Ham Omeprazol Sürecinin Termodinamik Analizi

Merve Demir

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2020

Thermodynamics Analysis Of The Raw Omeprazole Process

Merve Demir

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2020

Ham Omeprazol Sürecinin Termodinamik Analizi

Merve Demir

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Mine Özdemir

Ocak 2020

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Merve Demir'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Ham Omeprazol Sürecinin Termodinamik Analizi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Mine Özdemir

İkinci Danışman **: -**

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof.Dr. Mine Özdemir

Üye : Doç.Dr. Selçuk Özcan

Üye : Doç.Dr. İlker Kıpçak

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mine Özdemir danışmanlığında hazırlamış olduğum "Ham Omeprazol Sürecinin Termodinamik Analizi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 03/01/2020

Merve Demir

İmza

ÖZET

Bu çalışmada yılda 240 ton ham omeprazol üreten bir tesisisin termodinamik analizi incelenmiştir. Üretim süreci on yedi (17) aşamaya ayrılmış ve aşamalarda sınırlar çizilerek termodinamik analizi yapılmıştır. Her aşama için enerji kaybı, ekserji kaybı ve ekserji verimi hesaplanmıştır.

Termodinamik analiz sonucunda en çok enerji kaybının gerçekleştiği aşama 651939 kJ ile çöktürme işleminin yapıldığı 14. aşama olduğu saptanmıştır. Ekserji kaybı ise en fazla 569379 kJ ile sistemden çevreye ısı geçişinin en fazla olduğu 14. aşamada belirlenmiştir. Ekserji verimi açısından en verimsiz süreç % 0,63 ekserji verimi ile 2. aşamada elde edilmiştir. Omeprazol ürününün tepkime karışımından kazanımı için hesaplanan ekserji kaybı toplam ekserji kaybının % 65'ini oluşturmuştur. Kesikli reaktörlerle yapılan işlemler sürekli hale getirilerek tersinmezlikleri minimum düzeye getirecek, ısı transferini minimum enerji harcayarak gerçekleştirecek, yalın üretimi destekleyen ve iyi modernize olmuş sistemler ile gerçekleştirilmelidir.

Anahtar kelimeler: Enerji, ekserji, ekserji verimi, termodinamik analiz, ham Omeprazol.

SUMMARY

In this study, thermodynamic analysis of a facility producing 240 tons of raw omeprazole per year was investigated. The production process has been divided into seventeen (17) stages, and thermodynamic analysis has been made by drawing boundaries in stages. Energy loss, exergy loss and exergy efficiency were calculated for each stage.

As a result of the thermodynamic analysis, it was determined that the stage where the most energy loss occurred was the 14th stage, where precipitation was performed with 651939 kJ. Exergy loss, on the other hand, was determined in the 14th stage, with the highest heat transfer from the system to the environment with 569379 kJ. In terms of exergy efficiency, the most inefficient process was achieved in the 2nd stage with % 0,63 exergy efficiency. The exergy loss calculated for the recovery of the omeprazole product from the reaction mixture constituted % 65 of the total exergy loss. Processes with batch reactors should be carried out with continuous, well-modernized systems that will minimize irreversibility, perform heat transfer with minimal energy, support lean production.

Keywords: Energy, exergy, exergy yield, thermodynamics analysis, raw Omeprazole.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarımda bana danışmanlık ederek bilgi ve tecrübelerini paylaşan ve her zaman destek olan Prof. Dr. Mine Özdemir'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Seçilen ilaç hammaddesi konusunda destek olan ve gerekli bilgileri sağlayan üretim müdürü Murat Akkaş'a ve bitmiş ürün kalite kontrol takım lideri Ahmet Bolluk'a teşekkür ederim.

Enerji, ekserji ve termodinamik konularını benimseten başta Prof. Dr. Hürriyet Erşahan'a ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği'ndeki tüm öğretim üyelerine teşekkür ederim.

İlaç sektöründe işe girişimde referanslık eden Prof. Dr. Ayşegül Aşkın'a ve Doç. Dr. Macid Nurbaş'a teşekkürlerimi sunarım.

Desteğini her zaman hissettiğim aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xx
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3
3. TERMODİNAMİK ANALİZ 6
3.1. Termodinamiğin 0. Kanunu 7
3.2. Termodinamiğin 1. Kanunu 7
3.3. Birinci Yasa Verimi 10
3.4. Termodinamiğin 2. Kanunu 11
3.5. Entropi Değişimleri 11
3.6. Ekserji 13
3.7. Ekserji Verimi 16
4. HAM OMEPRAZOL VE ÜRETİM SÜRECİ 18
4.1. Ham Omeprazol'un Tanımlanması 18
4.2. Farmakolojik Özellikleri 19
4.3. Bileşenleri Hakkında Genel Bilgiler 20
4.3.1. 2-Merkapto-5-Metoksi Benzimidazol 20
4.3.2. 3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Piridin HCI 21
4.4. Teorik Üretim Prosesi 22
4.5. Üretim Aşamaları 24
4.6. Üretimde Kullanılan Maddeler 25
4.7. Üretim Akışı ve Sistem Sınırları 26
5. HAM OMEPRAZOL SENTEZİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ 41

