

BÖLÜM 6

ENDÜSTRİYEL GAZLAR

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 $-100^\circ C$ 'nin altında soğukluk elde etmeyi ifade eder. uzay projelerinde ve askeri amaçla kullanılan füzelerde sıvı O_2 , H_2 ve F_2 'un kullanılması buna örnektir. Diğer bir uygulama alanı, miktarı 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 izlemi buharın sıkıştırılması ile yapılır.
 - ii. Soğutma, çift-borulu bir ısı değiştiricide 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, sofsüzlüklerin adsorpsiyon veya yüzeyde dondurma ile uzaklaştırılması.

1. KARBON DİOKSİT (CO₂)

1.1. Kullanım alanları

Karbon dioksit, oda sıcaklığında gaz halinde bulunur. -78 °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 karbonasyonu.

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.

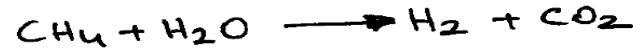
Aşağıdaki çizelgede (Çizelge 1) CO_2 'in kullanım alanları görülmektedir.

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

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

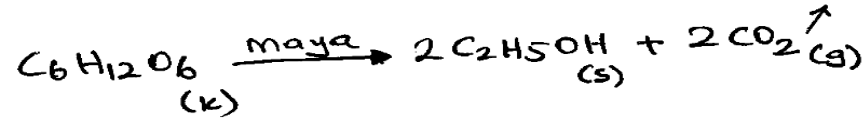
1.2. ÜRETİMİ

Karbon dioksidin %90'dan fazlası hidrokarbonlardan buhar-reforming prosesiyle elde edilir. Genellikle ham madde olarak doğal gaz kullanılır:

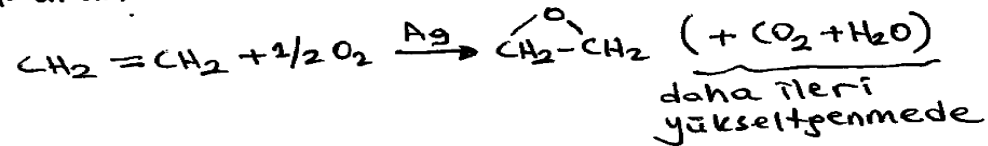


Diğer üretim yöntemleri:

- i. Hidrojen ve amonyak üretiminde en önemli yan-ürün (by product) olarak,
- ii. Şeker içeren maddelerin fermentasyonu sırasında yan-ürün olarak (etanol başlıca ürün).
Bu yöntem ile, toplam CO_2 'in ancak %1'i üretilmektedir.

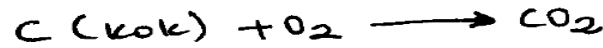


- iii. Etilen ve oksijenden etilen oksit üretiminde yan-ürün olarak.

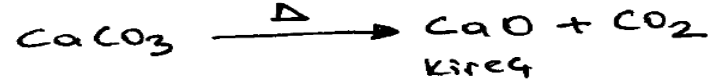


Bu yöntemin toplam CO_2 üretimindeki oranı, %1'dir.

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

İ. 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

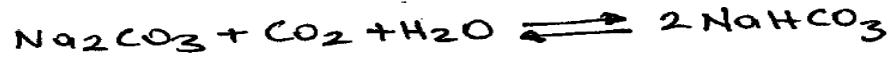
a. petrol, doğal gaz veya kok yakılır, yan-ürün olarak 345 °C'de %15 CO₂ elde edilir (baca gazı)

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

c. CO₂, etanolaminin sulu çözeltisi içinde

Zıt akımlı seçici absorpsiyon yöntemi ile absorplanarak 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.

