

6. DOĞAL GAZ

Ref. e/makaleleri, Petrol, Petrol Kimyası, Yakıtlar Yağlar

TARİHÇE

Doğal gaz ne olduğu anlaşılmadan önce insanlara gizemli bir olay gibi görünmüştür. Yeraltındaki gaz sızıntılarının, örneğin şimşek çakması nedeniyle yanmaya başlamasını pek çok medeniyet hayret ve şaşkınlıkla karşılamış ve bu olaylar, yerin derinliklerinden yaratılan bir işaret kabul edilerek pek çok batıl inancın kökü olmuştur. Bu tip alevlerin en meşhur olanı antik Yunanistan'daki Parnasus dağında (M.Ö. 1000 dolayları) bir çoban tarafından görölmüş ve bunun bir kehanet olduğu düşünölererek alevin oluştuğu yere bir mabet yapılmıştır. Mabette Delhi Kahini olarak bilinen bir kadın papaz oturur ve alevden yayılan kehanetleri bildirirdi. Bu gibi alev kaynakları Hindistan, Yunanistan ve Eski İnan inançlarında doğa üstü güçler olarak kabul edilmiştir. M.Ö. 500 yıllarında Çinliler bu alevlerden yararlanmaya başlamışlardır; gaz sızıntılarının bulunduğu alanları belirleyerek bambulardan boru hatlarıyla gazı çeşitli bölgelere taşımış ve deniz suyunu ısıtarak tuzundan arındırıp içme suyu elde etmişlerdir.

Kömürden elde edilen doğal gaz evleri ve sokakları aydınlatmada ilk olarak Britanya'da (1785) daha sonra Amerika'da (1816) kullanıldı. Ancak kömür yataklarından "öretilen" doğal gaz, yeraltında doğal olarak "oluşan" doğal gaz kadar verimli değildir ve çevre kirliliği yönünden de olumsuz bir yakıttır.

Amerika'da doğal gaz endüstrisi 69 feet derinliğinde ilk yer altı doğal gaz kuyusunun (Edwin Drake, 1859) açılmasıyla başladı. 1885'de Robert Bunzen hava+doğal gazla yanan ve ısıtma ve yemek pişirmede güvenle kullanılan Bunzen bekini yaptı. Sıcaklık ayarlamalı termostatik sistemlerin keşfedilmesiyle doğal gazın ısıtma potansiyelinden daha fazla yararlanılmaya başlandı.

Doğal gaz taşımacılığı 1891'de boru hatlarıyla başladı ve dolayısıyla kullanımı da evler, iç yerleri, sanayi, elektrik üretimi gibi alanlarda da hızla genişledi ve gelişti. Geliştirilen güvenli taşıma ve depolama yöntemleri doğal gazın popöler bir enerji kaynağı olmasını sağladı.

6.1. BİLEŞİMİ VE ÖZELLİKLERİ

1. Doğal Gazın Bileşimi

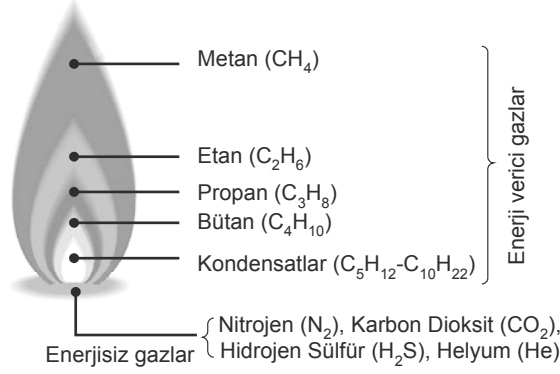
Rezervuardan çıkarıldığı haldeki doğal gaza ham doğal gaz denir; çeşitli miktarlarda ağır hidrokarbonlar (bunlar atmosferik basınçta sıvılaşırlar), su buharı, bazan sülfür bileşikleri (hidrojen sülfür gibi) ve hidrokarbon olmayan gazlar (karbon dioksit, nitrojen veya helyum gibi) içerir. Ham doğal gaz, çoğunlukla olduğu halde kullanılmaz.

Doğal gaz metan, etan, propan, butanlar, pentanlar ve heksanlar karışımıdır. Bunların dışında az miktarlarda (%0-0.5 hacimce) karbon dioksit, helyum, hidrojen sülfür ve nitrojen de içerir. Doğal gazın bileşimi çıkarıldığı bölgeye ve rezervuara göre değişir. Kabaca en önemli bileşeni hacimce %70-90 arasında değişen metan ve %0-20 etandır. Propan miktarı etandan biraz daha azdır.

Hampetrol gibi doğal gaz da içerdiği sülfür miktarına göre tatlı veya yumuşak (düşük sülfürlü) ve acı veya sert (yüksek sülfürlü) olarak tanımlanır. Ayrıca sıvılaştırılabilen gazlar içeriğine göre de ıslak ve kuru (metan >%85) doğal gaz olarak adlandırılır.

Doğal gazın diğer bir tanımı bulunduğu yatakta hampetrolle birarada olup olmadığını belirtir; bağlı (associated) doğal gaz hampetrol yataklarında bulunan doğal gazı tanımlar, bir yatakta önemli miktarlarda petrol olmadığında doğal gaz bağımsızdır (non-associated).

Doğal gaz, temiz yanan bir yakıttır. Kömür, petrol ve diğer fosil yakıtların kimyasal yapıları doğal gaza göre çok karmaşık olduğundan yandıklarında çeşitli zararlı maddeler oluşur. Doğal gaz korozif ve zehirli değildir, kolay ve kalıntı bırakmadan yanar, hava kirliliğine neden olabilecek emisyonları çok azdır.



Şekil-6.1: İşlemlenmemiş doğal gazın temel elemanları

Doğal gazda yapılacak işlemler içindeki bileşiklere göre değişir. Hidrojen sülfür miktarı az olan kuru bir gazda, nem miktarının ayarlanması dışında bir rafinasyona gerek olmaz. Gaz kuru, fakat acı ise hidrojen sülfür ve karbon dioksitin uzaklaştırılması gerekir. Doğal gaz rafine edilerek diğer hidrokarbonlar ayrılır ve hemen hemen saf metan (CH_4) olarak pazarlanır.

2. Doğal Gazın Özellikleri

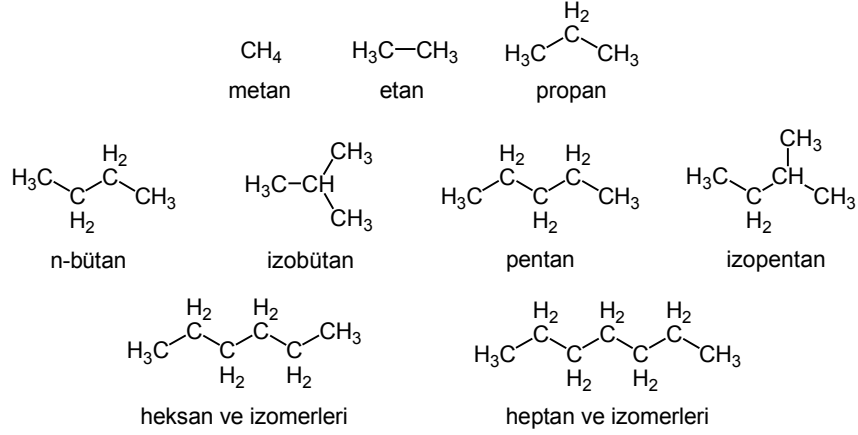
Doğal gaz renksiz, kokusuz ve tatsızdır, havadan daha hafiftir (Tablo-6.1), -161°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda gaz halindedir; kullanılırken herhangi bir kaçak olması halinde kokusundan tanınması için merkaptan bileşikleri ilave edilir.

Tablo-6.1: Doğal gazda bulunan hidrokarbonları

Bileşik	K. noktası, $^\circ\text{C}$	Bileşik	K. noktası, $^\circ\text{C}$
Metan	-161.6	İzopentan	28.0
Etan	-88.6	n-Pentan	36.1
Propan	-42.1	Heksan	69.0
İzobütan	-11.7 °	Heptan	98.4
n-Bütan	-0.5		

Doğal gaz nem, yoğunlaşabilen hidrokarbonlar (NGL), gerekliyse H_2S ve CO_2 'den arındırıldıktan sonra fiziksel özellikleri, metana çok benzer.

Yoğunlaşabilen hidrokarbonlar etan, propan, bütanlar, pentanlar ve daha ağırlardır.

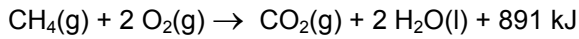


Doğal gazın enerjisi içerdiği hidrokarbonların tür ve miktarlarına göre değişir; hidrokarbon gazlarda ne kadar çok karbon atomu varsa yandığında elde edilen enerji de o kadar yüksek olur.

Doğal gazın %95 kadarı yakıt olarak kullanıldığından kalori değeri çok önemlidir. Kalori değeri, gazdaki hidrokarbonların oranına bağlıdır ve doğal gazın satışında "1 milyon Btu/1000 ft³ gaz esas alınır.

Doğal gazın kalorifik değeri 33.4-40.9 MJ/m³ (900-1100 Btu/ft³) aralığındadır.

1 mol metan gazı yandığında CO₂, su ve 891 kJ enerji açığa çıkar.

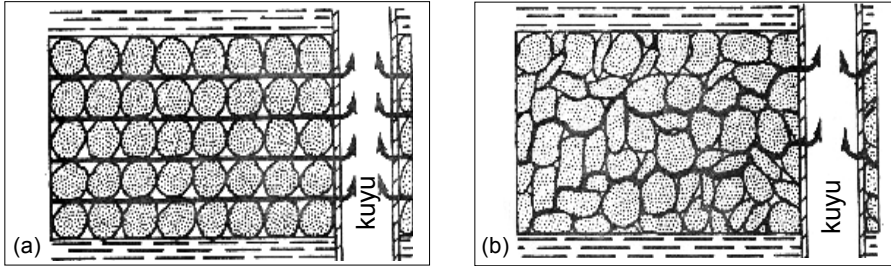


6.2. DOĞAL GAZ KAYNAKLARI

Doğal gaz ve petrol genellikle benzer organik maddelerden meydana gelmişlerdir; yeraltında gaz veya petrol oluşumunu yönlendiren iki önemli faktör organik maddelerin maturasyonu denilen 'pişme' koşulları ve organik maddenin 'kökeni'dir.

Maturasyon, kaynak kayaların yer altında maruz kaldığı basınç ve ısıya, yani gömülme derinliğine bağlıdır. Az miktarlardaki ısı ve basınçta önce gaz oluşur; ısı ve sıcaklığın artmasıyla meydana gelen gaz kimyasal reaksiyonlarla petrol bileşenlerine dönüşür; daha fazla ısı ve basınç altında kalan bu hidrokarbon molekülleri parçalanarak tekrar doğal gazı meydana getirir. Diğer önemli faktör olan organik maddelerin kökeni incelendiğinde, okyanus kökenli mikroskobik canlıların (diatomlar ve foraminifera) petrol oluşumunu, kara kökenli bitkilerin ise daha çok doğal gaz oluşumunu sağladığı görülmüştür (EK-3).

Doğal gaz kaynakları, konvensiyonel ve konvensiyonel olmayan gaz kaynakları olarak iki genel grup altında toplanabilir (Şekil-6.2).



Şekil-6.2: (a) Poröz kumtaşı; konvensiyonel bir doğal gaz oluşumu, (b) Sıkı (Tight) kumtaşı; konvensiyonel olmayan bir doğal gaz oluşumu.

6.2.1. Konvansiyonel Doğal Gaz Kaynakları

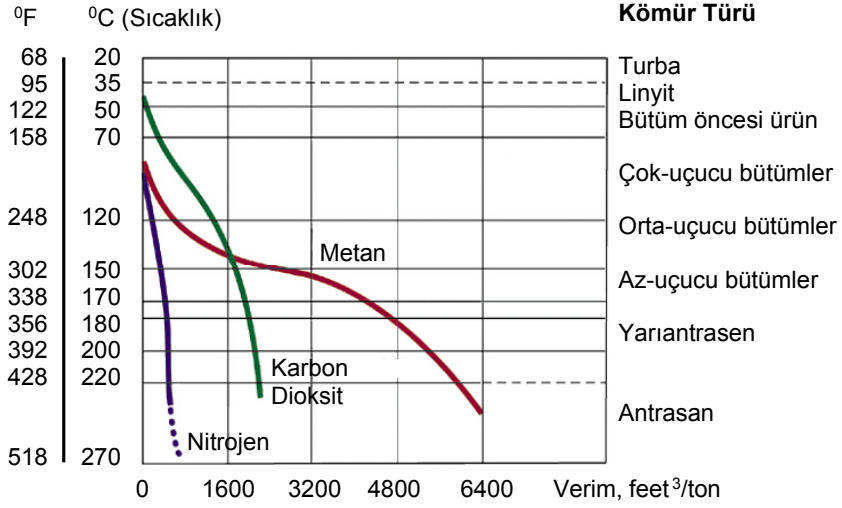
a. Termojenik Metan

Doğal gaz da petrol ve kömür gibi bir fosil yakıttır ve menşeiyle ilgili farklı teoriler vardır. En çok kabul göreni fosil yakıtların bitki ve hayvan kalıntıları gibi organik maddelerin yer altında çok yüksek basınçlarda binlerce yıl sıkışıp kalmasıyla oluştuğudur. Buna “termojenik metan” denir.

Hampetrolün oluşumunda olduğu gibi, termojenik metan da organik partiküllerin yıllar boyunca artan miktarlarda çamur ve diğer sedimentler tarafından kaplanmasıyla oluşur; maruz kalınan yüksek basınçlar çok yüksek sıcaklıklara, dolayısıyla organik maddelerdeki karbon-karbon bağlarının kopmasıyla parçalanmaya neden olur. Düşük sıcaklıklarda (sığ alanlarda) daha az bağ kopması olacağından veya parçalanma daha düşük düzeyde kalacağından doğal gaza kıyasla petrol oluşumu artar. Bu gibi oluşumlarda petrol ve doğal gaz birarada bulunur. Derinlik arttıkça sıcaklık da artacağından doğal gaz oluşumu başat duruma geçer ve rezervler daha saf metan içerir.

Kömürleşmenin ilk aşamalarındaki bakteriyel yaşam sırasında yan ürün olarak metan meydana gelir. Aerobik bakteriler bitkilerdeki ve çevrelerinde bulunan serbest oksijeni harcarlar; ortamda su bulunduğunda, oksijenin tükenmesiyle metan çıkışı başlar. Çünkü, anaerobik bakteriler (oksijen gereksinimleri yoktur) çoğalırken karbon dioksiti indirir ve metan oluşmasına yolaçarlar (Şekil-6.3).

Yeraltında kömürleşmekte olan kalıntıların sıcaklığı 122 °F'a ulaştığında ve yeteri kadar zaman geçtiğinde biyojenik metanın çoğu oluşmuş, ortamdaki nemin üçte ikisi harcanmış ve kalıntı (kömür) bitüm öncesi (bitüme benzer) ürüne dönüşmeye başlamıştır. Gömülme derecesi (veya jeotermal gradient) ve sıcaklığın artmasıyla termojenik proses başlar; kalıntılar (kömür) uçucu maddeler içeriği fazla olan bitümlere dönüşürken su, karbon dioksit ve nitrojen açığa çıkar. 210 °F dolayındaki sıcaklıklarda CO₂ çıkışı çok fazla iken metan çıkışı çok azdır. Termojenik metanın oluşması sıcaklığı 250 °F'ı aşmasıyla artarken karbon dioksit çıkışı azalmaya başlar; 300 °F dolaylarında kömürden metan çıkışı maksimum seviyeye ulaşır. Daha yüksek sıcaklıklarda metan çıkışı devam ederse de miktarı azalır.



Şekil-6.3: Kömürleşme aşamalarında çıkan termojenik gazlar.

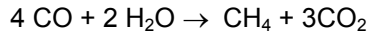
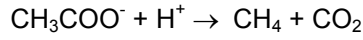
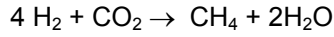
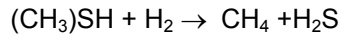
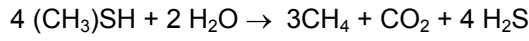
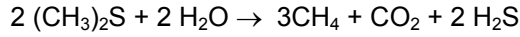
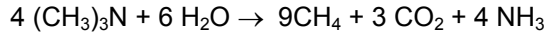
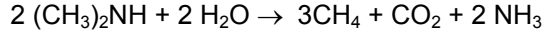
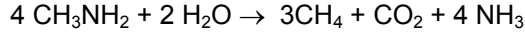
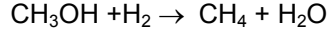
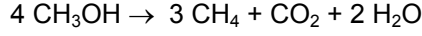
b. Biyojenik Metan

Organik maddelerin “metanojen” denilen mikroorganizmalar tarafından kimyasal olarak parçalanmasıyla oluşan metandır: Metanojenler oksijen vericidirler, yeryüzüne çok yakın derinliklerde ve pek çok hayvanın bağırsaklarında yaşarlar, dolayısıyla bu yolla oluşan metanın büyük bir kısmı atmosferde kaybolup gider. Bazı özel konumlarda yer altı kapanlarında tutulan ve üretime alınan biyojenik metan yatakları vardır.

