

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞALGAZI SAFLAŞTIRMA
METOTLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek İRİS

Enstitü Anabilim Dalı	:	KİMYA
Tez Danışmanı	:	Prof. Vahdettin SEVİNÇ

Eylül 2006

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞALGAZI SAFLAŞTIRMA
METOTLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek İRİS

Enstitü Anabilim Dalı	:	KİMYA
------------------------------	----------	--------------

Bu tez 13 / 09 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Vahdettin SEVİNÇ	Prof. Dr. Ali Osman AYDIN	Prof. Dr: İ.Ayhan ŞENGİL
Jüri Başkanı	Üye	Üye

TEŞEKKÜR

“Doğalgazı Saflaştırma Metotları” konusu, günümüzde dünyanın artan enerji ihtiyacına karőtın elimizdeki kaynakların verimli kullanılması ve bunların elde edilmesinde bu kaynakların saflaştırılması üzerinde durulmaya değer bulunmuőtır.

Çalıőtma boyunca bana yol gösteren danıőtman hocam Prof. Vahdettin SEVİNÇ’e, bu çalıőtma sırasında karőtılaőtığım güçlüklerde bana yardımcı olan Araőtırma Görevlisi Ömer ÖZYILDIRIM, Araőtırma Görevlisi Esra ALTINTIĞ’a ve bugüne kadar benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme de içten dileklerimi sunar teőtekkür ederim.

20 Ağustos 2006
DİLEK İRİS

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
DOĞALGAZ.....	4
2.1. Doğalgazın Yapısı.....	4
2.2. Doğalgazın Oluşumu.....	6
2.3. Doğalgazın Tarihi.....	9
2.3.1. Türkiye'de doğalgaz.....	11
2.4. Doğalgazın Kullanım Alanları.....	12
2.5. Dünyadaki Doğalgaz Rezervi, Üretimi ve Kullanımı.....	12
BÖLÜM 3.	
DOĞALGAZIN SAFLAŞTIRILMASI.....	24
3.1. Kükürtün Uzaklaştırılması.....	24
3.1.1. Girbotol prosesi.....	24
3.1.2. Thylox yöntemi.....	28
3.1.3. Alkasid yöntemi.....	29
3.2. Suyun Uzaklaştırılması.....	34

BÖLÜM 4.	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR.....	42
ÖZGEÇMİŞ.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

LNG	: Sıvılaştırılmış Doğalgaz
SDG	: Sıkıştırılmış Doğalgaz
DGA	: Doğalgazlı Araç
BOTAŞ	: Boru Hatları İle Petrol Taşımacılığı Anonim Şirketi
TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Şirketi
AB	: Avrupa Birliği
OECD	: Ekonomik İşbirliği ve Gelişim Organizasyonu
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Metan molekülü	5
Şekil 2.2. Doğalgaz rezervi	8
Şekil 2.3. Kanıtlanmış doğalgaz rezervi	14
Şekil 2.4. Dünya doğalgaz üretimi.....	18
Şekil 2.5. Dünya doğalgaz tüketimi.....	23
Şekil 3.1. Girbotol alifatik amin adsorpsiyon prosesi ile gaz arıtma.....	26
Şekil 3.2 a. Thylox kükürt ayırma yöntemi.....	29
Şekil 3.2 b. Thylox kükürt arıtma yönteminin basitleştirilmiş işletme şeması.....	30
Şekil 3.3. Alkasid yöntemine göre gazlardan kükürt giderilmesi.....	32
Şekil 3.4. Doymuş su buharı grafiği.....	33
Şekil 3.5. Düşük sıcaklıklı değiştirici ünite.....	35
Şekil 3.6. Tipik glikol bağlantı kulesi.....	37
Şekil 3.7. Tipik glikol tekrar yoğuşturucusu.....	38

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Rafine edilmemiş doğalgazın bileşenleri	5
Tablo 2.2. Kanıtlanmış doğalgaz rezervi	15
Tablo 2.3. Ükelere göre dünya doğalgaz rezervi (ilk 20 ülke).....	16
Tablo 2.4. Dünya doğalgaz üretimi	17
Tablo 2.5. Ükelere göre dünya doğalgaz üretimi (ilk 20 ülke).....	19
Tablo 2.6. Dünya doğalgaz tüketimi.....	20
Tablo 2.7. Ükelere göre dünya doğalgaz tüketimi.....	23
Tablo 3.1. Doğalgaz için kükürt uzaklaştırma prosesleri (A.B.D'de daha çok yalnız Girbotol veya etanolamin prosesleri kullanılır).....	25
Tablo 3.2. Doymuş su buharı tablosu.....	33

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Doğalgazın saflaştırılma yöntemleri, doğalgazdan kükürtün uzaklaştırılması, doğalgazın üretimi, doğalgazın kullanım alanlar, doğalgazdan suyun uzaklaştırılması.

Dünyanın artan enerji ihtiyacına karşılık alternatif enerji kaynağı olarak doğalgaza olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır; bu nedenle üretimi de her geçen gün önem kazanmakta ve aynı zamanda her geçen gün kullanım alanları da genişlemektedir.

Doğalgazın bu önemine dayanarak hazırlanan “Doğalgazı Saflaştırma Metotları” adlı bu çalışmada öncelikle doğalgazın oluşumu, yapısı ve tarihi hakkında bilgi verilmiş; daha sonra ise doğalgazın kullanım alanlarına yer verilmiştir. Ayrıca dünya da varlığı kanıtlanan rezervler gösterilerek üretiminin yapıldığı bölgelere işaret edilmiştir.

Doğalgazın yapısı hakkında bilgi verilerek yapısında bulunan safsızlıklar açıklanmıştır. Doğalgazın üretiminde karşılaşılan en büyük sorun yapısında ihtiva ettiği bu safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır.

Saflaştırma işlemi iki önemli basamaktan oluşmaktadır. Bunlarda biri kükürtün uzaklaştırılmasıdır. Bunun için kullanılan yöntemlerin başında Girbotol prosesi, Thylox yöntemi ve Alkasid yöntemi gelmektedir.

Saflaştırmanın bir diğer önemli basamağı suyun uzaklaştırılmasıdır. Bunun için uygulanan yöntemler hakkında da tezin içeriğinde bilgi verilmiştir.

Sonuç bölümünde ise kullanılan bu yöntemlerin dezavantajları hakkında bilgi verilerek bunlara alternatifler sunulmaktadır.

SUMMARY

Keywords: The methods of refining natural gas, removing sulphur from natural gas, production of natural gas, the fields of using natural gas, removing water from natural gas.

Because of the world's increasing need for energy, the need for natural gas as an alternative energy source increases everyday; for this reason, the production gains importance everyday. At the same time the fields of using natural gas extends everyday.

At this study, named "The Methods of Refining Natural Gas" and prepared based on the importance of natural gas, first an information about the formation, content and history of natural gas is given, then the fields of using natural gas is included. Besides, the rezerves that their existence is proven are shown and the areas that their production is done are indicated.

Information about the content of natural gas is given and the unrefinements in its content are explained. The biggest problem in the production of natural gas is removing the unrefinements that it contains in its content.

The refining procedure has two important steps. One of these is removing sulphur. The main methods used for this step are Girbotol process, Thylox method and Alkasid method.

The other important step for refining is removing water. Information about the methods used for this is given in the content of the thesis.

In the conclusion part, information about the disadvantages of these methods is given and alternative methods for these are presented.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bazı ülkeler 1970'lerin başlarında yaşanan "Ortadoğu Bunalımı" sırasında geleneksel yakıtların temininde yaşanan sorunlar ve 1980'li yıllar boyunca dünyada yaşanan ekonomik krizleri, alternatif yakıtların geliştirilmesinde itici bir etken olmuştur. Ancak asıl gelişim, 1992 Rio De Janerio Dünya Zirvesi ve Aralık 1997 Kyoto toplantısı gibi BM konferansları sayesinde, gittikçe büyüyen "çevre bilinci" ile oluşmuştur. Bu uluslararası bilinçlenme, özellikle hava kirliliği yaşanan kentlerde "sera etkisi" yaratan gazların önlenmesi için bir baskı doğmasını sağlamıştır. Doğalgazın tüketim noktasında gaz olarak kullanılması nedeniyle hem yanma verimi geleneksel yakıtlara göre yüksek hem de yanma verimine bağlı olarak baca gazı emisyonları düşüktür.

Doğalgaz toprak altında kuyu açılması ile kullanıma sunulur. Çıkarılan doğalgazın içerisinde farklı oranlarda gazların ayrıştırılması ile evde kullanılan doğalgaz olan metan (CH_4) elde edilir. Doğalgazın görsel olarak bulunması MÖ 1000'li yıllarda Yunanistan'da olmuştur. İlk taşınması ve bir enerji kaynağı olarak kullanılması ise MÖ 500'lü yıllarda Çinlilerin deniz suyunu, tuza ve suya ayırması ile olmuştur. Doğalgaz, gaz halinde bir yakıt olması nedeniyle kullanım alanı çok geniştir. Özellikle diğer bir enerji kaynağı olan elektrik elde etmede kullanılmaktadır. Bunun dışında boru hattı olarak gittiği her yerde meskenlerde ısıtma ve pişirme, ticarethanelerde ısıtma ve sanayide ise hem ısıtma hem pişirme hem de proseste kullanılmaktadır.

Doğalgaz kaynakları, toprak altından çıkarılmayı bekleyen gaz miktarına denirken doğalgaz rezervi ise, bilim adamları tarafından bilinen veya güçlü bir şekilde inanılan ve bugünün teknolojisi ile çıkartılabilen kaynaklara denilmektedir. Dünya doğalgaz rezervi, her sene büyüyerek artmaktadır. 2001 yılı sonu itibariyle kanıtlanmış doğalgaz rezervi 155,08 trilyon m^3 'dür. Doğalgaz rezervinin % 72'si Eski Sovyetler Birliği ve Orta Doğu'dadır. Dünyanın en büyük doğalgaz rezervine sahip ülkesi ise

dünya doğalgaz toplam rezervinin % 31 ile Rusya Federasyonudur. 25 yıl içerisinde yeni doğalgaz kaynaklarının bulunması ile rezervler 103,6 trilyon m³ artacaktır. Dünya doğalgaz üretimi de kullanım alanları artması, boru hatlarının uzaması ve rezervlerin artması ile artmaktadır. Dünya doğalgaz üretimi 2001 yılı sonu ile 2,465 milyar m³'tür. Kuzey Amerika'da kullanımın fazla ve yaygın olması nedeniyle üretimde dünya toplam üretimine göre % 30,9 üretim ile birinci sıradadır. Hemen arkasında % 27,5 ile Eski Sovyetler Birliği gelmektedir. ABD ve Rusya Federasyonu dünya toplam doğalgaz üretiminde % 22 şer pay ile birinciliği paylaşmaktadır. Dünya doğalgaz tüketimi 2001 sonu ile 2,405 milyar m³'dür. Tüketimin en yüksek olduğu bölge Kuzey Amerika olup toplam 722,5 milyar m³ ile dünya toplam tüketiminin % 30'u gerçekleşir. Kuzey Amerika'da en fazla tüketim ise 616,2 milyar m³ ile ABD'ye aittir.

Türkiye'de doğalgaz rezervi olarak kayda değer bir rezerve sahip değildir. Doğalgaz ihtiyacını komşu ülkelerden ve LNG olarak birkaç ülkeden sağlamaktadır. Türkiye'de doğalgaz ile ilgili ilk girişim 18 Eylül 1984 tarihinde Türkiye ve Eski Sovyetler Birliği hükümetleri arasında doğalgaz sevkiyatı konusunda hükümetler arası anlaşma imzalanması ile başlamıştır.

Türkiye'de BOTAŞ ünvanlı devlet kuruluşu olan bir şirket ana dağıtıcı konumundadır. TPOA ve iki adet yabancı kaynaklı firma da Trakya bölgesinde gaz çıkartılması ve üretilmesi ile ilgili çalışmaktadır. Türkiye'de doğalgaz özellikle elektrik elde edilmesinde kullanılmaktadır. Türkiye'de 2002 yılında toplam 17,378 milyon m³ doğalgaz tüketilmiştir. Bu tüketimin % 67'si elektrik, % 17'si konut, % 13'ü sanayi ve % 3'ü gübre sektöründe kullanılmıştır. 2020 yılında tahmini Türkiye'nin toplam doğalgaz tüketiminin 82 milyar m³ olacağı tahmin edilmektedir.

Gün geçtikçe önemi artan doğalgazın kullanılmadan önce yapısında bulunan suyun ve kükürtlü bileşiklerin doğalgazdan ayrılması gerekmektedir. Çünkü bu maddeler boru hatlarında korozyona sebep olmakta ve suyun soğuk havalarda donmasından dolayı ve hidratlı bileşikler oluşturup borularda tıkanmalara sebep olduğu için doğalgazın yapısından uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu ve kükürtlü bileşikler

birlikte uzaklaştırılabildikleri gibi ayrı ayrı da uzaklaştırılabildikleri prosesler mevcuttur.

BÖLÜM 2. DOĞALGAZ

Doğalgaz, dünya enerji kaynaklarının büyük bir bileşenidir. Enerji kaynaklarının en temiz, güvenli ve en kullanışlılarından biridir. Önemine rağmen, hala doğalgaz hakkında bilinmeyen gerçekler vardır. Örneğin, gaz kelimesi çok çeşitli anlam ve kavramlara sahiptir. Arabamıza yakıt doldurduğumuzda, arabaya gaz doldurduk deriz. Motora giden benzin - fosil yakıt olup doğalgazdan çok farklıdır.

2.1. Doğalgazın Yapısı

Doğalgaz, çok ilginç olmayan bir gaz olarak düşünülebilir. Saf halinde, renksiz, şekilsiz ve kokusuzdur. İlginç olmayan bir şekilde, yanıcı olmasının dışında yandığında büyük bir enerji ortaya çıkarır. Diğer fosil yakıtlarından farklı olarak, doğalgaz temiz yanar ve en düşük seviyede zararlı yan ürün emisyonu çıkarır. Evlerimizi ısıtmak, yemek pişirmek ve elektrik üretmek için enerjiye ihtiyacımız vardır. Bu enerji ihtiyacı toplumumuzda ve yaşantımızda doğalgazı çok yüksek bir önem seviyesine çıkartmıştır [1].