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.1. Yöntem 41
5.2. Aşamalarda Kullanılan Reaktörler 44
5.3. Ham Omeprazol Sentezinin Kütle Denkliği 46
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 49
6.1. Aşama 1: Merkapto Çözeltisinin Hazırlanması, Enerji ve Ekserji Analizi 49
6.2. Aşama 2: Piridin HCI Çözeltisinin Hazırlanması, Enerji ve Ekserji Analizi 57
6.3. Aşama 3: Sentez ve Metilen Klorür ile Faz Ayırma, Enerji ve Ekserji Analizi 62
6.4. Aşama 4: Metilen Klorür Fazının NaOH ile Yıkanması, Enerji ve Ekserji Analizi 75
6.5. Aşama 5: Distile Su ile Metilen Klorür Fazının Yıkanması ve Metilen Klorür Fazının Sıcaklığının Ayarlanması, Enerji ve Ekserji Analizi 76
6.6. Aşama 6: Oksidasyon Çözeltisi Hazırlığı Enerji ve Ekserji Analizi 79
6.7. Aşama 7: Oksidasyon Çözeltisi İlavesi ile Reaksiyon Oluşumu (Omeprazol), Enerji ve Ekserji Analizi 82
6.8. Diğer Aşamalar İçin Enerji ve Ekserji Analizi 90
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 123
KAYNAKLAR DİZİNİ 126
EK AÇIKLAMALAR 133
Ek Açıklama-A: Ham Omeprazol Sentezi Üretim Miktarı Hesaplamaları 134
Ek Açıklama-B: Ham Omeprazol Sentezi Kütle Denkliği 138
Ek-Açıklama-C: Aşamalar İçin Cp Değeri Hesabı 162
Ek Açıklama-D Yoğunluk Değerlerinin, Reaktör Hacminin Hesaplanması ve Şaft İşinin Hesaplanması 202
Ek Açıklama E: Entalpi Değeri ve Enerji Denkliği Hesaplamaları 223
Ek Açıklama F: Çözünme Isıları 238
Ek Açıklama-G: Sentez Tepkimelerinde Ekserji Analizi İçin Hesaplamalar 243
Ek Açıklama-H: Ekserji Verimi Hesaplamaları 250

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

4.1. Omeprazol molekül yapısı (Anonim, 2019 a) 18
4.2. 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol molekül yapısı (Anonim, 2019 b). 20
4.3. 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI yapısı (Anonim, 2018 a) 21
4.4. Ham omeprazol sentezi (Patrick, 2013) 23
4.5. Ham omeprazol sentezi iki basamaklı gösterim (Patrick, 2013). 24
4.6. Aşama 1'in akış şeması 27
4.7. Aşama 2'nin akış şeması 28
4.8. Aşama 3-1 ve 3-2'nin akış şeması 29
4.9. Aşama 4'ün akış şeması 30
4.10. Aşama 5'in akış şeması 31
4.11. Aşama 6'nın akış şeması 32
4.12. Aşama 7' nin akış şeması 32
4.13. Aşama 8'in akış şeması 33
4.14. Aşama 9'un akış şeması. 33
4.15. Aşama 10-1'in akış şeması 34
4.16. Aşama 10-2'nin akış şeması 35
4.17. Aşama 11'in akış şeması 36
4.18. Aşama 12'nin akış şeması 36
4.19. Aşama13'ün akış şeması 37
4.20. Aşama 14'ün akış şeması 38
4.21. Aşama 15'in akış şeması 39
4.22. Aşama 16'nın akış şeması 39
4.23. Aşama 17'nin akış şeması 40
5.1. Çalışma yönteminin akım şeması 41
5.2. Ham omeprazol üretimi tüm tesis için akım şeması 43
5.3. Ham omeprazol sentezi akış şeması (Dwivedi vd., 2010) 44
5.4. Ceketli ve kesikli reaktör (Uysal, 2010) 45
5.5. Reaktör etrafında çizilen sınırlar 46
6.1. Aşama 1: Madde miktarları ve sıcaklıkları 50
6.2. Ham omeprazol üretimi aşama 1: Enerji ve ekserji analizi 57
6.3. Aşama 2: Madde miktarları ve sıcaklıkları 58
6.4. Ham omeprazol üretimi aşama 2: Enerji ve ekserji analizi 62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.5. Aşama 3-1: Madde miktarları ve sıcaklıklar 63
6.6. Ham omeprazol üretimi aşama 3-1: Enerji ve ekserji analizi 70
6.7. Aşama 3-2: Madde miktarları ve sıcaklıkları 71
6.8. Ham omeprazol üretimi aşama 3-2: Enerji ve ekserji analizi 75
6.9. Aşama 4: Madde miktarları ve sıcaklıkları 76
6.10. Aşama 5: Madde miktarları ve sıcaklıkları 76
6.11. Ham omeprazol üretimi aşama 5: Enerji ve ekserji analizi 79
6.12. Aşama 6: Madde miktarları ve sıcaklıkları 80
6.13. Ham omeprazol sentezi aşama 6: Enerji ve ekserji analizi 82
6.14. Aşama 7: Madde miktarları ve sıcaklıklar 83
6.15. Ham omeprazol üretimi aşama 7: Enerji ve ekserji analizi 90
6.16 Aşama 8: Madde miktarları ve sıcaklıklar 91
6.17. Ham omeprazol üretimi aşama 8: Enerji ve ekserji analizi 93
6.18. Aşama 9: Madde miktarları ve sıcaklıklar 93
6.19. Ham omeprazol üretimi aşama 9: Enerji ve ekserji analizi 95
6.20. Aşama 10-1: Madde miktarları ve sıcaklıklar 96
6.21. Ham omeprazol üretimi aşama 10-1: Enerji ve ekserji analizi 100
6.22. Aşama 10-2: Madde miktarları ve sıcaklıkları 101
6.23. Aşama 11: Madde miktarları ve sıcaklıkları 101
6.24. Ham omeprazol üretimi aşama 11: Enerji ve ekserji analizi 104
6.25. Aşama 12: Madde miktarları ve sıcaklıkları 104
6.26. Aşama 13: Madde miktarları ve sıcaklıkları 105
6.27. Ham omeprazol üretimi aşama 13: Enerji ve ekserji analizi 109
6.28. Aşama 14: Madde miktarları ve sıcaklıkları 110
6.29. Ham omeprazol üretimi aşama 14: Enerji ve ekserji analizi 113
6.30. Aşama 15: Madde miktarları ve sıcaklıkları 113
6.31. Ham omeprazol üretimi aşama 15: Enerji ve ekserji analizi 115
6.32. Aşama 16: Madde miktarları ve sıcaklıklar 115
6.33. Aşama 17: Madde miktarları ve sıcaklıklar 116
6.34. Ham omeprazol üretimi aşama 17: Enerji ve ekserji analizi 118
6.35. Süreçten ısı geçişinin aşamalara göre değişimi (kJ) 120
6.36. Süreçten ekserji kaybının aşamalara göre değişimi (kJ) 120