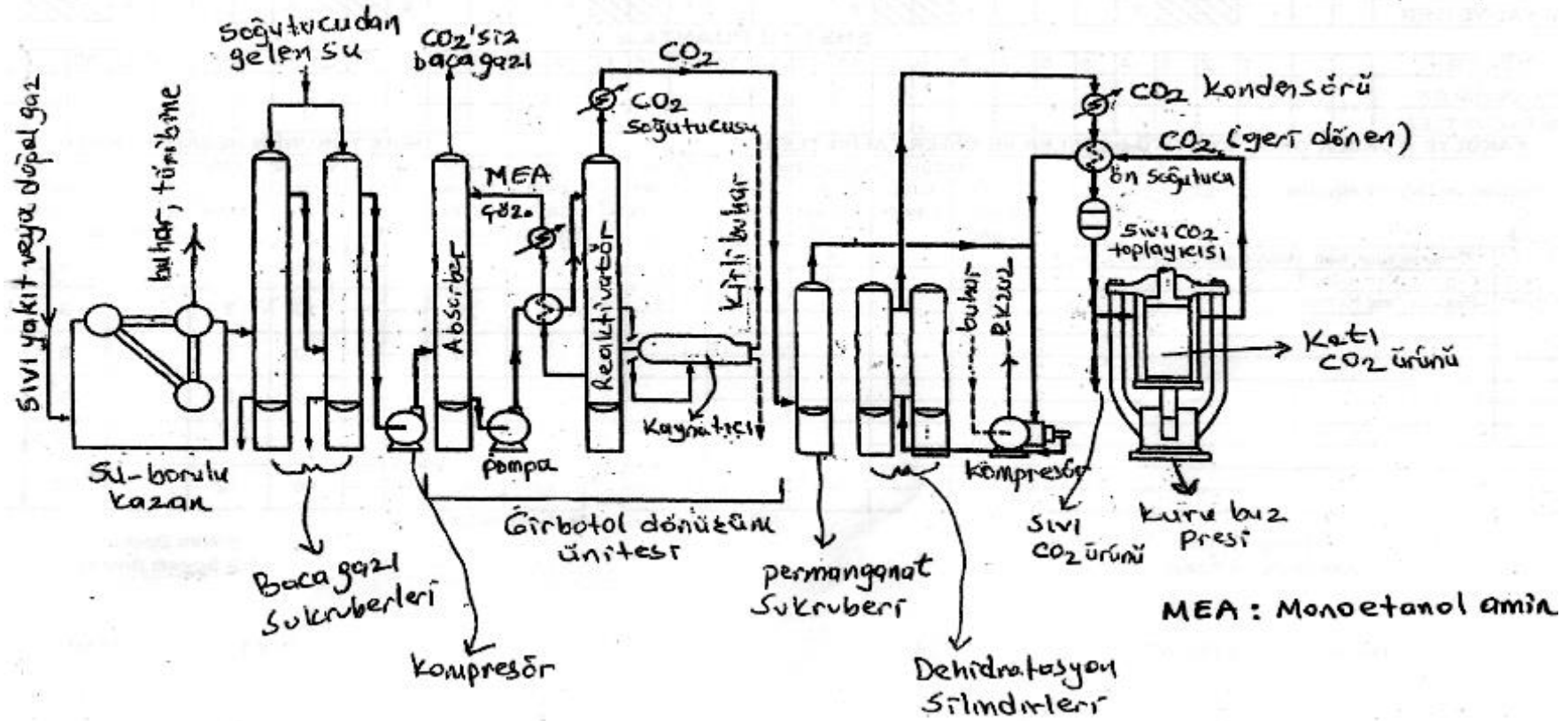
e. Sükrubenden çıkan saf CO_2 içindeki az miktardaki sudan kurtulması için bir kompresörde 200 kpa basınç uygulanarak dehidratasyon silindirlerine gönderilir.

- 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 şekil 6.1'de gösterilmiştir.

ii. 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.



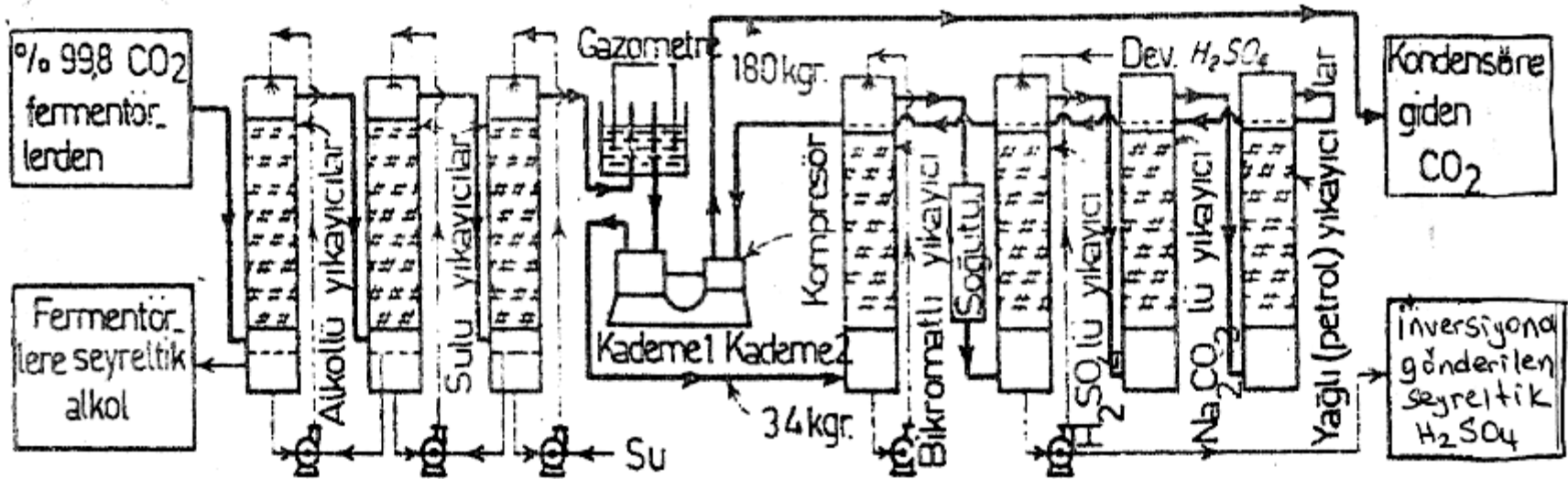
Şekil 6.1. Sıvı yakıtlardan veya doğalgazdan karbon dioksit üretimi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi.