Doğalgaz, normal kullanımda, hidrokarbonların ve anti-hidrokarbonların petrol bazlı jeolojik oluşumlarla doğal karışımıdır. Öncelikli olarak metandan (CH_4) ve az olarak etandan (C_2H_6) ve diğer daha ağır olan hidrokarbonlardan ve karbondioksit, nitrojen ve helyum gibi belli başlı yanmaz-tutuşmazları içerir. Sağlayıcı firmalar tarafından sunulan doğalgaz genellikle etan, propan ve nitrojen'le birlikte yüzde 80–95 arası metan içerir [6]. Doğalgaz, hidrokarbon gazlarının yanabilen bir karışımıdır. Doğalgaz öncelikli olarak metandan oluşur, etan, propan, bütan ve pentandan da ayrıca içinde barındırır (Tablo 2.1). Doğalgazın bileşenleri geniş bir yelpaze oluşturur. Bu yelpaze aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

En saf halinde, örnek olarak evimizde kullandığımız, hemen hemen saf metandan oluşur. Metan bir adet karbon ve onun etrafında dizili dört adet hidrojenden oluşur.

Metanın kimyasal olarak yazılımı CH₄'dür (Şekil 2.1).

Kimyasal olarak metanın yanması oksijen ile metanın birleşmesiyle oluşur ve açığa karbondioksit, su ve büyük bir enerji ortaya çıkar. Kimyacılar, bu reaksiyonu şu şekilde yazar:



Tablo 2.1 Rafine edilmemiş doğalgazın bileşenleri

Doğalgaz Bileşenleri		
Metan	CH ₄	% 70 - 90
Etan	C ₂ H ₆	% 0 - 20
Propan	C ₃ H ₈	
Bütan	C ₄ H ₁₀	
Karbondioksit	CO ₂	% 0 – 8
Oksijen	O ₂	% 0 – 0,2
Nitrojen	N ₂	% 0 – 5
Hidrojen sülfid	H ₂ S	% 0 – 5
Seyrek gazlar	A, He, Ne, Xe	Eser



Şekil 2.1 Metan molekülü

Doğalgaz hemen hemen saf metandan oluşuyorsa diğer bir deyişle hidrokarbonlar kısmen yok edilmiş ise "kuru" olarak, diğer hidrokarbonlar var ise "ıslak" olarak

adlandırılır [1]. Ayrıca sülfür gibi hidrokarbon olmayan gazları içeriyorsa "kirli gaz" olarak adlandırılır [2]. Tatlı ve ekşi gibi ek özellikler hidrojen sülfat'ın yokluğunu ya da varlığını tanımlamak için kullanılır [6].

Doğalgazın meskenlerde, ticari alanlarda ve endüstri alanlarında birçok kullanımı ve yararı vardır. Toprak altındaki rezervuarlarda bulunması haricinde doğalgaz petrol yataklarına yakın yerlerde bulunur. Üretim şirketleri, bu rezervuarları arayıp bulmakta sofistike metotlar kullanır veya bulunması ihtimali bulunan yerlere kuyu açarlar. Yüzeye çıkartılan doğalgaz çıkartıldığında içinde bulunan su, diğer gazlar, kum ve diğer bileşenlerden ayrılması için rafine edilir. Bazı hidrokarbonlar örneğin; propan ve metan ayrı olarak kullanılmak üzere depolanır. Rafineri edildikten sonra, ana boru hatlarına verilerek kullanım noktalarına gönderilir [1].

Doğalgaz, havadan daha ağır olan tüp gazlardan farklı olarak havadan yarı yarıya daha hafiftir. Dolayısıyla kaçak durumlarda tüplerde olduğu gibi yerde birikmez. Ortamın havalandırılması ile hemen atmosfere tahliye olur [5].

Doğalgaz farklı şekillerde ölçülür. Gaz halinde hacimsel olarak ölçülebilir ve normal sıcaklık ve basınçta metre küp olarak birimlendirilir. Hacimsel olarak ölçülmesi daha kolay olan doğalgaz enerji kaynağı olarak da ölçülebilir. Diğer enerji kaynaklarında olduğu gibi doğal gaz İngiliz Isı Birimine (Btu) göre ölçülür. Bu da atmosfer basıncında 1 litre suyun bir derece ısıtılması için gereken enerjiyi karşılar.

2.2. Doğalgazın Oluşumu

Doğalgaz bir fosil yakıttır. Petrol ve kömür gibi, milyonlarca yıl önceden kalmış bitki ve hayvan cesetleri ve mikroorganizmaların bu zamana kadar değişimidir. Fakat nasıl oluyor da yaşayan organizmalar bir gaz karışımı olmaktadır?

Fosil yakıtlarının kökü değişik teorilere dayanır. Bunlardan en çok kabul edilen teori, organik maddelerin toprak altında çok yüksek basınç altında ve uzun yıllar sıkıştırılmış olarak kalmasıdır. Bu sıkışmaya derinlik arttıkça, yüksek sıcaklıklarda

etki etmektedir. Bu yüksek sıcaklık, organik maddenin karbon yapısını parçalamaktır. Daha dibe gidildikçe sıcaklık daha da yükselmektedir. Düşük sıcaklıklarda doğalgaza nazaran petrol daha çok yer alır. En derinde sıcaklıktan dolayı daha kaliteli ve saf metanın bulunduğu doğal gaz rezervleri bulunur. Bu tip doğalgaza termogenik doğalgaz denir.

İkinci tip doğalgaz oluşumu ise küçük mikroorganizmaların organik maddeleri parçalarken oluşturdukları doğalgazdır. Bu doğalgaz tipine biogenetik doğalgaz denmekte ve bu tip metan oluşumu genellikle yeryüzünde oluşmaktadır. Çöp birikintilerinde bulunan bu metan oluşumu önceleri atmosfere karışarak kullanılmamasına rağmen günümüzde yeni teknolojiler ile bu tip oluşumlar da toplanarak doğalgaz ihtiyacını karşılamaktadır.

Üçüncü teori ise metanın abiogenetik prosesler sonucunda oluştuğu şekildedir. Dünyanın çekirdeğine yakın yerlerde hidrojen zengini gazlar ve karbon molekülleri bulunmaktadır. Bu gazlar ve moleküller dünya yüzeyine doğru yükselmekte, bu arada toprak altındaki minerallerle etkileşime girmektedir. Bu etkileşim bir reaksiyona neden olmakta, bu reaksiyon sonucunda atmosferde bulunan bazı elementler ve bileşimler oluşmaktadır. (Nitrojen, Oksijen, Karbondioksit, Argon ve Su) Bu gazlar yüksek basınç altında kalırsa toprak yüzeyine çıkmaya çalışmakta ve metan kuyuları bu şekilde oluşmaktadır.

Doğalgaz düşük yoğunluğa sahip olduğundan yeryüzüne çıkmak istemektedir. Bu metanın bir kısmı yüzeye kolayca yükselmekte ve havada kaybolmaktadır. Büyük bir kısmı da yer altındaki gazı hapseden jeolojik katmanlara yükselmektedir. Bu katmanlar tortu kayalıkları ve süngerimsi katlardan oluşmaktadır. Üstünde daha yoğun ve sızdırmaz bir kaya tabakası vardır. Bu sızdırmaz kaya doğalgazı yer altında hapsedmekte ve bu katmanlar yeterince büyük ise yeraltında rezerv diye bilinen çok büyük ölçüde doğal gaz hapsedilebilmektedir. Bu katmanların çok çeşitli tipleri vardır. Bunlardan en yaygını sızdırmaz tortu kayalıklarının kubbe şeklinde bir form oluşturmasıdır. Bu kubbe bütün doğalgazı yüzeyde tutan bir şemsiye gibidir. Şekil 2.2. sızdırmaz tortu kayalıklarının altına doğalgaz ve petrolün nasıl hapsedildiğini göstermektedir. Başarılı bir şekilde bu fosil yakıtlarını yüzeye çıkarmak için

sızdırmaz kayadan doğru kuyu açılarak basınç altındaki fosil yakıtlarının açığa çıkması sağlanmaktadır.

Yaprak tabakası
Çürüntü tabakası
Humus

Alt toprak geçiş horizonu

Ana kaya

Doğalgaz

Petrol

Şekil 2.2 Petrol kuyusunun şeması

2.3. Doğalgazın Tarihi

Doğalgaz yeni değildir. Gerçekte, toprak altından çıkartılan doğalgazın büyük kısmı milyonlarca yıllıktır. Bu gazı elde etme, yüzeye çıkarma ve kullanıma sunmaya yarayan metotlar yakın zamana kadar bilinmiyordu. Doğalgazın ne olduğu anlaşılmadan önce insanlara bir gizem ifade etmekteydi. Bazen, ışık çarpmaları gibi görüntüler, toprak altından dışarı kaçan doğalgazın alev almasıdır. Bu topraktan gelen doğalgaz ateşlenerek bir alev yaratmaktadır. Birçok yakın medeniyetlerde, bu tip alevler anlaşılammış ve insanlar için bir gizem oluşturmuştur. Bu tip alevlerin en ünlü olanlarından bir tanesi, antik Yunan'da Pamassus Dağı'nda M.Ö. 1000 yıllarında bulunmuştur. Bir keçi çobanı kaya içinden çıkan alevi görmüş ve Yunanlılar ilahi bir gücün olduğunu düşünerek alevin üzerine bir tapınak yapmışlardır. Bu tapınak, Delphi'nin Oracle adlı bir rahibe ev sahipliği yapmış ve daha sonra bu rahip ateşin kendisine kahinlik gücü verdiğini iddia etmiştir. Bu tip gaz kaynakları Hint, Yunan ve Mısır'ın dinlerinde önemli olmuştur.

Bu ateşlerin nereden geldiğini anlatamamak, bu ateşlere ilahi veya doğaüstü kimlik kazandırmıştır. M.Ö. 500 yıllarında, Çinliler bu ateşleri avantaja çevirme yolunu bulmuşlardır. Bu gazın, yüzeye çıktığı yerleri bularak, bambu kamışlarından yapılmış boru hattı ile gazı taşımışlar ve deniz suyunu kaynatarak tuz ve içilebilir suya ayırtmışlardır.

İngiltere, doğalgazı ticari olarak kullanan ilk ülkedir. 1785 yıllarında kömürden üretilen doğalgaz kullanılarak, evler ışıklandırılmış, hatta sokak lambalarında kullanılmıştır.

19. yüzyılın büyük bir kısmında çoğunlukla doğalgaz bir ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Bir boru hattı olmadan, doğalgazı uzak yerlere veya ısıtma ve pişirme amaçlı evlerimize taşımak zordur. Bu nedenle 19. yüzyılın yakın sonlarına doğru elektriğin yaygınlaşması ile birlikte doğalgaz lambaları elektrik lambalarına dönüştürüldü. Doğalgaz üreticileri, ürünlerine yeni kullanımlar aramışlardır. 1885 yılında Robert Bunsen, Bunsen hamlacı olarak bilinen bir yakıcı icat etmiştir. Doğalgaz ile havayı doğru orantıdaki karıştırarak pişirme ve ısıtma için güvenle

kullanılabilecek bir alev oluşturmuştur. Busen hamlacının icat edilmesi, bütün dünyada doğalgazın kullanımı için yeni olanaklar açmıştır. Isı ayar termostat ünitelerinin icat edilmesiyle alevin kontrol altına alınmış ve doğalgazın ısıtma potansiyelinin de kullanımı gelişmiştir.

1891'de en uzun boru, hatlarından biri inşa edilmiştir. Bu boru hattı, 120 mil uzunluğunda ve Orta İndiana' daki kuyulardan çıkan doğalgazın Chicago şehrine taşınmasında kullanılmıştır. Bu boru hattı çok basit ve gazı taşımakta verimli olmaması nedeniyle 1920 lere kadar boru hattı inşasında önemli bir gelişme olmamıştır. Fakat II. Dünya Savaşı'ndan sonra, kaynak teknolojileri, boru imalatı ve metalürjik yenilikler boru hatlarının imalatında gelişim sağlamıştır [1].

İkinci Dünya Savaşı'na kadar doğalgaz kullanımı ABD dışında yaygın değildi. Pakistan ve Eski Sovyetler Birliği'nde önemli kaynakların bulunmasıyla doğalgaz üretim ve tüketim olanakları artmıştır. OPEC ülkelerinin 1973 yılında petrol fiyatlarına % 370 zam yapması, ülkeleri birincil enerji kaynaklarından birincisi olan doğalgazı kullanmaya yöneltmiştir [3].

Doğalgazın taşınmasının mümkün olmasıyla birlikte doğalgaz için yeni kullanım alanları keşfedilmiştir. Doğalgaz, evleri ısıtmada, su ısıtmada ve fırınlarda kullanılmaya başlamıştır. Daha sonraları endüstride, üretim ve santral işlemlerinde doğalgazı kullanmaya başlamıştır. Boru hatları, doğalgazın kolay elde edilmesine ve popüler bir enerji olmasına neden olmuştur.

Doğalgaz arama çalışmaları ile doğalgaz havzaları bulunmaktadır. Bu çalışmalar için yüksek maliyet ve teknoloji ürünü araçlar kullanılmaktadır. Bulunan rezerv, boru hatları ile rafinerilere üretim için gönderilmektedir. Buraya kadar yapılanlara "üst akım" denmektedir.

Rafineriye gelen doğalgaz işlenmekte, taşınmakta ve ticareti yapılmaktadır. Bu noktada doğalgaz ticareti ülkeler veya büyük şirketler bazında büyük miktarlarda yapılan toptan satışlar ile olmaktadır [1].

Doğalgaz arıtma işlemlerinden sonra, yaklaşık 70 atm'ye bastırılır ve ülkeyi bir baştan bir başa saran ana dağıtım şebekesine gönderilir. Tekrarlanan uzaklıklarda gaz, kompresörler ile yeni baştan bastırılır. Tüketicie yaklaştıkça basınç, gaz kullanan ev cihazlarının gerekli basıncına düşürülür [4].