Metanojenik bakteriler diğer bakterilerle beraber, yeraltına çökelmiş olan anaerobik koşullardaki organik maddeleri parçalar. Bu proses sırasında bakterinin enzimatik etkisiyle ve fermentasyonla hidrojen sülfür, karbon dioksit, organik asitler, alkoller, ketonlar ve diğer bileşikler meydana gelir. Örneğin, asetik asit gibi basit organik asitler metanojenik bakteriler tarafından fermentasyonla metana dönüşürler.

Fermentatif metan, genellikle organik asitlerin kolaylıkla oluşabildiği organik asitlerce zengin yerlerde üretilir. Ayrıca, geviş getiren hayvanlarda depolanmış organik asitler bulunur; Karbon dioksitin hidrojenle indirgenmesiyle fermentasyon ürünü metan meydana gelir. Denizlerde deniz ve körfezlerdeki metan oluşumunun temeli bu reaksiyon mekanizmasına dayanır.

Metanojenik bakterilerin gerçekleştirdiği bazı reaksiyonlar.

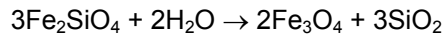


c. Abiyojenik Metan

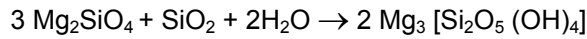
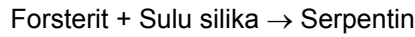
Yer kabuğunun çok derinlerinde hidrojen zengin gazlar ve karbonlu moleküller bulunur. Bu gazlar yavaş yavaş yeryüzüne doğru yükselirken yine yeraltında bulunan ve oksijen içermeyen minerallerle karşılaşılır ve çeşitli reaksiyonlara girerler; reaksiyonlar sonunda atmosferde bulunan nitrojen, oksijen, karbon dioksit, argon gibi elementler ve su meydana gelir. Bu gazlar yüze doğru yükselirken çok yüksek basınçlar altındaysalar, termojenik metana benzer şekilde metan oluşumuna yönlendirilir.

Abiyojenik teoriye göre kimyasal reaksiyonların rotası:

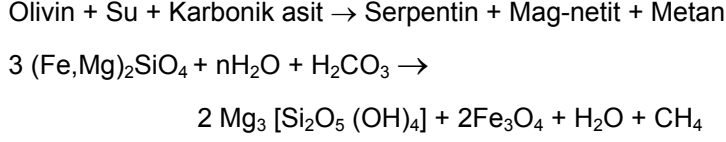
1a.



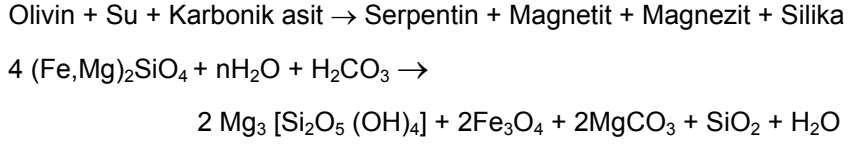
1b.



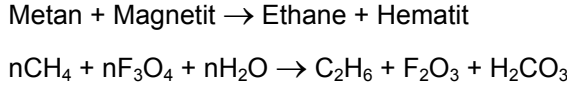
2a.



2b.



3.



6.2.2. Konvensiyonal Olmayan Doğal Gaz Kaynakları

Konvensiyonal doğal gaz depozitleri çok pratik ve kolay kaynaklardır, üzerlerinde çok fazla araştırma, inceleme ve ekonomik etütler yapılmış, teknolojiler üretilmiştir. Konvensiyonal olmayan kaynaklar zordur, teknoloji henüz bu alanlara girmemiştir veya çok pahalıdır, dolayısıyla buralar gaz elde edilmesi henüz ekonomik olmayan yataklardır. Ancak bugün konvensiyonal olmayan kaynak yeni teknolojilerin veya proseslerin geliştirilmesiyle konvensiyonal duruma gelebilir.

Konvensiyonal olmayan doğal gaz kaynakları altı sınıfta toplanabilir; derin doğal gaz, sıkışmış doğal gaz, gaz-içeren şeyler, kömür yataklı metan, jeobasınçlı (jeolojik olaylarla basınçlandırılmış) zonlar, kutup ve deniz-altı hidratları.

a. Derin Doğal Gaz

Derin doğal gaz >15000 feet derinlerde bulunur; bu derinlikler birkaç bin feet derinliklerde bulunan konvensiyonal gaz yataklarına kıyasla oldukça büyüktür. Son yıllarda geliştirilen derin sondaj yöntemleri ve gaz çıkarma teknikleri bu tip doğal gaz yataklarının bazılarını yararlanılabilir duruma getirmiştir. Ancak derin doğal gaz, hala üretimi pahalı olan teknolojileri gerektirmektedir.

b. Sıkışmış (Tight) Doğal Gaz

Konvensiyonal olmayan diğer bir doğal gaz kaynağı yeraltındaki çok sıkı oluşumlar içinde sıkışıp kalmıştır; bunlar geçirimsiz ve poröz olmayan sert kayalar, kumtaşları veya kireç taşları gibi oluşumlardır. Bu tür oluşumlardan gazın çekilebilmesi için kırma (parçalama) ve asitlendirme gibi oldukça yüksek maliyetli bazı teknikler vardır.

c. Devonik Şeyl (Shale) Gaz

Devonik şeyller 350 milyon yıl kadar önceki sığ denizlerdeki çamurlardan oluşmuşlardır. Shale çok ince, kolaylıkla ince ve paralel tabakalara kırılabilen çökelti (tortul) kayalardır; yumuşaktır fakat nemli olduğunda dağılmaz. Bu kayalar özellikle iki tanesi bir sandviç yapısında biraraya geldiklerinde doğal gazı kolaylıkla tutarlar. Şeyllerin yapılarında (absorblanmış halde) gözeneklerinde (serbest halde) ve kırıklarında (serbest halde) bulunan doğal gazın bir kısmı yakınlarındaki kum taşlarına doğru göç ederler ve buralarda tutulduğunda (kapanlanma) konvensiyonal gaz oluşumları meydana gelir. Kalan gaz poröz-olmayan shale içinde hapsedilmiştir; bu oluşumlar konvensiyonal olmayan rezervler grubundadır. Devonik şeyllerden doğal gaz üretimi şeyllerin bazı özellikleri nedeniyle çok zor ve pahalıdır. Örneğin, USA'da doğal gaz üretiminin sadece %1 kadarı Devonik şeyllerde elde edilmektedir. Devonik shale gaz, çoğunlukla Appalachian, Illinois ve Michigan basenlerinde yer alırlar.

d. Kömür Madeni Metanı

Diğer bir fosil yakıtı olan kömür de, yeraltında doğal gaz ve petrole benzer jeolojik koşullarda oluşur. Kömür kalıntıları yeraltında dikiş izi (çizgi) gibi bir yol izlerler. Kömür yatakları kazılırken bu çizgiler izlenir; çizgilerinin çoğu veya çevresindeki kayalar doğal gaz da içerirler. Kömür madeni metanı ancak kömür madeni çıkarılırken elde edilebilir.

e. Jeopres Bölgeleri

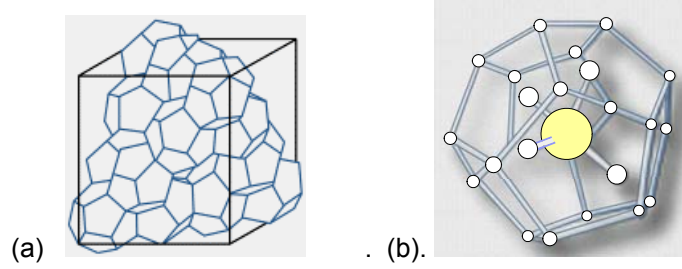
Jeopres bölgeler, 10000-25000 feet gibi çok derinlerde olduğundan aşırı basınç altındaki doğal yeraltı oluşumlarıdır. Bu bölgeler, kil tabakalarının, kum ve şilt gibi çok poröz ve absorblayıcı maddeler üzerinde çökmesiyle sıkışmasıyla meydana gelir. Sıkışık kil tabakaları arasında yerleşmiş olan su ve doğal gaz, oluşumun ani bir basınca maruz kalmasıyla bulunduğu yerlerden sızar ve daha poröz olan kum

ve şilt kalıntılarına göç ederler. Çok derinlerde bulunduğu ve zor jeolojik yapılar içinde bulunduğu jeopres bölgelerden doğal gaz çıkarılması oldukça zordur.

f. Metan Hidratlar

Geleceğin en önemli enerji kaynağı olan gaz hidratlar 1810 da Sir Humphrey Davy tarafından keşfedilmiştir. Su molekülleri kendi aralarında hidrojen bağlarıyla bağlanarak, geniş oyukları olan kafese benzer bir yapı (kapan) meydana getirirler; bu oyuklara gaz molekülleri (etan, propan, bütan, izobütan, nitrojen, karbondioksit ve hidrojen sülfür) yerleşir ve van der Waals kuvvetleriyle içinde bulunduğu kafesle bağlantı kurarlar. Birkaç farklı hidrat kristal yapısı vardır; örneğin, tek bir metan molekülünün tutabilen, basit bir kafes yapı oluşabileceği gibi, izopentan gibi daha büyük hidrokarbonları tutabilen kompleks kristal yapılar da meydana gelebilir. Okyanuslardaki doğal gaz (metan) hidratlar, dünyanın enerji gereksinimini yüzyıllarca karşılayabilecek kadar çok miktardadır; en büyük pay, sürekli soğuk olan kutuplar bölgesine aittir.

Gaz hidrat içerdiği gaza göre adlandırılır; hava hidrat, CO₂ hidrat, metan hidrat gibi. Metan hidrattaki metan, az oksijenli ortamda organik maddelerin bakteriyel parçalanmasıyla oluşur; 1 m³ metan hidrattan 164 m³ metan çıkar. Gaz hidratlar düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda kararlı olduklarından, kutuplarda, sürekli-soğuk olan bölgelerde, okyanuslarda ve derin iç denizlerde bulunur (Şekil-6.4).

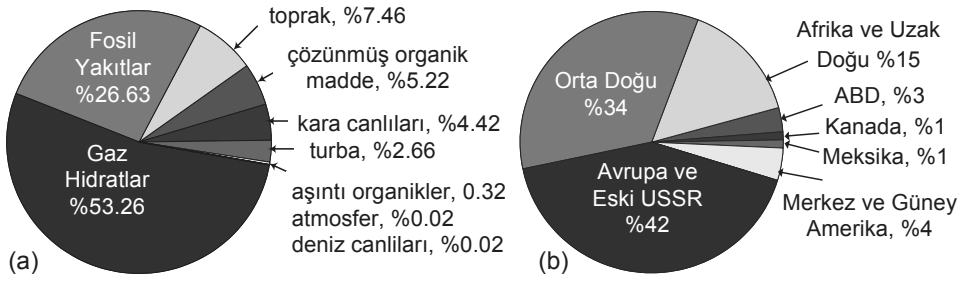


Şekil-6.4: (a) Bir gaz hidrat yapısındaki birim hücre ve, (b) bir metan hidratın yapısal görünümü.

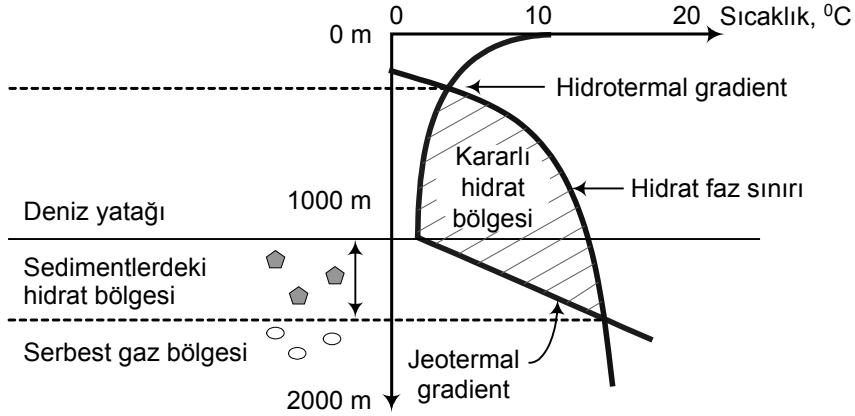
Gaz hidrattan biri olan metan hidratlar konvansiyonel olmayan doğal gaz türünün keşfedilmiş ve üzerinde araştırma yapılmakta olan en son şeklidir. Bu ilginç

oluşumlar donmuş su gibidir; metan moleküllerinin etrafı bir çeşit kafesle sarılarak eriyen karlara benzer bir görünüm almışlardır.

Tahminlere göre Dünyadaki metan hidrat rezervlerindeki organik karbon miktarı, tüm fosil yakıtlarında bulunandan 2 kat daha fazladır (Şekil-6.5 a). Hidratlar, Şekil-6.6'daki grafikte görüldüğü gibi ancak özel koşullar altında bulunabilirler ve üretimleri zor ve masraflıdır. Ancak çok büyük rezervlere sahip olmaları nedeniyle gözardı edilmeleri mümkün değildir. Günümüzde çok az da olsa bazı bölgelerde üretim yapılmaktadır; ayrıca maliyeti düşürücü yeni teknolojiler üzerinde de önemli çalışmalar sürdürülmektedir.



Şekil-6.5: (a) Dünya rezervuarlarındaki organik karbonun dağılımı, (b) Dünya doğal gaz rezervleri 140 trilyon m³ için



Şekil-6.6: Hidratların doğada bulunma koşullarını gösteren bir grafik.

Metan hidrat buz kürecikleri santimetre boyutlarındadır; yüksek basınç (>30 MPa) ve donma sıcaklıklarındaki (0.5 °C) kaptalarda bulunur. Bu kaynaklar geleceğin temel doğal gaz kaynakları olarak değerlendirilmektedir.

Metan hidratların oluşumunu açıklayan iki proses ileri sürülmektedir, ancak bu konudaki araştırmalar henüz daha başlangıç aşamasındadır; bunlar,

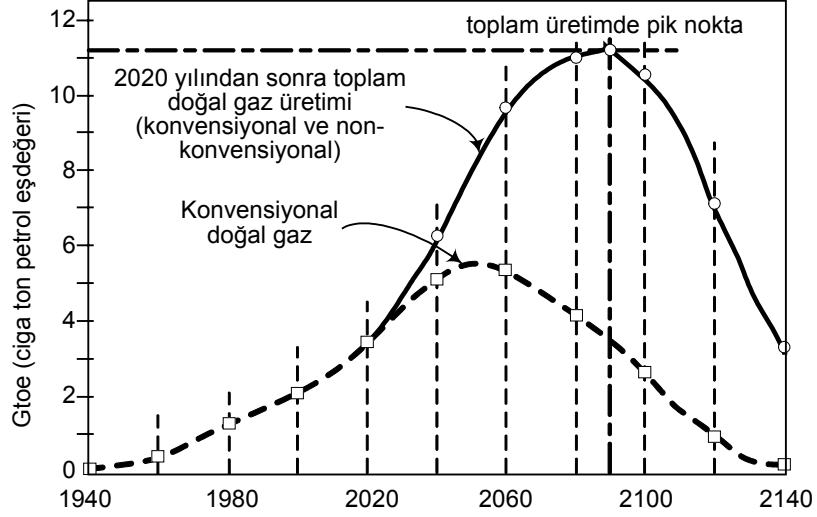
- Biyojenik metanın (bakterilerce yaratılan) önce metan hidrata dönüşmesi ve sonra konsantre olmasıyla meydana gelir. Konsantre olma ölmüş organik maddelerin (ki bunlardan bakteriler metan üretir) hızla toplanmasıyla veya çökeltilerin hızla toplanmasıyla (bu halde maddeler oksitlenmekten korunur) gerçekleşir. Araştırmacılara göre metan hidratların büyük miktarı bu yöntemle oluşmuştur.
- Gazların faylar nedeniyle yer kabuğunun çok derinlerine, hidratların oluşabileceği sıcaklık ve basınçlara kadar göç etmeleriyle oluşmuştur.

6.3. DÜNYADA DOĞAL GAZ

Keşfedilmiş toplam doğal gaz rezervleri 140 trilyon m³ (2000 yılı verileri) dolayındadır; bu miktar, bugünkü tüketim hızına göre 61 yıllık rezerv anlamındadır. Ayrıca 65 yıl daha yetebilecek seviyelerde ilave kaynaklar olduğu tahmin edilmektedir. (Petrol kaynakları 41 yıl, kömür yatakları ise 230 yıl yeterli olabilecektir) Şekil-6.7'deki grafikten de görüldüğü doğal gaz rezervlerinin büyük kısmı Orta Doğu (%34) ile Avrupa ve Eski USSR'de (%42) bulunmaktadır.

