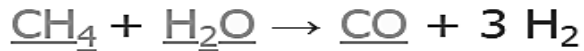


Suyun elektrolizi hidrojen üretmenin basit bir yöntemidir, ancak ortaya çıkan hidrojenin enerji içeriği, onu üretmek için gerekenden daha azdır. Sudan düşük voltajlı bir akım geçirilir ve anotta gaz halindeki oksijen, katotta ise gaz halindeki hidrojen oluşur. Genellikle katot, depolama için hidrojen üretirken platin veya başka bir inert metalden yapılır. Ancak, gaz yerinde yakılacaksa, yanmayı desteklemek için oksijen tercih edilir ve bu nedenle her iki elektrot da inert metallerden yapılır. (Örneğin demir oksitlenir ve böylece verilen oksijen miktarı azalır.) Teorik maksimum verimlilik (kullanılan elektrik ile üretilen hidrojenin enerji değeri arasındaki fark) %80 - %94 arasındadır.

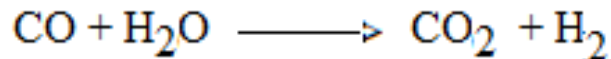


Hidrojen çeşitli yöntemlerle hazırlanabilir, en ekonomik yöntem hidrokarbonlardan hidrojenin uzaklaştırılması proseslerini içerir.

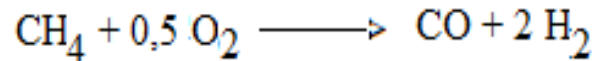
Ticari olarak büyük miktarlardaki hidrojen, doğal gazın buhar reformingi ile elde edilmektedir. Bu proses 700-1100 °C; ve buharın metan ile etkileştirilmesi sonucunda karbon monoksit ve hidrojen oluşumunu içerir.

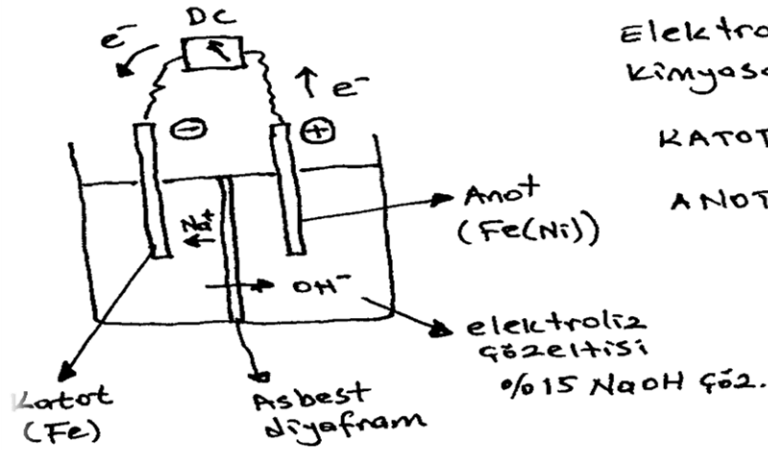


İlave hidrojen buhar reforminginden karbon monoksit ile su buharı arasındaki "su gaz dönüşüm reaksiyonu" ile elde edilir. Bu reaksiyonda Fe-oksit katalizörü kullanılır, endüstriyel olarak karbon dioksit üretimi için de genel bir reaksiyondur.



Hidrojen için önemli bir üretim yöntemi, hidrokarbonların kısmi yükseltgenmesini içerir:



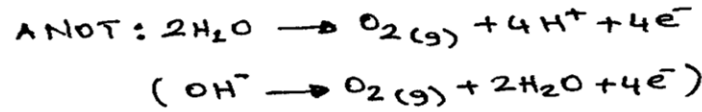
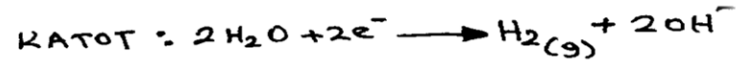


$$T_e (^{\circ}\text{C}) = 60-70$$

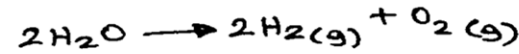
$$E (\text{V}) = 1,23$$

Şekil 6.3. Elektrolitik yöntem ile H₂ üretimi.

Elektrotlarda yürüyen elektro-kimyasal reaksiyonlar :



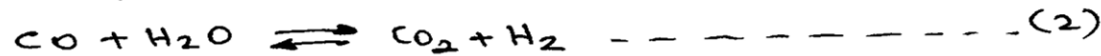
Toplam reaksiyon :



2.1.2. Buhar - hidrokarbon reforming prosesi :

Bu proseste, düşük mol kütürlü hidrokarbonlar (CH₄, propan, bütan gibi) hammadde kaynağı olarak kullanılır. Reaksiyon yüksek sıcaklıkta yapılır, H₂ ve karbon oksitleri oluşur.