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.37. Ekserji veriminin aşamalara göre değişimi (%) 121
B.1. Aşama 1: Kütle denkliği 139
B.2. Aşama 2: Kütle denkliği 140
B.3. Aşama 3-1: Kütle denkliği 141
B.4. Aşama 3-2: Kütle denkliği 142
B.5. Aşama 4: Kütle denkliği 143
B.6. Aşama 5: Kütle denkliği 144
B.7. Aşama 6: Kütle denkliği 145
B.8. Aşama 7: Kütle denkliği 147
B.9. Aşama 8: Kütle denkliği 148
B.10. Aşama 9: Kütle denkliği 149
B.11. Aşama 10-1: Kütle denkliği 149
B.12. Aşama 10-2: Kütle denkliği 151
B.13. Aşama 11: Kütle denkliği 152
B.14. Aşama 12: Kütle denkliği 154
B.15. Aşama 13: Kütle denkliği 155
B.16. Aşama 14: Kütle denkliği 156
B.17. Aşama 15: Kütle denkliği 158
B.18. Aşama 16: Kütle denkliği 159
B.19. Aşama 17: Kütle denkliği 160
C.1. n-bütanol Cp değerleri (Basf Petronas Chemicals, 2006) 181
C.2. Metilen klorür Cp değerleri (gaz hali) (Btu/lb^{o}F) (Anonim, 1999 b) 193
C.3. n-Bütanol Cp değerleri (Basf Petronas Chemicals, 2006) 194
C.4. n-Bütanol için 283,15 K'de Cp değerleri (Basf Petronas Chemicals, 2006) 197
C.5. n-Bütanol Cp değerleri (Basf Petronas Chemicals, 2006). 200
D.1. %50 NaOH için yoğunluk hesaplatması (Anonim, 2018 b) 201
D.2. %13 NaCI için yoğunluk hesaplatması (Anonim, 1999 a) 204
D.3. Metanol için 303,15 K sıcaklıkta yoğunluk değeri (Anonim, 2019 e). 205
D.4. %50 H_2O_2 için yoğunluk değerleri (Perry, 1999). 209
D.5. Farklı yüzdelerdeki sodyum tiyosülfat yoğunlukları (Perry, 1999) 210
D.6. NaCI için farklı yüzdelerde ve sıcaklıklarda yoğunluklar (Perry, 1999). 213
D.7. Etil asetat için yoğunluk değerleri (Anonim, 2019 j) 218

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

G.1. $C_9H_{13}CI_2NO$'nun molekül yapısı (Anonim, 2019 k). 243
G.2. $C_8H_8N_2OS$'nun molekül yapısı (Anonim, 2019 k). 244
G.3. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$'in molekül yapısı (Anonim, 2019 k) 246
G.4. Omeprazol molekül yapısı (Anonim, 2019 m)..... 248

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1. Enerji ve ekserji kavramlarının karşılaştırılması (Dinçer ve Rosen, 2012)..... 15
4.1. Omeprazol fiziksel özellikleri (Anonim, 2005). 19
4.2 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol özelikleri (Anonim, 2019 c). 21
4.3. 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI özellikleri (Anonim, 2018 b). 22
4.4. Süreç aşamalarının isimlendirilmesi 25
4.5. Üretimde kullanılan maddeler..... 26
5.1. Tepkime bileşenleri molekül ağırlıkları 47
6.1. Aşama 1: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri 51
6.2. Aşama 1: Enerji denkliği (kJ)..... 53
6.3. Aşama 1: İlk ve son halde entropi değişim değerleri 54
6.4. Aşama 1: Ekserji analizi..... 56
6.5. Aşama 2: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri 59
6.6. Aşama 2: Enerji denkliği (kJ)..... 60
6.7. Aşama 2: İlk hal ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri 61
6.8. Aşama 2: Ekserji analizi..... 61
6.9. Tepkimedeki maddelerin oluşum entalpisi ve standart gibbs enerjisi (Bruni ve Ferraire 2007). 63
6.10. Aşama 3-1: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri..... 64
6.11. Aşama 3-1: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri..... 66
6.12. Aşama 3-1: Ekserji denkleminin 3. Teriminin hesaplanması..... 67
6.13. Aşama 3-1: Ekserji denklemindeki 4. Terimin hesaplanması..... 68
6.14. Aşama 3-1: Ekserji analizi..... 69
6.15. Aşama 3-2: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri..... 72
6.16. Aşama 3-2: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri..... 73
6.17. Aşama 3-2: Ekserji analizi 74
6.18. Aşama 5: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri 77
6.19. Aşama 5: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri 78
6.20. Aşama 5: Ekserji analizi..... 78
6.21. Aşama 6: İlk hal ve son halde maddelerin entalpi değerleri 80
6.22. Aşama 6: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri 81
6.23. Aşama 6: Ekserji analizi..... 81
6.24. Aşama 7: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri 84

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

6.25. Aşama 7: İlk ve son halde entropi değişim değerleri 86
6.26. Aşama 7: Ekserji denklemindeki 3.Terimin hesaplanması 87
6.27. Aşama 7: Ekserji denkleminin 4.Teriminin hesabı 88
6.28. Aşama 7: Ekserji Analizi 89
6.29. Aşama 8: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri 91
6.30. Aşama 8: İlk ve son halde entropi değişim değerinin hesaplanması 92
6.31. Aşama 8: Ekserji analizi 92
6.32. Aşama 9: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri 94
6.33. Aşama 9: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri 94
6.34. Aşama 9: Ekserji analizi 95
6.35. Aşama 10-1: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri 97
6.36. Aşama 10-1: İlk ve son halde entropi değişim değerinin hesaplanması 98
6.37. Aşama 10-1: Ekserji analizi 99
6.38. Aşama 11: İlk ve son halde entalpi değerleri 102
6.39. Aşama 11: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri 102
6.40. Aşama 11: Ekserji analizi 103
6.41. Aşama 13: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri 106
6.42. Aşama 13: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri 107
6.43. Aşama 13: Ekserji analizi 108
6.44. Aşama 14: İlk ve son halde entalpi değerleri 110
6.45. Aşama 14: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri 111
6.46. Aşama 14: Ekserji analizi 112
6.47. Aşama 15: İlk ve son halde entalpi değerleri 114
6.48. Aşama 15: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri 114
6.49. Aşama 15: Ekserji analizi 114
6.50. Aşama 17: İlk halde ve son halde maddelerin entalpi değerleri 116
6.51. Aşama 17: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri 117
6.52. Aşama 17: Ekserji analizi 117
6.53. Tüm aşamaların enerji ve ekserji analiz sonuçları 119
B.1. Metanol bilgileri (Anonim, 2019 d) 138
B.2. Aşama 1: Kütle denkliği 139
B.3. Aşama 2: Kütle denkliği 140