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 safılaştırma yapar. Yani, gaz ile taşınan alkolün çoğunu uzaklaştırır. Diğer 2 sukruber, havası giderilmiş su içerir ve suda çözünen 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
Sodyum 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

- aldehitler ve alkoller yükseltgenerek uzaklaştırılır.
- c. Kromat sükruberinden çıkan gaz soğutucuda soğutulur. Buradan, içerdiği nemden kurtarılması ve yükseltgenmenin tamamlanması için H_2SO_4 yıkayıcısına gönderilir.
- ç. Asit sükruberinden 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 yoğununun 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.

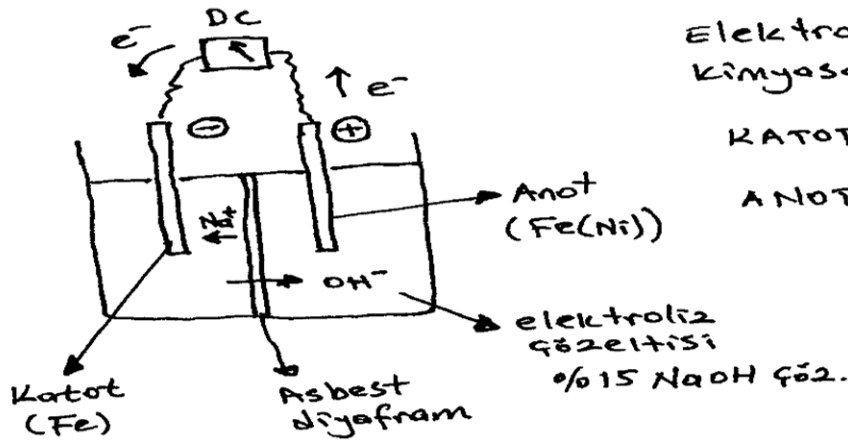
Hidrojen sıvı ve gaz halinde satılır, çelik tüpler veya tanklar içinde saklanır, 4300 m^3 kapasiteli tüpleri içeren treylerler ile taşınır.

2.1. Üretim yöntemleri

Hidrojen, hemen hemen yalnızca hidrokarbonlar gibi karbonlu bileşiklerden veya sudan üretilir. Bu maddeler; elektriksiz, 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. $60-70^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 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.

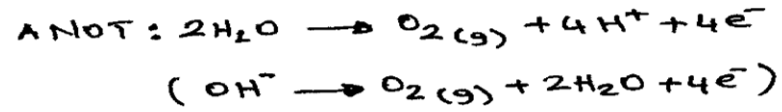
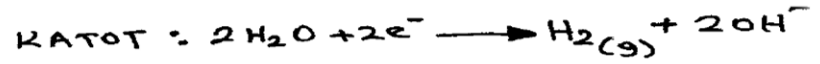


$$T_e (\text{°C}) = 60-70$$

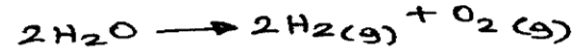
$$E (\text{V}) = 1,23$$

Şekil 6.3. Elektrolitik yöntem ile H₂ üretimi.

Elektrotlarda yürüyen elektro- kimyasal reaksiyonlar :



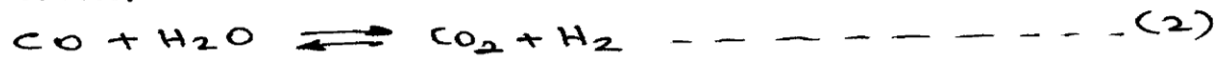
Toplam reaksiyon :



2.1.2. Buhar - hidrokarbon reforming prosesi :

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

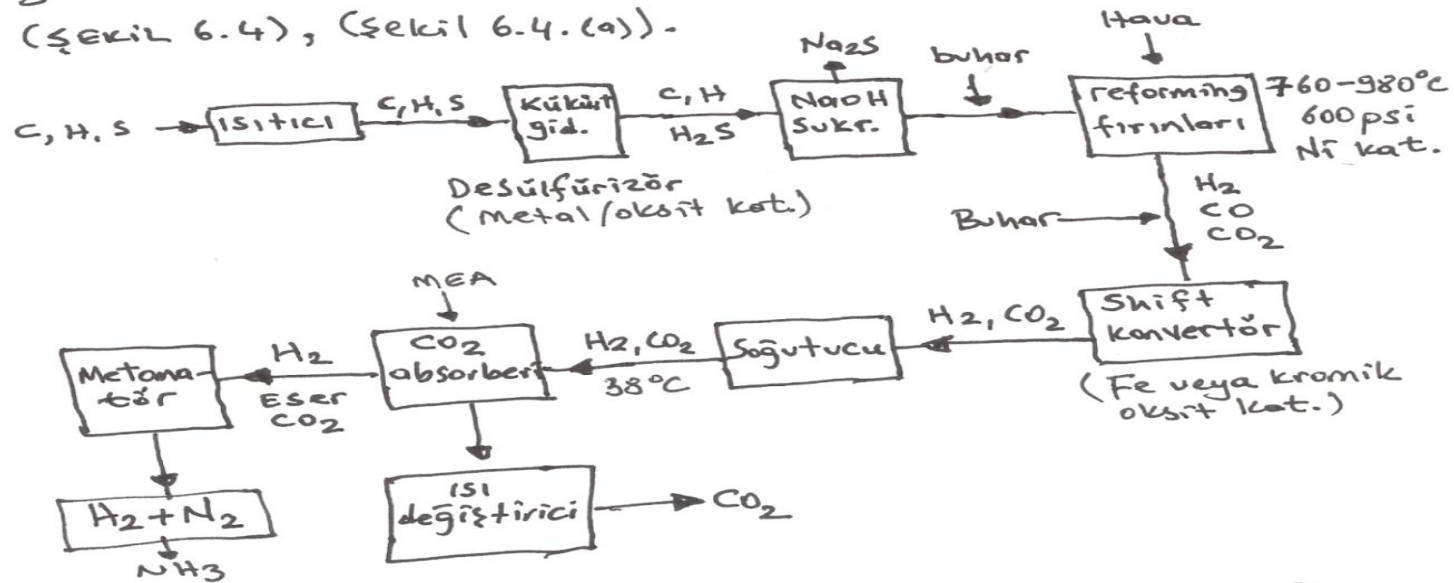
Temel reaksiyonlar :