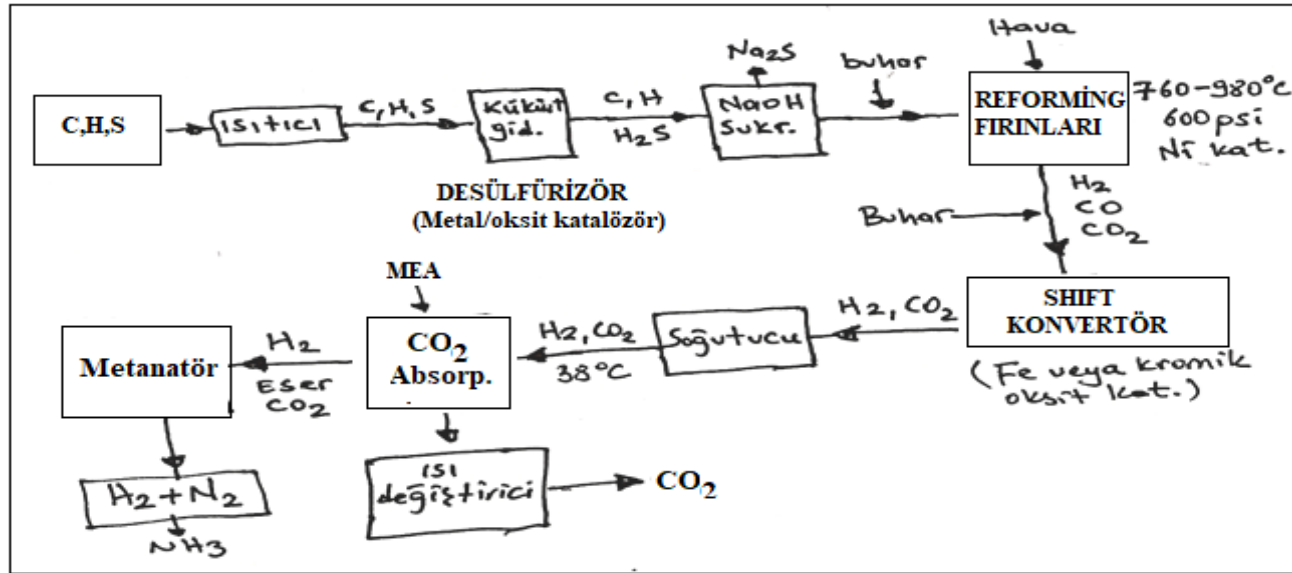
Temel reaksiyonlar :



(1) no'lu reaksiyon "reforming" reaksiyonudur ve oldukça endotermiktir. Yüksek sıcaklık ve düşük basınçta yapılır.

(2) no'lu reaksiyon "Su-gaz dönüşüm = Shift Conversion" reaksiyonu olarak adlandırılır, hafif ekzotermiktir, düşük sıcaklıklar iyi sonuç verir, basınç verimi etkilemez. Su buharının azırısı ve genellikle bir katalizör kullanılır.

Buhar-reforming prosesi için izlenen basamakları gösteren akım-çizelgesi aşağıda gösterilmiştir (Şekil 6.4), (Şekil 6.4.(a)).



Şekil 6.4 : Hidrokarbonların buhar-reforming prosesi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi.

proseste aşağıdaki basamaklar izlenir :

- d. Hidrokarbonlar (ham madde), bazı organokükürt bileşikleriyle kirlenmiş olarak bulunur. Bundan dolayı ilk önce desülfürizöre gönderilerek, metal/oksit katalizörü üzerinde H_2S 'e dönüştürülür. Elementel Kükürt aktifleştirilmiş karbon absorpsiyonu ile de uzaklaştırılabilir. Daha sonra kostik sükruberinde H_2S , tuz oluşumu ile uzaklaştırılır.



- b. Kükürdü uzaklaştırılmış goza buhar ilave edilir ve fırında $760-980^{\circ}C$ 'de 600 psi basınç altında Ni katalizörü üzerinde ısıtılır, karbon oluşumunu önlemek için, özellikle ham madde olarak büyük miktarlarda hidrokarbon kullanıldığında, K_2O katılır.
- c. H_2 , CO ve CO_2 gazları ağırlı buhar ile karıştırılarak Shift konvertöre gönderilir. Konvertörde, katalizör olarak Fe veya kromik oksit katalizörü kullanılır. Bu basamakta CO 'ün çoğu CO_2 'e dönüştürülür ve daha fazla H_2 elde edilir:



Bazı "Shift konvertörlerinde" yüksek ve düşük sıcaklık bölümleri vardır. Yüksek sıcaklık bölümünde CO'nun CO₂'e dönüşmesi hızlı ve verimli olur. Düşük sıcaklık bölümünde, reaksiyon tamamlanır denge reaksiyonu tercih edilen tarafa (CO₂) kayar.

4. Sıcak gazlar 38°C'ye kadar soğutulur ve CO₂ absorberine girer. Burada, CO₂ monoetanol amin çözeltisi tarafından absorplanır :



Bu basamakta yan-ürün olarak CO₂ elde edilir. MEA-CO₂ çözeltisi reaktivatörde ısıtılarak (CO₂'in desorpsiyonu) CO₂ elde edilir.

CO₂'in absorpsiyonu için uygulanan diğer bir yöntem "Bureau of Mines (ABD)" şirketi tarafından geliştirilen "sıcak K₂CO₃ prosesidir".

özellikle büyük miktarlardaki CO₂'in absorpsiyonu için uygundur. proste, basınç altında ve sıcak çözeltide CO₂ absorplanır, aynı sıcak-

lıklarda fakat daha düşük basınçlarda rejenere edilir.

Bu proses daha sonra "Catacarb" ve "Giammarco-retrocok" firmaları tarafından gözetli ortamına özel katalizör ve promotörler (reaksiyonu kolaylaştıran) katılarak geliştirilmiştir.

d. Son basamakta, eser halde CO_2 içeren H_2 gaz akımı "metanotöre" gönderilir. Burada, CO_2 metana dönüştürülür. Elde edilen H_2 gazı N_2 ile birlikte reaksiyona sokularak NH_3 elde edilir.

