

ise tepkime çok hızlı olup Şekil 3 c'deki durum ortaya çıkar; yani çözünmüş CO_2 ile OH^- (ya da amin) aynı anda aynı yerde bulunamazlar. Bu durumda artma faktörü için

$$E_1 = \left(1 + \frac{D_B B^O}{2D_C C^*}\right) \left(\frac{D_C}{D_B}\right)^{0,5} \quad (22)$$

eşitliği çıkartılabilir (E tepkime çok hızlı olduğundaki E 'nin limit değeridir). Burada D_B , tepkiyenin (OH^- ya da amin) yayınma katsayısıdır. Eğer ne Eşt. (20) ne de Eşt. (21) sağlanıyorsa artma faktörü, doğruluğu Alper¹⁴ tarafından ispatlanan aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$E = 1 + (E_1 - 1) \left[1 - \exp(-D_C k_2 B^O / k_L)^{0,5} - 1 / E_1 - 1\right] \quad (23)$$

Bütün durumlarda birim gaz sıvı ortak yüzeyinden gaz soğurma hızı (R), E artma faktörüyle Eşt. (18) den elde edilir.

Eğer gaz fazında da aktarıma karşı bir direnç varsa kütle aktarım hızı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır¹³:

$$R = \frac{E k_L (p/\text{He})}{1 + E k_L / \text{He} k_G} \quad (24)$$

Burada He , Henry yasası değişmez, p de toplam basınçtır.

3.5. Tersinir Tepkimeler

Potasyum karbonat ya da amin çözeltilerinde karbonlaşma oranı (yani her bir mol potasyum ya da amin tarafından soğurulmuş toplam karbon dioksit) arttığı zaman Eşt (9) ve (12) deki tersinir tepkimeler de önemli ölçüde oluşur ve sıvıdaki karbon dioksit geri basıncı (back pressure) ihmal edilemez. Bu durumda problemin genel çözümü tam olarak yapılamamıştır. Eğer tepkime birincimsi dereceden sayılabilirse soğurma hızı

$$R = (C^* - C_b) (k_L^2 + D_C k_2 B^O)^{0,5} \quad (25)$$

eşitliği ile verilir¹³. Burada C_b , çözünmüş fakat tepkimeye girmemiş karbon dioksitin denge derişimidir. C_b yi denge değişmezleri ve karbonlaşma oranı cinsinden hesaplamak mümkündür⁶.

Tepkime çok hızlı ise soğurma hızını denge değişmezleri ve karbonlaşma oranı cinsinden veren eşitlikleri literatürde bulmak mümkündür¹³. Eğer tepkime ne birincimsi dereceden ne de çok hızlı ise soğurma hızı için interpolasyon kullanılabilir.

4. TASARIM İÇİN GEREKLİ FİZİKOKİMYASAL VERİLER

Karbon dioksitin sıvılar tarafından soğurulmasıyla söz konusu olan tepkimelerin kinetiği ve ilgili

veriler Bölüm 2 de incelenmiştir. Soğurma hızını bilmek için karbon dioksit gazının sıvıdaki çözünürlüğünün (C^*) ve yayınma katsayısının (D_C) ve tepkiyenin yayınma katsayısının (D_B) bilinmesi gerekir.

4.1. Karbon Dioksitin Sulu Çözeltilerdeki Çözünürlüğü (C^*)

Karbon dioksit, Henry yasasına uyduğu için ortak yüzeydeki kısmi basıncı P_i ise ortak yüzeyin sıvı tarafındaki derişimi

$$P_i = \text{He } C^* \quad (26)$$

durur. Normal basınçlarda ve su için

$$\log (\text{He}^O) = 5,30 - 1140/T \quad (27)$$

eşitliği kullanılabilir; yüksek basınçlardaki Henry değişmezinin değerini ise Linke ve Seidell¹⁵ vermektedir. Eğer herhangi bir gaz elektrolitik bir çözeltide çözünürse çözünürlüğünün azaldığı görülür («Salting-out» effect). Kuramsal analiz ve deney sonuçları aşağıdaki gibi bir eşitliğin geçerli olduğunu göstermiştir:

$$\log (\text{He} / \text{He}^O) = hI \quad (28)$$

Burada He ve He^O karbondioksit gazının sırasıyla çözeltide ve sudaki Henry değişmezleri, I iyonik kuvvet, h ise aşağıdaki eşitlikle verilen, anyon ve kanyonlarla çözünmüş gazın etkisini belirten bir faktördür:

$$h = h_+ + h_- + h_G \quad (29)$$

Burada h_G sıcaklığın fonksiyonudur, diğerleri değişkendir. İlgili iyonlar için bunların değerleri Çizel-

g₂ (4) te verilmiştir. Eğer çözelti birden fazla madde içeriyorsa

$$\log (H_e / H_e^0) = h_1 I_1 + h_2 I_2 \quad (30)$$

kullanılabilir.

ÇİZELGE 4. h_+ , h_- ve h_G Değerleri¹³

Na+	0.094
K+	0.071
NH ₄ ⁺	0.031
CO ₃ ⁻²	0.021
HCO ₃ ⁻	0.021
OH ⁻	0.001
CO ₂	-0.01 (15°C)
CO ₂	-0.017 (25°C)
H ₂ S	-0.033 (25°C)

4.2. Karbon Dioksitin Çözeltideki Yayınma Katsayısı

Karbon dioksit gazının sudaki yayınma katsayısı (D_c) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Thomas ve Adams¹⁶ tarafından verilmiştir. Çözeltilerdeki yayınma katsayısı (D_c) ise

$$(D_c / D_c^0) = (\mu_L^0 / \mu_L)^{0.82} \quad (31)$$

eşitliğiyle hesaplanabilir²². Burada μ_L ve μ_L^0 sırasıyla çözeltinin ve suyun vizkoziteleridir.

4.3. Tepkiyenlerin Yayınma Katsayısı

Hidroksil iyonlarının yayınma katsayısını ölçmek, bazı güçlükler yaratmaktadır. Ancak bu değerlerin çözeltideki karbon dioksitin yayınma katsayısının 1.7 - 2 katı olduğu bilinmektedir^{6,13}.

Çeşitli derişikliklerdeki etanolaminlerde aminin yayınma katsayısı Thomas ve Furzer¹⁷ tarafından ölçülmüştür. Ayrıca Wilke - Chang¹⁸ eşitliği de yayınma katsayısını tahmin etmekte kullanılır.