Dünya doğalgaz tüketimi geçen yıl %1,3 oranında artış göstermiştir. Son on yılın verilerine göre bu artış yılda ortalama %2 ile sürmektedir. Dünya doğalgaz tüketiminin %27,3'ü ABD gerçekleştirmektedir. Buna karşın Türkiye'nin de içinde yer aldığı Avrupa'nın tüm tüketimi 427,1 milyar m³ olup dünya tüketiminin % 19,1'i kadardır [3].

Türkiye'de doğalgaz anlaşmaları BOTAS tarafından yapılmaktadır: Ticareti yapılan doğalgaz iletilmekte veya depolanmaktadır. Depolanan doğalgaz LNG (Sıvılaştırılmış Doğalgaz) veya CNG (Sıkıştırılmış Doğalgaz) olarak yapılmakta, iletilen ise gaz halinde doğalgaz olmaktadır. Bu işlemlere de "orta akım" denmektedir [1].

2.3.1 Türkiye'de doğalgaz

Türkiye'de doğalgazın varlığı ilk defa 1970 yılında Kumrular bölgesinde tespit edilmiş ve 1976 yılında da Pınarhisar Çimento Fabrikası'nda kullanılmaya başlanmıştır. Fakat bu kaynaklardaki rezerv ve üretim miktarı düşük olduğundan yaygın bir kullanım sağlanamamıştır. Türkiye'de doğalgazın yaygın olarak kullanımı, 1988 yılında Ankara'da EGO ile başlamış, 1992 yılında İstanbul'da İGDAŞ ve Bursa'da BOTAS ile devam etmiştir [3].

Ülkemizin artan enerji talebi ve enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi yönündeki çalışmalar sonunda BOTAS ve TPAO firmaları kurulmuştur. BOTAS, ham petrol faaliyetlerine ilaveten 1987 yılından itibaren doğalgaz taşımacılığı ve ticareti faaliyetlerini yürütmeye başlamıştır. TPAO ise, arama ve üretim faaliyetlerini yürütmüştür. Ayrıca ülkemizde hizmet veren Amity Oil ve Thrace Basin unvanlı firmalar da arama, üretim, iletim ve satış hizmeti vermektedir [7].

Türkiye, enerji uzmanları tarafından dünyanın en hızlı gelişen on pazarından biri olarak gösterilmiştir. Doğalgazın tüketimi ve talebi hızla artmaktadır. 2000 yılında 14148 milyon m³ olan doğalgaz tüketiminin 2010 yılında %289,5 artışla 55102 milyon m³'e ulaşması tahmin edilmektedir. Bu artışın planlanmasındaki en büyük etken, elektrik enerjisi üretiminin yaygın bir biçimde doğalgaza dayandırılmasıdır.

Türkiye, enerji uzmanları tarafından dünyanın en hızlı gelişen on pazarından biri olarak gösterilmektedir. Ekonomik büyüme ve sınırlı doğal kaynaklar ülkemizin enerji ithali gereksinimini artırmıştır. Türkiye stratejik konumu gereği Ortadoğu ve Hazar Denizi doğalgaz üretim alanları ile Avrupa tüketim pazarı arasında bir köprüdür [3].

2.4. Doğalgazın Kullanım Alanları

Kullanıldığı her şey için tüketim listesi oluşturması zor olan fosil yakıtı için bir çok alanda kullanılır. Hiç şüphesiz ki her an yeni kullanım alanları bulunuyor. Bu kullanım alanları, mesken, endüstri ve taşıma sektörlerinden oluşmaktadır [1]. Isınma, soğutma, pişirme ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır [5].

2.5. Dünyadaki Doğalgaz Rezervi, Üretimi ve Kullanımı

Enerji endüstrisinde çalışan insanlar, doğalgazın ne kadar olduğunu belirtmek için kullanılan iki özel terim vardır. Bunlar kaynak ve rezervdir.

Doğalgaz kaynakları, toprak altından çıkartılmayı bekleyen gaz miktarını gösterirken, doğalgaz rezervi ise, bilim adamları tarafından bilinen veya güçlü bir şekilde inanılan ve bugünün teknolojisi ile çıkartılabilen kaynaklara denir.

1970'lerin ortasına kadar, dünya doğal gaz rezervi her sene genel olarak artmaktadır. Ocak 2002 itibariyle, kanıtlamış dünya doğal gaz rezervi 155,08 trilyon m³'dür. 2000 yılı sonuna göre 5,77 trilyon m³ artmıştır. Bu artışın en fazla olduğu ülkeler gelişmekte olan ülkeler olup 4,31 trilyon m³ artmıştır. Sanayileşmiş ülkelerde de

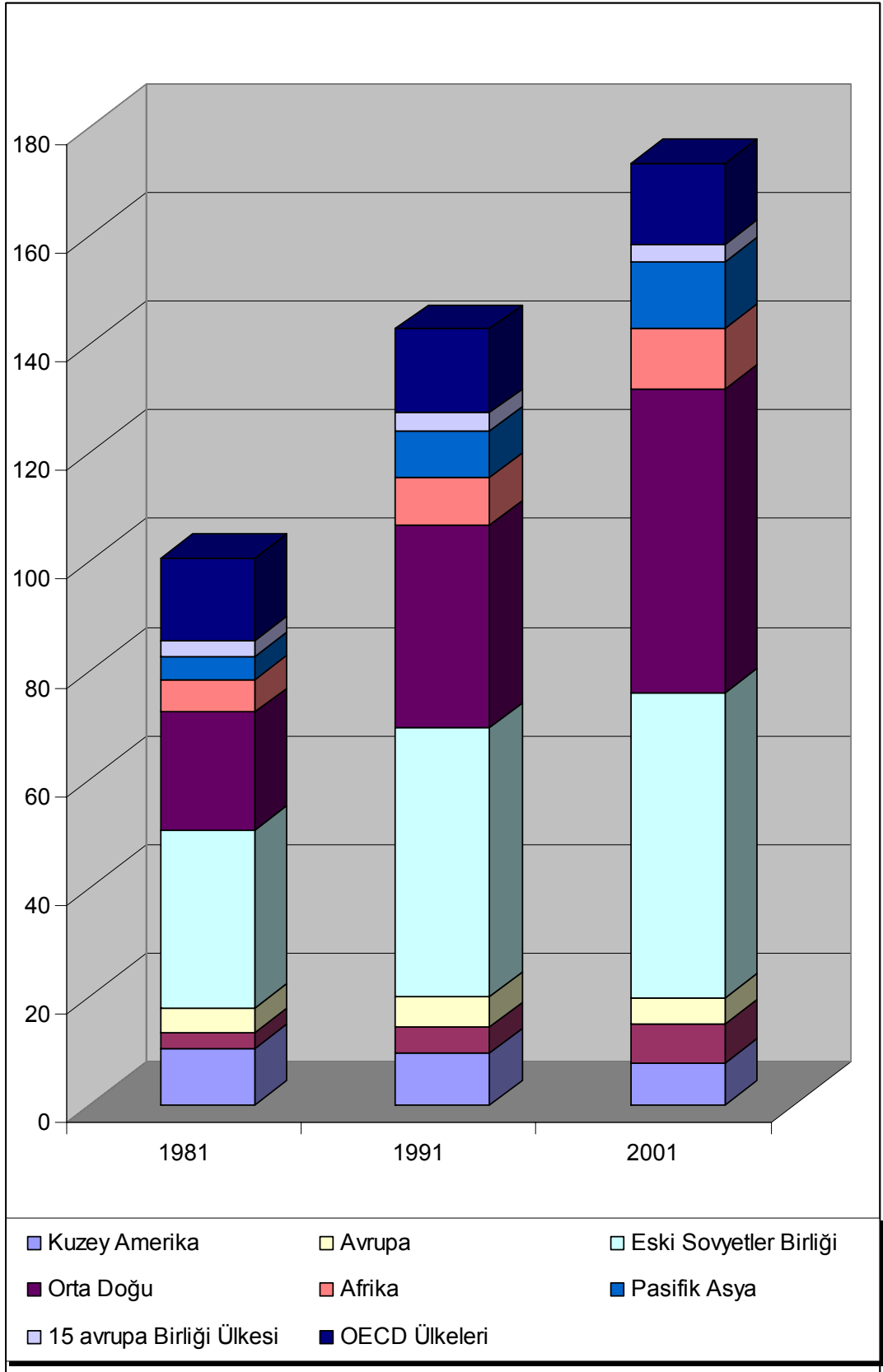
doğalgaz rezervi 2000 ile 2001 yılları arasında 1,46 trilyon m³ artmıştır. Doğu Avrupa ve Eski Rusya Birliği'ndeki doğalgaz rezervi 0,88 trilyon m³ düşmüştür. Özellikle Eski Rusya Birliği 'nden Rusya'daki ve Doğu Avrupa'daki Macaristan ve Romanya'daki doğalgaz rezervinde büyük düşüş olmuştur.

Dünya doğalgaz rezervinin en çok olduğu yer % 72 ile Orta Doğu ve Eski Rusya Birliği'ndedir (Tablo 2.2). Rusya ve İran beraber, dünya doğalgaz rezervinin % 46'sına sahiptir. Kalan rezerv ise bölgesel alanlara dağılmıştır (Şekil 2.3).

Son on yıl içerisinde doğalgaz tüketimi hızla artmasına rağmen birçok bölgesel rezervin üretime oranı yüksek kalmaktadır. Dünyanın tamamında rezervin üretime oranı 62 yıldır. Rezervin üretime oranı Orta ve Güney Amerika'da 72, Eski Sovyet Birlik' inde 78,5 ve Afrika' da 90,2 yıl olmasına rağmen sadece Orta Doğu'da 100 yılın üzerindedir.

Doğalgaz rezervlerindeki en büyük artış, Orta Doğu'daki rezervin 3.30 trilyon m³ artarak 55,91 trilyon m³ olmasıdır. Bu artışın nedeni Katar'daki Katargaz ve Rasgaz firmalarının resmi çalışanlarının Katar rezervinin tahmini revize ederek 3,25 trilyon m³ artmıştır. Ayrıca, gelişen kıtalar arasında olan Asya'da da doğalgaz rezervi 2000 senesine göre 1,93 trilyon m³ artmıştır. Gelişen Asya ülkelerinden, en büyük rezerv artışı 0,57 trilyon m³ ile Endonezya'da olmuştur. Bu ülkeyi sırasıyla, 0,13 trilyon m³ ile Papua Yeni Gine, 0,10 trilyon m³ ile Pakistan ve 0,03 trilyon m³ ile Tayland izlemektedir. Sadece Malezya'nın rezervlerinde dikkate değer bir azalma görülmüştür. Bu azalma 0,19 trilyon m³'dür (Tablo 2.3).

25 yıl içerisinde yeni doğalgaz kaynaklarının da bulunması ile rezervler 103,6 trilyon m³ artacaktır. Bu artışın yansı Eski Sovyet Birliği, Orta Doğu ve Kuzey Afrika'daki doğalgaz rezervlerinden gelecektir. Ayrıca Kuzey, Orta ve Güney Amerika'daki rezervlerden de 33,1 trilyon m³ gelecektir. Buradan da anlaşılacağı gibi dünya keşfedilmemiş doğalgaz rezervlerinin dörtte biri halen keşfedilmemiş petrol yataklarındadır.



Şekil 2.3 Kanıtlanmış doğalgaz rezervi

Tablo 2.2 Kanıtlanmış doğalgaz rezervi

Bulunduğu Yer	1981	1991	2000	2001	Toplamdaki	Rezerv /
	(Trilyon m ³)				Yüzdesi	Üretim Oranı
Kuzey Amerika	10,29	9,56	7,33	7,55	4,9	10,0
Güney ve Orta Amerika	2,86	4,73	6,93	7,16	4,6	71,6
Avrupa	4,57	5,52	5,21	4,86	3,1	16,1
Sovyetler Birliği	32,85	49,55	56,71	56,14	36,2	78,5
Orta Doğu	21,58	37,35	52,52	55,91	36,1	*
Afrika	5,99	8,78	11,16	11,18	7,2	90,20
Pasifik Asya	4,30	8,47	10,34	12,27	7,9	43,80
Dünya	82,44	123,97	150,19	155,08	100,0	61,9
15 Avrupa Birliği Ülkesi	2,87	3,32	3,24	3,21	2,1	14,5
OECD Ülkeleri	15,29	15,42	13,45	14,87	9,6	13,7

*100 yılın üzerinde

Dünya doğalgaz üretimi her geçen sene artmaktadır. Doğalgaz rezervinin Kuzey Amerika'da kullanımın fazla ve yaygın olması nedeniyle doğalgaz üretiminde

1.sıradadır. Eski Sovyet Birliği'nde ise Rusya Federasyonu'nun Avrupa'ya ihraç ettiği gazın fazla olması nedeniyle üretim fazladır (Tablo 2.4).