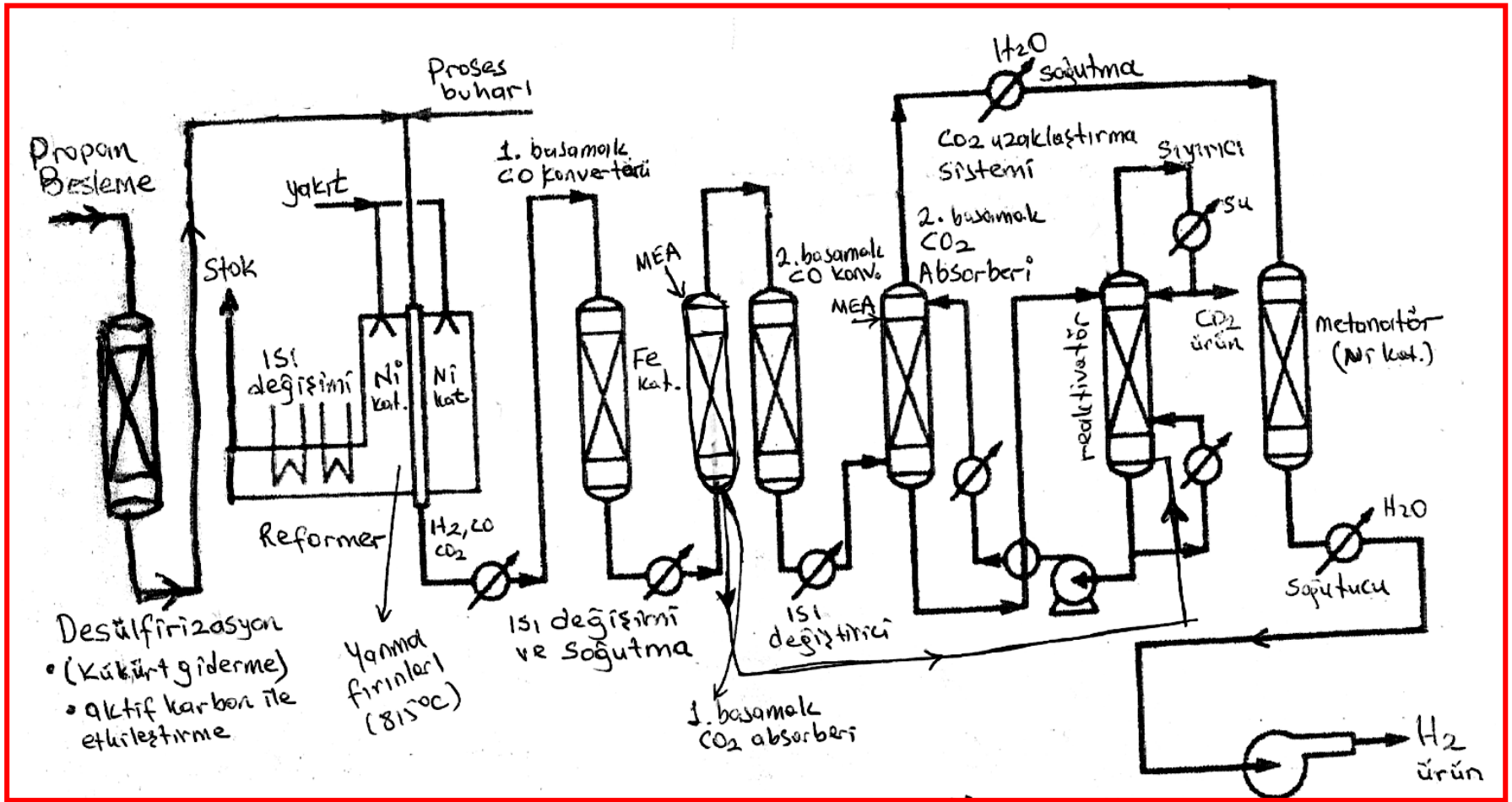
(1) no'lu reaksiyon "reforming" reaksiyonudur ve oldukça endotermiktir. Yüksek sıcaklık ve düşük basınçta yapılır.