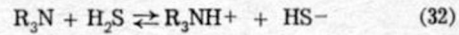
5. GAZ KARIŞIMLARINDAN KARBON DİOKSİTLE BİRLİKTE H₂S VE COS GAZLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

MEA, DEA ve potasyum karbonat çözeltileri, H₂S ve CO₂ içeren gazları yıkamakta kullanılmaktadır. Ancak katalizör olarak arsenit içeren çözeltiler, istenmeyen yan tepkimeler nedeniyle H₂S içeren gazlar için kullanılamaz. Bu durumlarda (örneğin % 1 - 3,5 kükürt içeren yakıt yağından amonyak üretimi için sentez gazı eldesinde) önce H₂S'in yoğunluğu soğurulmalı ve daha sonra arsenitli karbonat çözeltisi kullanılmalıdır. Bu şekilde elde edilen sentez gazı önemli ölçüde COS te içerir. Ayrıca

birçok doğal gaz hem H₂S hem de COS içermektedir.

Amin çözeltileriyle H₂S gazı çok hızlı bir tepkimeye girer; CO₂ te bu aminlerle tepkimeye girdiğinden aynı anda soğurulduklarındaki soğurma hızı tek başına soğurulduklarındakinden daha azdır. Soğurma hızlarını veren kuramsal eşitlikler çeşitli araştırmacılar tarafından elde edilmiştir¹³.

Eğer H₂S ve CO₂ karışımından H₂S in seçimli olarak soğurulması istenirse üçüncül aminler kullanılmalıdır; çünkü H₂S üçüncül aminlerle aşağıdaki çok hızlı tepkimeye girer :



Buna karşılık üçüncül aminler CO₂ ile tepkimeye girmezler, yalnızca baz olduklarından ortamda OH⁻ bulunur ve Eş (1) ve (4) le verilen tepkimeler oluşur.

Seçimli olarak H₂S i soğurmak istenirse amonyak, MEA ya da DEA ya tercih edilmelidir; çünkü her üçüde H₂S ile çok hızlı tepkimeye girerlerken NH₃ ile CO₂ arasındaki tepkime diğerlerine göre daha yavaştır (bkz. Çizelge 1).

Sharma⁷ hemen tüm amin ve alkalilerin COS ile tepkimelerinin CO₂ ile olan tepkimelere göre 100 kat daha yavaş olduğunu göstermiştir. Yalnız MEA kullanıldığında, çözeltinin % 10'u geri kazanılamayan yan ürünler olarak kayıp edilmektedir. DEA ise genellikle tercih edilir. Ancak MEA, DEA vb. aminlerin COS ile hızı oldukça yavaştır; bu nedenle daha yüksek kuleye gereksinim duyulur. Bunun yanında MEA yerine metilaminoetanol (MAE), DEA yerine de etilaminoetanol (EAE) kullanılırsa soğurma hızı 4 - 5 kat artırılabilir (aynı çözeltiler CO₂ ile de daha hızlı tepkimeye girmektedirler). Ancak MAE ve EAE çözeltilerinin geri kazanılması ile ilgili hiç bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

6. KARBON DİOKSİT SOĞURMA KULESİNDEN AYRILAN ÇÖZELTİLERİN GERİ KAZANILMASI

Ekonomik nedenlerle soğurucu çözeltinin geri kazanılıp yeniden kullanılması gerekmektedir. Bu nedenlerle, CO₂ ile tepkiyen (örneğin amin) arasındaki tepkime tersinir olmalıdır. Soğurma işlemi genellikle yüksek basınçta yapıldığından basıncın aniden atmosfer basıncına düşürülmesi (flashing) tersine soğurma (desorpsiyon) miktarının % 25 - 45'inin gerçekleşmesini sağlar. Geri kalanı ise, eğer korozyon önemsizse (arsenitli karbonat çözeltilerindeki gibi) sıcak hava ya da buharla sıyrılır.

Fiziksel tersine soğurma kulelerinin tasarımı soğurmanın tam tersi olduğu için aynı ilkeler kul-

lanılır. Kimyasal tepkimeli tersine soğurma da ise, karmaşık tepkimeler nedeniyle, bazı güçlükler vardır. Tersine soğurma kulelerinin yatırım ve işletme giderleri soğurma kulelerine göre çok daha fazla olmasına rağmen bu konuda yararlı çalışmalara ancak yeni başlanılmıştır^{19,20} ve sistematik araştırılması gereken bir konudur.

Amin ya da karbonat çözeltilerinden birisinin seçiminde özellikle ilk yatırım giderleri önemli rol oynayabilir. Bölüm 2 de gösterildiği gibi amin süreçlerinde sıvının geri kazanılması soğurma ve tersine soğurma kuleleri arasındaki sıcaklık ve basınç farkına dayandığı için ek olarak ısı değiştiricilerine gereksinim duyulur; karbonatlı çözeltiler için ise sıcaklık farkı önemsizdir (bkz. Şekil 1 ve 2).

7. KARBON DİOKSİT SOĞURMA KULELERİNİN TASARIMININ BAZI YÖNLERİ

Burada aşağıdakiler verildiği takdirde soğurma kulesinin tasarımının (yani gerekli kule yüksekliği ya da tepsi sayısı) nasıl yapılabileceği kısaca belirtilecektir (Bu niceliklerin saptanmasının ana ilkeleri Kohl ve Riesenfeld¹ vb. de bulunabilir) :

- (a) Gaz ve sıvının giriş ve çıkış bileşimleri,
- (b) Gaz ve sıvı akış hızları,
- (c) Kule çapı,
- (d) Sıcaklık ve basınç.

7.1. Dolgulu Kule Yüksekliği

Bu sorun daha önce Alper⁸ tarafından incelenmiştir. Kısaca :

1 — Kütle denklilikleriyle kule boyunca gaz ve sıvı bileşimleri arasındaki ilişki bulunur.

2 — Kule boyunca çeşitli yerlerde birim gaz - sıvı ortak yüzeyinden soğurma hızı (R) Bölüm 3 te belirtilen yöntemlerle hesaplanır.

3 — Literatürden, kullanılan dolgu için ve istenilen sıvı akış hızındaki birim kule hacmindeki gaz - sıvı ortak yüzey alanı (a) bulunur.

4 — Diferansiyel kütle denkliliğinden elde edilen

$$H = \frac{L}{2a} \int_{B_1^O}^{B_2^O} \frac{dB^O}{R} \quad (33)$$

eşitliğinden sayısal integrasyonla kule yüksekliği, H, hesaplanır (Burada B_1^O ve B_2^O tepkiyenin sı-

rasıyla giriş ve çıkış derişimleridir). Bazı durumlarda (örneğin yeni bir amin kullanılmak istendiğinde) gerekli kinetik ve fizikokimyasal veriler bilinmeyebilir. Bu durumlarda soğurma hızını hesaplayabilmek için önce bu verileri elde etmek gerekir. Bu zaman alıcı işlemi önlemek için Alper ve Danckwerts²¹ «karıştırmalı kap» vb. laboratuvar modellerini kullanarak ve hiç bir kinetik ya da fizikokimyasal veriye gerek duymadan kullanılabilecek bir yöntem geliştirmişlerdir (bkz. Alper⁸).