2.1.2. Hidrojenin Safleştirilmesi yöntemleri

Proses basamakları içinde yer alan MEA ve sıcak K_2CO_3 ile absorpsiyon yöntemleri dışında aşağıda açıklanan yöntemlerle de Safleştirme işlemleri yapılır:

İ. Gözücü (fiziksel) prosesler :

Proseste, H_2 gaz akımı içinde bulunan CO_2 bir Gözücüde Gözülerek ayrılır. örneğin,

Rectisol prosesinde, soğuk metanol (-60°C);

Fluor-Solvent prosesinde, propilen karbonat;

veya Sulfolon gibi Gözücüler kullanılır; (Sülfir-

nol proses); polietilen glikol dimetil eter kulla-

nan "Selexol prosesi" ve N-metil-2-pirolidon kullanan "purisol prosesi" gibi.

ii. Termal - swing prosesi (sabit yataklı adsorpsiyon):

Proses 3 basamaklıdır; adsorpsiyon, ısıtma ve soğutma. Isıtma, gaz akımına zıt taraftan yoğunlaşmayan atık gazlarla yapılır. Önce, düşük sıcaklıkta safsızlıklar yatak içinde adsorbe edilir, sıcaklık artırılarak desorpsiyon sağlanır ve yatak içinden geçirilen sıcak gazlarla yatak dışına taşınır.

iii. Basıncı - swing adsorpsiyon prosesi (PSA);

Gaz akımı içindeki safsızlıklar, gaz akımının basınç altında bir moleküler elekten geçirilerek adsorplanması ve daha düşük basınç ve sıcaklıklarda desorpsiyonu yoluyla uzaklaştırılır.

iv. Kriyogenik prosesi;

"Linde prosesinde" gaz akımı -180°C 'de ve 1,2 MPa basınç altında sıvı metan içinden (N_2 ve CO uzaklaştır) ve metanolü uzaklaştırmak

ıgın sıvı propan ıkmınden geçirilir. Daha sonra H_2 gaz akımı, aktif karbon, moleküler elek ve silikağel ile %99,99 oranında saflaştırılır.

V. Yarı-geçirgen membran prosesi;

Bu yöntem son yıllarda geliştirilmiştir. Gaz akımı, polisülfon fiberi (gözenekli, 800µm çaplı) kaplanmış membrandan (Monsanto prizma Sistemi) veya 10.000 - 100.000 arasında epoksi fiber içeren membranlardan geçirilerek ayrıştırılır. Gaz akımı ıkmındaki bileşenlerin ayrılması, gazların membrandan geçiş hızlarının farklı olması temeline dayanır.

3. OKSİJEN VE AZOT

N_2 , O_2 ve Ar'un büyük miktarda elde edilmesi, 1939-40'lı yıllardan itibaren havanın sıvılaştırılmasıyla yapılmaktadır. Günümüzde, bu üç gazın havadan %90 dönüşüm hızıyla elde edilmesi başarılmıştır. Havada; %78 N_2 , %21 O_2 ve %0,9 Ar bulunur.

Hidrojen Üretimi için geliştirilen proseslerin karşılaştırılması

	Buhar-reforming	Kömür gazlaştırma	Elektroliz	Isl-bozunma
Isıl verim, %	70	60-65	32 (SPE)* 21-25 (KOH)	üst limit 55
Çevresel etkiler	Doğal gaz ve diğer hafif hidrokarbonların tüketilmesi	Kömür kayna- şında azalma; hava kirlilik problemleri	Elektrik üretimi ile ilgili çevre kirlenme problemleri	Az kaynak ile yüksek verim. zararlı kimyasallar salınabilir.
Avantajı	Halen A.B.D.'nde en ucuz yöntem olması	metan reforming prosesine göre, daha ucuz ve daha güvenli.	küçük üretim alanında geliş- tirme ve fosil olmayan yakıtların kullanılması	fosil olmayan kaynakları kullanabilir.
Dezavantajı	Metan kaynağına bağlı olduğundan uzun sürelili kullanıma uygun değildir.	Kömür kaynakla- rında azalma, kullanımını sınırlamaktadır. üretim prosesi büyüktür.	Yüksek maliyet, düşük enerji verimi.	Reaktif kapla- rının yapılma- sında kullanı- lacak malzeme seçimi problemi Büyük üretim alanı.
Teknolojisi	İyi bilinen bir teknoloji	Esler ancak oturmuş bir teknoloji	Güvenilir ve kendini kanıt- lanmış teknoloji	Araştırma aşamasında

*SPE : Solid polimer Electrolyte (General Electric)

2.1. Kullanım Alanları

oksijenin en çok kullanıldığı alan demir-çelik endüstrisidir. Kimya endüstrisinde; asetilen ve etilen oksit üretiminde, amonyak ve metanol üretiminde kullanılır. Kullanıldığı alanlar Çizelge 2'de görülmektedir.

Çizelge 2. oksijenin kullanım alanları

	(%)
Metal üretimi - - - - -	49
Kimyasal ve gazlaştırma pros. - - - - -	25
Kil, cam, çimento ürünleri - - - - -	6
Petrol rafinerileri - - - - -	6
Kaynak ve kesme işlemleri - - - - -	6
Tıbbi amaçlar için - - - - -	4
Kağıt end. - - - - -	2
Su arıtma prosesi - - - - -	1
Diğer - - - - -	1

Kaynak: Chemical Economics Handbook

Azot, en çok amonyak sentezinde kullanılır. Ayrıca, pek çok kimyasal reaksiyon (oksijenin istenmediği) inert N_2 atmosferinde yürütülür.

Yangın ve patlama riski olan reaksiyonlarda da reaksiyonun oksijenle etkilmesini önlemek için N_2 kullanılır. Son yıllarda petrol ve doğal gaz çıkarma işlemlerinde de yoğun olarak N_2 kullanılmaktadır. Elektronik endüstrisinde, entegre devre ve yarı-iletken devrelerin üretilmesinde inert atmosfer (inert blanketing) oluşturmada kullanılmaktadır. Sıvılaştırılmış şekli, düşük sıcaklık (kriyogenik) oluşturmada ve gıda endüstrisinde dondurarak bozulmayı engellemek amacıyla kullanılır. Ayrıca, kimyasallarda, cam, plastik ve metal endüstrisinde de kullanılır.