Dünyada doğal gaz talebi Ortadoğu ve Afrika dışında hızla artma eğilimindedir. Asya'daki gelişmekte olan ülkeler ile Güney ve Orta Amerika'da yüksek oranlı doğal gaz talep artışı beklenmektedir. Ayrıca, önümüzdeki dönemde gelişmekte olan ülkelerde de hızlı bir talep artışı öngörülmektedir.

Doğal gaz elektrik üretiminde giderek artan oranda kullanılmaktadır. 2020 yılına kadar, elektrik enerjisi üretimi için kullanılan doğal gaz miktarının toplam doğal gaz tüketiminin %33'üne ulaşması beklenilmektedir. Doğal gaz, santrallerde ekonomik olarak türbinlerin etkinliğini sağlamanın yanı sıra çevre etkileri nedeniyle de tercih edilmektedir. Doğal gaz yakıldığında, kömür ve petrole göre daha az sülfür dioksit, karbon dioksit ve atık açığa çıkmaktadır.



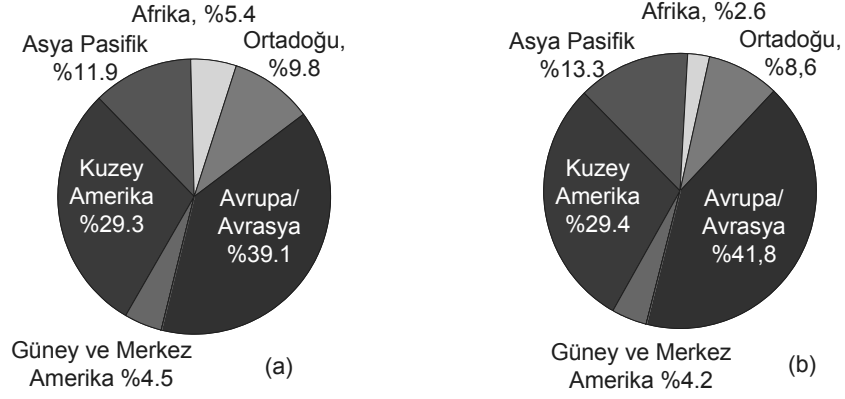
Şekil-6.7: Global doğal gaz üretimi projeksiyonu

Gelişmiş ülkelerde doğal gaz yıllık tüketim artışının diğer yakıtlara göre yüksek olduğu görülmektedir. 2020 yılına kadar yıllık artışın %2,1 oranında olması beklenmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde de benzeri gelişim izlenmektedir. 1997 yılı itibarıyla gelişmekte olan ülkelerde doğal gaz tüketiminin toplam enerji kullanımındaki payı dünya ortalaması olan %22 oranının altında %14 oranında bulunmaktadır. Ancak önümüzdeki dönemde bu ülkelerdeki yıllık gaz tüketiminin %5,6 oranında artacağı tahmin edilmektedir. Bu ülkelerde doğal gaz enerji üretiminin yanısıra ısıtma ve endüstri yakıtı olarak kullanılmaktadır.

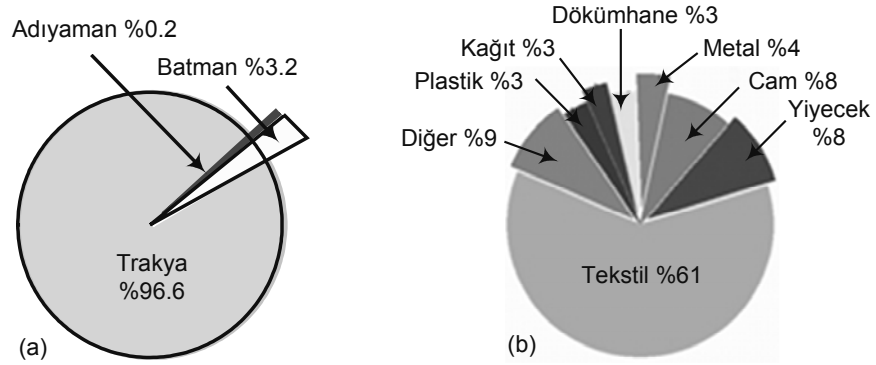
Dünyadaki doğal gaz tüketiminin önümüzdeki yirmi yılda 1990'lı yılların ikinci yarısındaki seviyenin iki katına çıkacağı tahmin edilmekte, tüketim artışının özellikle gelişmekte olan ülkelerde belirgin olacağı, doğal gazın elektrik santrallerinde kullanımının artacağı ve ülkelerin ithal kaynaklarını çeşitlendirme yönündeki çalışmalarının yoğunluk kazanacağı anlaşılmaktadır.

Türkiye'de doğal gaz 14 doğal gaz havzasından sağlanmakta olup yıllık üretim 566 milyon m³ tür. Bu miktar toplam doğal gaz ihtiyacının %5'ini karşılar. Doğal gaz tüketimi 10,5 milyar m³ tür. Önümüzdeki dönemde, doğal gaz talebinin hızla artacağı ve 2010 yılında 55 milyar m³ olacağı tahmin edilmektedir. Doğal gazın kullanımının özellikle enerji santrallerinde ve endüstride artması beklenmektedir. Doğal gaz tüketiminin sektörel dağılımına bakıldığında elektrik sektörü % 59,9,

sanayi %21, konut ve hizmetler ise %18.9 oranında pay almaktadır. 2005 yılı itibarıyla dağılımın sırasıyla %50.4, %29.5 ve %19.9 olmuştur.



Şekil-6.8: Dünya, (a) doğal gaz üretimi, (b) doğal gaz tüketimi (2003)



Şekil-6.9: Türkiye'de, (a) bölgelere doğal gaz üretimlerinin dağılımı, (b) sektörlere göre doğal gaz tüketimleri (2003 yılı).

6.4. PROSESLER

Doğal gaz elde edildiği haliyle kullanıma verilemez. Ticari kullanım amaçlı doğal gaz çoğunluğu metan olan ve bir miktar da etan içeren bir gaz karışımıdır. Hidrokarbon bileşimi ne olursa olsun kuyudan çıkarılan doğal gaza su buharları ve katı kirlilikleri uzaklaştırmak için ön prosesler uygulanır.

Ham doğal gaz, petrol kuyularından, gaz kuyularından ve kondensat kuyularından olmak üzere üç farklı kaynaktan elde edilir ve kullanıcıya iletilmeden önce bir dizi prostesten geçirilir; bu prosesler hampetrolün rafinasyonuna kıyasla pek çok yönden daha az karmaşıktır.

Tüketiciye verilen doğal gaz hemen hemen saf metandır. Doğal gaz atmosferik basınçta -260°F dolaylarına kadar soğutulduğunda sıvılaşır; buna "Sıvılaştırılmış Doğal Gaz, LNG" denir. LNG özellikle doğal gazın taşınmasında çok avantajlı bir üründür; 1 hacim sıvı ürün, 600 hacim gaza eşdeğerdir. LNG elde edilmesi pahalı bir prostedir, ancak sıvılaştırma ve tekrar gazlaştırılabilme gibi taşımayı kolaylaştıran özellikleri önemli avantajlarıdır.

Petrol kuyularından alınan doğal gaz rezervuarda hampetrolde ayrı bir faz halinde (serbest gaz) veya hampetrol içinde çözülmüş (çözülmüş gaz) olarak bulunur.

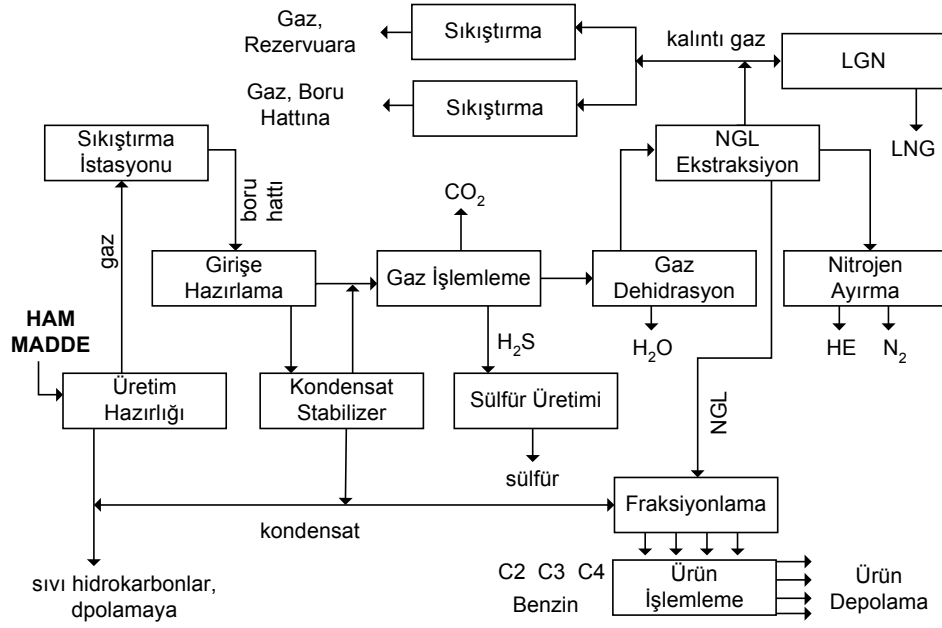
Gaz veya kondensat kuyularından elde edilen doğal gaz hampetrol içermez, veya çok az içerir (nonassociated). Gaz kuyularından alınan ham doğal gazda sıvı bileşikler yoktur, oysa kondensat kuyuları doğal gazı yarı-sıvı hidrokarbon kondensatlar içerir.

Ham doğal gazda su buharı, hidrojen sülfür, karbon dioksit, helyum, nitrojen v.s., gibi maddeler vardır. Ham doğal gaz boru hatlarına (pipe-line) verilmeden önce bir dizi işlemde geçirilerek saflaştırılır ve kurutulur; bunlar gazın içerdiği tüm hidrokarbonların ve akışkanların uzaklaştırılması aşamalarıdır.

Ham doğal gazla birarada bulunan ve gazın saflaştırılmasıyla elde edilen "Doğal Gaz Sıvıları, NGL" çok değerli yan ürünlerdir ve etan, propan, bütan, izobütan ve pentanlardan oluşan hidrokarbonlardır; bunlardan bazıları sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), bazıları da doğal benzin bileşenleridir. NGL doğal gazdan ayrı satılır ve çeşitli kullanım alanları vardır; bunlar arasında petrol kuyularının verimini artırma, rafineriler ve petrokimya sanayi sayılabilir. Şekil-6.10'da bir gaz işleme prosesinin akım şeması görülmektedir.

6.4.1. Doğal Gazın Saflaştırılması

Doğal gaz işleme proseslerinin bazıları üretim kuyusunda veya kuyunun hemen yanında yapılabilirse de, prosesler esas olarak doğal gaz üretim bölgesinde kurulmuş olan merkezi proses fabrikalarında yapılır. Düşük basınçlı boru hatlarından oluşan binlerce mil uzunluğundaki hat sistemleriyle, bir sondaj bölgesindeki, örneğin 100 kuyunun ham doğal gazı bu fabrikalara taşınır.



Şekil-6.10: Bir gaz işleme fabrikası blok diyagramı

Doğal gazın kuru ve kaliteli hale getirilmesi oldukça kompleksdir; çeşitli safsızlıkların ayrılması ve giderilmesi genellikle dört temel prosese dayanır:

- Yağ ve kondensat uzaklaştırma,
- Su uzaklaştırma,
- Doğal gaz sıvılarını uzaklaştırma,
- Sülfür ve karbon dioksit uzaklaştırma.

Bu dört prosese ilaveten kuyu başlarına veya yakınına ısıtıcılar ve sıyırıcılar yerleştirilerek çekilen gazın sıcaklığının belirli sınırlar altına düşmesi önlenir. Bunun nedeni, düşük sıcaklıklarda, doğal gazda bulunabilecek az miktardaki su ile katı veya yarı-katı doğal gaz hidratların oluşmasına engel olmaktır; bu hidratlar biraraya toplanarak gazın akışını engeller veya bozarlar. Doğal gaz >%4 (mol) azot içerir. Nitrojen-metan ayırma prosesi oldukça yeni bir teknolojidir; bu nedenle de henüz az sayıda doğal gaz fabrikasında bulunur.)

1. Yağ ve Kondensat Ayırma

Farklı coğrafik bölgelerden çıkarılan kuru doğal gazların (bunlara boru hattı kalitesinde gaz denir) birbirleriyle eşdeğer kalitede olmalarına karşın, ham doğal gaz bulunduğu bölgelere göre değişik bileşimlerde, dolayısıyla petrolde çözünmüş olarak bulunan doğal gazın işlenebilmesi ve taşınması için öncelikle içinde çözüldüğü petrolden ayrılması gerekir. Bu işlem genellikle petrol çıkarma sahalarında veya yakınlarında kurulan sistemlerde yapılır. Ayırma proseslerinde çeşitli teknolojiler ve değişik ekipmanlar kullanılır.

Hampetrol yeryüzüne çıkarılırken üzerindeki basınç kalkacağından, gaz ve petrolün birbirlerinden ayrılması oldukça kolaydır. İşlem basit bir kapalı tanktan oluşan bir konvensiyonel bir separatörde yapılır. Ayırma hafif (doğal gaz gibi) ve ağır hidrokarbonların (petrol) gravite farkıyla gerçekleşir. Bunu takiben gaz ve sıvı fazlar ayrı yollardan gerekli proseslere verilirler.

Bazı hallerde gaz ve sıvı fazların ayrılması için, örneğin “Düşük Sıcaklık Separatörü” gibi, özel ekipmanlara gerek olur. Böyle ayırmalar, hafif petrol veya kondensat yanında yüksek basınçlı gazların üretildiği kuyularda uygulanır. Ayırma işleminde önce normal bir separatöre giren ıslak doğal gaz bir ısı değiştirici yoluyla hafifçe soğutulur, bir yüksek basınçlı sıvı fazla çarpıştırılarak yol alır (bu sırada gazdaki bazı sıvı fraksiyonlar ayrılır) ve bir genişletici mekanizmadan geçerek düşük sıcaklık separatörüne gönderilir. Gazın aniden genişlemesiyle separatörün sıcaklığı düşer ve gaz bağlı olduğu sıvı bileşiklerden ayrılır. Sıvı kısımlar ayrılır, kuru gaz tekrar ısı değiştiriciden geçirilerek yeni giren ıslak gaz akımını soğuturken kendisi de ısınır. Separatörün değişik bölümlerinde gazın basıncı değiştirilerek sıcaklıkları da değiştirmek mümkün olduğunda n ıslak gaz akımındaki su ve ağır bileşikler yoğunlaştırmak mümkündür. Sıvı petrol fraksiyonlarından gazları ekstrakt etmek için temel basınç-sıcaklık ilişkisi tersine çalışır.

2. Su Ayırma

Doğal gazda nemin belirli seviyelere indirilmesi hidrat oluşumuna engel olmak bakımından önemlidir. Hidratlar, gaz boru hatlarındaki basınç ve sıcaklıklarda hidrokarbon gazları ve su arasında fiziksel-kimyasal reaksiyonla oluşan beyaz, katı bileşiklerdir.

Ham doğal gazda su serbest sıvı veya buhar halinde bulunur. Serbest sıvı suyun ayrılması basittir, ancak gaz çözeltisinde bulunan su buharının uzaklaştırması karmaşıktır. Bu “dehidrasyon” işleminde uygulanan iki proses absorpsiyon veya adsorpsiyon prosesleridir. Su buharının bir dehidrasyon maddesi ile çekilmesi absorpsiyon, yoğunlaşarak bir yüzey üzerinde toplanması da adsorpsiyon prosesidir.

a. Glikol Dehidrasyon

Bu süreçte glikol gibi suya karşı kimyasal ilgisi (benzerliği) olan bir sıvı desikant (kurutucu) kullanılır; böyle bir madde ıslak bir doğal gaz akımıyla karşılaştığında akımdaki suyu “çalar”. Süreşte genellikle dietilen glikol (DEG) veya trietilen glikol (TEG) kullanılır. Islak gaz ve desikant “kontaktör”denilen bir kap içinde birbirleriyle temas ederler. Suyu absorblayan glikol tanecikleri ağırlaşır ve kontaktörün dibine çökerek sistemden ayrılır. İçerdiği suyun çoğundan arındırılmış olan doğal gaz akımı dehidratörden çekilir.

Kontaktör dibinden alınan glikol çözeltisi, suyun 212 °F ve glikolün 400 °F olan kaynama noktaları arasındaki büyük farklılık nedeniyle özel bir kapta kaynatılarak suyu kolaylıkla buharlaştırılır ve sonra tekrar prosese gönderilir.

b. Katı Desikant (Kurutucu) Dehidrasyon

Doğal gazdaki su buharının adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında katı-desikant dehidrasyon prosesi uygulanır; sistem, katı desikant doldurulmuş iki veya daha fazla adsorpsiyon kolonundan oluşur. Tipik desikantlar aktif alumina veya silikajeldir. Islak doğal gaz kolonlara üstten beslenir, desikant yatağını boydan boya geçer, gaz akımındaki nemin hemen hemen tamamını desikant tanecikleri üzerinde bırakır ve dipten kuru gaz akımı çıkar. Kullanılmış desikant yatağından yüksek sıcaklıklara ısıtılmış gaz akımı geçirilerek desikant rejenere edilir ve tekrar kullanıma alınır. Katı-desikant dehidratörler, glikol dehidratörlerden daha etkindir; nem miktarını 1 ppm değerine kadar düşürür.