7.2. Gerekli Tepsi Sayısı

Tepsi geometrisi ve akış hızları saptandığında gerekli tepsi sayısını hesaplamak mümkündür.

Eğer gazdaki CO₂ miktarı çok az ise ve çapraz akım nedeniyle tepsi boyunca sıvının derişimindeki değişiklik önemsizse raftan ayrılan sıvı ile raftaki sıvının bileşimi aynı kabul edilir. Bu durumda Eş. (14), (16) ve (17) den a' , k_L ve k_G hesaplanır. Kuleden, yani en alt tepsiden ayrılan sıvı ile bu tepsiye (yani kuleye) giren gazın bileşimleri bilinmektedir. Tepsiden ayrılan gaz bileşimi tahmin edilir, ortalama gaz derişimini kullanarak R, dolgulu kuledeki gibi hesaplanır. Toplam tepsi alanından ve a' değerinden raftaki toplam soğurma hızı hesaplanır. Eğer tahmin edilen gaz çıkış derişimini kullanarak yapılan kütle denkliliğiyle, hesaplanan toplam soğurma hızı, uyum içerisinde değilse yeni bir gaz çıkış derişimi tahmin edilir ve hesaplar tekrarlanır. Uyum elde edildiğinde tepsiden çıkan gaz derişimi bulunmuş olduğundan kütle denkliliğinden bir üst tepsiden gelen sıvının derişimi elde edilir. Şimdi, bu tepsiden ayrılan gaz derişimi için tahmin yapılarak hesaplama yöntemi aynen tekrarlanır. Bu şekilde «tepsiden tepsiye» yapılan hesaplarla gazdaki CO₂ miktarını istenilen miktara düşüren tepsi sayısı bulunur.

Eğer çapraz akım nedeniyle tepsideki bileşim tepsiden ayrılan sıvı ile aynı kabul edilemezse bu durumda tepsinin N adet ideal karışım basamağından oluştuğu kabul edilmelidir. Burada N (the number of mixing stages) A.I.Ch.E. Bubble Tray Design Manual'dan elde edilebilir¹⁰ ve yukarıda belirtilen yöntem her bir basamak için yapılır.

Gerek dolgulu kule, gerekse tepsili kule için çözümlü örnekler Danckwerts ve Sharma⁶ tarafından verilmiştir.

KAYNAKLAR

1. A.L. Kohl ve F.C. Riesenfeld : «Gas Purification», 2. Baskı, McGraw - Hill, New York (1974).
2. D. Gidaspow : «Recent Developments in Separation Science», Vol : 2, C.R.C., Ohio (1972).
3. W.J.Ward : «Recent Developments in Separation Science», Vol : 1, C.R.C., Ohio (1972).
4. H.S. Harned ve B.B. Owen : «The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions», Reinhold Publishing Co., New York (1958).
5. B.R.W. Pinsent, L. Pearson ve F.J.W. Roughton : Trans. Faraday Soc., 52, 1512 (1956).
6. P.V. Danckwerts ve M.M. Sharma : The Chemical Engineer ,October, 244 (1966).
7. M.M. Sharma : Doktora Tezi, Cambridge Üniversitesi (1964).
8. E. Alper : Kimya Mühendisliği, 6, Ekim, 23 (1973).
9. S.P.S. Andrew : Alta Technologia Chimica, 153 (1961).
10. «Bubble Tray Design Manual», A.I.Ch.E. (1958).
11. T.K. Sherwood ve F.A.L. Holloway : Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 36, 21, 39 ve 181 (1940).
12. W.S.Norman : «Distillation, Absorption and Cooling Towers», Longmans, London (1961).
13. P.V. Danckwerts : «Gas - liquid Reactions», McGraw - Hill Co., New York (1970).
14. E. Alper : Chem. Eng. Sci. 28, 2092 (1973).
15. W.F. Linke ve A. Seidell : «Solubilities of Inorganic and Metal - organic Compounds», 4. Baskı, Van Nostrand, Princeton (1958).
16. W.J. Thomas ve M.J. Adams : Trans. Faraday Soc., 61, 668 (1965).
17. W.J. Thomas ve I.A. Furzer : Chem. Eng. Sci., 17, 115 (1962).
18. C. R. Wilke ve P. Chang : A.I.Ch.E.JI., 1, 264 (1955).
19. P.V. Danckwerts ve C.N.C. Mclachlan : Trans. Instn. Chem. Engrs., 50, 300 (1972).
20. Y.T. Shah ve M.M. Sharma : Trans. Instn. Chem. Engrs., 54, 1 (1975).
21. P.V. Danckwerts ve E. Alper : Trans. Instn. Chem. Engrs., 53, 34 (1975).
22. G.E.H. Joosten ve P.V. Danckwerts : J. Chem. and Eng. Data, 17, 452 (1972).

KARBON DİOKSİTİN ATILMASI İÇİN EN UYGUN SİSTEMİN SEÇİMİ

Samuel Strelzoff (*)

Çeviri : Taylan Atalay

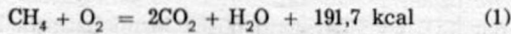
Kim. Y. Müh.

Bu yazıda oldukça geniş bir uygulama alanı bulunan CO₂- soğurma (absorbsiyon) prosesleri, bunların olumlu ve olumsuz yönleri ve işlerliğine etkiyen değişkenler incelenmektedir.

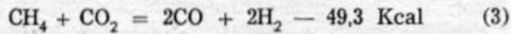
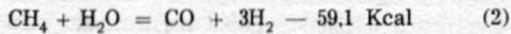
Birçok gazın (örneğin amonyakın sentez gazları, metanol ve okzo alkol, rafineride hidrojenleme işlemleri için hidrojen zengin gazlar, kuru buz imali ve ikincil petrol ürünleri için CO₂ nin kendisi) üretiminde ekonomik koşulların sağlanması için uygun bir CO₂- ayırma sisteminin seçilmesi oldukça önemlidir.

Bu gazların çoğu, tipik olarak bir hidrokarbonla (örneğin metanla) besleme yapmak suretiyle ya buharla parçalama ya da bütün veya kısmi oksitleme yöntemleriyle elde edilir.

Oksitleme reaksiyonları, CO₂ üretiminde olduğu gibi ekzotermiktir.



Buharla parçalamada ise (metanol sentez gazının üretimindeki gibi) yukarıdaki tersi bir durum vardır. Yani reaksiyon endotermiktir.

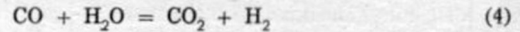


Tipik bir buharla parçalama prosesinde, örne-

ğin amonyak sentez gazının elde edilmesinde, kükürttten arıtılmış bir hidrokarbon, yüksek sıcaklık ve basınçta, dışardan ısıtılan tüplerdeki katalizörün de yardımı ile buharla reaksiyona sokulur.