Tablo 2.3 Ükelere göre dünya doğalgaz rezervi (ilk 20 ülke)

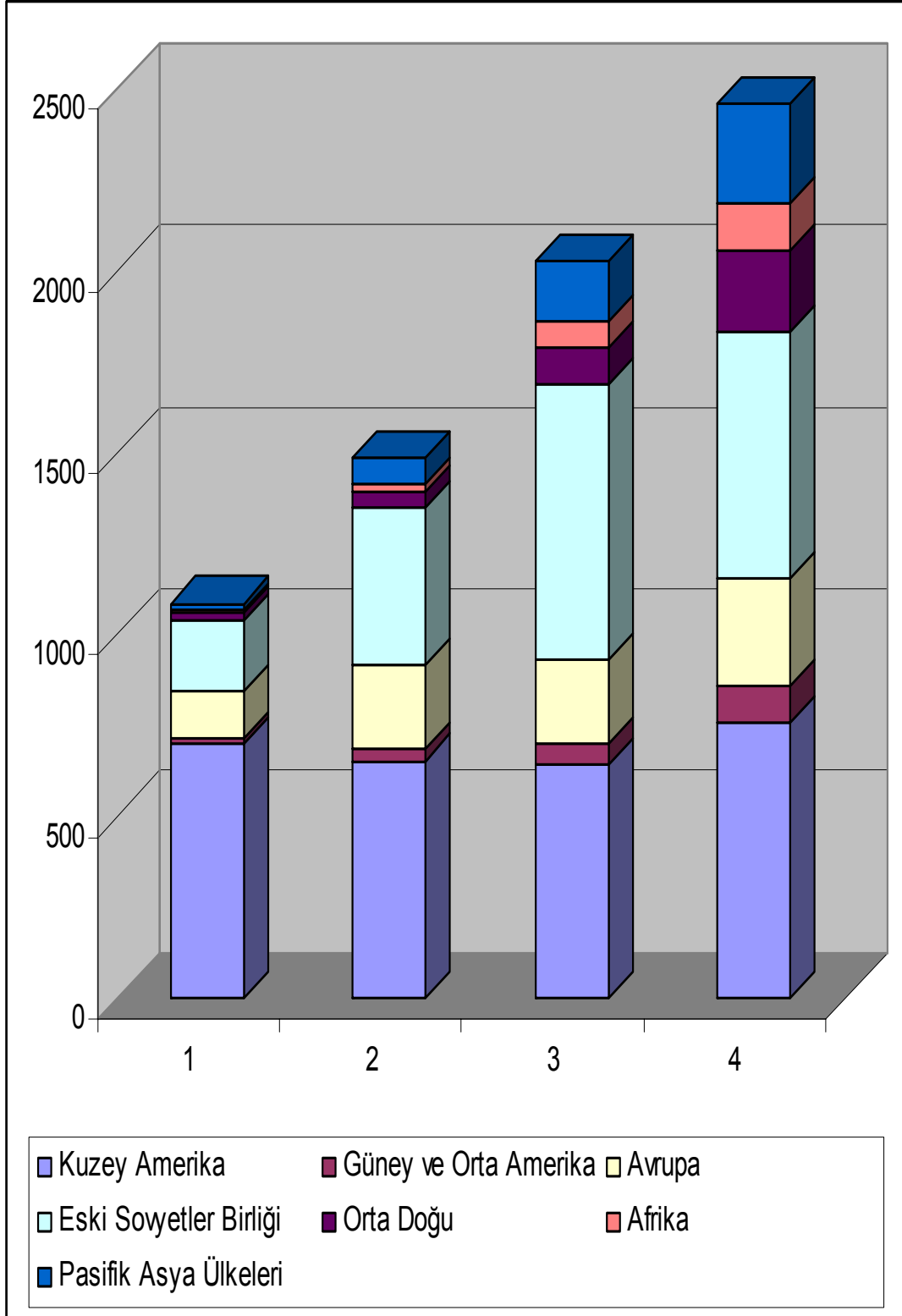
Bulunduğu Yer	2001 (Trilyon m ³)	Toplamdaki Yüzdesi
Dünya	155,1	100
İlk 20 Ülke	137,72	89
Rusya Federasyonu	47,57	31
İran	23,00	15
Katar	14,40	9
Arabistan	6,22	4
Birleşik Arap Emirlikleri	6,01	4
Amerika Birleşik Devletleri	5,02	3
Cezayir	4,52	3
Venezüella	4,18	3
Nijerya	3,51	2
Irak	3,11	2
Türkmenistan	2,86	2
Endonezya	2,62	2
Avustralya	2,55	2
Malezya	2,12	1
Özbeistan	1,87	1
Kazakistan	1,84	1
Hollanda	1,77	1
Kanada	1,69	1
Kuveyt	1,49	1
Çin	1,37	1
Geri Kalan	17,35	11

Tablo 2.4 Dünya doğalgaz üretimi

Bulunduğu Yer	1971 (Milyar m ³)	1981	1991	2000	2001	2000 - 2001 Değişim Yüzdesi	2001'in Toplama Göre Yüzdesi
Kuzey Amerika	699,8	655,5	643,7	749,8	762,1	1,6	30,9
Güney ve Orta Amerika	18,5	34,9	60,5	96,5	100,1	3,7	4,1
Avrupa	125,6	227,7	226,1	289,1	292,5	1,2	11,9
Eski Sovyet Birliği	198,1	434,	756,3	674,6	677,3	0,4	27,5
Orta Doğu	22,1	39,0	104,4	213,6	228,0	6,7	9,3
Afrika	4,6	25,6	71,9	124,5	124,0	-0,5	5,0
Pasifik Asya Ülkeleri	19,3	72,9	163,9	273,7	280,0	2,4	11,4
Dünya	1088,0	1489,6	2026,8	2421,8	2464,0	1,7	100,0
15 AB Ülkesi	90,1	153,1	163,8	211,6	212,9	0,6	8,6
OECD Ülkeleri	804,3	859,8	871,0	1061,7	1080,4	1,8	43,8
Eski Sovyet Birliği	198,1	434,0	756,3	674,6	677,3	0,4	27,5
Diğer EME' ler	85,6	196,0	399,6	685,6	706,4	3,0	28,7

2001 senesi sonu itibariyle artmayan tek kıta Afrika kıtası olup bu kıtadaki düşüşün tek nedeni ise Cezayir'deki üretimin azalmasıdır. Cezayir rezerv bakımından dünyada 7. sırada olmasına rağmen ve hatta üretimde de dünya 5. olmasına rağmen 2001 senesinde üretimi % 7.3 azalmıştır. Cezayir, çıkardığı ve ürettiği gazı boru hattı ile İtalya, İspanya, Portekiz; Slovenya ve Tunus'a ve ayrıca % 37 sini ise LNG olarak Fransa, Belçika, İspanya, Türkiye, İtalya, ABD ve Yunanistan'a ihraç etmektedir (Şekil 2.4).

Nijerya, 2001 senesi sonu ile üretimini, % 23,6 arttırmıştır. Bu ülke sıvılaştırılmış doğalgazı, Bonny adalarında üretmektedir. Üretilen doğalgaz, ABD, İspanya, İtalya, Fransa ve Türkiye'ye gemiyle ihraç edilmektedir (Tablo 2.5).



Şekil 2.4 Dünya doğalgaz üretimi

Tablo 2.5 Ünelere göre dünya doğalgaz üretimi (ilk 20 ülke)

Bulunduğu Yer	2000 (milyar m ³)	2001 (milyar m ³)	2000 - 2001 Değişimi %	Toplamdaki Yüzdesi
Dünya	2.421,8	2.464,0	1,7	100,0
İlk 20 Ülke	2.110,3	2.137,5	1,3	86,7
Amerika Birleşik Devletleri	544,9	555,4	1,9	22,5
Rusya Federasyonu	545,0	542,4	-0,5	22,0
Kanada	167,8	172,0	2,5	7,0
İngiltere	108,3	105,8	-2,3	4,3
Cezayir	84,4	78,2	-7,3	3,2
Endonezya	67,3	62,9	-6,5	2,6
Hollanda	57,3	61,4	7,2	2,5
İran	60,2	60,6	0,7	2,5
Norveç	54,0	57,5	6,5	2,3
Arabistan	49,8	53,7	7,8	2,2
Özbekistan	52,6	53,5	1,7	2,2
Türkmenistan	43,8	47,9	9,4	1,9
Malezya	45,3	47,4	4,6	1,9
Birleşik Arap Emirlikleri	39,8	41,3	3,8	1,7
Arjantin	37,4	38,4	2,7	1,6
Meksika	37,1	34,7	-6,5	1,4
Avustralya	31,1	32,7	5,1	1,3
Katar	29,1	32,5	11,7	1,3
Çin	27,2	30,3	11,4	1,2
Venezzüella	27,9	28,9	3,6	1,2
Geri Kalan	311,5	326,5	4,8	13,3

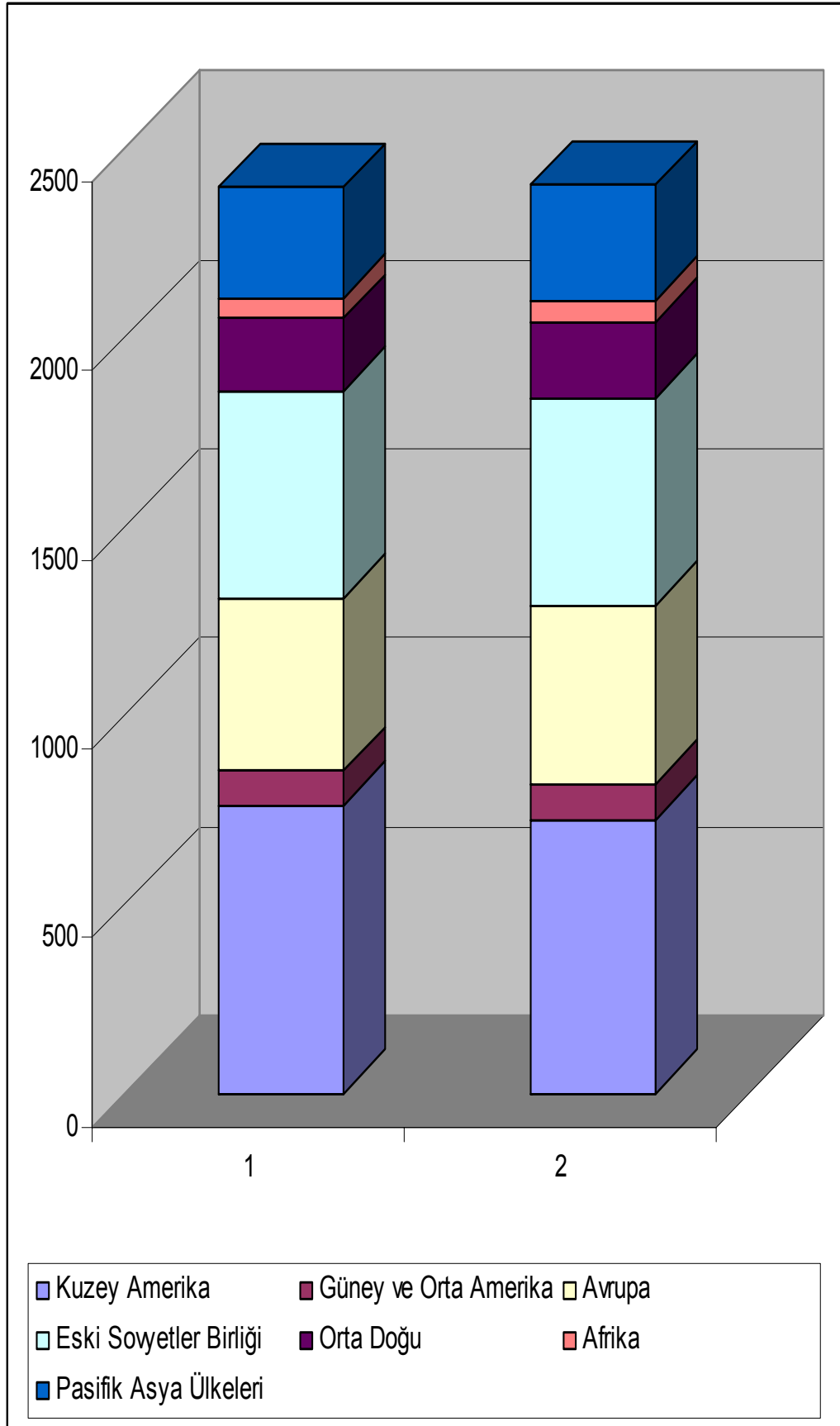
Doğalgaz, dünya enerji tüketimi içinde en hızlı gelişen bileşendir. 2020 senesinde doğalgaz tüketiminin toplam 4,59 trilyon m³ olması planlanmaktadır. Bu da 1999 yıl tüketimi olan 2,38 trilyon m³'ün iki katıdır. Toplam enerji tüketimindeki payı 1999 yılında %23 iken 2010 yılında %28 e artması planlanmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerdeki doğalgazın tüketiminin büyümesi, dünyanın geri kalanından daha büyük miktarda olması planlanmaktadır. Bu miktar ortalama yıllık % 5,3 olup gelişmiş ülkeler için yıllık % 2,4, Doğu Avrupa ve Eski Sovyetler Birliği'nde yıllık % 2,3 ve dünya çapında yıllık %3,2 dir. Gelişmekte olan ülkelerde, yıllık doğalgaz tüketimi, tahmin edilenin üzerinden hemen hemen üç kat olması planlanmaktadır.

Tablo 2.6 Dünya doğal gaz tüketimi

Bulunduğu Yer	2000 (Milyar m ³)	2001 (Milyar m ³)	2000 - 2001 Değişimi %	2001'in Toplama Göre %
Kuzey Amerika	759,5	722,5	-4,9	30,0
Güney ve Orta Amerika	92,9	97,0	4,1	4,0
Avrupa	458,8	470,1	2,4	19,5
Eski Sovyet Birliği	547,0	548,5	0,3	22,8
Orta Doğu	192,7	201,5	4,5	8,4
Afrika	55,5	60,2	8,2	2,5
Pasifik Asya Ülkeleri	290,8	305,1	5,0	12,7
Dünya	2397,2	2404,9	0,3	100,0
15 AB Ülkesi	375,8	381,5	1,5	15,9
OECD Ülkeleri	1316,7	1296,7	-1,5	53,9
Eski Sovyet Birliği	547,0	548,5	0,3	22,8
Diğer EME' ler	533,5	559,7	4,8	23,3

Karşılaştırılırsa, gelişmekte olan ÷lkelerde n÷kleer elektrik t÷ketimi yılda, % 4,7i petrol ve k÷mür yılda % 3,2 ve yenilenebilir enerjinin yılda % 3 oranında büyümesi planlanmaktadır. Doğalgaz kullanımındaki en büyük artışlar gelişmekte olan Asya, Kuzey Amerika ve küçük artışlarla Afrika ve Orta Doğu'da olması beklenmektedir (Tablo 2.6).