3. Doğal Gaz Sıvılarını (NGL) Ayırma

NLG, doğal gazlardan ve hampetrolde çözünmüş olarak bulunan gazlardan yoğunlaştırılan, etandan pentanlara kadar olan hidrokarbonlardan oluşur. Petrol rezervlerinin çoğunda hampetrol içinde çözünmüş doğal gaz sıvıları (NGL) bulunur. NGL atmosfer basıncında petrole beraber taşınırlar. Orta doğudan çıkarılan hampetrollerin hemen hepsinde NGL vardır. Bu gazların en önemli özelliği yüksek konsantrasyonlarda etan içermesidir; etan, etilen üretiminde kullanılan önemli bir ham maddedir.

NGL üretim teknolojisi seçilirken genel olarak üç kriter dikkate alınır,

- Propan + NGL öncelikli olabilen seçimli proses
- Etan + NGL öncelikli olabilen seçimli proses
- C₄'ler veya diğer hidrokarbonlar öncelikli olabilen esnek seçimli proses.

Hammadde doğal gazın özellikleri (giriş basıncı, içerdiği CO₂, su veya nem, ağır hidrokarbonlar ve diğer kirlilikler gibi) ile, elde edilecek sıvı ve gaz ürünlerin türleri, miktarları ve şartnameleri, teknoloji seçiminde önemli kriterlerdir.

Propan üretim teknolojileri 1950'lerden buyana önemli değişiklikler ve gelişmeler göstermiştir. İlk kurulan fabrikalarda NGL uygun bir absorblayıcı yağla (normal şartlar altında) hammaddeden çekilerek alındı, veya hammadde doğrudan soğutulmuş ağır sıvı fraksiyonların sıvılaştırılarak ayrılmasını (absorbentsiz) sağlandı. 1960'larda absorpsiyon veriminin artırılması için daha hafif ve soğutulmuş absorblayıcı yağ kullanıldı. 1960'lı yıllarda kriyojenik turbo-geleştiricilerin uygulamaya alınmasıyla yeni bir teknoloji dönemine girildi. 1970'lerde yüksek verimlerle çalışan Ortloff Engineers, Inc ve ABB Randall Corporation teknolojileri kullanılmaya başlandı. Bunları kalıntı reflüks sistemli, iki-kolonlu sistemli ve resaykıl split buhar sistemli prosesler izledi. 1997'de Advanced Extraction Technologies, Inc., solvent olarak C₅+NLG bileşenlerinin kullanıldığı yeni bir solvent-absorpsiyon sistemi geliştirdi.

Propan ve diğerlerinin elde edildiği proseslerde "iki kolonlu" kriyojenik prosesler kullanılır; prosesin 1200 psi den büyük giriş basınçlarında yapılması halinde absorpsiyon proseslerine göre önemli avantajlar sağlanır. Düşük basınçlı gazlar için absorpsiyon prosesinde ısıtma ve sıkıştırma için gereken toplam enerji, eşdeğeri kriyojenik proses için gerekenle aynıdır; absorpsiyon prosesinde daha az sıkıştırma uygulandığından gereken sıkıştırma gücü düşüktür.

Etan+NLG teknolojileri, propan+NLG teknolojilerinin aksine, yakıt ekonomileri dikkate alınarak uygulanan proseslerdir. Bazan bir kimyasal madde üretimi için metanın saflaştırılması gerektiği hallerde yan ürün olarak elde edilir, veya petrokimya endüstrisinde etilen üretimi hammaddesi olarak üretilir. Kullanım

alanlarına göre çok farklı etan prosesi dizayn edilir. %60-80 aralığında etan verimi elde edilmesi için kriyojenik prosesler çok avantajlıdır.

Diğer yandan absorpsiyon proseslerinin, hammadde doğal gazdaki CO₂ miktarına göre absorbent seçme gibi esnekliği vardır.

Her iki prosesin seçiminde de her tür değişken dikkate alınarak en ekonomik olan tercih edilir.

Doğal gazdan hidrokarbon sıvılar dört farklı prosesle çekilir; bunlar,

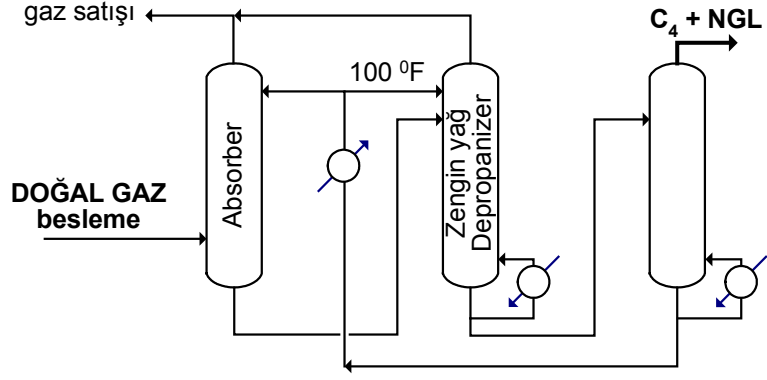
- Absorpsiyon metodu,
- Refrijerasyon,
- Kriyojenik genişleme,
- Kuru-yatak adsorpsiyonu prosesleridir

a Absorpsiyon Metodu

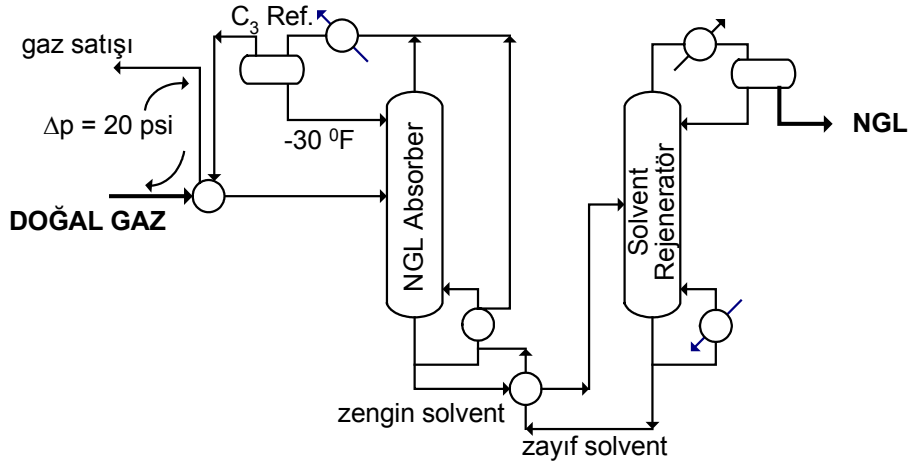
Doğal gaz sıvılarının absorpsiyonla çekilmesi, su giderme prosesine benzer; aradaki önemli fark glikol yerine, NGL ye karşı seçimli absorblayıcı özelliği olan bir yağ kullanılmasıdır. Doğal gaz absorpsiyon kulesinden geçerken soğuk “zayıf (lean)” absorpsiyon yağıyla temas eder ve içerdiği sıvı hidrokarbonları bu yağda bırakır. NGL ile zenginleşen yağ kuleyi dibinden terk eder. Bu “zengin” absorpsiyon yağı, etan, propan, bütanlar, pentanlar ve diğer daha ağır bazı hidrokarbonların bir karışımını içerir.

Zengin yağ zayıf yağ kazanlarına beslenir ve NGL’lerin kaynama sıcaklıklarının üstünde, fakat absorpsiyon yağıninkinden daha düşük sıcaklıklarda ısıtılır. Bu proses kriyojenik proses kadar etkin değildir, doğal gazdaki propanın sadece %70 i ile bütan ve doğal benzinin tamamı kazanılır (Şekil-6.11). Proseslerde doğal gazdaki CO₂ miktarına göre absorbent seçme esnekliği vardır. Absorpsiyon veriminin artırılması için daha hafif ve soğutulmuş absorblayıcı yağların kullanıldığı proseslerle, 1997’de geliştirilen ve solvent olarak C₅+NLG bileşenlerinin kullanıl-

diğı solvent-absorbsiyon teknolojileri de vardır. Bu tip proseslerde propan verimi %95 lere kadar çıkar (Şekil-6.12).



Şekil-6.11: Çevre şartlarında yapılan bir absorbsiyon prosesi.

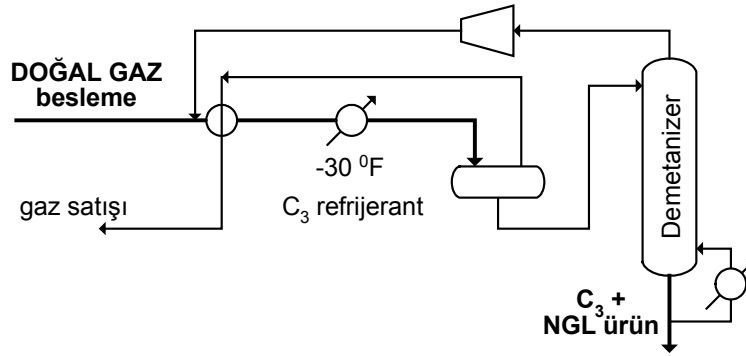


Şekil-6.12: Soğutulmuş olarak yapılan bir absorbsiyon prosesi.

b. Refrijerasyon

Doğal gaz sıvıları, doğal gazı sıvı bileşikler yoğunlaşmaya kadar soğutarak elde edilir. Soğutma işleminde freon, propan veya etilen kullanılır (Şekil-6.13).

Proseste iki soğutma (refrijerasyon) çevrimi bulunur: hammaddeyi ön-soğutma ve sıvılaştırma. Ön soğutma çevriminde azalan derecelerde dört değişik basınç ve sıcaklık (soğutucu gaz yoluyla) uygulanan hammadde doğal gaz buradan kriyojenik ısı değiştiriciye verilir. Burada daha fazla soğutulur, yoğunlaştırılır ve basıncı düşürülerek (1.08 bar ve -163.1°C de) NGL depo tankına gönderilir.



Şekil-6.13: Soğutma yöntemiyle NLG üretimi.

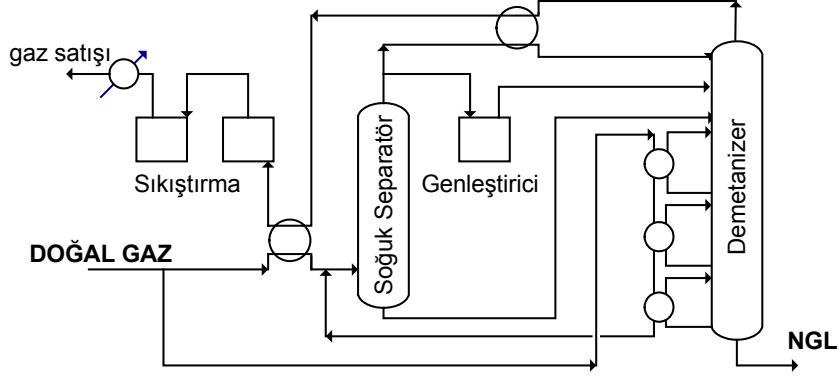
c. Kriyojenik Genleşme Prosesi

Kriyojenik proses düşük sıcaklıklarda yapılır. Gaz proses fabrikalarının çoğunda kriyojenik teknoloji bulunur. Propan üretimi hedefli proseslerde yüksek gaz giriş basınçlarında %95, etan hedefli proseslerde ise %92 etan verimi elde edilebilir.

Bazı hallerde hafif NGL ürünlerinin doğal gaz akımında bırakılması daha ekonomik. Yine de etan ve diğer hafifler bu proseste çok düşük sıcaklıklara inilebildiğinden istenmesi halinde elde edilebilir.

Gaz akımını -150°F gibi derecelere kadar soğutmanın çeşitli yolları vardır. Bunlardan en çok uygulanan ve etkin olanlardan biri turbo-expander (genleştirici) prosesidir. Proseste doğal gazı dış refrijerantlarla önce soğutulur, sonra soğutulmuş gazlar bir genleştirici türbine verilerek hızla genleştirilir, dolayısıyla gazın sıcaklığı daha da düşer. Bu hızlı sıcaklık düşmesiyle gaz akımındaki etan ve diğer hidrokarbonlar yoğunlaşırken, metan gaz halini korur.

Doğal gazın genişletilmesi sırasında açığa çıkan enerji, gaz metan akımının tekrar sıkıştırılmasında kullanılır (Şekil-6.14).



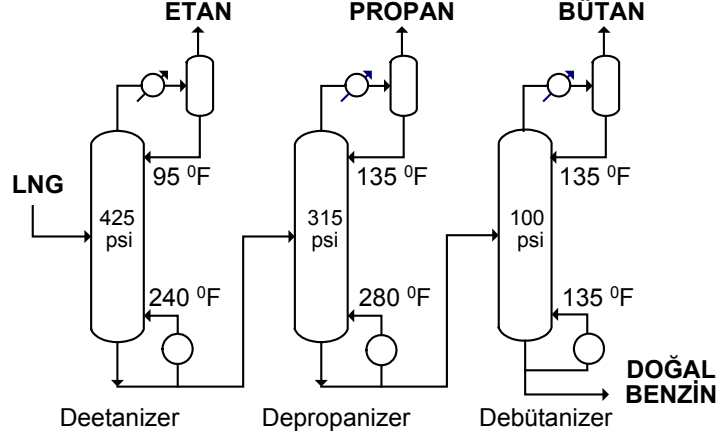
Şekil-6.14 : Bir turbo genişleme prosesi akım şeması (Ortloff GSP)

d. Kuru-yatak adsorbsiyon prosesleri

Bu proseslerde doğal gazdaki su ve bazı NGL bileşikleri, örneğin silikajel gibi katı bir desikant yüzeyinde adsorblanarak ayrılır. Doğal gaz akımından ayrılan NGL bir seri distilasyon kolonundan geçirilerek etan, propan, bütanlar ve doğal benzin elde edilir.

e. Doğal Gaz Sıvılarını Fraksiyonlama

Doğal gaz akımından ayrılan NGL, fraksiyonlama işlemleriyle içerdiği bileşiklere ve istenilen karışımlara ayrılır. Fraksiyonlama karışımda bulunan hidrokarbonların kaynama noktalarına bağlı bir ayırma yöntemidir. Tüm fraksiyonlama prosesi akımdaki en hafif bileşiklerden başlayarak kademe kademe daha ağır bileşiklerin ayrılmasına kadar ilerler. Özel fraksiyon kolonları ayrılan fraksiyonun adıyla tanımlanır. Deetanizör, NGL akımından etanı ayırır, Depropanizör, propanı ayıran kademedir, Deetanizör, kademesinde bütanlar buharlaştırılarak ayrılırken geride NLG akımındaki pentanlar ve daha ağır fraksiyonlar kalır. Bütan Splitter veya Deizobütanizörde ise normal ve izobütanlar ayrılır. (Şekil-6.15)



Şekil-6.15 : Doğal gaz sıvılarının fraksiyonlanması

4. Sülfür ve Karbon Dioksit Ayrırma

Doğal gazdaki asit gazlar hidrojen sülfür ve karbon dioksittir; bunlar, doğal gazın, kolaylıkla rejenere edilebilen bazik bileşiklerle işlemlendirilmesiyle uzaklaştırılırlar.

Bu amaçla en çok kullanılan bazlar mono ve dietanolaminlerdir (MEA ve DEA). Acı gaz amin çözeltisi içinden geçirilerek içerdiği hidrojen sülfür ve karbon dioksit, sülfürler, karbonatlar ve bikarbonatlara dönüşür; sonra etanolaminler buharla işlemlenerek rejenere edilirler. Bu aminlerden dietanol amin daha çok kullanılır; nedeni, korozyon hızının ve amin kaybının düşük, işletme masrafının az olmasıdır.

Ancak, DEA ile çalışıldığında karbonil sülfürün (COS) %75'i (tersinir reaksiyon) parçalanarak atılırken, monoetanolaminle %95'i (tersinmez reaksiyon) atılır.

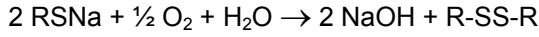
Diğer çok kullanılan bir proses kostik çözeltisiyle yapılan ekstraksiyon prosesidir. Örneğin, üç kademeli bir kombine kolon kullanıldığında, kademeler, aşağıdan yukarıya doğru, ön yıkama, ekstraksiyon ve suyla yıkamadır. Ayrıca kullanılmış kostik çözeltisinin rejenere edildiği bir kostik rejenerasyon ünitesi vardır.

Doğal gaz kombine kolonun dibinden (ön-yıkama bölümü) verilir, tepelerde geçerek yukarı doğru yükselirken sirküle eden kostik çözeltisiyle temas eder ve içerdiği H_2S ve CO_2 'i çözümlerde bırakır. Ön yıkama bölümünden ekstraksiyon bölümüne yükselen gaz, buraya üstten beslenen rejenere edilmiş kostik çözeltisiyle temas

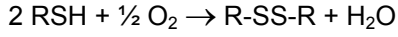
ederek kalan asidik gazlarını (ve merkaptanları) bırakır. En üstte suyla yıkama bölümü bulunur; buraya yükselen gaz akımı suyla yıkanarak içerdiği eser miktardaki kostikten temizlenir. Kombine kolonun dibinden çıkan kullanılmış kostik çözeltisi rejenerasyona gönderilir; burada asidik gazlarla doymun haldeki kostik çözeltisi katalizörlü ortamda rejenere edilerek sisteme döndürülür.