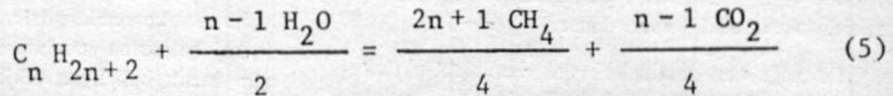
Reaksiyon ürünleri (H₂, CO, CO₂, CH₄ ve dönüşmemiş buhar) amonyak sentezinde gerekli azotun temini için havanın eklenmesiyle ikinci bir parçalama kademesinden geçirilebilir. Bu kademedeki çıkan gaz karışımı CO, CO₂ ve suyun ayrılması için çeşitli saflaştırma aşamalarından sonra amonyak sentezi için gerekli, doğru ampirik oranlarda hidrojen ve azot ihtiva ederler.

CO aşağıdaki reaksiyona göre CO₂ ye çevrilerek suretiyle elimine edilir.



Bu tepkime sonucu atılacak fazladan CO₂ meydana gelmesi metanol ve okzo sentez gazlarının üretiminde tipik bir adım teşkil eder.

CO₂, metandan daha ağır hidrokarbonlardan da üretilir (örneğin rafineri ürünü nafta). Bunlar hidrojen, amonyak, metanol vb. üretiminde buharla parçalama yöntemi için hammadde olarak kullanılırlar.



(*) Chemical Engineering SEPTEMBER 15, 1975 den çevirilmiştir.

Bu denklemde CH₄ (2) ve (3) reaksiyonlarında belirtildiği gibi reaksiyona girer.

TABLO 1. Giderilmesi Gereken CO₂

Amonyak Sentez Gazından		
Ham madde	Üretim Prosesi	Ton CO ₂ /Ton NH ₃
Tabii gaz	Buharla parçalama	1,22
	Kısmi oksidasyon	1,63
Nafta	Buharla parçalama	1,42
	Kısmi oksidasyon	2,09
Ağır yağ	Kısmi oksidasyon	2,49

Ham Hidrojen		
Ham madde	Üretim Prosesi	Ton CO ₂ /1000 scf H ₂
Tabii gaz	Buharla parçalama	14,51
	Kısmi oksidasyon	17,90
Nafta	Buharla parçalama	29,32
	Kısmi oksidasyon	32,34

1 scf = 0,028317 Nm₃

Bütün yukarıda bahsedilen proseslerde, CO₂ derişimi Ham madde/Hidrojen oranına bağılı olarak (Tablo 1) % 7 ilâ % 30 arasında değışir.

Bu değışkenlere ilaveten, hidrojen ve sentez gazı üretiminde işletme basıncı atmosfer basıncı dıaylarından 35 atm veya daha yüksek basınçlara kadar değışmelidir.

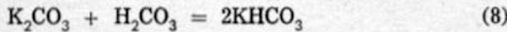
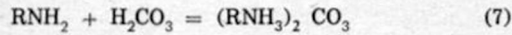
Herhangi bir CO₂- giderme sistemi kısmi oksitleme birimine giden hammadde ile birlikte giren H₂S in varlığını da nazarı dikkate almalıdır. Sülfür de CO₂ ile birlikte atılmalıdır.

SOĞURMA İLE GİDERME

CO₂ nin giderilmesi, bu gazın asit - gaz karakterine bağılıdır. Suda karbonik asit verme eğilimindedir.

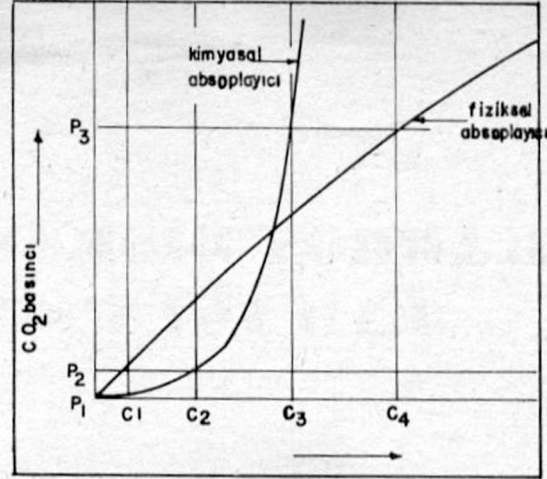


Bu karbonik asit amin veya alkali tuzları eriyikleri tarafından soğurularak tersinir bir reaksiyona girer.



Oluşan karbonatlar ısıtılarak CO₂ ile amin veya tuza ayrışır, soğrulan CO₂ atılır ve soğurma çözeltisi tekrar eski haline döner.

Bu soğurucu maddelerin ve bunların aktivitesin, artırmak ve bir ya da daha fazla H₂ ve sentetik - gaz ameliyesinin işletme şartlarına adapte etmek için bu soğuruculara katılan katkı maddelerinin bir çok çeşidi vardır.



ŞEKİL 1. Fiziksel ve Kimyasal Soğurma

Bunlardan başka su ve metanol gibi fiziksel soğurucular da vardır. Asit - gaz çözeltileri 110°C civarında aşındırıcı olma eğiliminde olduğundan rejenerasyon sıcaklığını düşürmek için çeşitli uygun korozyon inhibitörleri (aşınmayı engelleyen maddeler) ve prosesler vardır.

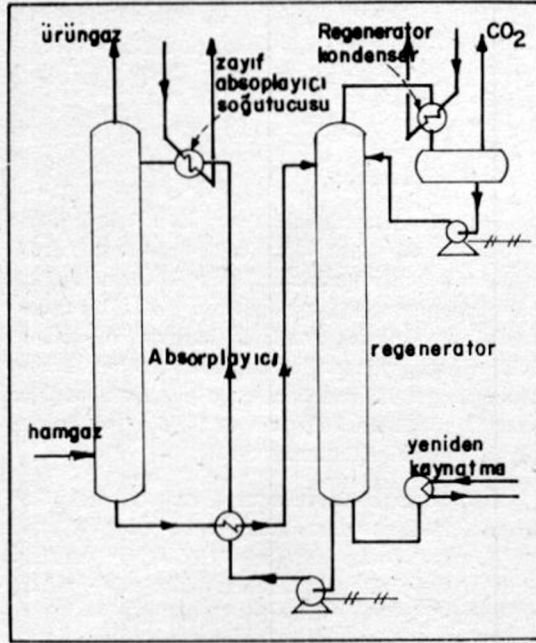
Sonuçta kimya mühendisinin optimum çözümü seçmek zorunda kaldığı büyük, kompleks bir teknolojik yapıyla karşılaşılıyor.