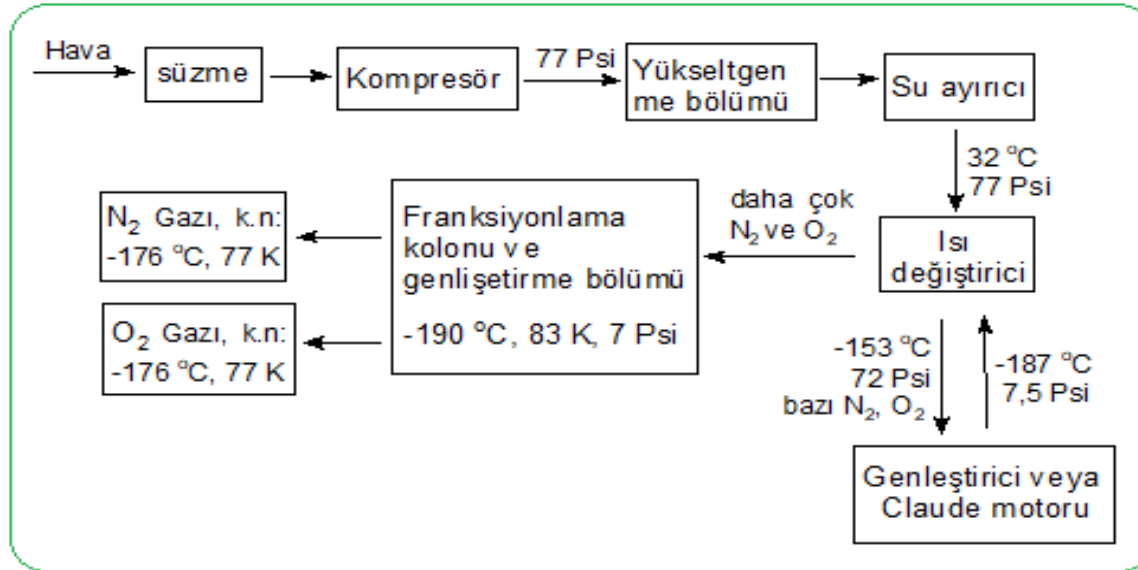
3.2. Üretim Prosesleri

Üretimde başlıca 2 yöntem kullanılır. Bu iki yöntemdeki tek fark, havanın genleştirilmesindeki işlemlerdir.

- i. Linde - Frankl yöntemi; klasik Joule - Thompson etkisine dayanır; Bir gaz hızla genleştirilirse azırı derecede soğutucu etkisi ortaya çıkar.
- ii. Claude prosesi; havanın genleştirilmesi, genleştirme motorları kullanılarak yapılır. Açığa

Çıkan fazla enerji sebebiyle sıcaklık düşer. Bu proses, Joule-Thompson yönteminden çok daha etkindir.

Havanın sıvılaştırılmasıyla, N_2 ve O_2 elde edilmesine ilişkin basitleştirilmiş akım-gizelgesi Şekil 6.5 'de verilmiştir.



Şekil 6.5. Havanın sıvılaştırılmasıyla N_2 ve O_2 elde edilmesi süreci için basitleştirilmiş akım-gizelgesi.

Daha ayrıntılı üretim süreci Şekil 6.6'da gösterilmiştir.

Proseste izlenen basamaklar :

- a. Hava, katı parçacıklardan ayrılması için filitre-
den geçirilir ve 77 psi basınç altında sıkıştırılır.
- b. Katı parçacıklardan kurtarılmış ve sıkıştırılmış
hava daha sonra yükseltgenme bölümüne gelir.
Burada, hava içinde az miktarda bulunan
hidrokarbon kalıntıları CO_2 ve H_2O 'ya yükseltgenir.
Su ayırıcıda, suyun bir kısmı uzaklaştırılır.
- c. Isı değiştiricisine giren havanın sıcaklığı bir
hayli düşürülür. Bu koşullarda, katı oluşumu gelir;
buz ve kuru-buz (H_2O ve CO_2 'den). Bu şekilde
 H_2O ve CO_2 diğer bileşenlerden ayrılır.
4. Soğuk N_2 olan $\text{N}_2 - \text{O}_2$ karışımı, -168°C ve 72 psi
basınç altında fraksiyonlama kolonunun altından
verilir. Genleştirme ile sıcaklık iyice düşürülür.
Daha ucuca olan N_2 (k.n: -196°C , 77°K) kolo-
nun üstüne doğru yükselir. Oksijen (k.n. -183°C ,
 90°K) sıvı halde kolonun altında birikir. Bu
şekilde N_2 ve O_2 birbirinden ayrılır.
- d. Az miktardaki $\text{N}_2 - \text{O}_2$ karışımı, yeniden soğu-
tularak sistemi soğuk tutmak için yeniden
ısı-değiştiriciye gönderilir.

oksijen fraksiyonu içinde az miktarda argon da bulunur. Bu karışım % 90-95'lik oksijen olarak satılır. Saf oksijen elde etmek için, çok fazla sayıda tabaka içeren froksiyonlama kolonu kullanılarak fraksiyonlama ile O_2 ve Ar birbirinden ayrılır. Bu şekilde % 99,5'lik oksijen elde edilir.