Dünya üzerinde doğalgaz t÷ketimi içinde planlanan büyümenin çoğu, yeni gaz türbinli elektrik santrallerine verimli bir şekilde yakıt sağlayarak doğalgaz için yükselen bir talep olmasıyla bağlantılıdır. Elektrik jeneratörleri için doğalgaz t÷ketimi, diğer yakıtlardakine göre daha hızlı büyümeaktadır. Dünya gaz t÷ketimi elektrik üretimi için 1999 yılında 0,77 trilyon m³ iken 2020 yılında 1,67 trilyon m³ olacağı, yaklaşık iki katına çıkacağı, gelişmekte olan ÷lkelerde ise 1999 yılında 0,17 trilyon m³ iken 2020 yılında 0,5 trilyon m³ yaklaşık olarak 3 kat olacağı tahmin edilmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Dünya doğalgaz tüketimi

Tablo 2.7 Ülkelere göre dünya doğalgaz tüketimi

Bulunduğu Yer	2000 (milyar m ³)	2001 (milyar m ³)	2000 - 2001 Değişimi %	Toplamdaki Yüzdesi
Dünya	2.397,2	2.404,9	0,3	100,0
İlk 20 Ülke	1.935,7	1.912,7	-1,2	79,5
Amerika Birleşik Devletleri	647,1	616,2	-4,8	25,6
Rusya Federasyonu	377,2	372,7	-1,2	15,5
İngiltere	96,0	95,4	-0,6	4,0
Almanya	79,5	82,9	4,3	3,4
Japonya	76,2	79,0	3,7	3,3
Kanada	77,5	72,6	-6,3	3,0
Ukrayna	68,5	65,8	-3,9	2,7
İran	63,0	65,0	3,2	2,7
İtalya	64,9	64,5	-0,6	2,7
Arabistan	49,8	53,7	7,8	2,2
Özbekistan	47,1	51,1	8,5	2,1
Fransa	39,7	40,7	2,5	1,7
Hollanda	39,2	39,3	0,3	1,6
Birleşik Arap Emirlikleri	32,9	34,3	4,3	1,4
Meksika	34,9	33,7	-3,4	1,4
Arjantin	33,2	33,2	0,0	1,4
Endonezya	30,6	29,7	-2,9	1,2
Venezüella	27,9	28,9	3,6	1,2
Çin	24,5	27,7	13,1	1,2
Hindistan	26,0	26,3	1,2	1,1
Geri Kalan	461,5	492,2	6,7	20,5

BÖLÜM 3. DOĞAL GAZIN SAFLAŞTIRILMASI

Endüstriyel yönden değerli olan propan ve bütan yanında, ham doğalgaz içerisinde, istenilmeyen su ve kükürlü hidrojen vardır. Gaz, dağıtım şebekesine verilmeden önce bunlar uzaklaştırılmalıdır. Gazın sudan kurtarılması için dört önemli metot uygulanır: bastırma, (sıkıştırma) kurutucu bir madde ile işleme sokma, adsorpsiyon ve soğutma.

Eyalet standartları, sadece korozyon probleminden değil, yanma esnasında oluşan kükürt oksitlerinin tüketicileri rahatsız etmesi yönünden, H₂S ve diğer kükürt bileşiklerinin gazdan uzaklaştırılmasını gerekli kılar.

3.1 Kükürtün Uzaklaştırılması

Kükürt bileşikleri, özellikle H₂S ve kükürt, ticari bir değere sahiptir, sülfürik asit fabrikalarında, kükürt veya SO₂ kaynağı olarak kullanılırlar. Ham gazdaki H₂S'in miktarı 0 - 35,3 g/m³ ve bir kısım gaz alanlarında daha yüksektir. Yüksek kükürlü ham petrol kullanan rafinerilerin gazlarında da kükürdün miktarı fazladır. Tablo 3.1 gazlardan H₂S uzaklaştırmada uygulanan çeşitli ticari prosesleri özetlemektedir. Fakat, tabloda yer alan bir kısım prosesler, yabancı ülkelerde bugün de ekonomik olarak kullanılmakla beraber, Girbotol prosesi (Girdler Corp.) A.B.D.'nde daha çok uygulama alanı bulmuştur.

3.1.1 Girbotol prosesi

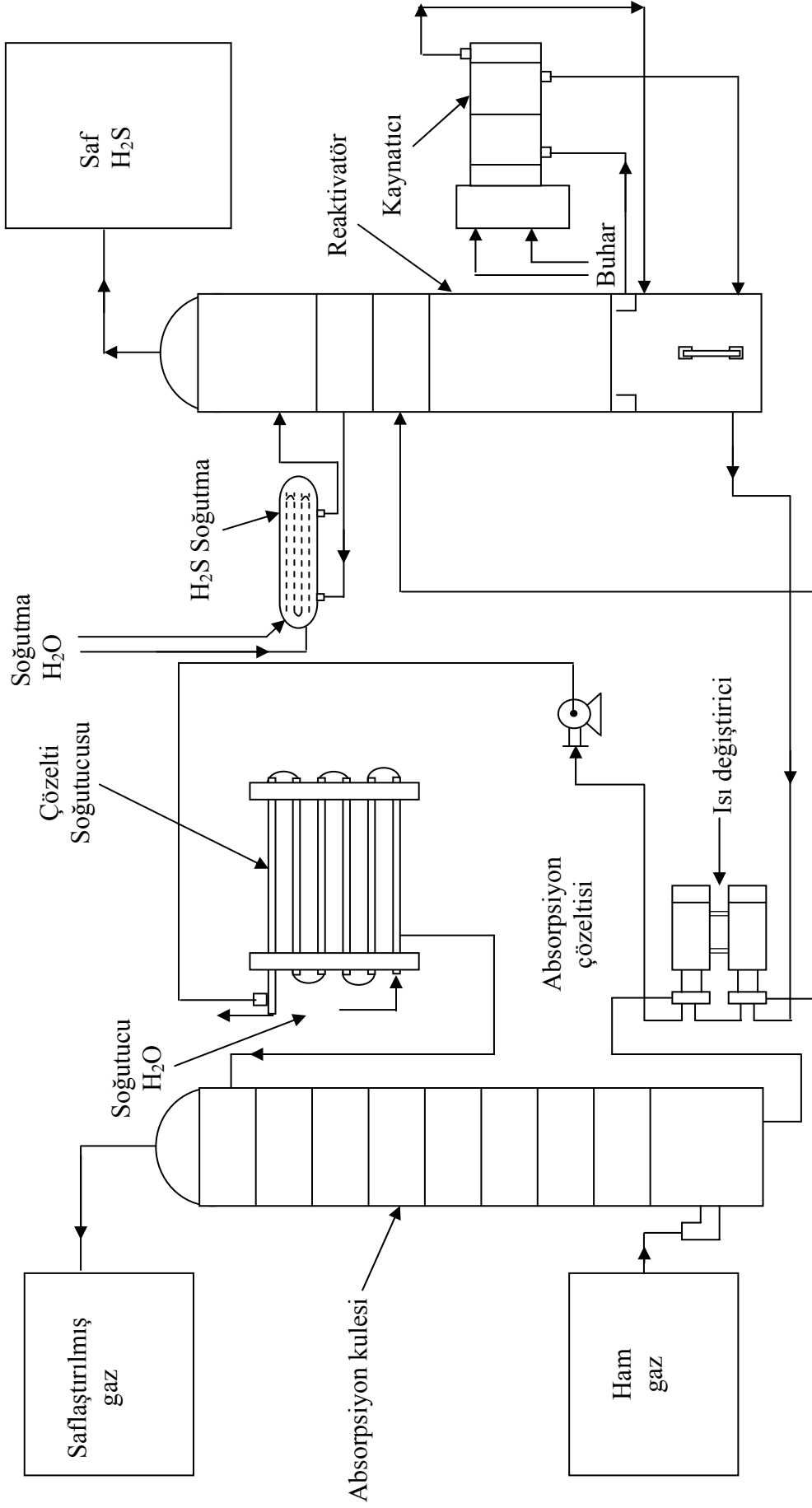
Bu, prosesin akım diyagramı Şekil 3.1 de gösterilmektedir. İlk kullanılan proses trietanolamin prosesi olmakla beraber, büyük oranda yerini diğer proseslere bırakmıştır.

Asit gazın absorpsiyonu konusunda monoetanolinin birim çözelti hacminin kapasitesi, dietanolaminden daha büyük, ilk yatırım gideri ve işletme gideri daha azdır. Fakat, gaz arıtma için amin seçimi konusunda genel bir şeyler söylemek, oldukça zordur. Rafineri gazlarından H₂S uzaklaştırılması için, dietanolaminin % 10 - 20'lik sulu bir çözeltisi, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Doğalgazın kükürt bileşiklerinden kurtarılmasında (desülfürizasyon) normal olarak, monoetanolinin % 10 - 30'luk sulu bir çözeltisi kullanılır. H₂S ve CO₂ 'nin absorpsiyonu konusunda etanolaminler seçicilik farkı gösterirler.

Tablo 3.1 Doğalgaz için kükürt uzaklaştırma prosesleri (A.B.D'de daha çok yalnız Girbotol veya etanolamin prosesleri kullanılır)

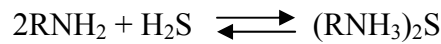
Proses veya Reaktif	Reaksiyon	Rejenerasyon
Girbotol	$2 R^* N H_2 + H_2 S \leftrightarrow (R N H_3)_2 S$	Su buharı ile sıyırma
Fosfat (Shell)	$K_3 P O_4 + H_2 S \leftrightarrow K H S + K_2 H P O_4$	Su buharı ile sıyırma
Demir oksit	$F e_2 O_3 \cdot x H_2 O + H_2 S \rightarrow F e_2 S_3 + (x+3) H_2 O$ $F e_2 S_3 + 3 O_2 + x H_2 O \rightarrow F e_2 O_3 \cdot x H_2 O + 6 S$	Hava ile oksidleme
Thylox	$N a_4 A s_2 S_5 O_2 + H_2 S \rightarrow A s_2 S_6 O + H_2 O$	Hava ile oksitleme
Seaboard	$N a_2 C O_3 + H_2 S \rightarrow N a H C O_3 + N a H S$	Hava üfleme
Kostik soda	$2 N a O H + H_2 S \rightarrow N a_2 S + 2 H_2 O$	Yok
Kireç	$C a (O H)_2 + H_2 S \rightarrow C a S + 2 H_2 O$	Yok
Alkacid	$R C H N G H_2 C O O N a + H_2 S \leftrightarrow R C H N H_2 C O O H + N a H S$	Su buharı ile sıyırma

*Mono-, di-, veya trietanolinin.



şekil 3.1 Girbotol alifatik amin adsorpsiyon prosesi ile gaz artıma.

Hem bu özellik ve hem de, gaz akımında oksijen ve kükürt bileşikleri bulunduğu için, sık sık monoetanolamin ve dietanolamin arasında, seçim yapma durumu doğabilir. Örneğin, karbon oksisülfür diye bilinen bileşik rafineri gazı içerisinde bulunduğu zaman, dietanolamin seçilir. Çünkü bu amin, bu yabancı madde ile rejeneratif olmayan bir bileşik meydana getirme konusunda, monoetanol amin kadar çabuk reaksiyon vermez. Aynı zamanda sudan (dehidrasyon) ve kükürt bileşiklerinden (desülfürizasyon) kurtarma isteniyorsa doğalgaz, amin, su ve dietilen – glikol birleşik çözeltisi ile yıkanır. Bu amaçla kullanılacak çözelti bileşimi, % 10 – 36 monoetanolamin, % 45 - 85 dietilen glikol ve geri kalanı sudur. Isıtıldığı zaman geriye dönen (reverzibl - tersinir), aminlerin H₂S ile genel reaksiyonu, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



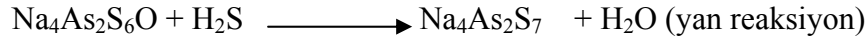
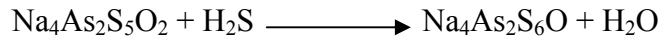
Sistemde bir absorpsiyon kolonu yer alır ve bunu bir sıyırma, (striping) kolonu, çeşitli pompalar, kondensörler ve ısı değiştiriciler izler. Absorpsiyon kolonundan çıkan kirlenmiş çözelti bir ısı değiştiricisinden geçirilerek, sıyırıcıya gönderilir. Burada yükselen su buharı ile karşı karşıya gelir ve yaklaşık olarak 120°C'a ısıtılır ve böylelikle, başta H₂S olmak üzere, çözmüş olduğu gazlardan kurtarılır.

Yüksek oranda azot bulunduran doğalgazın kalitesi, kryogenik (aşırı soğutma) bir prosesle yükseltilebilir. Bu proste ham gaz önce 136 atü'ye bastırılır, sonra - 129°C'a soğutulur ve en sonunda 34 atü'ye genişletilir; böylelikle, gazın kuruması sağlanır. Azot gazı, bir kolonda sıvılaştırılmış doğalgazdan LNG ayrılır. Doğalgaz buharlaştırılır, hem bu ve hem de ayrılmış olan azot gazı, ısı değiştiriciler yoluyla ve giren gaza ters yönde, sistemi terk ederler [4].

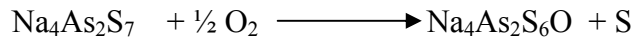
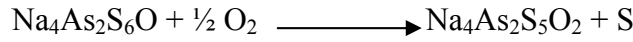
3.1.2 Thylox yöntemi

Bu yöntemde kükürt giderme çözeltisi hafif sodalı veya amonyaklı olup %0,5 ile 1 arsenik trioksid içerir. Bu çözeltide alkali – arsenik oranı yıkama işlemi için önemlidir ve burada piroarsenatlar esas etkin komponentlerdir. H₂S ilk olarak tioarsenit haline geçer ve teşekkül eden tioarsenit bir miktar daha hidrojen sülfür alır.