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

B.4. Aşama 3-1: Kütle denkliği 141
B.5. Aşama 3-2: Kütle denkliği 142
B.6. Aşama 4: Kütle denkliği 143
B.7. Aşama 5: Kütle denkliği 144
B.8. Aşama 6: Kütle denkliği 145
B.9. Aşama 7: Kütle denkliği 146
B.10. Aşama 8: Kütle denkliği 147
B.11. Aşama 9: Kütle denkliği 148
B.12. Aşama 10-1: Kütle denkliği 150
B.13. Aşama 10-2: Kütle denkliği 151
B.14. Aşama 11: Kütle denkliği 152
B.15. Aşama 12: Kütle denkliği 153
B.16. Aşama 13: Kütle denkliği 155
B.17. Aşama 14: Kütle denkliği 157
B.18. Aşama 15: Kütle denkliği 157
B.19. Aşama 16: Kütle denkliği 159
B.20. Aşama 17: Kütle denkliği 160
C.1. Reaktörde ilk ve son hal sıcaklıkları 161
C.2. Elementlerin ısı kapasitesi (Sinnot ve Towler, 2013). 162
C.3. $C_8H_8N_2OS$ için ısı kapasitesi (katı) 162
C.4. H_2O için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001). 163
C.5. Metanol için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001). 163
C.6. %50 NaOH için Cp değeri (Anonim, 2018 b). 164
C.7. $C_8H_8N_2OS$ için ısı kapasitesi (sıvı) 164
C.8. Aşama 1: İlk ve son hal için ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri 165
C.9. Aşama 2: İlk ve son hal sıcaklıkları 165
C.10. Çizelge C.10. Aşama 2: İlk halde H_2O için Cp hesaplaması (Smith vd., 2001) 166
C.11. $C_9H_{13}CI_2NO$ için ısı kapasitesi hesabı (katı) 166
C.12. Aşama 2: Son halde H_2O için Cp hesaplaması (Smith vd., 2001). 167
C.13. $C_9H_{13}CI_2NO$ için ısı kapasitesi hesabı (sıvı) 167
C.14. Aşama 2: İlk ve son halde durumları için ortalama sıcaklıklarında Cp değerleri 168
C.15. H_2O için ortalama ilk sıcaklıkta Cp hesaplaması (Smith vd., 2001). 169

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

C.16. H_2O için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001)..... 169
C.17. Metanol için ortalama son sıcaklıklta Cp değeri (Smith vd., 2001) 170
C.18. NaCI için Ortalama Son Sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001). 170
C.19. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için Cp değeri (Katı)..... 171
C.20. Aşama 3-1: Sentez, ilk ve son halde bulunan Cp değerleri 171
C.21. Aşama 3-2: H_2O için son halde Cp değeri (Smith vd., 2001)..... 173
C.22. Metanol için son halde Cp değeri (Smith vd., 2001) 173
C.23. NaCI için Cp değeri $Cp/R=A+BT+DT^{-2}$ (Smith vd., 2001). 174
C.24. Aşama 3-2: İlk ve son halde hesaplanan Cp değerleri..... 175
C.25. Aşama 5: İlk ve son hal sıcaklıkları..... 175
C.26. Aşama 5: NaCI için Cp değeri (Smith vd., 2001)..... 176
C.27. Aşama 5: H_2O İçin Cp değeri (Smith vd., 2001). 177
C.28. Aşama 5: İlk ve son halde Cp değerleri..... 178
C.29. Aşama 6: İlk ve son hal sıcaklıkları..... 179
C.30. $C_7H_5ClO_3$ sıvı formu için Cp değeri..... 180
C.31. Aşama 6: H_2O için 292,15 K'de Cp değeri (Smith vd., 2001). 181
C.32. Aşama 6: Ortalama sıcaklıktaki Cp değerleri..... 182
C.33. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için ısı kapasitesi hesabı (katı)..... 183
C.34. Aşama 7: Ortalama sıcaklıktaki Cp değerleri..... 184
C.35. Aşama 8: İlk hal, son Hal ve ortalama sıcaklıklar 184
C.36. Aşama 8: Ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri..... 185
C.37. Aşama 9: İlk Hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar 186
C.38. Aşama 9: Ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri..... 186
C.39. Aşama 10-1: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar..... 188
C.40. Aşama 10-1: İlk halde Cp değerleri..... 188
C.41. NaCI için ortalama ilk sıcaklıkta Cp hesaplaması (Smith vd., 2001)..... 189
C.42. Aşama 10-1, Son halde Cp değerleri 189
C.43. Aşama 11: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar 190
C.44. $NaHCO_3$ Cp değeri (sıvı)..... 191
C.45. Aşama 11: Ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri..... 191
C.46. Aşama 13: İlk ve son halde maddelerin kütle akısı ve sıcaklıkları..... 192
C.47. Aşama 13: İlk halde için Cp değerleri 192

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

C.48. Aşama 13: Son hal için ortalama sıcaklık değerinde Cp değerleri 194
C.49. Aşama 14: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar 195
C.50. Aşama 14: Ortalama ilk sıcaklıkta viskoz karışımın Cp değerleri 196
C.51. 283,15 K'de etil asetat için Cp değeri hesabı (sıvı) 196
C.52. Aşama 14: Ortalama son hal sıcaklığında Cp değerleri 197
C.53. Aşama 15: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar 198
C.54. Aşama 17: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar 199
C.55. Aşama 17: İlk ve son halde Cp değerleri 200
D.1. Aşama 1: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 202
D.2. Aşama 2: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 203
D.3. Aşama 3-1: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 203
D.4. Aşama 3-2: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 206
D.5. Aşama 5: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 206
D.6. Aşama 6: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 208
D.7. Aşama 7: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 209
D.8. Aşama 10-1: İşlem sıcaklığında bileşenlerin hacim hesabı (m^3) 214
D.9. Aşama 11: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 215
D.10. Aşama 13: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 216
D.11. Aşama 17 : Aşama 14: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3) 217
D.12. Aşama 15: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m3) 220
D.13. Aşama 17: Kurutucuya giren maddelerin hacim hesabı (m3) 220
E.1. Tepkime denklemindeki bileşiklerin oluşum entalpileri (Bruni ve Ferreira, 2008). 229
F.1. Metanol ilavesi ile çözünme sıcaklıkları 237
F.2. %50 NaOH için Cp hesaplaması (McCabe ve Wilson, 1942). 238
G.1. Aşama 3-1: Reaksiyona giren ve çıkan bileşiklerin mol kesri 242
G.2. $C_9H_{13}CI_2NO$ için standart gibbs enerjisi 244
G.3. $C_8H_8N_2OS$ için standart gibbs enerjisi 245
G.4. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için standart gibbs enerjisi 246
G.5. Aşama 7: Tepkime denklemindeki bileşenlerin mol kesri 247
G.6. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için standart gibbs enerjisi 248