ŞARTLARA UYGUN SOĞURUCUNUN SEÇİMİ

Seçilecek optimum, proses değışkenlerine ve soğurucunun tipine bağılıdır. Gaz üretim prosesi için gerekli birincil değışkenler şunlardır : Soğurma basıncı, CO₂ derişimi, CO₂ içermeyen artıkların miktarı ve üretilen buharın miktarı. Bunlara bağılı olarak en iyi soğurucu (Şekil 1'de gösterildiği gibi) fiziksel ve kimyasal olabilir.

Kimyasal soğurma bir çok yönden fiziksel soğurmadan farklılıklar gösterir. İşlem görmüş gazdan CO₂ nin giderilmesi düşük kısmi basınçta kimyasal soğurucu ile yapılacaktır (Şekil 1'de P₁ e karşı P₂). Ancak yüksek CO₂ kısmi basıncında (P₃) fiziksel soğurucu daha fazla CO₂ taşır. (C₄'e karşı C₃) Böylelikle soğurucu içindeki CO₂ nin buhar - sıvı denge eğrisinin eğilimi soğurucunun yeni dolaşım hızı için önemlidir. Fiziksel soğurmanın kısmi basınç ile doğru orantılı olmasından basit püskürtme ile çözücünün yeniden kazanılmasında yararlanılabilir. Bu, CO₂'nin giderilmesini, özellikle yüksek işletme basınçlarında büyük miktarlar için daha da ekonomikleştirir. Örneğin CO₂ yükü P₃ - P₂ kısmi basıncına tekabül ettiğinde çözücünün dolaşım hızını belirleyen etkin derişim farkı (C₄ - C₁) dir. Aynı kısmi basınç farkında denge çizgisinin eğriliği gereğince kimyasal soğurma için etkin derişim farkı (C₃ - C₂) çok daha küçüktür.

Genel olarak kimyasal çözücüler püskürtme desorpsiyonu için uygun olmayıp rejenerasyonları için ısı gerekmektedir. Halbuki fiziksel soğurucular bir asal gaz yardımı ile tamamen ayrılarak yeniden elde edilebilir. Atmosfere atılacak CO_2 , püskürtme gazı ile seyreltilebilir.



ŞEKİL 2.
Genelleştirilmiş CO_2 Soğurma Prosesi

Proses gazının saf olması ve atılan asit gazların seyreltilmeden atılması gerektiğinden çözücünün rejenerasyonu gerekir ki bu durumda, doğal olarak, kimyasal soğurmanın seçilmesi gereklidir. Böyle bir rejenerasyon, tekrar kaynatılma suretiyle yapılır. Bu fazla sıcaklık, çözülebilirliği azaltmakla kalmaz, çözücüyü de kaynatıcı maddenin buharlarıyla birlikte ayırır.

Çözücünün dolaşım hızının düşük tutulması halinde tekrar kaynatma ile rejenerasyon durumunda CO_2 'ce zengin ve fakir çözücü arasındaki ısı alışverişi için fazladan yatırım yapılması bazan avantajlı olabilir.

DEĞİŞKENLERİN TARTIŞILMASI

En uygun soğurucu seçilirken ilk adım gaz üretimi prosesinin birincil değişkenlerinin belirlenmesidir. Şöyle ki;

— Basınç : CO_2 nin soğurma basıncı proses gazının basıncında olmalıdır.

— Derişim : Ham gazdaki CO_2 derişimi ham madde ve üretim reaksiyonlarının çeşidiyle belirlenirken reaksiyon ürünü gazın CO_2 derişimi, onun

kullanılışı sırasında ve üretim işlemlerinden sonra belirlenir. CO_2 , sentez katalizörlerine zehirli olduğu için, amonyak, metanol ve okzo prosesleri CO_2 5-10 ppm in altına düşürülmektedir. Böyle düşük derişimlerin sadece soğurma ile elde edilmeleri pahalı olduğundan, CO_2 , metanasyon veya azotlu soğurma yıkama yoluyla da giderilebilir. Böylece CO_2 nin giderilmesinde artan maliyetle metanasyon ve soğurma arasında denge sağlanmış olur.

— Zehirler : Bazı soğurucular ham gaz içindeki bileşikler tarafından zehirlenir. Örneğin monoetanolamin (MEA), COS ve CS_2 tarafından zehirlenir.

— Kararlı Maddeler : Son olarak tüm prosesin yararlı maddelerle dengelenmesi, soğurucunun rejenerasyonu ve tekrar kullanılmak üzere pompalanması için uygun olabilecek alçak basınçlı buhar miktarına etki eder.

Örneğin, bir amonyak üretim prosesinde MEA ile soğurma kısmen kullanılmaktadır. Çünkü bunun rejenerasyonu için kaynatma tankındaki buhar tüketimi karşı basınç türbinlerinden atılan buharla dengelenir. Böylelikle çok kullanışlı bir enerji dönüştürme metodu elde edilmiş olur.

Yukarıda tanımlanan şartlarla soğurucuları genel bir proses şeması üzerinde mukayese etmek mümkündür. Bu proses şeması çerçevesinde yapılan bir ısı kütle dengesi, şu üç gözlemi mümkün kılar :

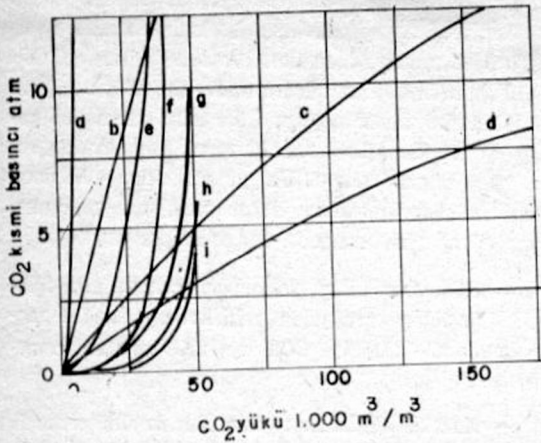
1 — Soğurma kulesi çapı nispeten soğurucunun tipinden bağımsızdır, çünkü kule çapı proses gazının değişen hızına bağlıdır.

2 — Soğurma çözültisinin rejenerasyonu için gerekli şartlar. Rejenerasyon kaynatma tankında 1,3 atm ve $113^\circ C$ 'ye yakındır. Çünkü buharların rejenerasyon kulesinden atmosfere atılması için 1,2 atm civarında basınç gereklidir. Ayrıca $113^\circ C$ de asit gazların korrozif etkileri için max. sınır değerdir.

3 — Uygun su soğutma sıcakları sebebiyle, zayıf soğurucu ve rejeneratör geri akışı için minimum sıcaklığın $38^\circ C$ civarında olduğu kabul edilebilir.

Bu gözlemler sonucu saptanması gerekli beş değişken ortaya çıkar.