(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.



Şekil 6.4 (a). Union-Carbide corp. ve Linde Dir. tara-
fından gerçekleştirilen propandan H₂
üretimi için basitleştirilmiş akım-şizelgesi

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 azeotri buhar ile karıştırılarak shift konvertöre gönderilir. Konvertörde, katalizör olarak Fe veya kromik oksit katalizörü kullanılır. Bu basamakta CO'nün 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'ün 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. proseste, 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 "metanatore" 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 Saflaştırılması yöntemleri

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

İ. Gözücü (fiziksel) prosesler :

Prosesde, 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 basıncı altında bir moleküler elekten geçirilerek adsorplanması ve daha düşük basıncı ve sıcaklıklarda desorpsiyonu yoluyla uzaklaştırılır.

iv. Kriyogenik prosesi;

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

İçin sıvı propan içinden geçirilir. Daha sonra H_2 gaz akımı; aktif karbon, moleküler elek ve silika jel 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 içindeki 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'li 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 kaynağında 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 gelişebilme ve fosil olmayan yakıtların kullanılması	Fosil olmayan kaynakları kullanabilir.
Dezavantajı	Metan kaynağına bağlı olduğundan uzun süreli kullanıma uygun değildir.	Kömür kaynaklarında azalma, kullanımını sınırlamaktadır. üretim süreci büyüktür.	Yüksek maliyet, düşük enerji verimi.	Reaktif kaplarının yapılmasında kullanılacak malzeme seçimi problemi. Büyük üretim alanı.
Teknolojisi	İyi bilinen bir teknoloji	Esler ancak oturmuş bir teknoloji	Güvenilir ve kendini kanıtlamış teknoloji	Araştırma aşamasında

*SPE : Solid polimer Electrolyte (General Electric)

3.1. 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 aıkarma 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.

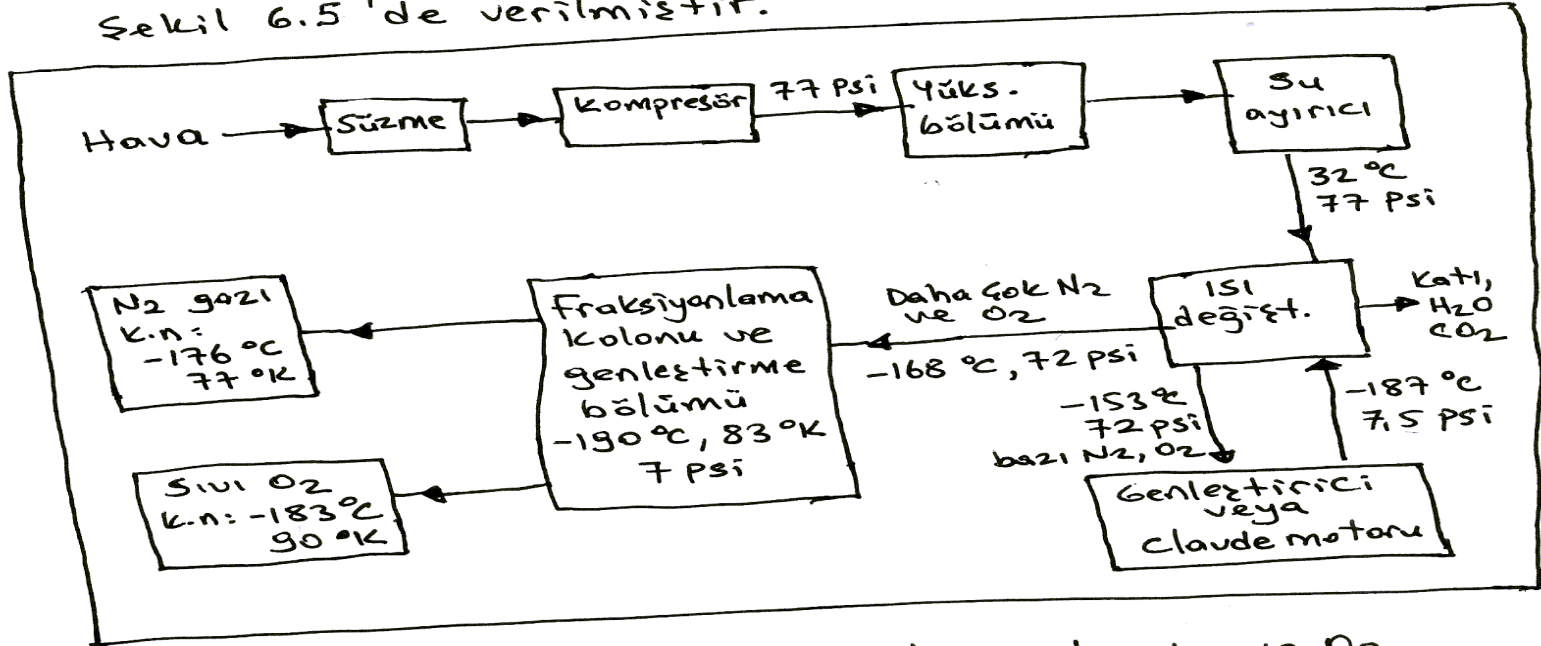
3.2. Üretim Prosesleri

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. Ayrıca

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-çizelgesi Şekil 6.5 'de verilmiştir.