Hidrojen sülfürün giderilmesi aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile temsil edilebilir. Bu reaksiyonların dışında işlemde az bir miktar tiosülfat da teşekkül eder:



Çözeltinin rejenere edilmesi basınçlı hava ile yapılır:



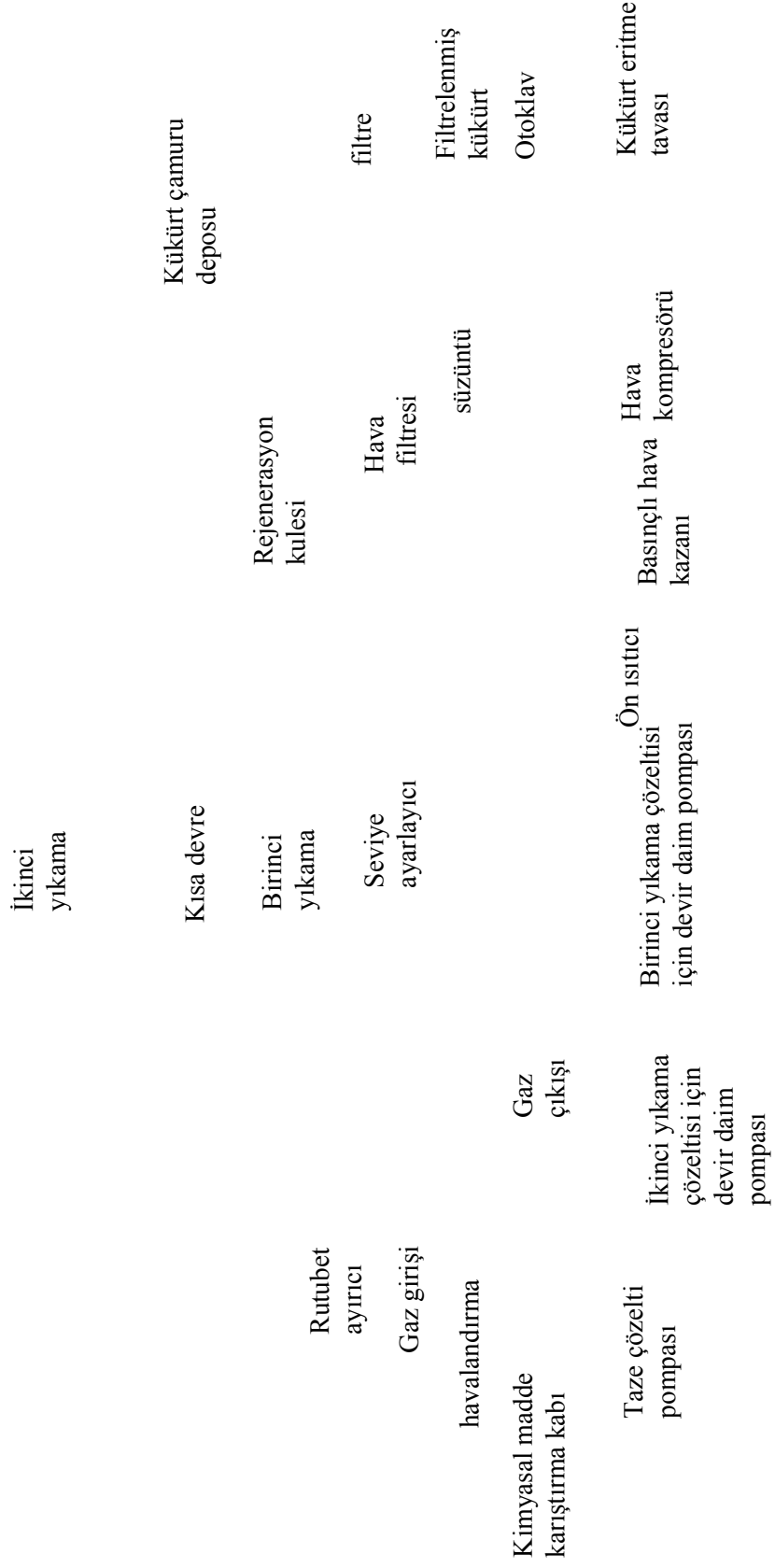
Bu yıkama işleminde siyanür asidi ortamdaki amonyak ve hidrojen sülfür ile amonyumrodanür haline geçerek giderilir. Şekil 3.2a ve 3.2b de Amerika'da kullanılan büyük iki Thylox tesisinin işletme şeması belirtilmiştir. Gaz paralel çalışan 27 metre yüksekliğinde ve 4,5 metre çapında üç adet yıkama kulesi verilir. Yıkama ilk olarak %0,3 As_2O_3 içeren yıkama çözeltileri ile yapılır. Bu kulede ayrılan kükürt, çamur halinde kulenin başlığına çıkar ve buradan kükürt filtresine iner.

Filtrede %60 ila 65 lik bir pasta halinde çekilen kükürt bir otoklavda eritilir ve tavalara içine dökülür. Böyle bir tesisatta gazın kükürt içeriğini $0,05 - 0,1 \text{ g/m}^3$ e indirmek mümkün olur.

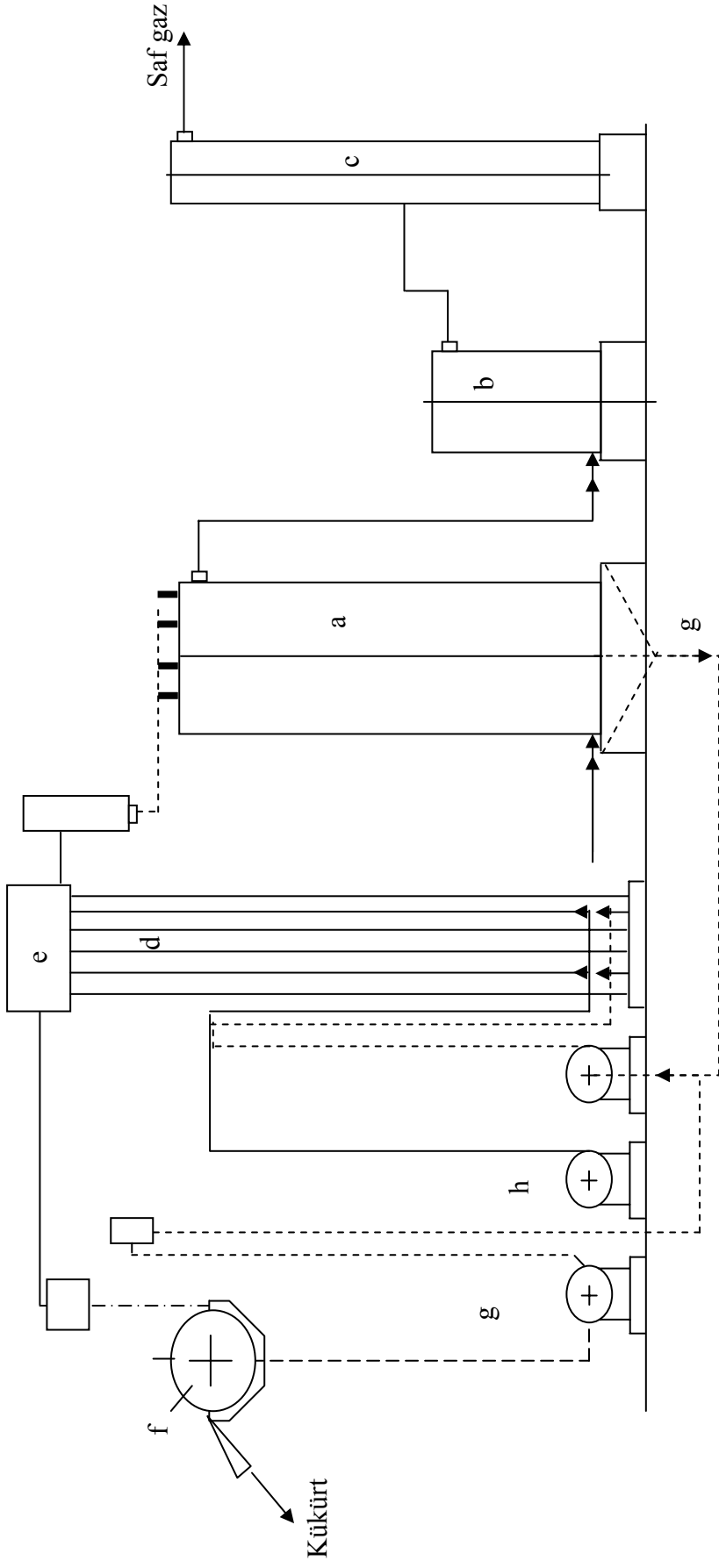
3.1.3 Alkasid yöntemi

Doğalgazdan kükürt giderilmesi içinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde aslında bir absorpsiyon işlemi olup Almanya'da I.G. Farbenindustrie tarafından Leuna ve diğer 4 ayrı tesiste büyük ölçüde uygulanmıştır.

Yöntemin esası yıkama vasıtası olarak, amino asitleri tuzlarının (glikol, alanin ve diğer aminlerin alkali tuzları gibi) sulu çözeltisinin kullanılmasıdır.



Sekil 3-2 a Thvlox kükürt ayırma yöntemi

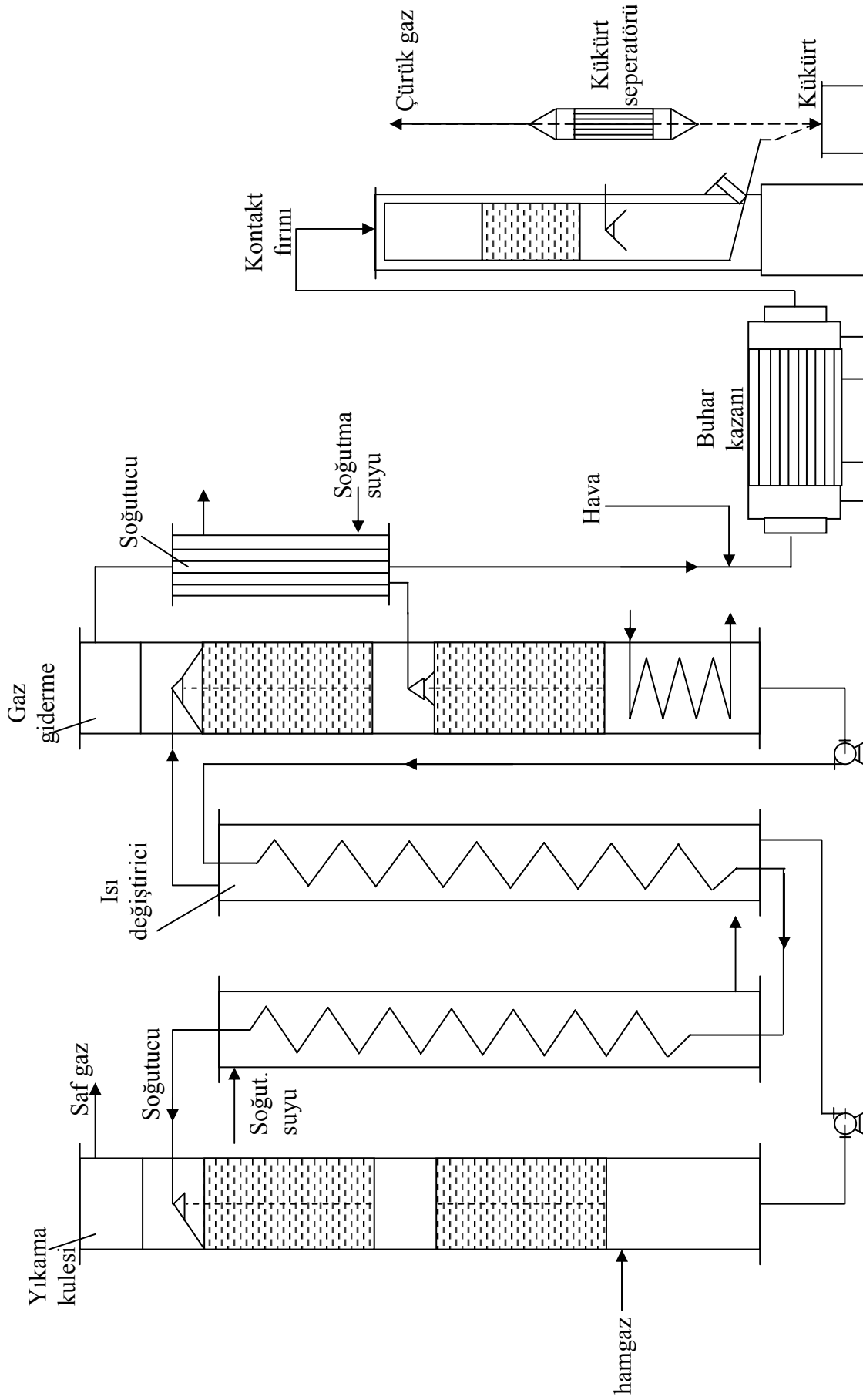


Şekil 3.2 b Thylox kükürt arıtma yönteminin basitleştirilmiş işletme şeması.

a: yıkama kulesi; b: yıkama ikmal kulesi; c: son soğutucu; d: havalandırma kulesi; e:kükürt separatörü; f: kükürt filtresi; g: rejener çözelti dönüşü; h: basınçlı hava

Bu çözeltiler, hidrojen sülfür ve karbon dioksit gibi zayıf asitleri soğukta absorplama özelliğine sahiptirler ve gerçekten hacimlerinin 60 misline kadar hidrojen sülfür çekerler; bundan sonra ısıtılmaları halinde hidrojen sülfürü serbest bırakırlar. Bu yöntemin pratik olarak tatbikinde ham gaz örneğin yıkama kulelerinde normal sıcaklıkta absorplama çözeltisi ile yıkanır. Yıkama kulelerinden çıkan doymuş çözelti diğer bir kulede ısıtılarak 100°C ye ısıtılır ve böylece çözeltinin absorplanmış olduğu gazların giderilmesi sağlanır. Çözelti bir ısı değiştiricisi ve bundan sonra bir soğutucudan geçirildikten sonra devreye iade edilir. Ham gaz ile yıkama çözeltisi arasındaki temas süresi çok kısa (1 saniye) tutulursa, burada yalnızca H_2S (%95'lik) elde edilir. Bundan sonra bu gaz kükürt veya hidrojen sülfüre işlenir. Almanya' da Leuna işletmesinde elde edilen hidrojen sülfür IG tarafından Claus tesisatının geliştirilmiş bir düzeninde kükürte dönüştürülür. Bu tesisatta hidrojen sülfürün evvela yaklaşık $1/3$ 'ü bir buhar kazanında hava ile yakılır ve 200 ila 300°C ye ısıtılmış olan bu gazlardaki hidrojen sülfür'ün geriye kalan kısmı katalizör olarak içi bauxit ile döşenmiş bir kulede (Claus Fırını) kükürte dönüştürülür. İkinci Dünya Savaşından evvel Almanya'da Alkasid metoduna göre günde 4 milyon m^3 gazın arıtılması yapılmakta ve bu arıtmadan senede 30 000 ton kükürt elde edilmekte idi. Şekil 3.3' de Alkasid yönteminin işletme şeması gösterilmiştir: Ham gaz yıkama kulesine alttan girer ve yukarıdan kuleyi saf gaz olarak terk eder. Kulenin tabanından çekilen ve hidrojen sülfür ile yüklü çözelti bir ısı değiştiricisinden geçirildikten sonra hidrojen sülfür giderme kulesinin başlığına püskürtülür; çözelti bu kulede bir istim helezonu ile ısıtılarak hidrojen sülfürden kurtarılır.