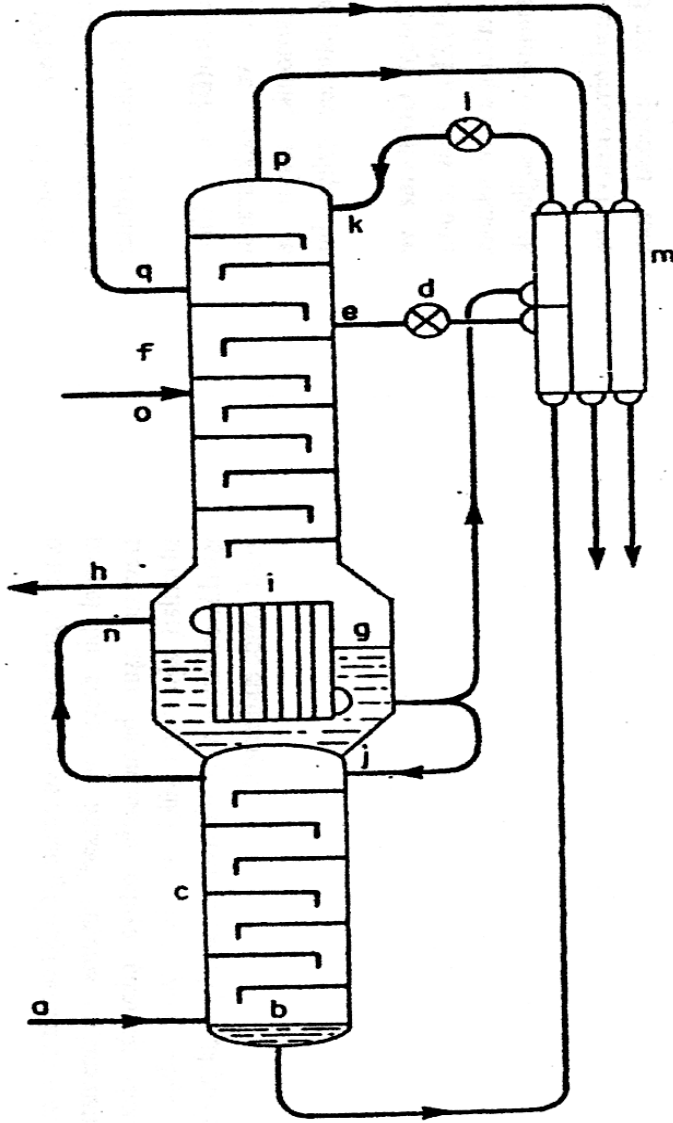
Argon ayrıca, N_2 ve O_2 arasındaki orta froksiyondan alınarak yeniden destillenerek de elde edilebilir. ortamda kalan az miktardaki oksijenle reaksiyon vermesi için ortama hidrojen ilave edilebilir.

Argon dışındaki diğer soygazlar da (Ne, Kr ve Xe) froksiyonlama ile elde edilebilmektedir.

He havanın sıvılaştırılmasıyla elde edilemez. He, % 2 oranında doğal gaz kuyularında bulunur ve petrol rafinasyonunda ayrılır.

4. ATMOSFERDE BULUNAN DİĞER GAZLAR

Argon, neon ve kripton sıvı havanın destilasyonu sırasında çift kolonlu destilasyon ünitesine bağlanan yan-kolonlardan elde edilir.



Şekil 6.5. Linde çift kolonu ve ana kondensörünün diyagramı. Bu rektifikasyon ünitesi sıvı havayı, daha uçucu azot (kn. $77,4^{\circ}\text{K}$) ve daha az uçucu oksijene (kn. $90,2^{\circ}\text{K}$) ayırır. (a) 4,76 - 5,38 atü basıncında soğuk hava besleme akımı; (b) oksijence zengin (yaklaşık % 35 O_2) kazan sıvısı; (c) 4,76 - 5,38 atü basınçta, düşük veya yüksek-basınç kolonu; (d) kazan sıvısı için kısma (boğma) valfi; (e) üst kolona sıvı besleme; (f) yüksek veya düşük basınç, 0,22 - 0,82 atü, kolonu; (g) biriktirilmiş oksijen sıvısı; (h) oksijen ürünü, % 99,5 saf, için çıkış; (i) plaka-ve-kanat tipi ana kondensör-buharlaştırıcı; (j) alt kolona sıvı azot riflaksi; (k) üst kolona sıvı azot riflaksi; (l) azot riflaksi için boğma valfi; (m) plaka-ve-kanat tipi ısı değiştirici, sıvı azot riflaksi ve kazan sıvısında ürün azot ve atık azot; (n) ana kondensöre giden soğuk azot buharı; (o) genleşme türbininden çıkan soğuk atık (ekzost); (p) soğuk ürün azot gazı; (q) soğuk atık azot. (Linde Div., Union Carbide Corp.).

Argon; metalurjide, alüminyum ve paslanmaz çeliğin oksijensiz ortamda kaynak yapılmasında perdeleme gazı (shielding gas) olarak, zirkonyum, titanyum ve bazı alaşımların işlenmesinde, floresan-ampüllerde (inert atmosfer oluşturmaya) kullanılır.

Neon, N_2 'den çok daha düşük sıcaklıklarda kaynadığı için fraksiyon kolonunun en üstünden alınır. Işıklı reklam uygulamalarında dolgu gazı olarak kullanılır. Dalgıç tüplerinde de helyum ile birlikte kullanılmaktadır.

Kripton ve Ksenon, oksijene göre daha yüksek kaynar. Kripton ampüllerde dolgu gazı olarak kullanılır.

Bu üç gaz, endüstride "özel gazlar" olarak bilinir.