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

Daha ayrıntılı üretim süreci Şekil 6.6'da gösterilmiştir.

Proseste izlenen basamaklar :

- a. Hava, katı parçacıklardan ayrılması için filtreden 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. Çoğu N_2 olan $N_2 - O_2$ karışımı, $-168^\circ C$ ve 72 psi basınç altında fraksiyonlama kolonunun altından verilir. Genleştirme ile sıcaklık iyice düşürülür. Daha ucuca olan N_2 (k.n: $-196^\circ C$, $77^\circ K$) kolonun üstüne doğru yükselir. oksijen (k.n. $-183^\circ C$, $90^\circ K$) sıvı halde kolonun altında birikir. Bu şekilde N_2 ve O_2 birbirinden ayrılır.
- d. Az miktardaki $N_2 - O_2$ karışımı, yeniden soğutularak 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 fraksiyonlama kolonu kullenilerek 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 fraksiyondan 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) fraksiyonlama 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.

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 oluşturucu) 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.

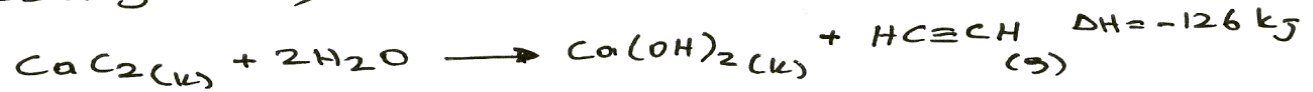
Helyum endüstrisi 1900 yılında Dexter'in keşfiyle başlamıştır. 1. Dünya Savaşında zeplinlerde yanıcı olan H_2 'in yerine kullanılmıştır. Dalgıç ve tünel işçilerinin kullandığı tüplerde sentetik atmosfer oluşturmak için O_2 ile birlikte kullanılır. Bundan başka, metallerin işlenmesinde (Ti, Zr), kriyogenik 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

2. Eski yöntem;



a) Kesikli karpit-su yöntemi;

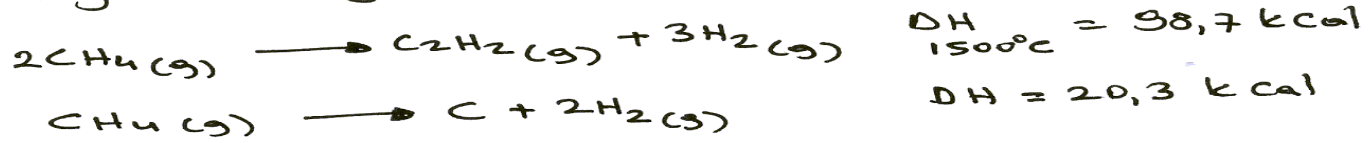
Silindirik şekilde içi su dolu bir kabın üzerine yerleştirilen reaktif ekleme kolonundan karpit (karbür) belli bir hızda suya gönderilir. Sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çökeleği süzülerek ortamdan ayrılır. Asetilen gaz toplama ünitesinde toplanır.

b) Sürekli kuru üretim yöntemi;

Bu sistemde, 1 kg karbür için 1 kg su kullanılır, otomatik besleme yapılır. Açığa çıkan reaksiyon ısı suyu buharlaştırır, yan-ürün olan kireç