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklamalar
U	Toplam iç enerji (kJ)
ΔU	Toplam iç enerji değişimi (kJ)
u	Özgül iç enerji (kJ/st)
u̇	Birim zamandaki özgül iç enerji (kJ/st)
H	Toplam entalpi (kJ)
ΔH	Toplam entalpi değişimi (kJ)
h	Özgül entalpi (kJ/st)
h^0	Referans durumdaki özgül entalpi (kJ/kmol)
h_f^0	Oluşum entalpisi (kJ/kmol)
S	Toplam entropi (kJ/kg.K)
ΔS	Toplam entropi değişimi (kJ/kg.K)
s	Özgül entropi (kJ/kg.K)
s^0	Referans durumdaki özgül entropi (kJ/kmol.K)
P	Basınç (kPa)
A	Helmholtz Enerjisi (kJ)
G	Gibbs Enerjisi (kJ)
ΔH^0	Standart oluşum entalpisi (kJ/mol)
ΔG^0	Standart oluşum gibbs enerjisi (kJ/mol)
$\bar{g}$	Gibbs serbest enerji oluşumu (kJ/kmol)
g	Yerçekimi ivmesi (m/s^2)
z	Yükseklik (m)
W	Güç veya iş (kJ)
Q	Isı (kJ)
L_v	T sıcaklığındaki gizli ısı (kJ/kmol)
$L_{v,b}$	Normal kaynama sıcaklığındaki gizli ısı (kJ/kmol)
T_b	Kaynama noktası (^oC veya K)
Tc	Kritik sıcaklık (^oC veya K)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklamalar
T	Sıcaklık (^oC veya K)
Q	Isı miktarı (kJ)
t	Zaman (st)
R	Evrensel gaz sabiti (kJ/kg.K)
Cp	Sabit basınçtaki özgül ısı (kJ/kg.K)
Cv	Sabit hacimdeki özgül ısı (kJ/kg.K)
n	Mol sayısı,(kmol)
x^0	Referans koşullardaki yüzde bileşimi (%)
x	Mol kesri (%)
d	Yoğunluk (kg/m^3)
υ	Ortalama Hız (m/s)
$\dot{m}$	Kütlesel debi (kg/st)
m	Kütle (kg)
E	Enerji (kJ)
e	Özgül enerji (kJ/kg)
$\dot{E}$	Birim zamanda enerji (kJ/st)
E_x	Ekserji (kJ)
$\dot{E}_x$	Birim zamanda ekserji (kJ/st)
I	Tersinmezliklerden dolayı ekserji kaybı (kJ)
η_{II}	Ekserji verimi (%)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Alt İndis	Açıklamalar
en	Enerji
ex	Ekserji
f	Oluşum
g veya i	Giren
ç veya e	Çıkan
1	İlk hal
2	Son hal
0	Referans veya durgun ölü hal
c	Kombine sistem
max	Maksimum
min	Minimum
tr	Tersinir
tz	Tersinmez
ort	Ortalama
ref	Referans

Üst İndis	Açıklamalar
nokta	Birim zaman
bar	Birim mol
top	Toplam

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklamalar
API	Aktif farmasötik bileşen
m-CPBA	Meta-kloroperoksibenzoik asit
GMP	İyi üretim uygulamaları
HVAC	Isıtma, soğutma, havalandırma ve iklimlendirme
KE	Kinetik enerji
ΔKE	Kinetik enerji değişimi
PE	Potansiyel enerji
ΔPE	Potansiyel enerji değişimi
PPI	Proton pompa inhibitörleri
DCM	Dikolorometan (metilen klorür)
THF	Tetrahidrofuran
W_c	Kombine sistemlerde elde edilebilecek iş (kJ/st)
ZES	Zollinger-Ellison sendromu
W_y	Yararlı iş (kJ/st)
$\dot{E}_{fiz}$	Birim zamanda fiziksel enerji (kJ/st)
e_{fiz}	Özgül fiziksel enerji (kJ/kg)
$\dot{e}_{fiz}$	Birim zamanda özgül fiziksel enerji (kJ/st)
E_{kim}	Kimyasal enerji (kJ)
$\dot{E}_{kim}$	Birim zamanda kimyasal enerji (kJ/st)
e_{kim}	Özgül kimyasal enerji (kJ/kg)
$\dot{e}_{kim}$	Birim zamanda özgül kimyasal enerji (kJ/st)
E_{xfiz}	Fiziksel ekserji (kJ)
E_{xfiz}	Birim zamanda fiziksel ekserji (kJ/st)
e_{xfiz}	Özgül fiziksel ekserji (kJ/kg)
$\dot{e}_{xfiz}$	Birim zamanda özgül fiziksel ekserji (kJ/st)
E_{xkim}	Kimyasal ekserji (kJ)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
$\dot{E}_{x_{kim}}$	Birim zamanda kimyasal ekserji (kJ/st)
$e_{x_{kim}}$	Özgül kimyasal ekserji (kJ/kg)
$\dot{E}_{x_{kim}}$	Birim zamanda özgül kimyasal ekserji (kJ/st)
$\dot{S}^{üretim}$	Entropi üretimi (kJ/kg.K)

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Termodinamik analiz, kütle denkliği, enerji ve ekserji denkliği ve üretim verimliliklerini içeren birtakım işlemleri içerir. Tesis açısından bu denkliklerin hesaplarının yapılması üretimin verimliliğini, elverişliliğini, kalitesini, uygulanabilir ölçütlerini, yan tesislerin katkılarını, atıkların değerlendirilmesini ve yönetimini sağlar. Tesisin elinde bulunduğu kaynakları en doğru şekilde değerlendirebilmesi için bir yöntem sunar.