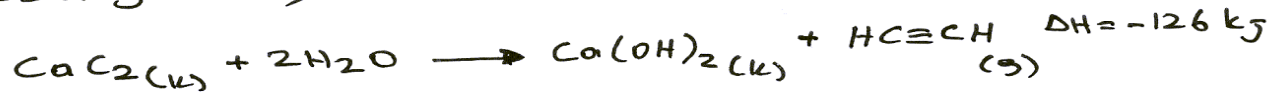
Helyum endüstrisi 1900 yılında Dexter'in keşfiyle başlamıştır. 1. Dünya Savaşı'nda zeplinlerde yonucu olan H_2 'in yerine kullanılmıştır. Dalgıç ve tünel işçilerinin kullandığı tüplerde sentetik atmosfer oluşturmak için O_2 ile birlikte kullanılır. Bundan başka, metallerin işlenmesinde (Ti, Zr), kriyogenik uygulamalarda, Pb tayininde ve süper iletkenlerde kullanılmaktadır.

5. ASETİLEN

Asetilen, oksijenle birlikte yüksek sıcaklığın gerekli olduğu kaynak işlerinde, vinil klorür, akrilonitril, polivinilpirrolidon, trikloretilen ve asetik asit gibi endüstriyel kimyasalların üretiminde hammadde olarak kullanılır.

5.1. Üretimi

1. Eski yöntem;



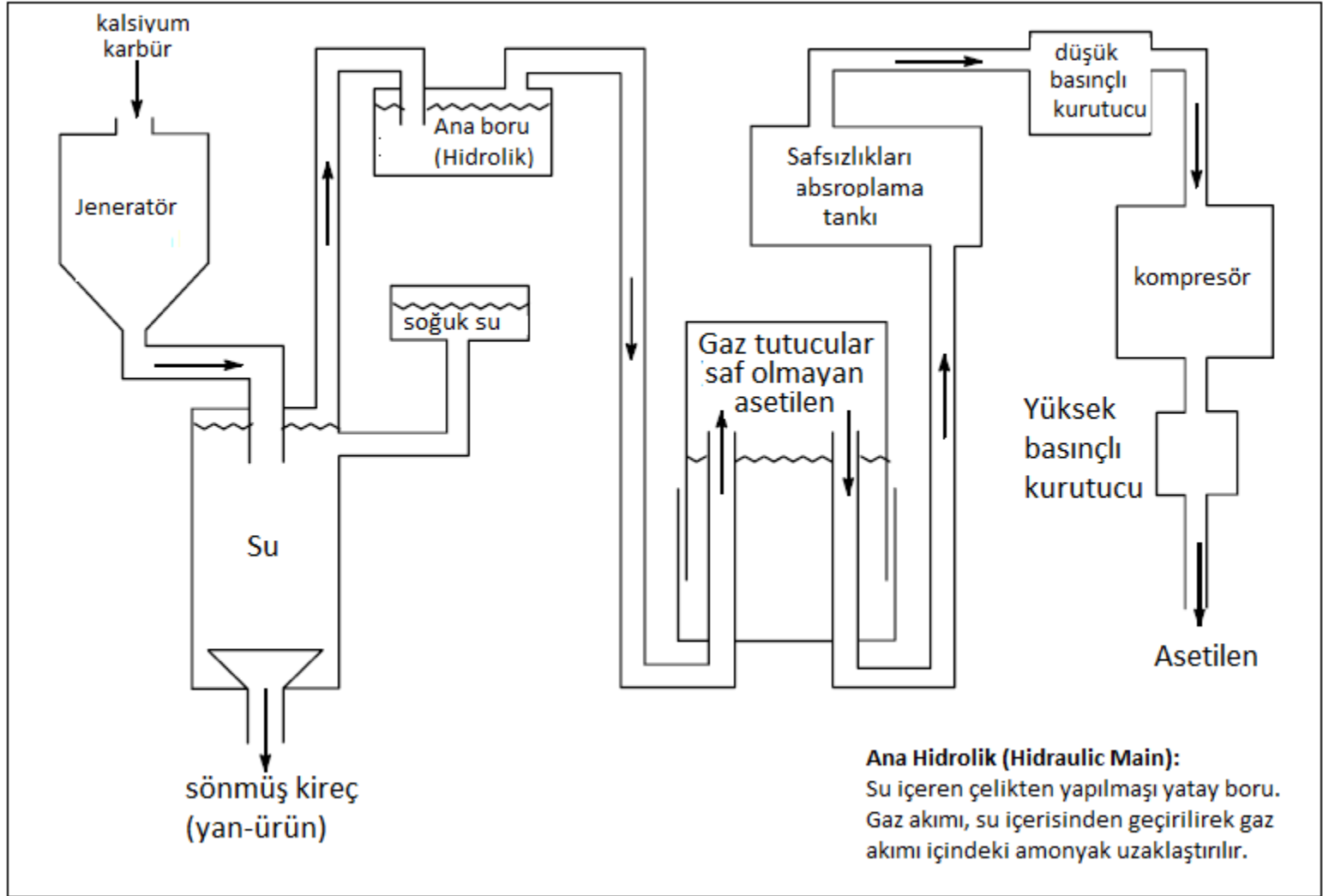
a) Kesikli karpit-su yöntemi;

Silindirik şekilde iür su dolu bir kabin üzerine yerleştirilen reaktif ekleme kolonundan karpit (karbür) belli bir hızda suya gönderilir. Sulu Ca(OH)_2 şakeleği süzülerek ortamdan ayrılır. Asetilen gaz toplama ünitesinde toplanır.

b) Sürekli kuru üretim yöntemi;