Oksidasyon ve kostik rejenerasyonu:



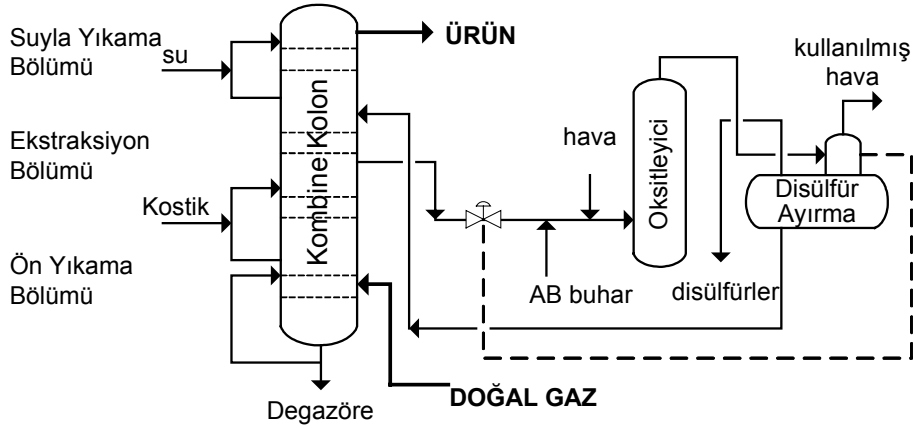
Toplam reaksiyon:



Başka bir proses, aynı zamanda çok kullanılan bir kimyasal madde olan elementel sülfürün elde edildiği Claus prosesidir.

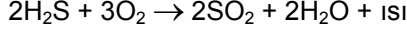
Proseste, çok kademeli katalitik oksidasyonla doğal gaz akımındaki H_2S oksitlenir. Ham doğal gaz amin ekstraksiyon işleminden geçirildikten sonra Claus prosesine verilir. Proses iki temel aşamadan oluşur;

- Termal aşama,
- Katalitik aşama.

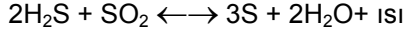


Şekil-6.16: Kostik prosesiyle asidik gazların ayrılması (UOP)

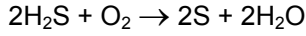
Termal aşamada 1000-1400 °C'de H₂S havayla kısmen oksitlenir, bir kısmı hala H₂S olarak kalırken ortamda oksidasyon sonucu oluşan SO₂ gazı da bulunur.



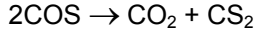
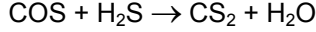
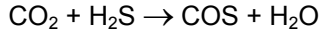
Katalitik aşamada akımda kalan H₂S, katalizörlü ortamda ve 200-350 °C'lerde sülfür dioksitle reaksiyona girerek elementel sülfürü meydana getirir.



Toplam reaksiyon:



Bu reaksiyonlar yanında ayrıca bazı yan reaksiyonlar da meydana gelir,



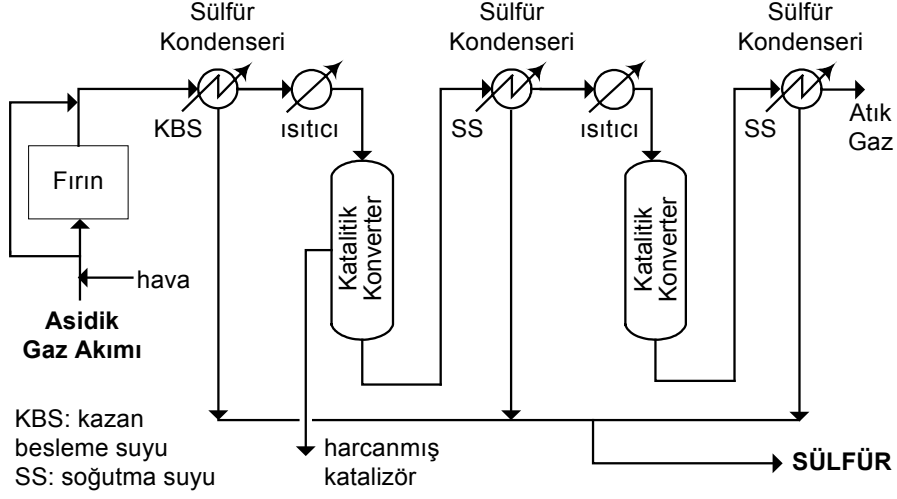
Katalitik kademelerin her birinde giren akımdaki sülfür bileşiğinin yarısı ile dörtte üçü kadarı oksitlenir; bu nedenle yüksek sülfür verimi elde edilmesi için ikiden fazla oksidasyon kademesine gerek vardır. Bu yöntemle doğal gaz akımındaki sülfürün %98'i kazanılmaktadır (Şekil-6.17).

6.4.2. Doğal Gazın Sıvılaştırılması (LNG)

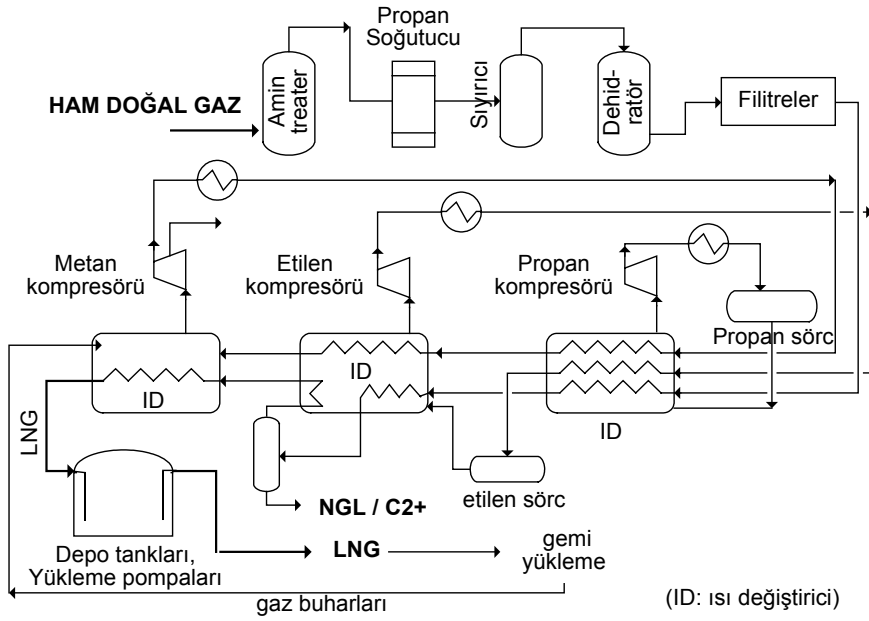
Sıvılaştırılacak doğal gazda katı absorbentler kullanılarak su buharı 10 ppm, karbon dioksit 100 ppm ve hidrojen sülfür 50 ppm'e düşürülür. Sıvılaştırma işleminde iki yöntem uygulanır; genleşmeli çevrim prosesi ve mekanik soğutma çevrimi prosesi.

Genleşmeli çevrimde gazın bir kısmı yüksek geçiş basıncından düşük basınca genişletilir, gazın sıcaklığı düşer ve ısı değiştiriciler vasıtasıyla bu soğuk gaz, gelen gazı soğutur. İşleme metanın sıvılaştırma sıcaklığına ulaşıncaya kadar benzer şekilde devam edilerek LNG elde edilir.

Sıvılaştırılmış doğal gaz üretiminde mekanik soğutma çevrimi prosesi daha çok kullanılır. Proseste üç ayrı sıvı soğutucu bulunur; propan, etilen ve metan; bir kaskad çevrim içindedirler. Bu sıvılar buharlaşırken gereken ısıyı, sıvılaştırılacak doğal gazdan alırlar. Soğutucu gazlar tekrar sıkıştırılır, soğutulur ve sıvı soğutucular olarak çevrime geri alınırlar (Şekil-6.18).

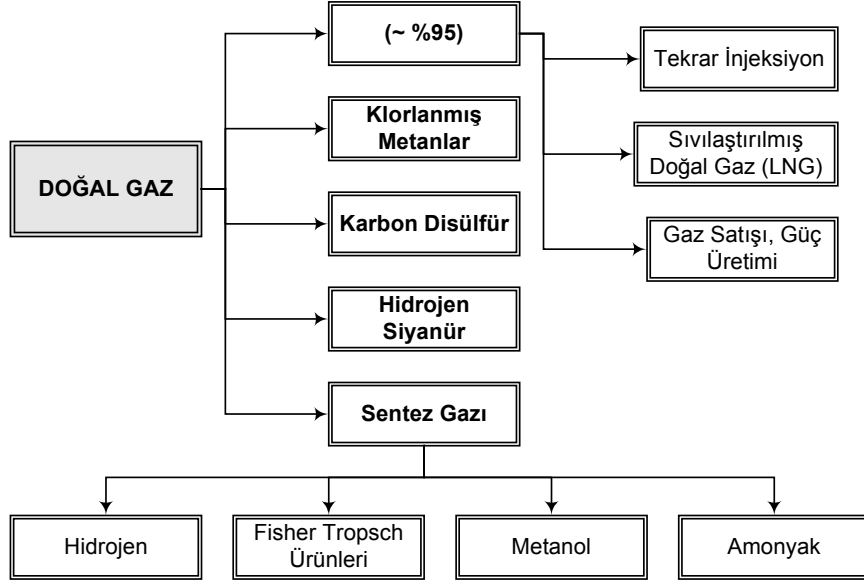


Şekil-6.17: Tipik bir Claus sülfür üretim ünitesi akım şeması



Şekil-6.18: Tipik bir doğal gaz sıvılaştırma ünitesi (Cascade Phillips prosesi)

6.5. ÜRÜNLER



Doğal gaz modern yakıtlarda istenilen tüm gereksinimleri karşılayan bir yakıttır; verimlidir, temiz yanar, ekonomiktir ve kontrol edilebilir.

Doğal gaz temel maddesi metan olduğundan yandığı zaman sadece su ve karbon dioksit oluşur. Oysa kömür ve petrol ürünleri gibi yakıtlar yüksek karbonlu, sülfürlü ve nitrojenli kompleks moleküller içerdiklerinden yanma ürünleri çevreye zararlı organik maddeler, sülfür ve nitrojen oksitler gibi emisyonlarla kül tanecikleri verir.

Dünyada üretilen doğal gazın ~%95'i

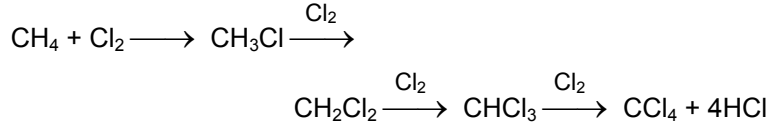
- Tekrar petrol kuyularına injesiyonda,
- Elektrik üretiminde; güç ünitelerinde yakıt olarak,
- Yerleşim bölgelerinde ve ticari kuruluşlarda çeşitli amaçlı yakıt olarak,
- Endüstride buhar üretimi ve ısıtma operasyonlarında
- Dizel motorlarında alternatif yakıt olarak ve,
- Yakıt hücrelerinde (Fuel Cells) elektrik üretiminde kullanılır.

Kalan %5 kadarı da çeşitli kimyasal ve petrokimyasal maddelerin üretiminde kullanılır. Bunlardan bazıları aşağıda kısaca anlatılmıştır.

6.5.1. Klorlanmış Metanlar

Klorometanlar metil klorür, metilen klorür (diklorometan), kloroform (triklorometan) ve karbontetraklorür (tetraklorometan), metanın klorlandırılmasıyla üretilirler. Proseste klorometanların bir karışımı elde edilir; karışım distilasyon kolonlarında ayrılarak herbir bileşik ayrı ayrı elde edilir. Karışımdaki bileşiklerin miktarları metan/klor mol oranı kontrol altında tutularak istenilen ürün lehine ayarlanabilir.

Örneğin, 350-370 °C sıcaklık ve atmosferik basınç altında $CH_4/Cl_2=1.7/1.0$ mol olduğunda elde edilen üründeki klorometanların dağılımı %58.7 metil klorür, %29.3 metilen klorür, %9.7 kloroform, %2.3 karbon tetraklorürdür.



$CH_4/Cl_2=10/1$ mol, sıcaklık 450 °C ve uygun bir katalizör varlığında ürün dağılımındaki metil klorür %80 olur. Karbon tetraklorür miktarının artırılması istendiğinde Cl_2/CH_4 oranı yükseltilir.

Metilen klorürün çeşitli kullanım alanları arasında aerosol, üretilen köpüklerde şişirme maddesi, yağ ve boya temizleyici solventi olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Kloroform, soğutucu olarak kullanılan klorodifluorometan (fluorokarbon 22) ve tetrafluoroetilen üretiminde kullanılan bir ara maddedir. Tetrafluoroetilen, ısı ve kimyasal maddelere dayanıklı politetrafluoroetilen polimerleri elde edilir.

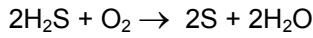
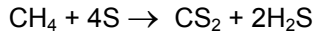
Karbon tetraklorür de kloroform gibi klorofluorokarbonların üretiminde kullanılır; triklorofluorometan (fluorokarbon 11) ve diklorodifluorometan (fluorokarbon 12) aerosol olarak kullanılan kimyasal maddelerdir; parfüm, deodorant, saç spreylerinde, v.s., ile soğutucu gaz olarak.

	Klorometan (Metil klorür)	Diklorometan (Metilen klorür)
	CH₃Cl	CH₂Cl₂
Görünüş	renksiz, gaz	renksiz, sıvı
Molekül ağı, g/mol.	50,49	84,93
Yoğunluk, g/cm ³	0.915 (gaz)	1.3255 (sıvı)
Alevlenme nok. °C	alevlenir	yok
Erime nok., °C	-97	-96.7
Kaynama nok., °C	-24	39.8
Çözünürlük, suda, g/100 ml	0.53	1.3

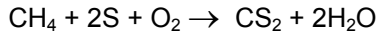
	Triklorometan (Kloroform)	Tetraklorometan (Karbon tetraklorür)
	CHCl₃	CCl₄
Görünüş	renksiz sıvı	renksiz, sıvı
Molekül ağı, g/mol.	119.40	153.82
Yoğunluk, g/cm ³	1.48 (sıvı)	1.5842 (sıvı)
Alevlenme nok. °C	alevlenmez	alevlenmez
Erime nok., °C	-64	-22.9
Kaynama nok., °C	62	76.8
Çözünürlük, suda, g/100 ml	0.8	0.08

6.5.2. Karbon Disülfür

Metan ve sülfürden karbon disülfür üretimi iki kademeli bir prosestir; ilk kademede metan ve sülfürden karbon disülfür ve hidrojen sülfür, ikinci aşamada yan ürün hidrojen sülfürden Claus prosesiyle sülfür üretilir. Reaksiyon sıcaklığı 675 °C, basınç 20-30 psig, katalizör aktiflendirilmiş alüminyum veya kildir.



Toplam reaksiyon:

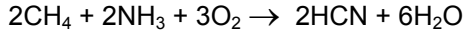


Karbon disülfürün en önemli kullanım alanı rayon ve selofan üretimidir. İkinci önemli kullanım yeri klor gazıyla reaksiyona sokularak karbon tetraklorür elde

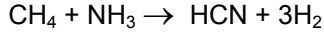
edilmesidir. Karbon disülfür ayrıca, perklorometil merkaptan, ksantatlar amonyum tiyosiyanat elde edilmesinde kullanılır.

6.5.3. Hidrojen Siyanür

Hidrojen siyanür metanın amonyak ve hava (oksijen) ile 1100 °C sıcaklık ve 20-30 psig basınç altında reaksiyonuyla,



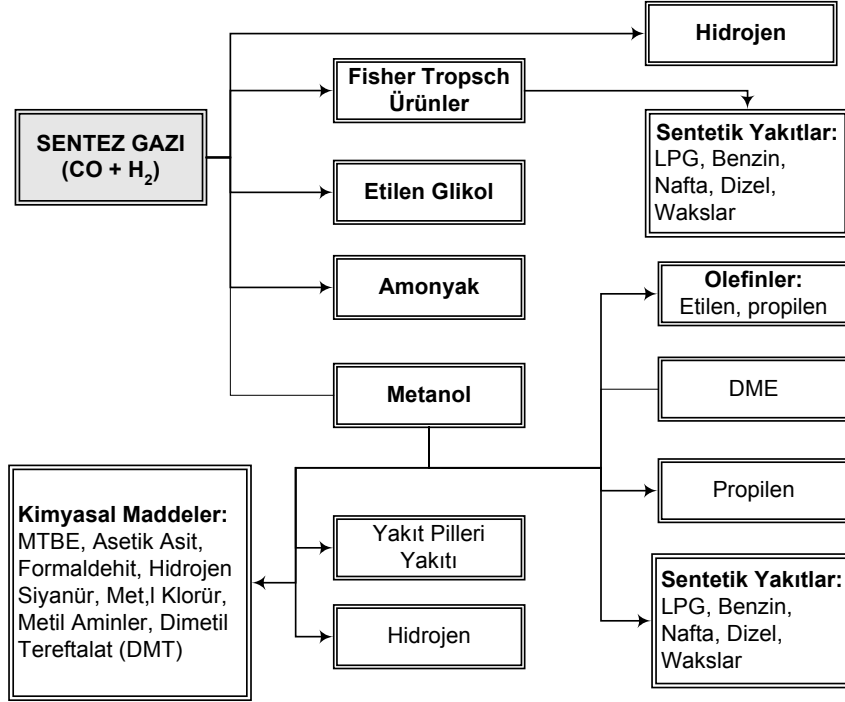
veya, metan ve amonyağın platin katalizör varlığında 1200-1300 °C'da reaksiyona sokulmasıyla elde edilir.