Kulenin tabanından çekilen hidrojen sülfürsüz çözelti bir ısı değiştiricisi ve soğutucudan geçirildikten sonra yıkama kulesine geri gönderilir. Hidrojen sülfür giderme kulesinden çekilen gaz, ilk olarak soğutulur ve bunun bir kısmı buhar kazanında hava ile SO_2 'ye yakılır. Teşekkül eden sıcak SO_2 ve H_2S karışımı bundan sonra kontakt kulesine (Claus Fırını) verilir. Kontakt kulesinin tabanından sıvı kükürt dışarıya çekilir. Gazlarla sürüklenen kükürtün geriye kalan kısmı ise kükürt separatöründe tutulur [8].



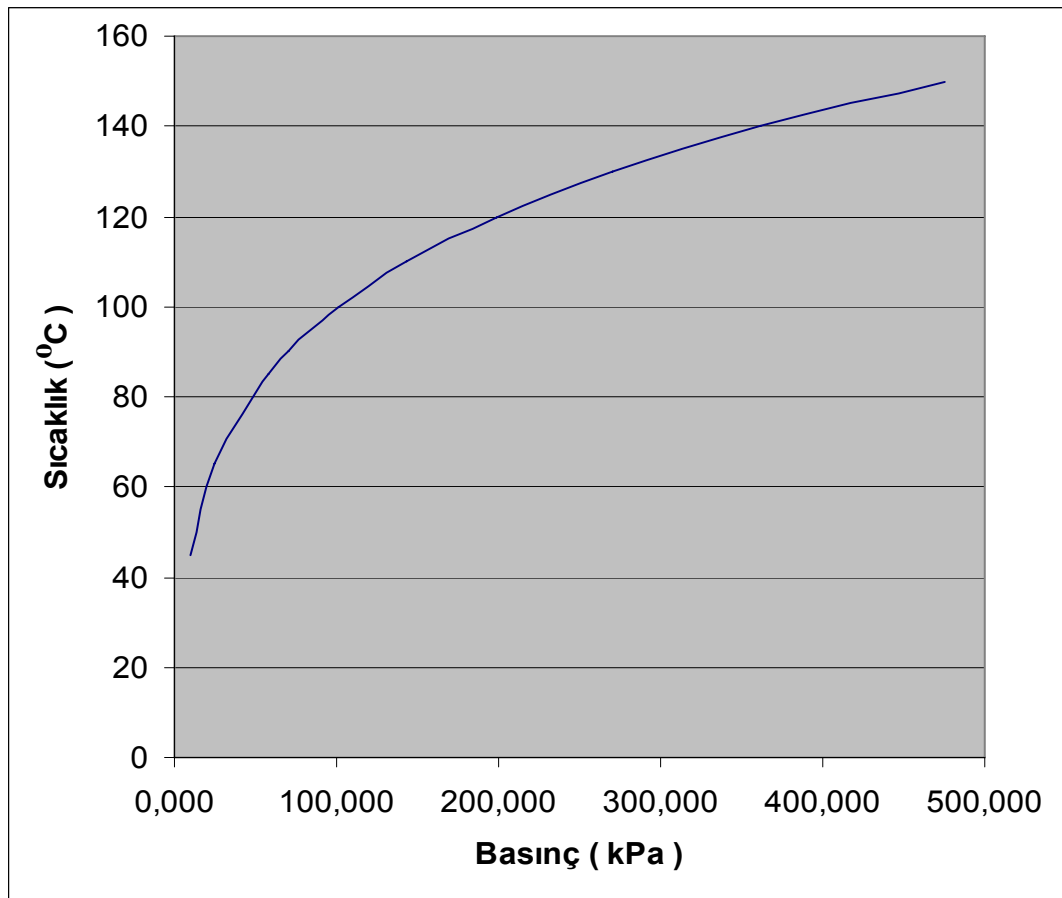
Sekil 3.3 Alkaid vöntemine göre gazlardan kükürt giderilmesi

3.2 Suyun Uzaklaştırılması

Bastırarak suyu uzaklaştıran bir fabrika, kompresör ve bunu izleyen (yoğunlaştırma ile su buharını uzaklaştıran) bir soğutma sisteminden oluşmaktadır [8]. Bununla ilgili doymuş su buharı değerleri tablo 3.2 de ve şekil 3.4 te gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Doymuş su buharı tablosu [11]

Basınç (kPa)	Sıcaklık (°C)
9,593	45
25,030	65
57,830	85
70,140	90
84,550	95
(MPa)	
0,101	100
0,143	110
0,199	120
0,270	130
0,361	140
0,476	150



Şekil 3.4. Doymuş su buharı grafiği

Gazı, kurutucu bir madde ile işleme sokmak, bu ülkede (A.B.D.) yaygın bir uygulama alanı bulmuştur. Bu amaçla kullanılan kurutucu maddeler, aktifleştirilmiş alümina ve boksit, silikajel, sülfürik asid, gliserin, dietilen glikol ve kalsiyum klorür veya sodyum tiyosiyanatın derişik çözeltileridir. Bu tip fabrikalar çok kere, reaktifle gazın zıt akımla işleme girmesi için, dolgulu bir kolon gerektirirler. Bir de, kurutucu maddenin yenilenmesi (rejenerasyonu) için bir rejeneratör vardır.

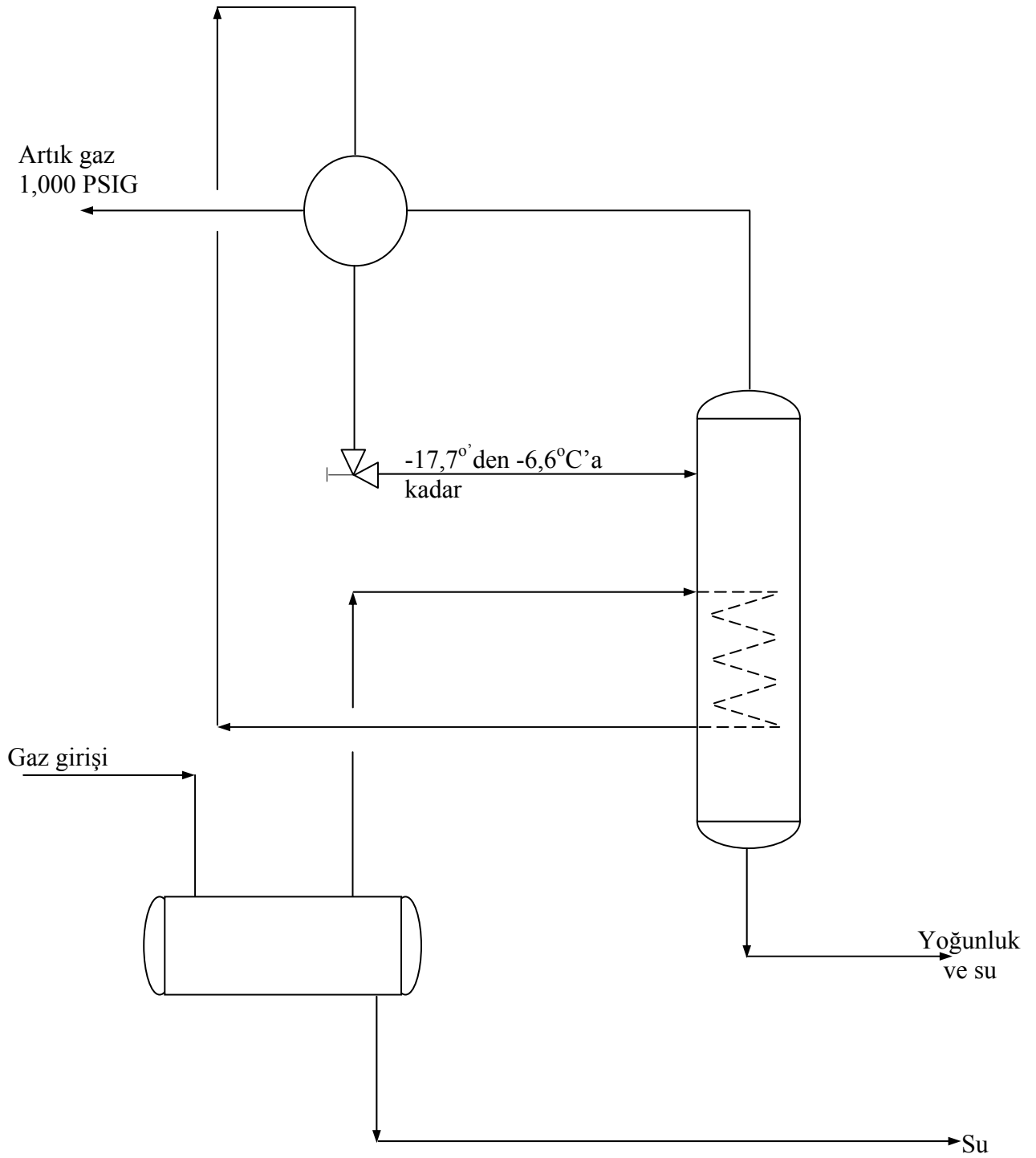
Ayrıca gazı soğutulmuş spiral boru demetinden geçirerek de, soğutmak mümkündür. Bu metot genel olarak, diğerlerinden daha pahalıdır. Soğutma çevrimini çalıştırmak için, çürük buharın var olduğu yerlerde, soğutma giderleri azaltılabilir. Gaz yakıtların pek çoğunda bulunan su buharı giderilmeyecek olursa, boru şebekesinde aşırı derecede yüksek korozyon meydana gelir ve ayrıca, hidratların oluşumu sebebiyle, şebekede tıkanmalar meydana gelebilir. Soğuk havalarda valf ve regülatörlerin donması da güçlükler sebepe olabilir [8].

Aktarma ve dağıtım sistemlerinde gaz soğutulduğunda hidratların oluşmasını engellediğinden ve suyun yoğunlaşp pas problemi oluşturmasını önlemesi bakımından gazdan su buharının çoğu kısmını ayırmak gaz satış sözleşmelerinin çoğunda gereklidir. Kurutma aynı zamanda hat kapasitesini de artırır.

Birleşik Devletlerin güneyindeki sözleşmelerin çoğu gazın içindeki su miktarını 7 lb/mm scf'den aşağı çeker. Daha soğuk iklimlerde 3'den 5lb/mm scf'e kadar satış gereksinimleri yaygındır. Aşağıdaki yöntemler gazı kurutmada kullanılabilir.

a- Hidrat oluşum seviyesine dek kurut ve oluşan suyu ayır. Bu sadece (+ - 30 lb/mm -scfd'lik) yüksek su içerikleri kabul edildiğinde yapılabilir.

b- Hidratlar oluştuğlarında onları eritmek üzere tasarlanmış bir Alçak Isı Değişim (LTX) birimi kullan. Şekil 2-15 süreci göstermektedir. LTX birimleri verimli çalışmak için 2500 psi'dan fazla iç basınca ihtiyaç duyarlar. Geçmişte yaygın kullanımlarına rağmen, donma eğilimleri ve FTP azaldığında düşük iç basınçta işlevlerini yitirdiklerinden normalde kullanılmazlar.



Şekil 3.5 Düşük sıcaklıklı değiştirici ünite

c- Gazı katı bir CaCl_2 yatağı ile temas ettirilir. CaCl_2 nemi alt seviyelere indirecektir ama tekrar oluşturulamaz ve çok pas yapıcıdır.

d- Tekrar oluşturulabilecek aktive edilmiş bir alümina, silis jeli ya da moleküler kevgir gibi katı bir desikatör kullanılır. Bunlar diğer ürünlere göre pahalı olmalarına rağmen nem oranını çok alt düzeylere indirebilirler. Bu sebepten daha çok düşük ısı gaz işleme santrallerinde kullanılırlar ama üretim tesislerinde yaygın değildir.