Enerji analizlerinin yanı sıra ekserji analizi yapmak tesisisin performansını belirlemede bir yöntem sağlar. Sistemlerde termik güç ve diğer karmaşık enerji ile gerçekleşen işlemler, farklı enerji kaynaklarının dönüşümü ile nicel olarak tanımlanır. Geleneksel termodinamik analizin aksine, ekserji analizi yalnızca akış miktarını değil aynı zamanda enerji akış kalitesini de hesaba katar. Son birkaç yıl boyunca, bu alanda farklı uygulamalarla ekserji analizini kullanan birçok makale yayınlanmıştır. Bu makalelerin incelenmesi, bir tesis veya işlemin performans değerlendirmesinde en efektif yöntemin ekserji analizi olduğunu göstermektedir (Nikulshin vd, 2002).

Enerji analizi sistem hakkında bilgiler verir, enerjinin niceliğiyle ilgilenir, sistem içerisindeki tersinmezliklerden (entropi üretimi) meydana gelen kayıplarla ilgilenmez. Termodinamiğin ikinci yasası, bir hal değişimi sırasında enerjinin niteliğinin azalması, entropi üretimi ve iş yapabilme olanağının değerlendirilmesini analiz eder. Tersinir sistemlerin haricinde kullanılabilirlik (ekserji), enerji gibi korunmaz. Ekserjinin bir bölümü sistem içerisindeki tersinmezliklerden dolayı yok olur, bir bölümü ise sistem sınırlarından çevreye atılır (ekserji kaybı). Ekserji analizi; ekserji kayıplarının yerini, tipini ve miktarını doğru bir şekilde belirleyebildiği için sistemlerin tasarlanmasında ve geliştirilmesinde kullanışlı bir metot olarak son zamanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Ekserji verimi, bir sistemin veya sürecin ideal şartlara ne kadar yaklaştığının bir göstergesidir. Ayrıca ekserji analizi, bir sistemdeki termodinamik verimsizliklerin düşülerek daha verimli sistem tasarımının nasıl yapılabileceğini ve mevcut şartların doğru tanımlanmasını sağlamaktadır (Rahim ve Gündüz, 2013).

Aktif farmasötik bileşenlerin hazırlama sürecinin sürekli iyileştirilmesi üstlenilmezse, sonuçlar daha fazla kirlilik, üretimde gerekli olan malzeme ve yardımcı malzemelerin tüketimi şeklinde artış gözlenmektedir. Bu tüketim, ürünü daha pahalı hale getirmekte ve sürecin çevre üzerindeki etkisini ortaya çıkarmaktadır (Vocnin vd., 2017).

Omeprazol, 5–metoksi–2–[[[4–metoksi-3,5– dimetil–2–piridinil]metil]sülfinil]–lH benzimidazol ($C_{17}H_{19}N_3O_3S$) bileşiği ile tarif edilmektedir. Proton pompa inhibitörü (PPI) olan omeprazol H+/K+/ATPaz enzim inhibitörlerini barındırır ve peptik ülserasyon, reflü ve Zollinger-Ellison sendromu (ZES) tedavisinde kullanılır (Садовых, 2003). Omeprazol üretim sürecinde hazırlanan merkapto çözeltisi ve pridin HCI çözeltisi karıştırılarak ham omeprazol ara ürünü ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) elde edilir. Bu ara ürün metilen klorür fazında saflaştırılır, meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) katalizörü ve %50 H_2O_2 eşliğinde oksitlenerek ham omeprazol ($C_{17}H_{19}N_3O_3S$) elde edilir. Yıkama, distilasyon, çöktürme, filtreleme, santrifüj ve kurutma işlemleriyle ham omeprazol son haline ulaşılır.

Genel olarak omeprazol sentezi ile ilgili çalışmalarda; 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol ($C_8H_8N_2OS$) ile 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI ($C_9H_{13}CI_2NO$) reaktiflerinin su/metanol veya etanol/su çözücü ortamlarında sodyum hidroksit (NaOH) varlığında reaksiyona sokulmasıyla elde edilen omeprazol sülfürün ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) ve metilen klorür (DCM) ile oksitlenmesi ve saflaştırılması ile omeprazol ($C_{17}H_{19}N_3O_3S$) sentezlenmiştir (Xuebao, 2002; Садовых, 2003; Dwivedi vd., 2010).

İlaç sektöründe özellikle omeprazol üretim sürecinde birçok reaktörün kullanılması ve sıcaklığın üretimde en önemli parametre olması nedeniyle sürecin daha iyi kontrol edilebilmesi için termodinamik analizi gereklidir. Literatürde ham omeprazol üretim süreci üzerinde ekserji analizi ile ilgili bir araştırmaya rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada ham omeprazol üretim sürecinde enerji ve ekserji kayıplarını ve ekserji verimlerini belirlemek amacıyla enerji ve ekserji analizi yapılmıştır. İlk öncelikle bu üretim süreci on yedi ayrılarak kütle ve enerji denkliği kurulmuştur. Daha sonra ekserji analizi yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde daha çok enerji santralleri, çimento ve seramik gibi yoğun enerjili tesislerin termodinamik analizi ile ilgili çalışmalar görülmektedir. Bu çalışmalardan bazı örnekler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Bir enerji santralinin gerçek işletme verilerini kullanarak santralin enerji ve ekserji analizlerinin yapıldığı bir çalışmada, en büyük tersinmezliğin kazanda olduğunu tespit edilmiş ve yapılacak iyileştirmelerin daha çok kazanda olması gerektiğini vurgulanmıştır (Erduranlı, 1997).

Bir çimento fabrikasındaki ön kalsinasyonlu bir kuru sistem döner yakıcısının termodinamik analizinin yapıldığı bir çalışmada, birinci ve ikinci yasa verimleri hesaplanmışlardır. Bu hesaplamalar sonucunda döner yakıcının birinci yasa verimini %85, ikinci yasa verimini %65 bulmuşlardır. Enerji verimliliğin arttırılabilmesi adına sistem iyileştirmeleri hakkında öneriler vermişlerdir (Çamdali vd., 2004).