Hidrojen siyanür çeşitli petrokimyasal maddelerin üretiminde kullanılır; bunlar arasında metil metakrilat, akrilonitril, adiponitril, akrilatlar, şelatlar ve sodyum siyanür sayılabilir.

	Karbon disülfür (Ditiyokarbonik anhidrit)	Hidrojen siyanür (Hidrosiyanik asit)
	CS ₂	HCN
Görünüş	renksiz, sıvı	renksiz, gaz
Molekül ağı, g/mol.	76,1	27.03
Yoğunluk, g/cm ³	1.26	0.687
Alevlenme nok. °C	-30	-17.8
Erime nok., °C	-112	-13.4
Kaynama nok., °C	46	26
Çözünürlük, suda, 20 °C	0.2 (g/100 ml)	tam

6.5.4. Sentez Gazı



Sentez gazı, kömür veya doğal gazdan elde edilen ve daha sonraki uygulamalara bağlı olarak değişik miktarlarda CO ve H₂ içeren bir gaz karışımıdır. Sentez gazının doğal gazdan elde edilmesi, kömürün gazlaştırılmasına kıyasla çok daha ekonomiktir.

Sentez gazı üretiminde pek çok kimyasal reaksiyon meydana gelir; basitleştirmek için bunlardan metanla ilgili olanlar aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir.

Reforming (şiddetli endotermik)



Yanma (kuvvetli ekzotermik)





Şift dönüşüm (hafif ekzotermik)



Karbon



Metandan CO ve H₂ üretimindeki en önemli reaksiyonlar reforming (1) ve kısmi oksidasyon (3) reaksiyonlarıdır; birinciden elde edilen H₂/CO oranı 3, ikincisinden ise 2 dir. CO₂'ce zengin doğal gazlarda H₂/CO = 1 olur (2); bu değer doğal gazdaki hidrokarbonların molekül ağırlıkları yükseldikçe düşer, ve son değer CO şift reaksiyonuyla (5) ayarlanabilir.

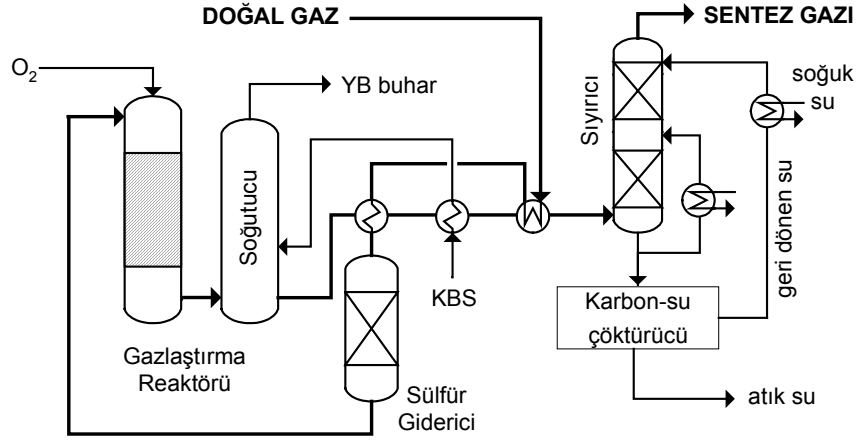
Sentez gazı üretiminde genel olarak üç proses uygulanır; buhar reformingi, katalitik ototermal reforming ve katalizörsüz kısmi oksidasyon prosesleridir.

Buhar reforming prosesi yüksek sıcaklık (~800-850 °C) ve yüksek basınçta (~500 psig) yapılan katalitik (örneğin, nikel bazlı) bir reaksiyondur (1). Proseste katalizör doldurulmuş, örneğin bir tüp dışarıdan ısıtılırken katalizörde karbon oluşumunun önlenmesi için fazla miktarda buhar verilir; su buharı ve karbon monoksit arasında meydana gelen şift reaksiyonu (5) hidrojen zengin sentez gazı üretilmesini sağlar. Gerekli ısının ($\Delta H_{800 \text{ } ^\circ\text{C}} = +54.2 \text{ kcal}$) çoğu istenmeyen tam yanma reaksiyonuyla (4) sağlanır.

Katalitik ototermal reforming prosesinde hammaddeye oksijen ilave edilir; reaksiyon (1) için gereken ısının büyük bir kısmı, oksidasyon reaksiyonuyla (3) sağlanır; dolayısıyla üretilen sentez gazının H₂/CO oranı düşüktür. Tüplü reforming prosesinde olduğu gibi, karbon oluşumunu azaltmak için ortama buhar ilavesi gerekir. Reaksiyonlar yüksek sıcaklıkta yapılır, dolayısıyla CO şift reaksiyonu da baskındır.

Kısmi oksidasyon prosesinde (katalizörsüz ortamda) (3) proses daha yüksek sıcaklıklarda (1300-1400 °C) ve çok yüksek basınçlarda (~2000 psig) gerçekleştirilir, oluşan az miktardaki karbon ortamda katalizör bulunmadığından önemli değildir ve buhar ilavesine gerek olmaz. Elde edilen sentez gazındaki karbon monoksit miktarı diğer iki prosese kıyasla daha fazladır.

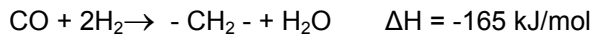
Bir doğal gaz kısmi oksidasyon prosesinde (Şekil-6.19) hammadde doğal gaz ön ısıtıcıda 380 °C'a kadar ısıtılır, sülfürlü bileşiklerden arındırılır ve oksijenle beraber gazlaştırma reaktörüne verilir. Reaktörde 1300-1400°C'da kısmi oksidasyon reaksiyonuyla sentez gazı meydana gelir. Sıcak gazın ısısından yüksek basınçlı buhar elde edilmesinde yararlanır. Katalitik olmayan proseste oluşan az miktardaki is bir sıyırıcıda yıkanarak uzaklaştırılır.



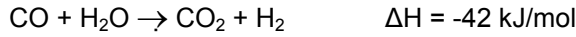
Şekil-6.19: Doğal gazdan kısmi oksidasyonla sentez gazı üretimi (Shell SGP)

1. Fischer Tropsch Sentezleri

Fischer Tropsch reaksiyonunda 1 mol karbon monoksit 2 mol hidrojenle reaksiyona girerek bir hidrokarbon zinciri başlatılır: karbon monoksitteki oksijen su oluşturarak ayrılır:



Hidrokarbonlar elde edilebilmesi için H_2/CO en az 2 olması gerekir; daha düşük olduğunda reaktörde katalitik su-gaz çift reaksiyonuyla oran ayarlanabilir.

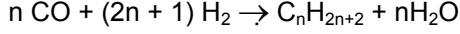


Su-gaz çiftiyle katalizör kullanıldığında reaksiyonda açığa çıkan su CO ile reaksiyona girerek ilave hidrojen meydana gelir. Bu durumda en düşük H_2/CO oranı 0.7 olmalıdır; CO'deki oksijen CO_2 olarak çekilir:

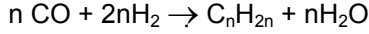


Reaksiyonda çoğunluğu alifatik düz zincirler olan hidrokarbonlar (C_xH_y) oluşur; bunların yanında bir miktar dallanmış ve doymamış (olefinler) hidrokarbonlarla primer alkoller de meydana gelir. Temel reaksiyonlar:

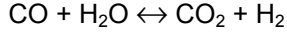
Alkanlar:



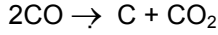
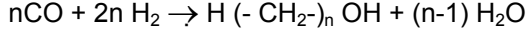
Alkenler:



Su-gaz şifli:



Yan reaksiyonlar, alkoller:

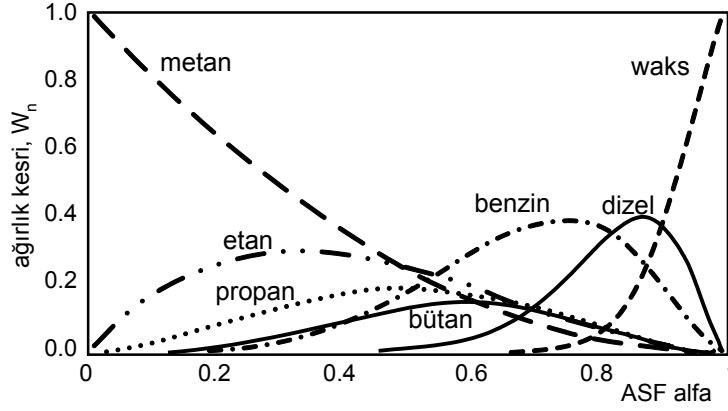


Elde edilen sıvı ürünün bileşimi sıcaklık, basınç ve alıkonma süresi gibi proses parametrelerine, reaktöre ve katalizörlere göre değişir. Fischer Tropsch reaksiyonlarında kullanılan proses bağı olarak uygulanan tipik sıcaklıklar 200-350 °C, basınçlar 15-40 bar aralığında değişir.

Peşpeşe devam eden Fischer Tropsch reaksiyonlarıyla, polimerizasyon reaksiyonlarına benzer şekilde uzun zincirler meydana gelir. Genellikle elde edilen ürünler metandan (CH_4) başlayarak etan (C2), LPG (C3-C4), benzin (C5-C12), dizel (C13-C22), hafif yağlar (C23-C32) ve vakslara (>C33) kadar uzana geniş bir aralıktadır. Teorik zincir uzunluğu dağılımı Anderson-Schulz-Flory (ASF) eşitliği ile tanımlanır:

$$\log \frac{W_n}{n} = n \log \alpha + \log \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

W_n = n karbon atomlu bileşiklerin kütle kesri, α = zincir büyüme olasılığını gösterir. W_n ve α değerlerine göre çizilen Şekil-6.20'deki grafikte görüldüğü gibi yüksek α değerleri yüksek molekül ağırlıklı ürünler oluşmasını sağlar.



Şekil-6.20: Teorik zincir uzunluğu dağılımı, Anderson-Schulz-Flory (ASF) eşitliği, W_n -alfa (a) eğrisi

Sentetik Yakıtlar

Genellikle hampetrolün rafinasyonu ile üretilen çeşitli yakıtlar (fuel gaz, LPG, benzin, nafta, dizel gibi) ve vakslar, doğal gazdan daha ekonomik elde edilir; iki üretim yöntemi: Fischer-Tropsch sentezleri ve metanol yoluyla üretimdir.

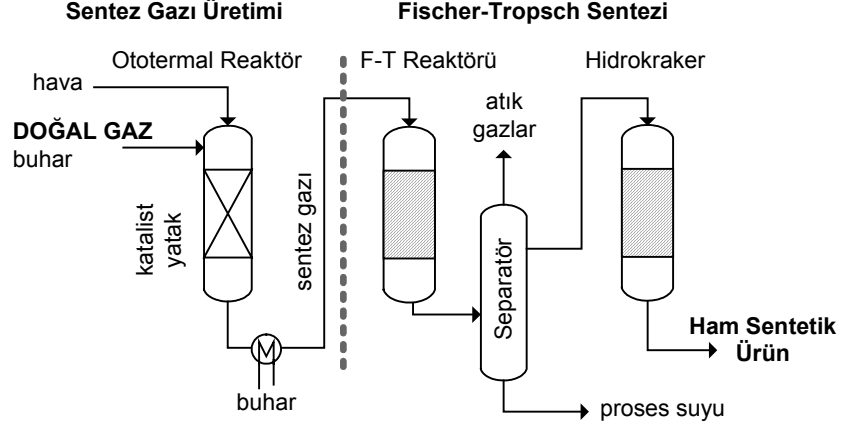
Her iki yoldan üretimde de ilk aşama doğal gazın sentez gazına dönüştürülmesidir; hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit karışımı. Karışımdaki bu bileşiklerin miktarları seçilen doğal gaz dönüşüm prosesine ve elde edilmek istenen sentetik yakıtın türüne göre değişir; tipik karakteristik değer <1-3 arasında değişen H_2/CO oranıdır.

Fischer-Tropsch teknolojisinde genellikle iki proses uygulanabilir; yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık prosesleri.

Yüksek sıcaklık prosesi $300-330^\circ C$ 'da akışkan yatak demir bazlı katalizör üzerinde yapılır; benzin ve daha hafiflerle alkol ve ketonlar gibi bazı kimyasal bileşikler elde edilir. Üretilen etilen, propilen, penten-1 ve heksen-1 çok saftır ve genellikle polimer endüstrisine satılır.

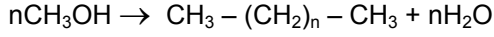
Düşük sıcaklık prosesleri $200-230^\circ C$ sıcaklıkta, kobalt veya demir bazlı katalizörlerle sabit yataklı reaktörlerde yapılır; yüksek sıcaklık proseslerine kıyasla daha fazla parafinik ve mumlu maddeler oluşur. Örneğin, sentetik (green) dizel üretiminde proses koşulları dizel yakıtının bileşimindeki hidrokarbonlar üretilecek şekilde seçileceği gibi, yüksek verim elde edilmek istendiğinde, sentez parametreleri

vakslara (yüksek α değerlerinde) optimize edilir ve üretilen vakslar seçici parçalamaya (kraking) prosesiyle dizel bileşimine dönüştürülür (Şekil-6.21).

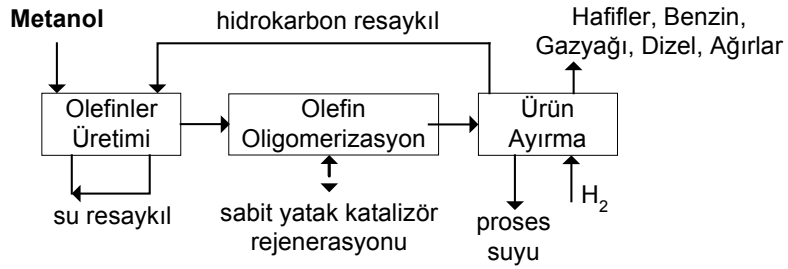


Şekil-6.21: Doğal gazdan sentez gazı ve Fischer-Tropsch reaksiyonlarıyla dizel yakıtı üretimi akım şeması

Metanolden çeşitli sentetik yakıtlar üretilir; örneğin, benzin bunlardan önemli bir tanesidir. Oktan sayısı (RON) 90-100 arasında olan süper benzin metanolün 260-410 °C sıcaklık, 300 psig basınçta zeolit tip katalizör üzerinden reaksiyona sokularak benzin hidrokarbonlarına dönüştürülmesiyle elde edilir.



Metanolün 260 °C'de silikon-zeolit katalizör üzerinden geçirilmesiyle aromatik bileşikler elde edilir.



Şekil-6.22: Metanolden sentetik yakıtlar üretimi blok diyagramı.

Metanol ve sentez gazından kobalt katalizörle etanol, etanolün dehidrasyonu ile da etilen elde edilir.

Önemli bir proses metanolün sabit yataklı bir katalizör (zeolit esaslı) üzerinden önce düşük molekül ağırlıklı olefinlere, bu bileşiklerin de oligomerizasyon reaksiyonlarıyla istenilen bileşiklere dönüştürülmesidir.

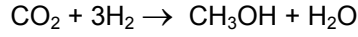
2. Metanol

Sentez gazından metanol üretimi,

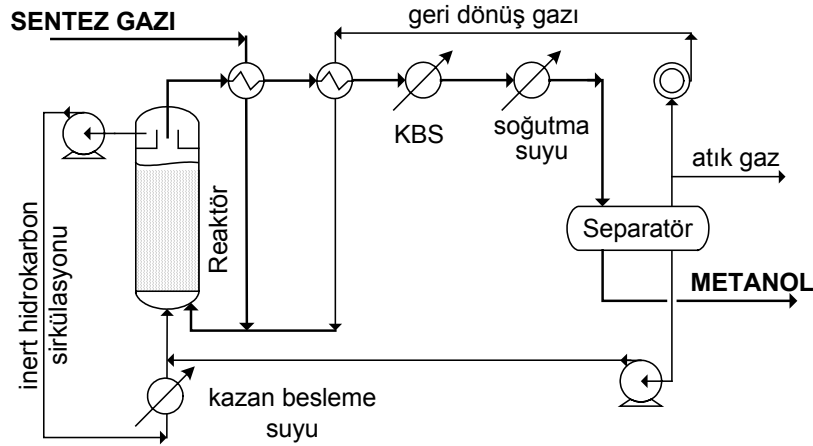


reaksiyonuna göre gerçekleşir.