1 — Kule yüksekliği, 2 — Rejeneratörün yüksekliği, 3 — Rejeneratörün çapı, 4 — Rejeneratör kaynatıcısının ve yukarıda bulunan yoğunlaştırıcının görevleri, 5 — Soğurucunun devir hızı. Bütün bunlar soğurucunun gaz - sıvı denge eğrisine bağlı olup, herhangi bir soğurucu sistem için tayin edici önemdedir.



ŞEKİL 3. Farklı Soğurucular İçin Yükleme Eğrileri

TİCARİ SOĞURUCULAR

Şekil 3'de günümüzde pek yaygın olarak kullanılan ve CO₂ soğurma işlemlerine temel teşkil eden çeşitli denge izotermi görülmektedir. Fiziksel ve kimyasal olarak ayrılan iki grup şu özellikleriyle net bir şekilde ayırdedilebilir: (1) Fazlaca olanlar (e den i'ye kadar) kimyasal soğurucu eğrileridir. (2) Hemen hemen düz çizgi gibi olanlar, su dahil (a eğrisi) fiziksel soğurucular içindir. Bu arada b eğrisi N—metil pirolidon, c eğrisi Lurgi—Purisol prosesinin yıkama maddesi ve d eğrisi metanolü göstermektedir.

Şekil 3'teki izoterm eğrilerine rağmen sıcaklığın fiziksel soğurma için çok önemli olduğu unutulmamalıdır. Örneğin metanol çok düşük (yaklaşık -70°C) sıcaklıklarda uygulamayı mümkün kılar. 30°C'deki suyla kıyaslanırsa -15°C'de suyunkinden 10 misli, -20°C'de ise 20 misli fazla CO₂ soğurduğu görülür. Daha yüksek CO₂ kısmi basınçlarında, bu soğurma değerleri CO₂ nin çiğ noktasına varana kadar pratik açıdan sınırsızdır.

Kimyasal çözücüler için sıcaklık aralığı pek fazla değildir, çünkü bunlar su çözeltileri içinde kullanılırlar ve soğurulan CO₂ derişimleri gerek sudaki nötrale ürünlerin çözünürlükleri ve gerekse artan derişimle birlikte artan viskoziteyle sınırlandırılır. Böylece, sonuç olarak, kimyasal soğurucunun denge eğrileri için verilen derişimler ve yıkama sıcaklıkları karakteristik kabul edilebilir. Kullanılan soğurucuların çoğunda derişimler % 2-3 mol ve yıkama sıcaklıkları 30°-50°C arasında değişir.

Potasyum karbonat ve trietanolamin (TEA) bu sıcaklık sınırları için istisna teşkil ederler. Potasyum karbonatla yıkamanın düşük sıcaklıklarda etkili olmasına karşılık yüksek bir soğurma sıcaklığı ısı ekonomisi sağlamaktadır. TEA'nın reaksiyon sıcaklığının artırılması ile denge eğrisi bir fiziksel çözücü eğrisinde olduğu gibi düzleşir, belli bir

CO₂ kısmi basınç değişme aralığı için TEA, basıncı kaldırılması ile birlikte yıkama maddesi olarak kullanılabilir.

ENDÜSTRİYEL PROSESLER

CO₂ nin giderilmesi için kullanılan proseslerin en yaygın olanları su ile yıkama, MEA çözeltileri ile ve sıcak potasyum karbonat çözeltisiyle soğurmadır.

Su İle Yıkama

Yeni fabrikalarda artık pratik olarak kullanılmayan en eski proses olup, halâ bazı amonyak birimlerinde kullanılmaktadır. Yüksek basınç CO₂'nin soğurulmasına sebep olmakta ve pratik olarak sıcaklık aynı kalmak suretiyle basıncın düşürülmesiyle rejenerasyon sağlanmaktadır. Yüksek basınçlı su için gerekli enerjinin çoğu yüksek basınçlı su pompası motoruna bağlı bir su türbini (pelton çarkı) yardımıyla sağlanmaktadır.

Bu yöntem basit ve ucuz olmasına karşı bazı sakıncaları da vardır. Yıkayıcı 14 atm civarında çalıştığında CO₂ ile birlikte, % 1.5 - 2.5 arasında hidrojen de çözünmektedir. Bu hidrojenin geri kazanılması için bir çok şema düşünülmüştür; ancak bunlar ilave bir teçhizat gerektirmekte, artan yatırım miktarı kurtarılan hidrojenin değerini kat kat geçmektedir.

MEA İle Yıkama

Mevcut fabrikalarda CO₂ nin atılması için kullanılmakla birlikte aslında MEA yeni fabrikalarda H₂S gazının atılması için kullanılmaktadır. CO₂ nin soğurulması tipik olarak çevre sıcaklığının biraz üzerinde ve 40 atm altında yapılmaktadır. Rejenerasyon basınç düşürme ve çözeltinin kaynatılması safhalarını içerir. Kaynatma tüplerinde MEA'nın korrozif etkisinin kontrol edilmesi gerektiğinden su ya da sıcak potasyum karbonatla yıkama proseslerinden daha masraflı bir prosesdir. Kaynatma tüplerinin kontrolü için genellikle paslanmaz çelik kullanılmaktadır.

Sıcak Potasyum Karbonat

Bu çözeltinin CO₂ için oldukça yüksek bir kapasitesi vardır. Rejenerasyon için basınç düşürülmesi ve sıcaklığın biraz yükseltilmesi gerekir. Modern tesislerde bu prosesin kullanılmasını daha etkin bir hale getirmek için sıcak potasyum karbonat çözeltisine bazı etkinleştirici maddeler katılmaktadır.

CO₂ nin karbonat çözeltileri tarafından soğurulmasında önemli bir artış sağlayan maddeler

arasında gliserin, dekstroz, sakkaroz, etilen glikol, levüloz, metil alkol, etil alkol, formaldehit ve laktozu sayabiliriz.

Ticari uygulama alanı bulabilmiş olan, bilinen katkı maddeleri, bulanlara ait olan proses adlarıyla da tanımlanabilir. Örneğin Benfield, Giammarco - Vetrocoke, Catacarb, Carsol gibi.

Benfield Prosesi

Bu prosesde, CO_2 ve H_2S ihtiva eden basınçlı ham gaz soğurma kulesine girer. Burada 116°C civarında potasyum karbonatla yıkanır. Yıkanmış fakat halâ 5 - 10 ppm CO_2 içeren gazlar yıkama tankının üzerinden birincil gaz prosesine geçer. Bu esnada çözelti de rejenerasyon kulesinde basınç düşürülerek kaynatılır ve yeniden serbest hale getirilir. Zengin çözelti ile fakir çözelti arasında ısı aktarımının giderilmesi amacıyla rejenerasyon ve soğurma sıcaklıkları hemen hemen aynı tutulur. 1000 scf CO_2 için gerekli ihtiyaçlar şunlardır :

Ham gaz, içinde % 18 CO_2 bulundurur ve işlenmiş gaz içinde % 0,05 CO_2 kalmıştır.