Tekel (2006), çalışmasında ekserji analizlerini tanımlamak için gerekli temel prensipler ve üç eş ölçülü linyit santralinin ekserji analizleri yapmıştır. Bu çalışmada üç farklı elektrik enerjisi üretim santralinin verimlilik analizleri yapılmış ve enerji ile ekserji denklikleri kıyaslanmıştır.

Dazlak (2006), bir enerji santrali üzerinde atık ısı kazanım tesisinden alınan gerçek işletme verileri kullanılarak enerji ve ekserji analizlerinin uygulamalarını gerçekleştirmiştir. Santralde her ünitenin giriş ve çıkışlarındaki enerji ve ekserji değerlerini hesaplamıştır. Bu değerlere bağlı olarak kayıp enerji ve ekserji değerleri belirlemiştir. Sonuçlara göre iyileştirme çalışmalarının türbinde yapılması gerektiğini belirlemiştir.

Apak (2007), bir seramik fabrikası tesisinde enerji kullanımını ve tasarruf olanaklarının belirlenmesi için enerji-ekserji analiz çalışması yapmıştır. Tesisteki enerji tüketiminin yüksek olduğu noktalar belirlenmiş ve bu noktalarda yapılabilecek iyileştirmeler

tespit edilmiştir. Sonuç olarak enerji ve ekserji verim yüzdeleri sırasıyla % 65,3 ve % 35 olarak bulunmuştur.

Kaya (2008), yaptığı çalışmada basit Rankine buhar çevrimini ele almıştır. Çevrimin verimli olarak çalışmasını etkileyen parametreleri dikkate alarak, çevrime ekserji analizini uygulamış ve sistemin ekserji verimliliğinin belirlemeye çalışmıştır. Çalışmada, kapalı ve adyabatik kabul edilen sistemin termik verim ve ekserjetik verimleri karşılaştırma yapılarak sistemin net güç çıktısına etki eden parametreler belirlenmiştir.

Bir çimento tesisindeki tras değirmenin enerji ve ekserji analizinin yapıldığı bir çalışmada, üretim süreci boyunca enerji tüketimi ve kayıplar incelenmiştir. Analizlerin sonucunda değirmenin enerji verimini % 82,9 ve ekserji verimini %18,44 bulmuştur. Ayrıca, ekserji tüketiminin maliyet üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir (Söğüt vd., 2009).

Wang vd. (2009), bir çimento fabrikasındaki kojenerasyon sistemlerini incelemişlerdir. Hangi sistemin fabrikadaki ünitelerde performans arttırıp maliyetleri düşürdüğü araştırılmıştır. Sonuç olarak Kalina çevrimiyle çalışan sistemin en iyi performans ve en düşük maliyeti sağladığı bulunmuştur.

Ergün (2010), özel bir alışveriş merkezinin ısıtma ve soğutma sistemlerinin enerji ve ekserji analizlerini yapmıştır. Sonuç olarak soğutucuda ve kazanda yapılacak iyileştirmelerle sistem performanslarının arttırılarak enerji verimliliğinin sağlanacağı sonucuna varılmıştır.

Yatağan Termik Santralinin enerji ve verim analizinin yapıldığı bir çalışmada; kazan verimi % 80, boru verimi % 93, türbin verimi % 43, termik verim % 32 olarak bulunmuştur (Kocaekiz, 2010).

Fadare vd. (2010), Nijerya'da, bira üretimi yapılan bir tesisin enerji ve ekserji analizini yapmışlardır. İşletmede enerji verimliliğini arttırıcı çalışmalar sunulmuştur.

Karagöz (2011) tarafından yapılan çalışmada 82 MW'lık elektrik enerjisi üretimine sahip doğal gazlı kombine çevrim güç santraline ait gerçek işletme verileri kullanılarak,

enerji ve ekserji analizi yapılmıştır. Sonuç olarak ekserji kayıplarının olduğu yanma odası, baca, buhar türbini ve kondenser ünitelerinde iyileştirme yapılması uygun görülmüştür.

Afşar (2011) tarafından bir seramik fabrikasının enerji ve ekserji analizi yapılmıştır. Fabrikanın püskürtmeli kurutucu, dikey kurutucu ve fırın süreçleri incelenmiştir. Sistemin enerji kayıpları tespit edilerek bu kayıpların minimuma indirilmesi ve sistem veriminin arttırılması için sistemde yapılması gereken iyileştirmeler belirlenmiştir.

Madlool ve arkadaşları (2012), çimento endüstrisindeki enerji-ekserji analizlerini ve ekserji verimlerini araştırmışlardır. Ünitelerdeki ekserji kayıpları tespit edilerek hangi ünitelerde ekserji kaybının fazla olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak en fazla tersinmezliğin fırında olduğu tespit edilmiştir.

Geredelioğlu (2013), araştırmasında Türkiye'de faaliyette olan bir termik santralin ikinci ünitesine enerji, ekserji ve termoekonomik analiz yapmıştır. Araştırmada elde edilen veriler doğrultusunda sonuçlar grafiksel olarak değerlendirmiş ve düzeltme yapılabilecek ekipmanları belirleyerek çözüm önerileri sunmuştur.

Yavuztürk ve arkadaşları (2018), biyofosfonat sentezi yapan bir ilaç üretim tesisinde ürün verimini belirlemiş, ekserji analizini yapmış ve atıkların değerlendirilmesini incelemişlerdir. Ürünün kimyasal sentezi sırasında en çok enerjiyi tüketen adımın kristalleşme olduğu bulunmuştur. En fazla enerji tüketen adımın birincil paketleme ekipmanının sterilizasyonu ve HVAC (Isıtma, soğutma, havalandırma ve iklimlendirme) sisteminin çalışması olarak bulunmuştur. Biyofosfonat sentezi için ekserji verimliliği % 0,0147 olarak hesaplanmıştır. Ancak sentez işleminin ekserji verimliliği, süreç optimizasyonu ile % 0,0229 ‘a arttırılmıştır.