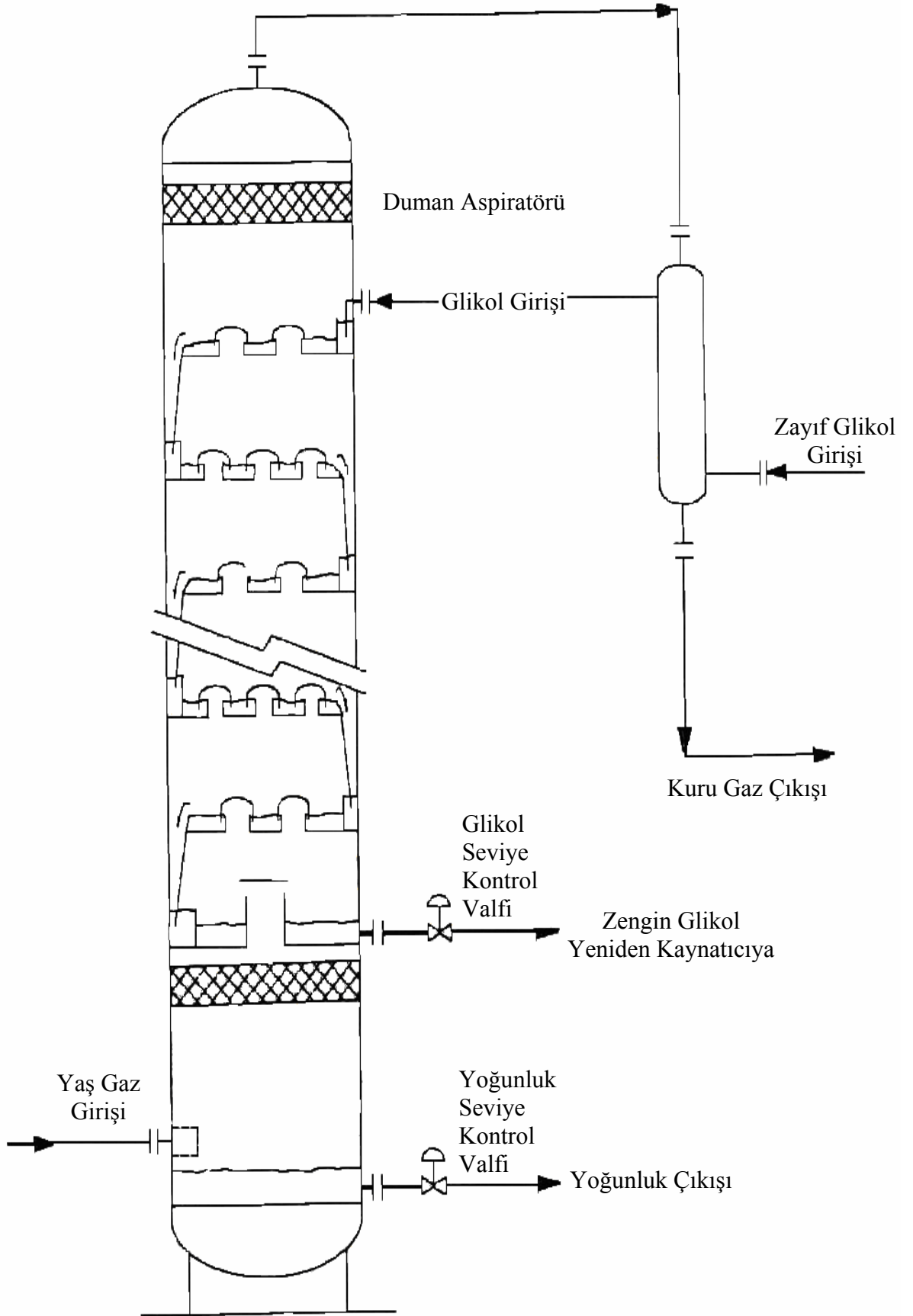
e- Tekrar oluşturulamayacak metanol ya da eterene glikol gibi sıvı bir desikatör kullanılır. Bunlar diğerlerine göre daha pahalıdır.

f- Tekrar oluşturulabilecek glikol sıvı desikatörler kullanılır. Bu en sık kullanılan gaz kurutma yöntemidir ve örnek süreç sayfasında da gösterilendir.

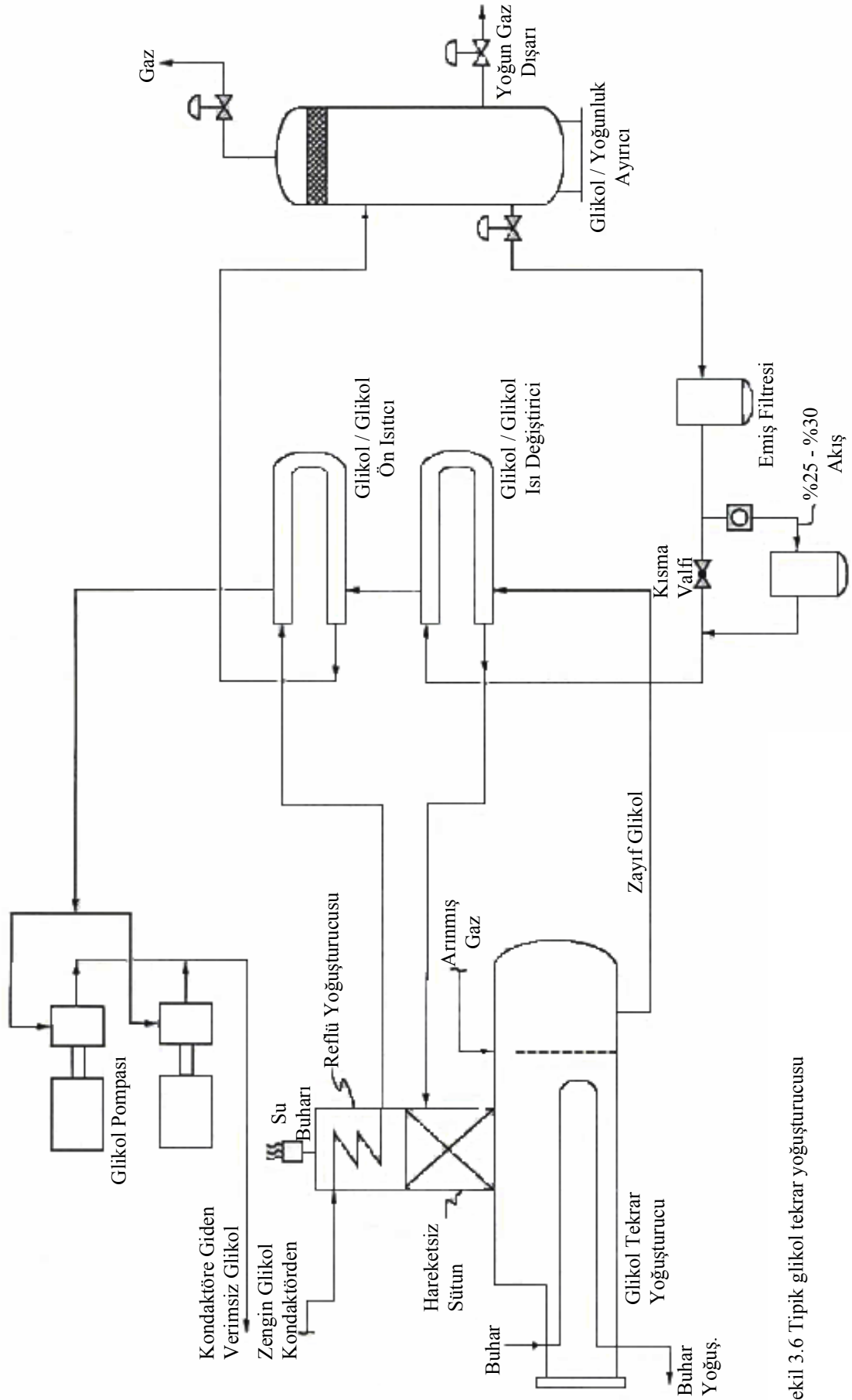
Şekil 3.6 tipik bir baloncuk kapaklı glikol temas kulesinin nasıl çalıştığını gösteriyor. Islak gaz kulenin merkezine girer ve baloncuk kapaklara doğru akar. Kuru glikol kulenin tepesine girer ve her tablanın kenarındaki aşağı giden bölme sebebiyle tabla boyunca akar ve diğerine geçer. Çoğu uygulamada 6 ve 8 arasında tabla vardır. Baloncuk kapaklar yukarı akan gazın küçük baloncuklara dağıtılıp glikol ile temas alanını en üst düzeye çıkarmayı garantilerler.

Temas ediciye girmeden önce, kuleye girdiğinde buhar kaybını en altta tutmak için, kuru glikol dış gaz tarafından soğutulur. Şekil 3.7'de gösterildiği gibi ıslak glikol kulenin üstünden ayrılır ve ısı değiştiricileri ve filtreler yoluyla tekrar yoğunlaştırıcıya (tekrar kaynatıcı) akar. Tekrar kaynatıcıda glikol suyu buhar olarak ayrıştırmak için yeterli bir ısıya yükseltilir. Kuru glikol daha sonra temas kulesine geri pompalanır.

Çoğu glikol kurutucuları tekrar yoğunlaştırıcıda 171,1'le 204,4°C'a ısıtılabilen ve 120°C'a kadar gaz ısılarıyla çalışabilen trietilen glikolu kullanır. Tetraetilen glikolu daha pahalıdır fakat yüksek kayıplar olmadan daha sıcak gazla başa çıkar ve tekrar yoğunlaştırıcıda 204,4 ile 221,1°C'a dek ısıtılabilir [9].



Şekil 3.5 Tipik glikol bağlantı kulesi



Şekil 3.6 Tipik glikol tekrar yoğuşturucusu

Nem gidericiler; nemli gazın neminin azaltılması isteniyorsa, bu gaz kendisinin şebnem temperaturünden daha düşük bir sıcaklıkta bulunan ve püskürtülen su ile temasla getirilmelidir.

Gaz rutubetinin giderilmesi gazı, içinden soğuk bir akışkan akan kanatlı boru demetleri arasında geçirmek sureti ile de yapılabilir. Metal boruların dış yüzeylerinin sıcaklığı, gazın şebnem sıcaklığından daha düşük olmalıdır. Bu durumda gaz rutubetinin bir kısmı boruların dış yüzeyinde yoğunlaşır ve gaz rutubeti düşer [10].

BÖLÜM 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünyanın artan enerji ihtiyacına karşılık alternatif enerji kaynağı olarak doğalgazın önemi gün geçtikçe artmaktadır. Buna karşın her geçen gün kullanım alanları da genişlemektedir.

Doğalgazın ana bileşeni metan olmasına rağmen etan, oksijen, kükürt, su gibi safsızlıkları da çıkarıldığı yere göre yapısında bulunabilmektedir. Ancak yapısında bulunan kükürt ve su tesisata zarar verdiği için uzaklaştırılması gereklidir.

Kükürt tesisatta korozyona neden olduğundan, yanma esnasında oluşan kükürt oksitlerinin tüketicileri rahatsız etmesinden dolayı ve kükürtlü bileşikler ticari değere sahip olduğu için H_2S ve diğer kükürt bileşiklerinin gazdan uzaklaştırılması gereklidir.

Kükürtün uzaklaştırılması amacıyla kullanılan ekonomik yöntemlerden başlıcaları Girbotol prosesi, Thylox yöntemi ve Alkasid yöntemi gelmektedir. Alkasid yöntemi Almanya da yoğunlukla kullanılmakla beraber yöntemin esası yıkama vasıtası olarak, amino asitleri tuzlarının (glükol, alanin ve diğer aminlerin alkali tuzları gibi) sulu çözeltisinin kullanılmasına dayanmaktadır. Girbotol prosesi özellikle Amerika da yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu proseste dikkat edilmesi gereken nokta kullanılacak aminin doğru seçilmesidir.

Su ise tesisatta donma noktası yüksek olduğu için donarak tıkanmalara neden olabileceğinden doğalgazdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Suyun uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerde ise yüksek basınç gerektiğinden maliyeti ve kullanılan enerji miktarını arttırmaktadır. Bunun yerine membran proseslerinin kullanılması önerilmektedir. Membran prosesleri enerji ve maliyet gereksinimini büyük ölçüde düşürecektir. Buda gittikçe enerji gereksinimi artan ve kaynakları hızla tükenen dünyanın genelinde kaçınılmaz bir yönelim olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ülkemizde yeni keşfedilen doğalgaz rezerviyle birlikte öz kaynaklarımızın kullanımı ve enerji konusunda dışa olan bağımlılığımızın azaltılması noktasında büyük önem taşımaktadır. Ayrıca günümüzde keşfedilmiş olan doğalgaz kaynakları yaklaşık 50 yıl sonra tükeneceği göz önünde bulundurulursa yeni bulunmuş olan ülkemizdeki rezerv bize büyük avantaj sağlayacaktır.

Yeni keşfedilmiş olan bu doğalgazı kendimizin saflaştırması ülkemizin dışa bağımlılığını azaltma noktasında önem taşımaktadır. Bunun içinde kullanılan yöntemlerin geliştirilmesi veya membran gibi yeni yöntemlerin kullanılması avantaj sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] SAKA, B. , “Doğalgaz ve LPG'nin Kullanım Alanları, Dünyadaki Ve Türkiye'deki Rezerv, Üretim Ve Tüketim Miktarı Ve Taşıtlarda Kullanımı”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi,2003.
- [2] TAŞBAŞ, G. , “Doğalgaz Dağıtım Şebekesinin Dizaynı”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi,1991.
- [3] DURAN, E. , “Coğrafi Bilgi Sistemleri İle Doğal Gaz Uygulamaları Analizleri”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi,2004.
- [4] SHREVE, R. N., BRINK, J. A. , “Kimyasal Proses Endüstrileri 1”, çev. A. İhsan ÇATALBAŞ, İnkılap Kitabevi İstanbul, 1988.
- [5] <http://www.gaznet.com.tr/>
- [6] PERRY’S Chemical Enggineers Handbook, Mc Graw Hill New York, 1997.
- [7] SOYHAN, H. , “Doğalgaz Motorlarında Yanma Performansı Ve Egzoz Gazları Analizi”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2003
- [8] CİVELEKOĞLU, H. , AKSOY, A. , “Sınai Kimya II (Organik Teknoloji, Endüstriyel Su Arıtması, Sülfürik Asid Sanayi)”, İTÜ Kimya – Metalurji Fakültesi İstanbul, 1990.
- [9] ARNOLD, K. , STEWART, M. , “Surface Production Operation”, Houston,1998.
- [10] BANCHERD, J. T. , BADGER, W. L. , “Kimya Mühendisliğine Giriş”, çev. İhsan ÇATALBAŞ, İnkılap Kitabevi İstanbul, 1986.
- [11] DÜRÜS, B. , YAMAN, S. , “Kimya Mühendisliği Termodinamiği Tablolar ve Şekiller”, İTÜ Kimya Mühendisliği Fakültesi İstanbul, 1994.

ÖZGEÇMİŞ

1980 Sakarya doğumlu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 1997 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 2001 yılı Haziran ayında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Yüksek lisansa bir süre ara verdikten sonra 2005 yılında geri dönüp yüksek lisansına devam etti. Halen özel bir kurumda Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.