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

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

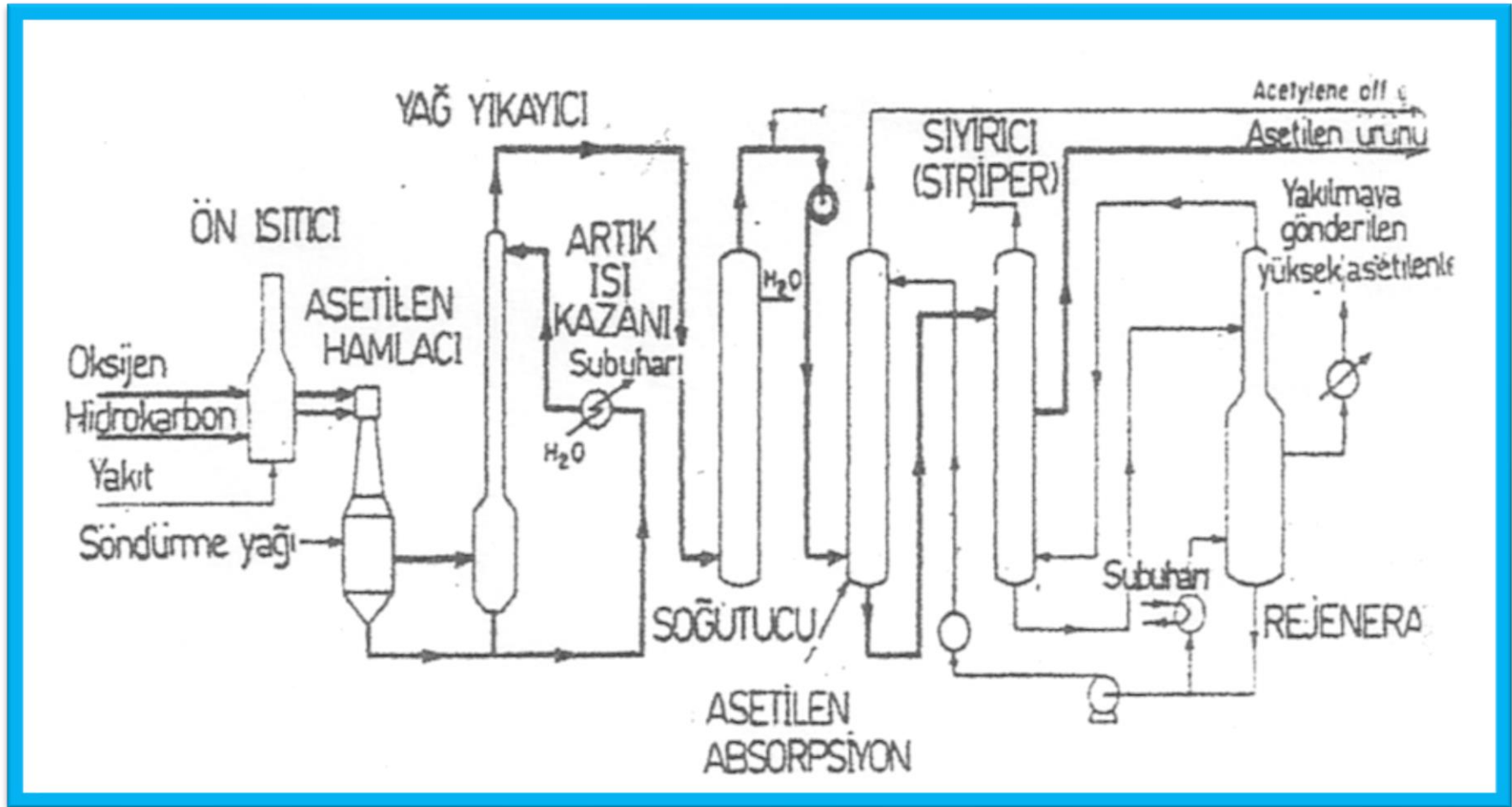


Bu yöntemde izlenen basamaklar (ŞEKİL 6.7);

- 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



ŞEKİL 6.7. HİDROKARBON YAKITLARDAN (METAN) ASETİLEN ÜRETİM PROSESİ İÇİN BASİTLEŞTİRİLMİŞ AKIM ÇİZELGESİ

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.

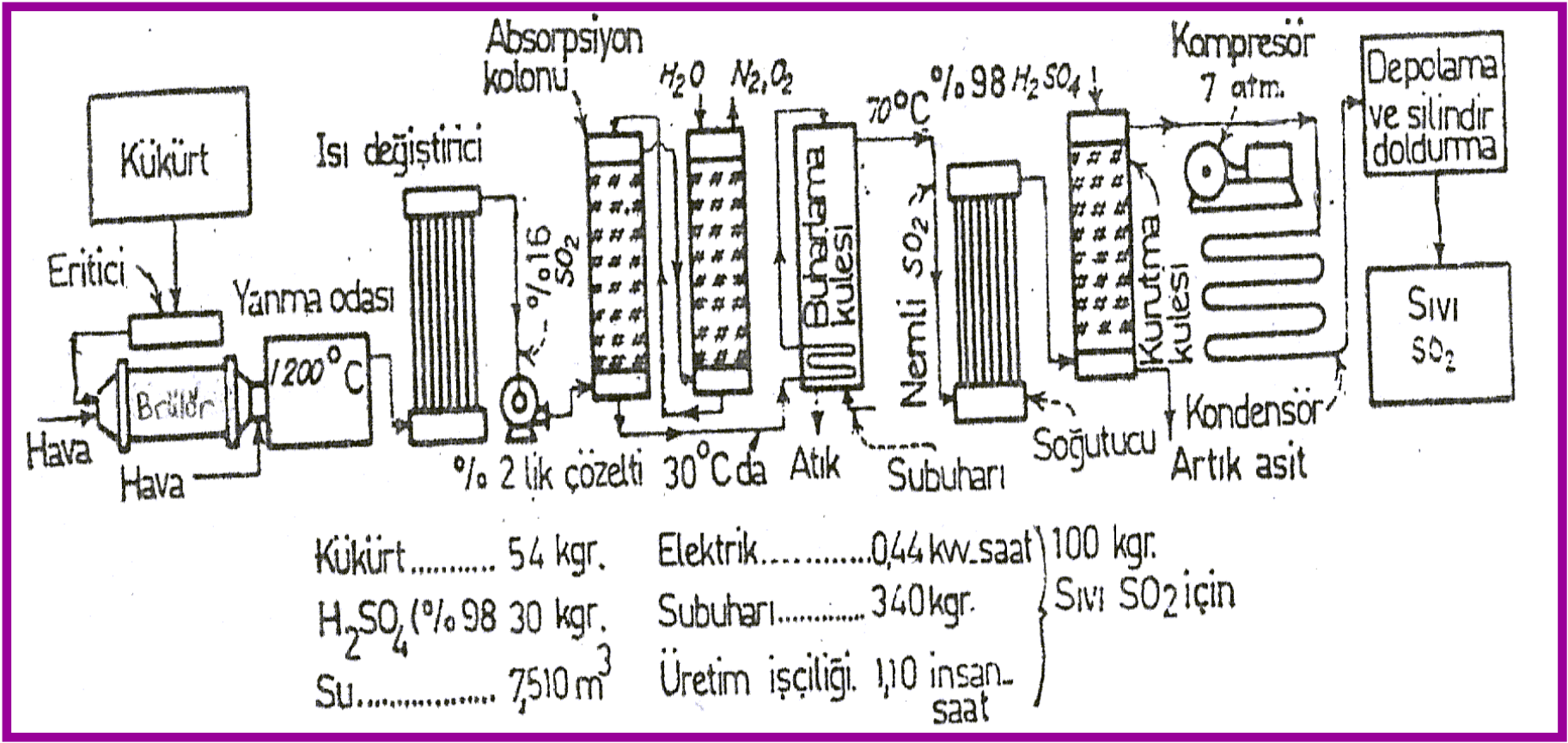
b. Yanma odasından çıkan gazlar bir ısı değıştirmecide soğutulur ve absorpsiyon kolonuna basılır, buradan yıkama kolonuna girer (N_2 ve O_2 ayrılır)