Metandan sentez gazı üretiminde 1 mol karbon monoksit karşılık 3 mol hidrojen elde edilir; oysa metanol sentezinde 1 mol CO için 2 mol H₂ tüketilir. Fazla bir mol hidrojen metanol reaktörüne döndürülerek metanol veriminin artırılması sağlanır; hidrojen ortamdaki karbon dioksitle reaksiyona girer.



Metanol üretiminde doğal gaz en ekonomik hammadde olmasına rağmen doğal gazın bulunmadığı hallerde hafif petrol ürünleri, veya kömür hammaddeler de kullanılmaktadır.



Şekil-6.23: Metanol üretimi akım şeması.

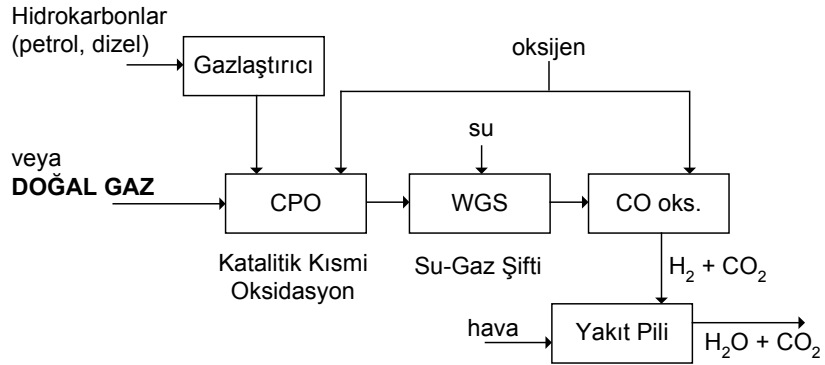
Metanol, CH ₃ OH (Metil alkol)		H ₃ C—OH	
Görünüş	renksiz, sıvı	Erime nok., °C	-97
Molekül ağı, g/mol.	32.04	Kaynama nok., °C	64.7
Yoğunluk, g/cm ³	0.7918	Çözünürlük, suda	tam
Alevlenme nok. °C	11		

Uygulanan basınca göre farklı prosesler vardır; örneğin, katalizör (Cu/ZnO/Al₂O₃) varlığında bir yüksek basınç prosesinde 4000-6500 psig ve 400 °C'da çalışılırken, alçak basınç prosesinde 725-1170 psig, 250-260 °C gibi bir sıcaklıkta çalışılır. Şekil-6.23'de üç fazlı akışkan yatak reaktörde metanol sentezi akım şeması verilmiştir.

a. Yakıt pilleri

Metanol yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılır. Şekil-6.24'deki diyagramda görüldüğü gibi, hammadde doğal gaz veya hidrokarbonlardan önce metanol elde edilir; metanolden, örneğin direkt metanol yakıt pillerinde (DMFC) saf metanol buharla karıştırılarak doğrudan pilin anoduna verilir.

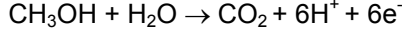
Metanol, sıvıdır ve nakliyesi kolaydır, enerji yoğunluğu hidrojene göre yüksek olduğundan direkt metanol yakıt pillerinde yakıt depolama sorunlarıyla karşılaşmaz.



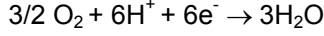
Şekil-6.24: Doğal gaz (veya hidrokarbonlar), metanol, yakıt pili akım şeması.

Direkt metanol yakıt pillerinde kimyasal reaksiyonlar:

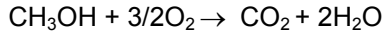
Anot Reaksiyonu:



Katot Reaksiyonu:



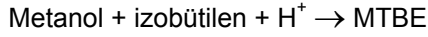
Toplam Reaksiyon:



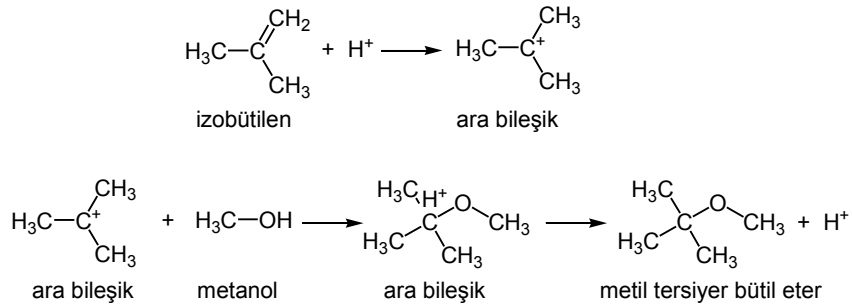
b. Kimyasallar ve Petrokimyasallar

MTBE, Asetik Asit, Formaldehit, Hidrojen Siyanür, Metil Klorür, Metilaminler, Metil Metakrilat, Dimetil Tereftalat (DMT)

MTBE: Yüksek oktan sayılı oksijenatlar, metanol, etanol gibi alkollerin rafinerilerin FCC ünitesinden çıkan dallanmış olefinlerle (izobüten ve izopenten gibi) asit katalizörlerin varlığında eterleştirme reaksiyonuyla elde edilirler. En çok kullanılan oksijenatlardan MTBE (2-metoksi-2-metilpropan), izobütenin (IB) metil alkol ile asidik ortamda esterleştirilmesiyle elde edilir. Reaksiyon sıvı fazda ve 40-70 °C aralığında yapılır. Asidik ortam kuvvetli bir asit katyon değiştirici reçineyle (Amberlit 15 veya 35 gibi) sağlanır; dönüşüm % 100'e yakındır.



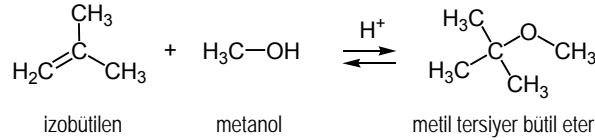
İzobütilenin, çift bağ nedeniyle elektronca zengin bir bölgesi vardır; H^+ iyonu bu yerlere bağlanarak pozitif yüklü bir ara bileşik, bir katyon meydana getirir. Bu bileşik yeni bir elektronca zengin bölge arar ve metanol molekülünün bağlanmamış elektron çifti içeren oksijenine etkileşir ve nötral bileşik haline dönüşür.



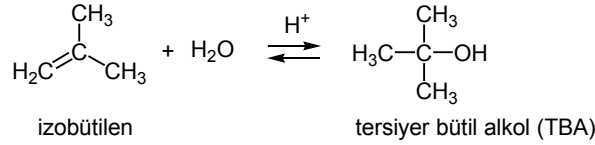
MTBE'nin aktivitesine pek çok parametre etkindir; sıcaklık, besleme hızı IB konsantrasyonu, metanol/IB molar oranı ve reaktör tipi (adyabatik, resaykıl veya izotermal) gibi. Her durumda proses, MTBE'ye karşı yüksek seçiciliği garantilemek için stökiyometrik miktardan biraz fazla metanolle yapılır. Operasyonun stökiyometrik oranların altında yapıldığında izobüten dimerleri (diizobüten, DIB) oluşur (3 reaksiyonu). Katalizörün zaman içinde aktivitesinin azalmasıyla yüksek molekül ağırlıklı polimerler de oluşabilir. Beslemede (ham madde) su bulunması katalizörün aktivitesini engelleyeceğinden izobütenin hidrasyonu tersiyer bütil alkol (TBA, 2-metil-2-propanol) oluşur (2). Bu nedenle MTBE ünitelerinde nem miktarı çok az olmalıdır.

Reaksiyonlar aşağıdaki sırayı izler.

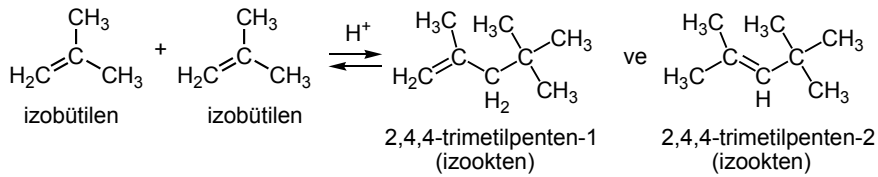
1. Esterleşme reaksiyonu



2. Hidrasyon reaksiyonu



3. Dimerizasyon reaksiyonu

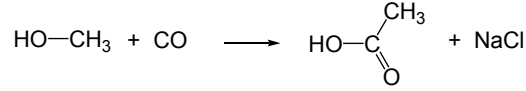


MTBE ünitelerinin ortam koşullarına göre yukarıdaki reaksiyonlardan 2 ve 3 reaksiyonlarına kayması nedeniyle MTBE prosesi, metanolün azaltılması veya kesilmesiyle 3 reaksiyonunda görüldüğü gibi izookten (ve dolayısıyla izookten) üretimine yönlendirilebilir.

MTBE, metil tersiyer bütül eter (2-metoksi-2-metilpropan), C₅H₁₂O			
Molekül ağı, g/mol.	88.15	Oktan No.	110
Yoğunluk, g/cm ³	0.7404	RVP, psi	8
Alevlenme nok. °C	-10	Erime nok., °C	-109
Oksijen, %ağı.	18.1	Kaynama nok., °C	55.2

Asetik Asit: Asetik asit ticari olarak çeşitli proseslerle elde edilir; örneğin, asetaldehitin oksidasyonu, n-bütanın oksidasyonu, metanolün karbonilasyonu bu proseslerden bazılarıdır.

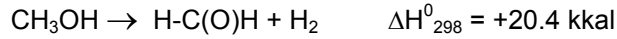
Metanolün katalitik karbonilasyonu:



Asetik asit (Metan karboksilik asit), CH₃COOH			
Görünüş	berrak, sıvı	Erime nok., °C	16.6
Molekül ağı, g/mol.	60.05	Kaynama nok., °C	117.5
Yoğunluk, g/cm ³	1.050	Çözünürlük, suda	tam
Alevlenme nok. °C	39	20 °C, g/100 ml	

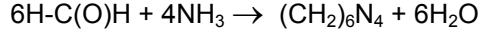
Formaldehit: Formaldehit, metanolün katalitik oksidasyonu ile, propan-bütan karışımının non-katalitik oksidasyonu ile üretilir. Formaldehit normal şartlarda gaz halindedir, %37'lik sulu çözeltisi halinde satılır. Formaldehit kolay polimerleşen bir madde olduğundan çözeltiye bir miktar metanol konularak kararlı kalması sağlanır.

Metanolün oksidasyonla formaldehite dönüşümü reaksiyon mekanizması çalışma koşulları ve katalizör bileşimine göre değişir. Çok sayıda yan reaksiyonlar oluşur, ancak temel reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir.

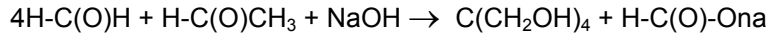


Formaldehitin ara madde olarak kullanım alanları çeşitlidir; en yaygın olanı üre-formaldehit reçineleri, fenol-formaldehit reçineleri ve yapıştırıcı üretimidir.

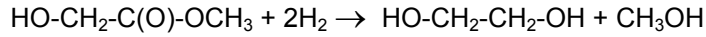
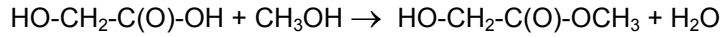
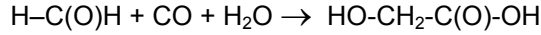
Plastik endüstrisinde “heksamin”, farmasetik endüstrisinde “urotropin” adıyla tanınan madde, formaldehitin amonyakla reaksiyona sokulmasıyla elde edilen heksametilentetramindir (HMTA).



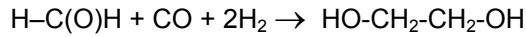
Formaldehit ve asetaldehitin reaksiyonuyla elde edilen pentaeritritol, alkid reçinelerinin üretiminde kullanılan bir kimyasal maddedir.



Formaldehitin diğer bir kullanım alanı da etilen glikol üretimidir. Formaldehit ve karbon monoksit sulu ortamda reaksiyona sokularak önce glikolik asit elde edilir; glikolik asit metanole esterleştirilir ve oluşan ester hidrojenlendirilerek etilen glikol ile tekrar metanole dönüştürülür.

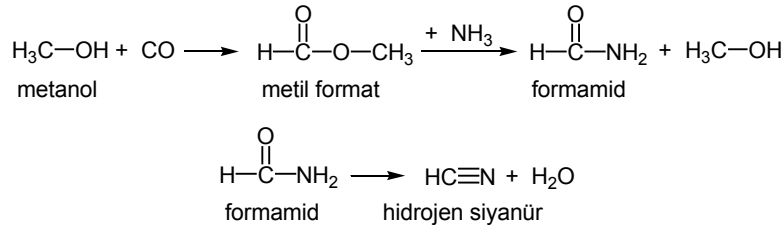


Toplam reaksiyon:



Formaldehit (Metanal, formalin)	CH ₂ O		
Görünüş	renksiz gaz	Erime nok., °C	-117
Molekül ağı, g/mol.	30.03	Kaynama nok., °C	-19.3
Yoğunluk, g/cm ³	1 (gaz), kg/m ³	Çözünürlük, suda	100
Alevlenme nok. °C	-53	20 °C, g/100 ml	

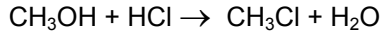
Hidrojen Siyanür: Hidrojen siyanür doğrudan metan ve amonyaktan elde edilebileceği gibi, karbon monoksit, amonyak ve metanolden dolaylı olarak da elde edilebilir:



Toplam reaksiyon: $\text{CO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$

Hidrojen siyanür (metannitril, hidrosiyanik asit), HCN			
Görünüş	mavi, sıvı	Erime nok., °C	-13.4
Molekül ağı, g/mol.	27.03	Kaynama nok., °C	26
Yoğunluk, g/cm ³	0.687	Çözünürlük, suda	tam
Alevlenme nok. °C	-17.8		

Metil Klorür (Monokloro metan): Metil klorür metanın klorlandırılması, gaz fazında metanol ve hidrojen klorürün reaksiyonu, veya sıvı fazda metanol ve hidroklorik asitin reaksiyonuyla elde edilebilir.



Reaksiyon gaz fazında ise sıcaklık 340-350 °C, basınç atmosferik, katalizör çeşitlidir. Sıvı faz reaksiyonu 100-150 °C aralığında, katalizör tercihen çinko klorürdür.

Metil klorür diğer kimyasal maddelerin üretiminde kullanılan bir ara maddedir; silikonlar, tetraetil kurşun bileşikleri, metil selüloz üretimlerinde kullanılır. Ayrıca bütül kauçuğu üretiminde solvent olarak kullanılır.

Metil klorür (klorometan)		CH₃Cl,	
Görünüş	renksiz, gaz	Erime nok., °C	-97.7
Molekül ağı, g/mol.	50.49	Kaynama nok., °C	-24.2
Yoğunluk, kg/m ³ , 0 °C	2.22	Çözünürlük, suda	5.3
Alevlenme nok. °C	-46		

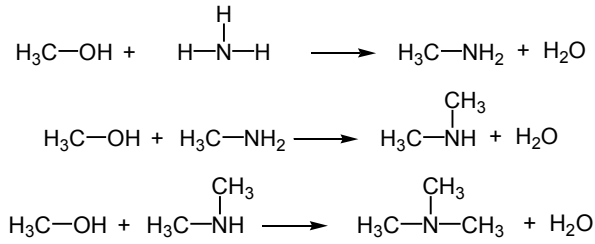
Metilaminler: Mono-, di- ve trimetilaminler metanol ve amonyağın katalitik reaksiyonuyla karışım halde üretilirler ve fraksiyonlayarak birbirlerinden ayrılırlar. $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}=2/1$ (mol) olduğunda, 450 °C ve 200 psig basınçta karışımın ürün dağılımı %43 monometilamin, %24 dimetilamin ve %33 trimetilamindir. Bunlardan en çok kullanılanı dimetilamin olduğundan proseste monometilamin resaykıla alınarak dimetilamin verimi artırılabilir.

Monometilamin insektisid sentezinde, diğer pestisidlerin üretiminde ve farmasetik maddelerin elde edilmesinde kullanılır

Dimetilaminlerin kullanım yerleri çoktur ve çeşitlidir; bunlar arasında akrilik ve poliüretan fiberler için bazı solventlerin sentezi (dimetilformamid ve dimetilasetamid gibi), çeşitli yüzey aktif maddelerin ve kauçuk kimyasallarının sentezi, roket yakıtı olarak kullanılan asimetrik dimetil hidrazin üretimi sayılabilir.

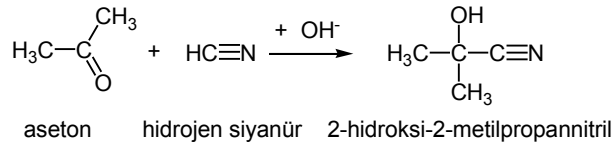
Trimetilamin anyonik iyon değiştirici reçinelerin üretiminde kullanılır.