Soğurma basıncı : 28,2 atm

Rejenerasyon ısısı : 21.900 - 30.240 Kcal/ton CO_2

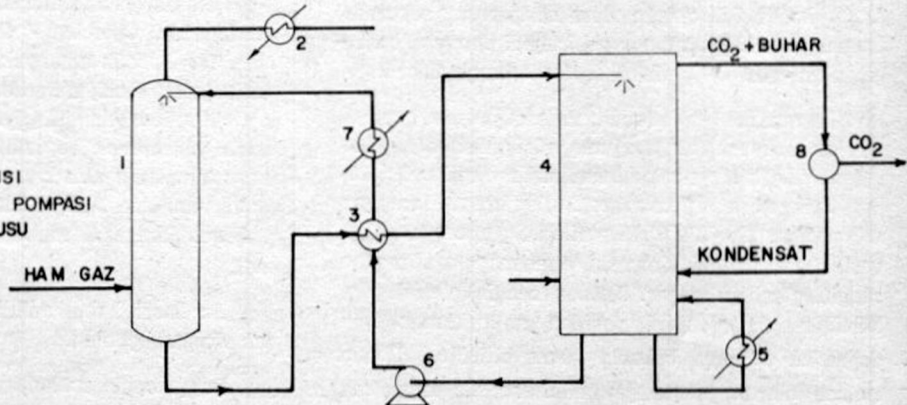
Sirkülasyon enerjisi : 1,15 Kwh/ton CO_2

Yoğusturma ve Soğutma için : 25.200 - 30.240 Kcal/ton CO_2

Bu prosesde CO_2 kayıpları % 0,1'e indirilmiş olup ihmal edilebilir. Birincil gaz prosesinin alt ünitelerine veya metanatoré buhar geçisi yoktur. Alt ünitelere katalizörler için zehir kalmamıştır. Yüksek saflıkta üre elde edilebilir (% 99,5).

Ancak kullanılan teçhizatın sıcak çözeltiyle temas eden parçaları korozyona dayanaklı maddelerden yapılmalıdır. Çözelti soğutulduğunda tuz kristallerinin oluşması ihtimali vardır. Bazı durumlarda köpük giderici maddeler eklenmesi gereklidir.

1. YIKAYICI
2. SOĞUTUCU
3. ISI DEĞİŞTİRİCİ
4. SIYIRICI (STRIPPER)
5. ABSORPLAYICI KAYNATICISI
6. ABSORPLAYICI BASINÇLI POMPASI
7. ABSORPLAYICI SOĞUTUCUSU
8. CO_2 SOĞUTUCUSU



ŞEKİL 5. Buhar Sıyırması Kullanan Normal Giammarco Vetrocoke Prosesi

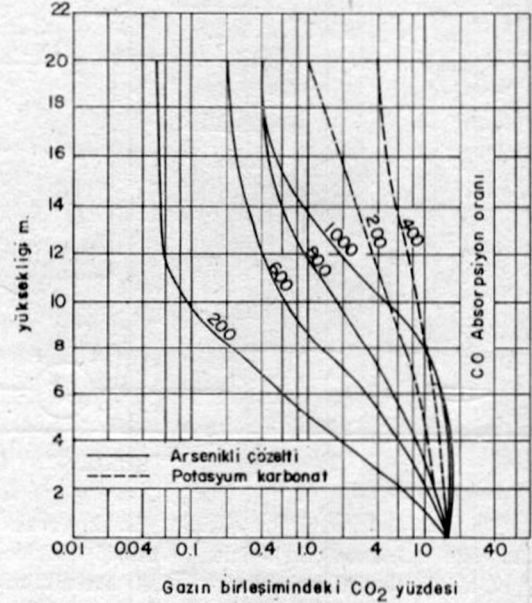
Giammarco - Vetrocoke Prosesi

Bu proses, potasyum karbonat çözeltisinin arsenik trioksit (As_2O_3), glisin ve çeşitli etanolaminlerle aktifleştirilmesi esasına dayanır. Arsenik bileşikleriyle aktive edilmiş çözeltinin sadece potasyumlu çözeltinin yaptığından 10 - 20 misli hızlı bir şekilde CO_2 soğurduğu görülür (Şekil - 4). Böylece transfer alanı ve dolayısıyla soğurma kulesinin hacmi azaltılabilir.

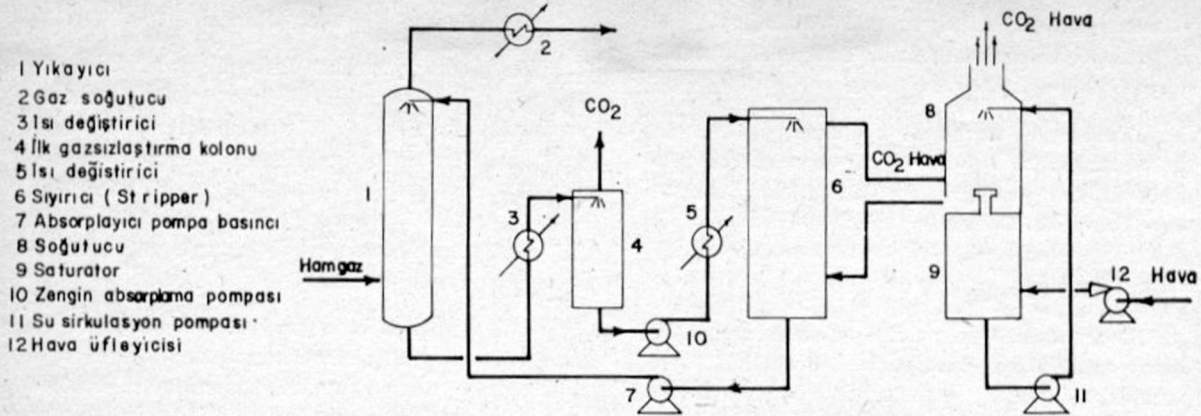
CO_2 soğurması ham gaz şartlarına bağlı olarak $59 - 100^\circ\text{C}$ lik orta sıcaklıklarda ve 75 atm. veya daha fazla basınç altında yapılmaktadır. Yeniden zengin çözelti elde edilmesi şu iki metottan biri ile mümkün olabilir.

— Atmosfer basıncı veya daha fazla basınç altında buharla kaynatma yapılmasıyla (Şekil 5).