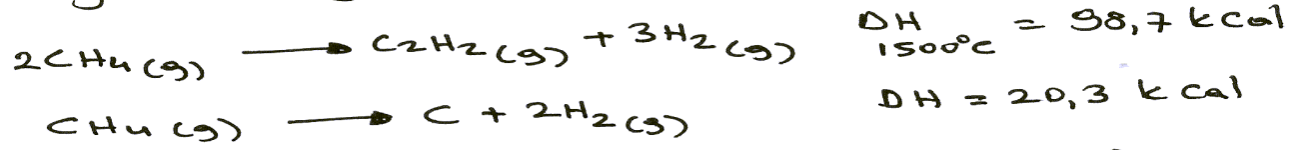
Bu sistemde, 1 kg karbür iür 1 kg su kullanılır, otomatik besleme yapılır. Ağığa kıkan reaksiyon ısısı suyu buharlaştırır, yan-ürün olan kireç

ASETİLEN ÜRETİM PROSESİ



ortamdan alınır. Aşırı ısınmayı önlemek için sistem sürekli karıştırılır. Asetilen, 204 kPa basınç altında sıkıştırılır.

İİ. Doğal gaz veya sıvı hidrokarbon yakıtların piroliz veya krakingi ile;



Bu yöntemde izlenen basamaklar (ŞEKİL 6.7);

- oksijen (%90-98 saflıkta) ve doğal gaz ayrı ayrı ön ısıtmaya uğratıldıktan sonra karıştırılır ve brülöre gönderilir.
- Gas karışımı yıkama yağı ile yıkanır ve soğutucuda su püskürtülerek sıcaklığı 38°C 'ye düşürülür.

Bu basamakta gaz karışımı içinde aşağıdaki gazlar bulunur :

Gazlar	% oranı
Asetilen	8,5
H ₂	57,0
CO	25,3
CO ₂	3,7
CH ₄	4,0
Yüksek asetilenler	0,5
İnert gazlar	1,0

GAZ ÜRETİM İSTATİSTİKLERİ

GAZLAR	SAFLIK /%	İÇERDİĞİ KİRLİLİKLER
Asetilen	99.5	eser miktarda hava az miktarda NH_3
Hidrojen	99.999	O_2
Karbon dioksit	99.98	eser miktarda hava ve hidrokarbonlar
Azot	99.999	Ar , O_2
Oksijen	99.5	N_2 , H_2O , Ar , CH_4
Argon	99.999	N_2 , O_2 , H_2O

c. Gaz karışımı, DMF (dimetil formamit) içeren absorpsiyon kolonuna girer. Asetilen, DMF tarafından seçici olarak absorplanır, CO₂ kolonun en üstünden alınır.

ç. Asetilen, striper (sıyırıcı)'de ayrılır. Kolonun altında kalan yüksek asetilenler yakılmaya gönderilir