c. Yıkama kolonundan çıkan gazlar buharlaştırma kulesine gelir, sıcaklık $70^\circ C$ 'dir. Daha sonra, soğutucuya ve buradan da H_2SO_4 ile kurutma kulesine gider.

4. Kurutulmuş gaz 700 kPa ($1 \text{ kPa} \times 9.872 \times 10^{-3} = \text{Std. atm}$; $1 \text{ atm} \times 1,609 = \text{kPa}$) basınç altında kompresörde sıkıştırılır ve kondensöre gönderilerek sıvılaştırılır. Sıvı SO_2 depolanır ve silindirlere doldurulur, ($200-300 \text{ kPa}$ basınç altında $22-45 \text{ kg}$ 'lık çelik silindirlere).

Kullanım alanları

$0,05$ 'den fazla nem içermeyen bir yüksek 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.



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

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

c. Yıkama kolonundan çıkan gazlar buharlaştırma kulesine gelir, sıcaklık $70^\circ C$ 'dir. Daha sonra, soğutucuya ve buradan da H_2SO_4 ile kurutma kulesine gider.

4. Kurutulmuş gaz 700 kPa ($1 \text{ kPa} \times 9,872 \times 10^{-3} = \text{Std. atm}$; $1 \text{ atm} \times 1,609 = \text{kPa}$) basınç altında kompresörde sıkıştırılır ve kondensöre gönderilerek sıvılaştırılır. Sıvı SO_2 depolanır ve silindirlere 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.

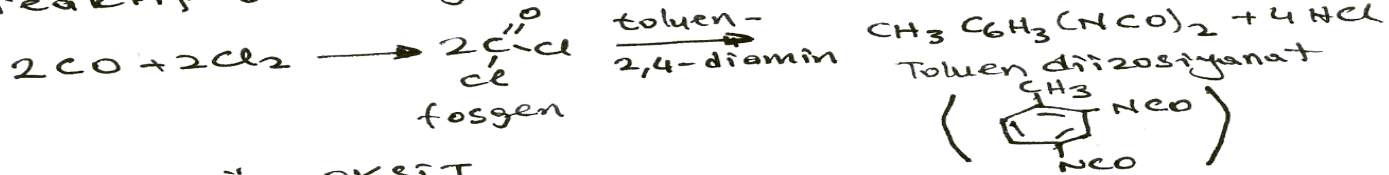
Tekstil ve su saflaştırma proseslerinde, aşırı kloru ortamdan uzaklaştırmak için kullanılan etkili bir antiseptik maddedir. Dezenfektan özelliği de vardır.

Diğer kullanım alanları;

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

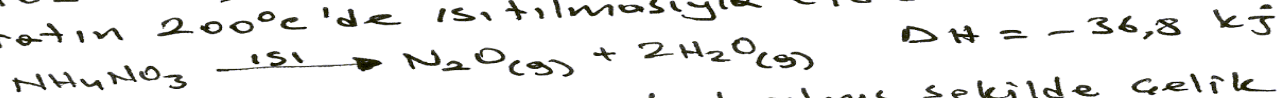
8. KARBON MONOKSİT

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

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



10 mpa basınca altında sıvılaştırılmış şekilde gelik silindirelerde saklanır ve taşınır. Anestezi de oksijen ile oluşturduğu karışım kullanılır.

6. BÖLÜMÜN SONU