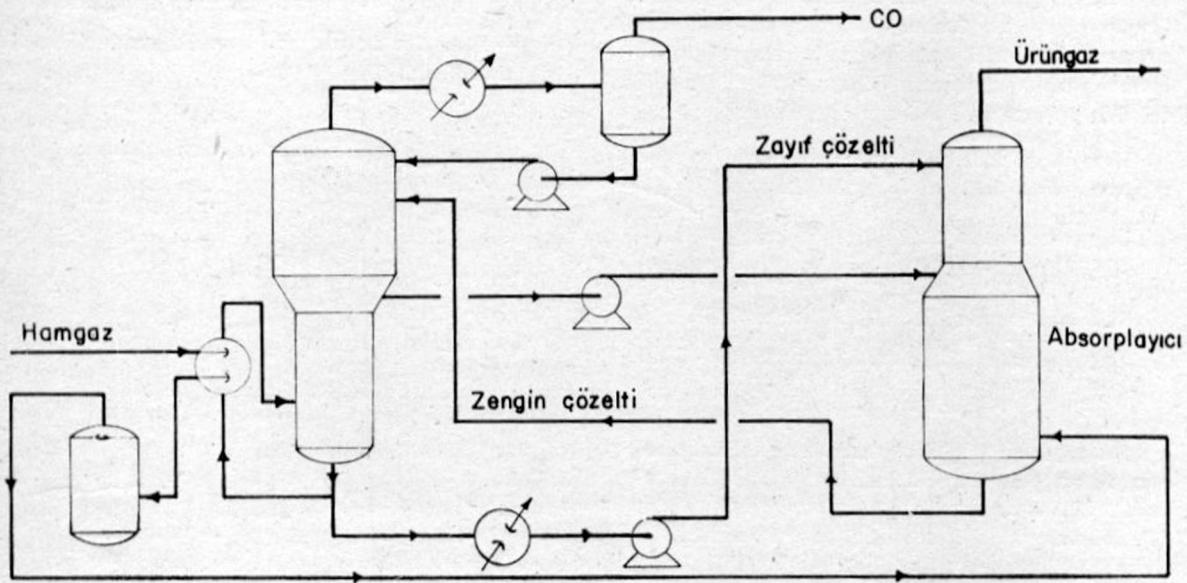
— Atmosfer sıcaklığında hava ile temas ettirmek suretiyle (Şekil 6).



ŞEKİL 4. Arseniğin CO_2 Soğurulmadaki Etkisi



ŞEKİL 6. Hava Sıyırması Kullanan Giammarco Vetrocokle Prosesi



ŞEKİL 7. Catacarb Prosesi

Bu proste arsenik tri oksidin yüksek sıcaklıkta bile soğurma çözeltisinin korrozif etkisine engel olduğu belirtilmektedir. Ancak arsenik tri oksit zehirlidir ve bir an önce ayrılması gereklidir. Prosesi bulan Giammarco hemen hemen As_2O_3 kadar iyi olduğu ileri sürülen ve soğurma hızının yüksekliği yanında zehirleyici olmayan başka bir aktifleştiriciyi, glisini de kullanmayı önerdi.

Giammarco - Vetrocokle'in son proses şeması, ısı ihtiyaçlarını azaltmış görünmektedir. Soğurma düşük bir sıcaklıkta mümkün olmaktadır, fakat tipik ısı transfer aracı kullanılmaz. Ham gaz soğurucuya $220 - 250^\circ C$ 'de verilir. Soğurucuya alttan verilen ısı, üstteki kimyasal soğurmayı azaltmadan zengin çözeltiye geçer. Isıtılan zengin çözelti püskürtülür ve çözeltiyi yeniden saflaştırmak için doğrudan doğruya buharla temas ettirilir. Bunun sonucu olarak proses gazındaki ısı, bir kaynatma

tankına ihtiyaç göstermeksizin doğrudan doğruya kullanılır.

Catacarb Prosesi

Benfield prosesinin ilk endüstriyel uygulamalarından biri Chemica - Construction Corp. tarafından, 180 ton/gün amonyak üreten bir fabrikanın ünitesi olarak Florida Pensacola da Escambia Chemical Şirketine yapıldı. Üretim kapasitesini günde 200 ton'a yükseltmek ve kullanılan teçhizatı korozyona karşı emniyete almak amacıyla, serbest çalışan bir danışman olan A.G. Eickmeyer potasyum çözeltisi ve bazı kimyasal maddelerin katılmasını tavsiye etti.

Bu öneri kabul edildi ve proses için başarılı bir başlangıç oldu.

Bu proste metanasyon katalizörü olarak kul-

lanılan nikeli zehirlemeyecek, amin - boratla etkinleştirilmiş potasyum tuzu çözeltisi kullanılır. Aktivatör hem soğurma hem de rejenerasyon basamaklarında potasyum tuzunun CO_2 ile tepkimesini arttırır.

Bu proses amonyak sentez gazından, ham hidrojen gazından, bozunmuş doğal gazlardan CO_2 ve H_2S 'in atılması için yeryüzünde 40'tan fazla tesiste kullanılmaktadır. Amonyak fabrikalarında su gazı konvertörlerini terkeden $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{CO}_2$ karışımı soğurucular içinde yıkanır ve CO_2 ile zenginleşen çözelti yeniden kaynatılarak CO_2 den arıtılır.

Genellikle iki aşamalı, ayrı akımlar halinde bir sistem kullanılır. Böylelikle tamamıyla rejenere edilen çözeltinin küçük bir bölümü son temizlenme için

soğurucunun üst kısmına çıkar. Basınçlandırma ve konversiyondan geçen ham gazın ısısı genellikle rejeneratörde kaynatma için yeterlidir. Proses sıcaklıkları istenen saflığa, soğurma ve rejenerasyon basınçlarına bağlıdır. Normal olarak soğurma basıncı 20 - 28 atm. ve rejenerasyon basıncı 1 - 1,3 atm. olmalıdır.

Özetlersek CO_2 'nin giderilmesi için optimum bir proses arıyan bir mühendis, birincil proseslerle belirlenen soğurma şartlarında CO_2 için buhar-sıvı eğrilerini mukayese ederek işe başlayabilir. Sonra soğurucunun rejenerasyonu için gerekli ısıyı diğer ısı kaynakları ile nasıl karşılayabileceğini araştırmalıdır.

TABLO — 2 Karbondioksit Temizleme İşlemleri

Lisans Sahibi (Proses)	Muhtemel Soğurucu
Allied Chemical (Selexol)	Bir alkanolamin + polietilen glikolün dimetil eteri
BASF	Alkazid
BASF	Trietanolamin
Benfield	Sıcak K_2CO_3 çözeltisi + aktivatör
Fickmeyer (Catacarb)	Sıcak K_2CO_3 çözeltisi + aktivatör
Carbochimique (Carsol)	Sıcak K_2CO_3 çözeltisi + aktivatör
Glaxmarco Vetracoke	Potasyum arsenit + organik aktivatör
Linde - Lurgi (Rectisol)	Metanol
Lurgi (Purisol)	n - metil - 2 - pirolidon
Fluor	Propilen karbonat
Shell (Sulfinol)	Tetrahidrotiyofen + alkanolamin
Union Carbide (U-CAR)	MEA + aktivatör