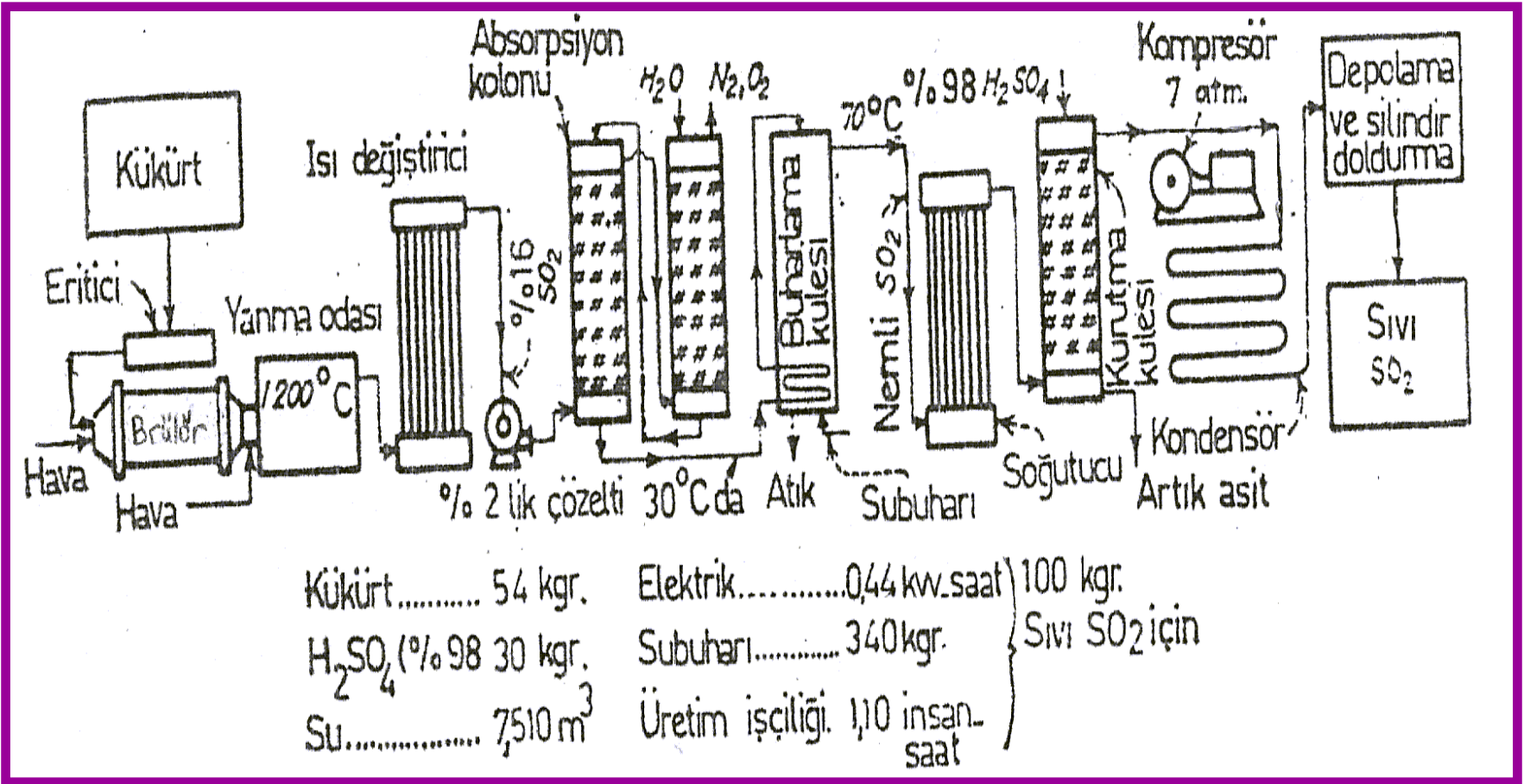
6. KÜKÜRT DİOKSİT

Kükürt dioksit, kükürdün yakılmasıyla veya kükürtlü filizlerin kavrulmasıyla (sıcakta hava akımı ile yakma) elde edilir. Renksiz, kötü kokulu ve zehirli bir gazdır.



Kükürttten, SO₂ elde edilmesi için izlenen basamaklar (Şekil 6.8) aşağıda özetlenmiştir:

a. Kükürt, hava akımı ile eritilerek önce brülörde ön ısıtmaya uğratılır daha sonra havayla birlikte 1200°C'de yanma odasında yükseltgenir. Hava oranı iyi ayarlanırsa %18 oranında SO₂ elde edilebilmektedir.



Şekil 6.8. Sıvı kükürt dioksit üretim prosesi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi

b. Yanma odasından çıkan gazlar bir ısı değıştiri-
cide soğutulur ve absorpsiyon kolonuna basılır
buradan yıkama kolonuna girer (N_2 ve O_2 ayrılır)

c. Yıkama kolonundan çıkan gazlar buharlaştırma
kulesine gelir, sıcaklık $700^\circ C$ 'dir. Daha sonra,
soğutucuya ve buradan da H_2SO_4 ile kurutma
kulesine gider.

4. Kurutulmuş gaz 700 kPa ($1 \text{ kPa} \times 9.872 \times 10^{-3} =$
std. atm ; $1 \text{ atm} \times 1.609 = \text{kPa}$) basınç altında
kompresörde sıkıştırılır ve kondensöre gönde-
rilerek sıvılaştırılır. Sıvı SO_2 depolanır ve silin-
dirilere doldurulur, ($200-300 \text{ kPa}$ basınç altında
 $22-45 \text{ kg'lık}$ çelik silindirlere).

Kullanım alanları

%0,05'den fazla nem içermeyen bir yağlı saf
 SO_2 pek çok uygulama için uygundur. Çok saf
 SO_2 (50 ppm'den daha az nem içeren) soğutma
kaynağıdır. Endüstride; H_2SO_4 üretiminde, tekstil
kağıt, şeker ve gıda endüstrisinde ağartıcı madde
(bleaching agent) olarak kullanılır.

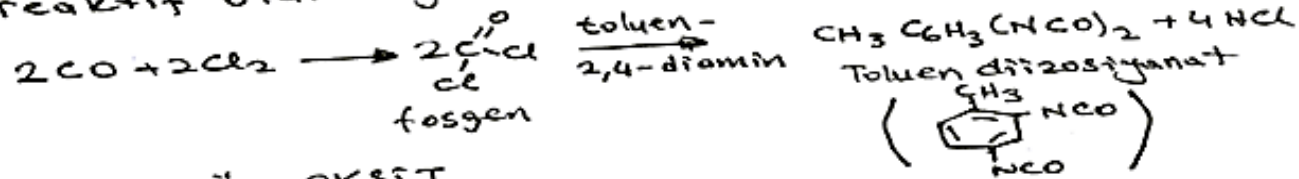
Tekstil ve su saflaştırma proseslerinde, aşırı kloru ortamdan uzaklaştırmak için kullanılan etkili bir antisklor maddedir. Dezenfektan özelliği de vardır.

Diğer kullanım alanları;

Meyvelerin kurutulması sırasında küf önleyici,
Şarap üretiminde fermentasyon düzenleyici,
Kağıt hamuru ağartma için sülfid prosesinde,
petrol rafinasyonunda sıvı gözücü.

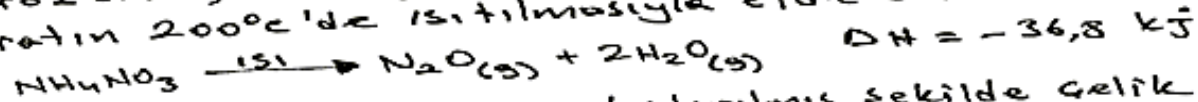
8. KARBON MONOKSİT

Karbon monoksit, sentez gazının (syngaz) en önemli bileşenidir. Hidrokarbonların, metanol ve diğer alkollerin üretiminde önemli bir ham maddedir. Kimyasal reaksiyonlarda, ham madde kaynağı veya reaktif olarak yer alır:



9. NİTRÖZ OKSİT

Nitröz oksit, alüminyum bir imbikte çok saf amonyum nitratın 200°C'de ısıtılmasıyla elde edilir:



10 mpa basınç altında sıvılaştırılmış şekilde gelik silindiriklerde saklanır ve taşınır. Anestezi de oksijen ile oluşturdğu karışım kullanılır.

..\..\GasProcessingPlants.pdf

BÖLÜM SONU