Metanol ve amonyaktan metil aminlerin sentezi

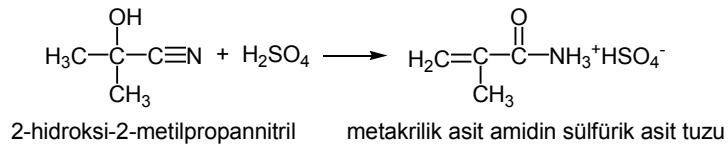


Metilamin (Monometilamin)		CH ₃ NH ₂	
Görünüş	renksiz gaz	Erime nok., °C	-94
Molekül ağı, g/mol.	31.1	Kaynama nok., °C	-6
Yoğunluk, g/cm ³	0.902 (sulu)	Çözünürlük, suda, 20 °C, g/100 ml	108
Alevlenme nok. °C	8		

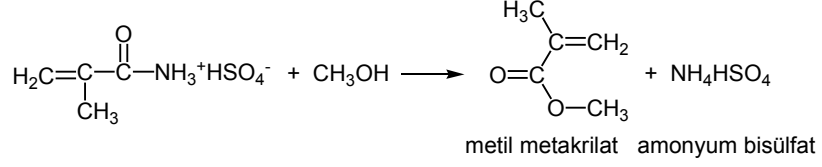
Metil Metakrilat: Metanol pek çok metil esterlerin üretiminde kullanılan bir kimyasal maddedir. Bunlardan metil metakrilat endüstriyel yönden önemli bir maddedir. Metil metakrilat sentezi bazik ortamda aseton ve hidrojen siyanür reaksiyonuyla başlar.



Sülfürik asitle bu bileşik metakrilik asit amidin sülfürik asit tuzuna dönüşür:

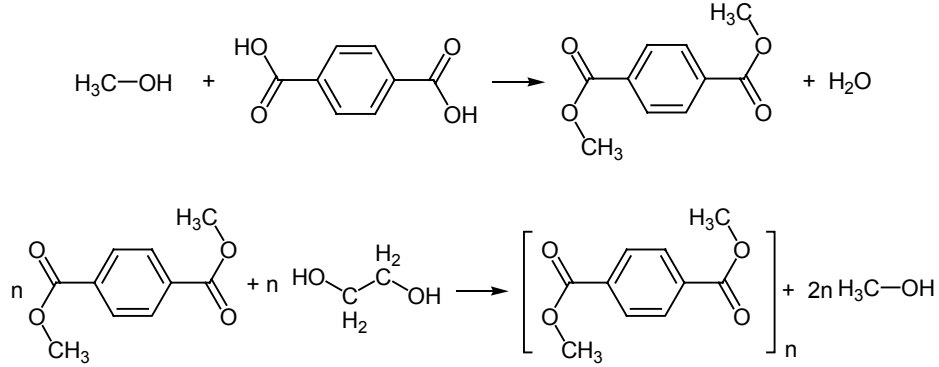


Amid tuzu metanolla esterleştirilerek metil metakrilat elde edilir.



Metil metakrilat (2-Metoksikarbonil-1-propen)		C₅H₈O₂	
Görünüş	renksiz sıvı	Erime nok., °C	-48
Molekül ağı, g/mol.	100.12	Kaynama nok., °C	101
Yoğunluk, g/cm ³	0.94	Çözünürlük, suda	1.5
Alevlenme nok. °C	2	25 °C, g/100 ml	

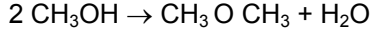
Dimetil Tereftalat (DMT): Dimetil tereftalat tereftalik asitin metanolla esterleştirilmesiyle elde edilir; bu bileşiğin etilen glikolle transesterifikasyon reaksiyonuyla poliester fiberler ve filmler üretilir.



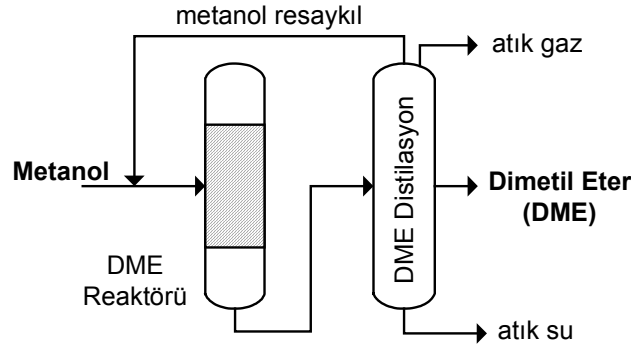
Dimetil tereftalat (Terftalik asit metil ester) C₁₀H₁₀O₄			
Görünüş	beyaz, katı	Erime nok., °C	141
Molekül ağı, g/mol.	194.19	Kaynama nok., °C	288
Yoğunluk, g/cm ³	-	Çözünürlük, suda	-
Alevlenme nok. °C	153	20 °C, g/100 ml	

c. DME (Dizel Yakıtı)

Metanol, gaz türbinlerinde yakıt olarak doğrudan kullanılabilceği gibi, dimetil etere dönüştürülerek de hem gaz türbinlerinde ve hem de dizel yakıtına alternatif bir yakıt olarak dizel motorlarında kullanılır. DME ayrıca dimetil sülfat elde edilmesinde ve aerosol olarak kullanılan önemli bir kimyasal maddedir.



DME, eskiden yüksek basınç metanol sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilirdi. Alçak basınç metanol sentezi proseslerinin uygulanmaya başlanmasıyla üretilen metanol uygun bir katalizör varlığında dehidrasyon reaksiyonuyla dimetil etere dönüştürülmektedir. Dehidrasyon prosesi sabit yataklı bir reaktörde yapılır; reaktör akımı soğutulur, distillenir ve saf DME elde edilir.



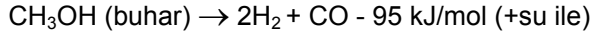
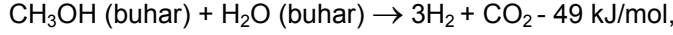
Şekil-6.25: Metanol dehidrasyon prosesi akım şeması

Dimetil eter (Dimetil oksit)		C ₂ H ₆ O	
Görünüş	renksiz, gaz	Erime nok., °C	-138.5
Molekül ağı, g/mol.	46.07	Kaynama nok., °C	-24.9
Yoğunluk, g/cm ³	666	Çözünürlük, suda	328
Alevlenme nok. °C	-41	20 °C, g/100 ml	

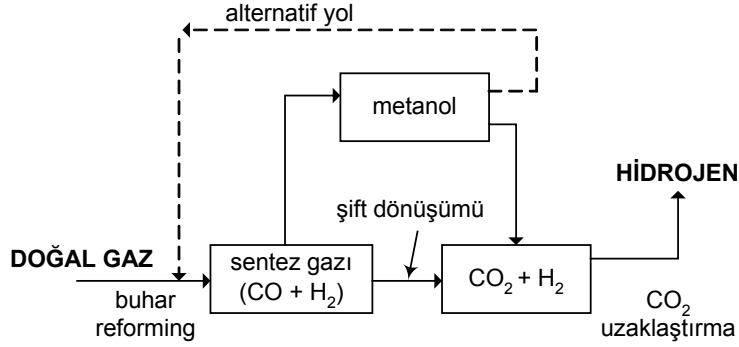
Şekil-6.25 basit ve ucuz bir metanol dehidrasyon prosesi akım şemasını göstermektedir. Böyle bir proseste istenilen her tür ve kalitede (örneğin, fuel gaz olarak veya güç üretimi üniteleri yakıtı gibi) DME üretilmesi mümkündür. Şartnamelerde belirtilen özellikler DME distilasyon kulelerinin büyüklüğü ve dizaynı değiştirilerek sağlanır.

d. Hidrojen

Metanol, hidrojen/karbon oranı yüksek olan çok verimli bir enerji taşıyıcısıdır. Sıvı haldedir, kolay taşınır; üretildiği bölgeden alınarak hidrojen gereksinimi olan bir bölgeye taşınır ve kullanım yerinde dekompozisyonla hidrojen ve karbon dioksit parçalanır. Reaksiyon endotermiktir ve dışarıdan ısı verilmesini gerekir.



Reaksiyon 300 °C gibi oldukça düşük sıcaklıklarda yapılır; verim %80 dolayındadır.

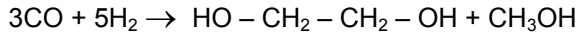


Şekil-6.26: Metanolden hidrojen üretimi diyagramı

Hidrojen, H ₂			
Görünüş	renksiz gaz	Erime nok., °C	-259.14
Molekül ağı, g/mol.	2.016	Kaynama nok., °C	-252.87
Yoğunluk, g/cm ³	0.0899	Çözünürlük, suda	-
Alevlenme nok. °C	-	g/100 ml	-

3. Etilen Glikol

Sentez gazından etilen glikol üretimi, aşağıdaki reaksiyona göre,

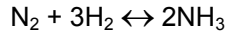


Örneğin, 200 °C sıcaklık, 8000 psig basınç ve rodyum bazlı katalizörle üretilir. Yan ürün metanolün miktarı reaksiyon koşullarına göre değişir.

Etilen glikol MEG (Ethane-1,2-diol), HOCH₂CH₂OH			
Görünüş	renksiz, sıvı	Erime nok., °C	-12.9
Molekül ağı, g/mol.	62.07	Kaynama nok., °C	197.3
Yoğunluk, g/cm ³	1.1132	Çözünürlük, suda	tam
Alevlenme nok. °C	111		

4. Amonyak

Sentez gazındaki hidrojen katalitik ortamda (potasyum hidroksitli demir oksit) azotla reaksiyona sokularak amonyak elde edilir; reaksiyon ekzotermiktir.



Azot inert bir madde olduğundan çift yönlü reaksiyon yüksek basınç ve yüksek sıcaklıklar uygulanarak denge reaksiyonu amonyak yönüne kaydırılır.

Proses sentez gazının $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3/1$ olacak şekilde yeterli miktarda havayla karıştırılmasıyla başlar. İlk aşamada sentez gazındaki karbon monoksit çift reaksiyonuyla karbon dioksit'e dönüştürülür. Oluşan karbon dioksitin büyük bir kısmı, örneğin monoetanolamin ve sıcak potasyum hidroksit gibi bir absorblayıcı bir karışımla uzaklaştırılır, kalan CO_2 , gaz akımı 400-600 °C ve 100-350 atm.de nikel katalizör üzerinden reaksiyona sokularak metana dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılır. Metanator'den çıkan akımda $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3/1$ dir.

Gaz akım sıkıştırılır (2000-5000 psia) ve 0 °C'ye kadar soğutulur. Reaksiyonda oluşan amonyak bir sıvı-gaz ayırıcıda 14.5 psia basınç ve -33 °C'ye soğutularak içerdiği safsızlıklardan arındırılır ve saf halde ayrılır.

Reaksiyona girmemiş sentez gazı sıkıştırılır, ön ısıtmadan (180 °C) geçirildikten sonra tekrar sisteme döndürülür; böylece amonyak verimi %98'e kadar artırılabilir.

Amonyak (Nitrosil), NH₃			
Görünüş	renksiz, gaz	Erime nok., °C	-77.73
Molekül ağı, g/mol.	17.03	Kaynama nok., °C	-33.34
Yoğunluk, g/cm ³	0.6813	Çözünürlük, suda	90
Alevlenme nok. °C	11		

6.6. TAŞIMA, DEPOLAMA, DAĞITIM

Taşıma

LNG yeni bir ürün değildir, yaklaşık olarak 45 yıldır özel araçlarla taşınmaktadır. LNG -160° C ye dayanıklı çift cidarlı özel bölmeleri olan kriyojenik tanklarda kara, deniz ve demir yollarıyla taşınır; düz tabanlı, dikey ve silindirik, vakum izolasyonludur. Tanklar genellikle paslanmaz çelik (36% Ni) veya alüminyum alaşımından yapılır, kullanım süreleri 30-40 yıl dolayındadır.

Gaz halindeki doğal gaz boru hatlarıyla taşınır. Doğal gaz üretim kuyuları genellikle tüketim sahalarından uzakta olduğundan gazın üretildiği bölgelerden tüketicilere etkin ve verimli bir şekilde taşınması için geniş ve özenli bir sisteme gerektirir. Doğal gaz taşıma sistemi karmaşık bir boru hatları ağıdır. Gaz kuyusu başından düşük basınçlı ve küçük çaplı toplayıcı boru hatlarıyla alınarak proses fabrikasına taşınır, buradan işlenmiş doğal gaz ayrı boru hatlarıyla siteler arası ve/veya site içi dağıtıma verilir.

Boru hatları sisteminde çeşitli kontrol ve dağıtım ekipmanları bulunur; çok değişik çaplı borular (~0.5-48 inç), kompresör istasyonları, ölçme istasyonları, çeşitli valfler ve veri toplama düzenekleri bulunur. Sistemin çalışması, bakımı ve güvenliği uzman ekiplerin kontrolleri altındadır; sızıntı izleme, markalama, örnek alma, koruyucu bakım, acil alarmlar aynı karmaşık sistem içinde yer alan çalışmalardır. Günümüzün ileri data izleme teknolojileriyle yöneticiler boru hatları sistemlerini yakından takip edebilmektedir; bunlar, uydu ve telefon hatlarıyla koordineli çalışır, boru hatlarını ve gaz akımını farklı bölgelerde tarayabilen bilgisayar sistemleridir. Bu bilgilerin bazılarını üreticiler de ulaşabilmektedir. Boru hattı şirketleri PIG denilen "akıllı robotik izleyiciler" kullanarak boru hatlarının iç duvarlarını kontrol ederler, iç çaplarını ölçerek malzemenin durumuyla ilgili bilgiler elde edebilirler. (EK-9. DOĞAL GAZ DAĞITIM ZİNCİRİ)..

Depolama

Doğal gaz uygun koşullar seçilmesi halinde çok uzun süreler depolanabilir. Doğal gazı keşif, üretim ve taşınması zaman alıcı işlerdir; istenilen yere ulaştığında ise tamamı hemen kullanılmayacağından depolamaya gerektirir. Depolama noktaları genellikle pazar merkezlerine yakın veya kolay ve ekonomik olarak ulaşılabilir olacak şekilde seçilir. Depolama süresince ürün kaybını en az düzeyde tutabilmek için moleküler elek adsorberli vakum sistemi uygulanır.

Doğal gaz depolaması iki genel grup altında toplanabilir; gaz halinde depolama ve sıvılaştırılmış halde depolama.

a. Gaz Halinde Depolama

Doğal gaz genellikle doğal yeraltı rezervuarlarında depolanır. Üç temel tip yer altı deposu vardır; bunlar,

- Boşalmış gaz rezervuarları,
- Su rezervuarları ve
- Tuz mağaralarıdır.

Yeraltı depolamasına uygun olan oluşumlar önce depo olarak kullanılmak üzere şartlandırılır. Sonra doğal gaz injekte edilir ve fazla gaz alması için basınçlandırılır. Bu durumda yer altı oluşumu basınçlı bir depo tankı haline gelir. Ancak, tıpkı yeni açılmış bir petrol kuyusunda olduğu gibi, bu tip yer altı tanklarından da basınç kuyu basıncının altına düştüğünde injekte edilen gazın bir kısmı geri alınamaz; Bu gaz yatakta kalır.

Boşalmış gaz rezervuarları en uygun yer altı depolama oluşumlarıdır, jeolojik yapıları çok iyi bilindiğinden tercih edilen güvenli ve ekonomik depolardır.

Doğal su rezervuarları poröz ve geçirgen kayalardan meydana gelmiş sulu oluşumlarıdır. Bu yapılar bazı durumlarda şartlandırılarak doğal gaz deposu olarak kullanılırlar, ancak uygun koşullara getirilmesi pahalıdır, bu nedenle de yakınlığında boşalmış gaz rezervuarları bulunmayan bölgelerde kullanılır.

Yeraltı tuz mağaraları da doğal gazın depolanabileceği oluşumlardır; bunların duvarları çelik kadar güçlüdür, dolayısıyla uzun süreli depolamada uygulanan basınç altında yapının bozulma olasılığı düşüktür.

b. Sıvılaştırılmış Halde Depolama

Doğal gaz, yeraltı depolamanın dışında sıvılaştırılmış halde de (LNG) depolanır ve taşınır. LNG daha az yer kaplaması nedeniyle gerek depolamada ve gerekse taşımada tercih edilir. Küçük çaplı NLG fabrikalarında uzun süreli değil 5-10 günlük gibi kısa süreli depolamalar yapılır.

LNG yerüstü veya yeraltına gömülü değişik kapasitedeki büyük tanklarda depolanır. En büyük yerüstü (180 000 m³) ve yer altı (200 000) m³ tankları 2000 yılında

Japonya'da yapılmıştır; bunlar %36 nikel-çelikli membran içeren beton içinde inşa edilmiş tanklardır. Dikey ve yatay sabit depolama tankları 60-500 m³ kapasiteli olabilir; uzun süreli depolamalarda 24 bar basınç altında tutulur.

[Ref. e makaleleri](#)