3. TERMODİNAMİK ANALİZ

Termodinamik analiz tesis tasarım süreçleri için; madde ve enerji denklikleri, verim hesaplamaları, akış ve bileşim ayarlamaları ve boyutlandırmalar ile temel eşitlikleri verir.

Genel olarak izlenebilecek yol şu şekildedir:

- Kompleks süreçler ile tüm sürecin çevresindeki sınırları alınır ve içeriden veya dışarıdan kaynaklanan akışlar belirlenir ve hesaplanır. Bu süreçte hammaddeler girer bunun sonucunda ürünler ve yan ürünler çıkar.
- Süreç akışı basit kademelere ayrılır, sınırları seçilir ve denklikleri kurulur.
- Kademe çevresinde bilinmeyen akımların sayısını azaltmak için sınırlar seçilir.
- Sistem sınırları içine geri döngü akımları varsa eklenir (Sinnot ve Towler, 2013).

Kimyasal süreçlerde enerji üretilebilir veya tüketilebilir. Madde şekil değiştirebilir, sentez süreçlerinde olduğu gibi yeni moleküller ortaya çıkabilir. Termodinamiğin kanunları bunları ilişkilendirir. Madde dengesinde kütle korunur. Termodinamiğin birinci kanunu enerji açısından korunur ancak ikinci kanunu bize farklı bir kavramı açıklar, ekserji de süreçlerden kaynaklanan kayıplardan dolayı enerjiyi korunamaz hale dönüştürebilir.

Termodinamiğin kanunları birinci yasa içerisinde, iç enerji (U) ve entalpi (H) hal fonksiyonlarını tanımlar. İkinci yasası ise entropi (S) hal fonksiyonları ile mutlak sıcaklık (T) kavramlarını ifade eder.

Termodinamik incelemeleri daha basitleştirmek için birinci ve ikinci yasalardan ortaya çıkan termodinamik fonksiyonlara bağımlı olarak sabit hacim altında yürüyen sistemler için Helmholtz enerjisi adı verilen serbest iç enerji (A) ve sabit basınç altında yürüyen olaylar için Gibbs enerjisi adı verilen serbest entalpi (G) hal fonksiyonları tanımlanmıştır (Sarıkaya, 2006).

Termodinamiğin birinci kanunu enerjinin niceliğiyle ilgilenirken ikinci kanunu niteliği ile ilgilenir. Birinci kanun, bir hal değişimi sırasında enerji hesaplaması için yol gösterir ve enerjinin var veya yok edilemeyeceğini belirtir.

Termodinamiğin ikinci kanunu ise enerjinin niteliğiyle ilgilenir. Bir hal değişimi sırasında enerjinin mevcut niteliğinin azalması, entropi üretimi, iş yapılabilirliği bu yasayı kapsamaktadır. Süreç analizlerinde termodinamiğin birinci kanunun yetersiz kalması, ikinci kanuna dayanan ekserji (kullanılabilir enerji miktarı-kullanılabilirlik) analizlerini önemli kılmaktadır ve bu kanun sistemlerin optimizasyonu için alternatif ve güçlü bir yöntem olarak bilinmektedir (Etemoğlu vd., 2006).

Enerjinin verimli kullanılmasının sağlanması ve etkin bir enerji verimliliği programının uygulanması, enerji maliyetlerinin ekonomi üzerindeki yükünün hafifletilmesi, enerji verimliliği konusunda bir bilinç oluşturulması ile uluslararası yükümlülüklerin yerine getirilmesinin sağlanması amacıyla 5627 sayılı Enerji Verimliliği Kanunu Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir (EİE, 2012).

3.1. Termodinamiğin 0. Kanunu

İki ayrı cisim bir üçüncü cisimle ısıl dengede ise kendi aralarında da ısıl dengede olduklarını ifade eder. Diğer bir deyişle sıcaklıkları aynı olan iki cisim birbirleri ile temas etmeseler de ısıl dengededir.

3.2. Termodinamiğin 1. Kanunu

Enerjinin yokken var, varken yok edilemeyeceğini ancak bir biçimden başka bir biçime dönüştürülebileceğini açıklamaktadır. Bu kanun enerjinin korunumunu açıklamaktadır. Sisteme veya sistemden ısı veya iş olarak net enerji geçişi, sistemin toplam enerjisindeki net artış veya azalmaya eşittir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$Q - W = \Delta E \tag{3.1}$$

Q, sistem sınırlarından net ısı geçişini (kJ); W, sistem sınırlarından net ısı geçişini (kJ); ΔE, toplam enerji değişimini (kJ) gösterir. Çevreden sisteme ısı geçişi ve sistem tarafından yapılan iş artı, sistemden çevreye ısı geçişi ve sisteme yapılan iş ise eksi olarak alınır. Sistemin toplam enerjisi (E), iç enerji (U), kinetik enerji (KE) ve potansiyel enerjinin (PE) toplamıdır.

$$\Delta E = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE \tag{3.2}$$

Yukarıdaki ifade Denklem (3.1)' de yerine konursa,

$$Q - W = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE \tag{3.3}$$

elde edilir.

$$\Delta U = m(u_2 - u_1) \tag{3.4}$$

$$\Delta KE = \frac{1}{2} m\left(\vartheta_2{}^2 - \vartheta_1{}^2\right) \tag{3.5}$$

$$\Delta PE = mg(z_2 - z_1) \tag{3.6}$$

Hareketsiz kapalı sistemlerin kinetik ve potansiyel enerjilerindeki değişim ihmal edilebilir. Buna göre termodinamiğin birinci yasasının matematiksel ifadesi aşağıdaki ifadeye indirgenir.

$$Q - W = \Delta U \tag{3.7}$$

İş terimi, sınır işi ve diğer iş türlerini içerdiğinden aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$W = W_{diğer} + W_s \tag{3.8}$$

$$W_s = P\Delta V \tag{3.9}$$

Sabit basınçtaki hal değişimi için,

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \tag{3.10}$$

olur. Bu nedenle termodinamiğin birinci yasası aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$Q - W = \Delta H \tag{3.11}$$

İdeal gazlar için ΔU ve ΔH aşağıda verilen denklemlerden hesaplanabilir.

$$\Delta U = mCv\Delta T \tag{3.12}$$

$$\Delta H = mCp\Delta T \tag{3.13}$$

Sıvı ve katı gibi sıkıştırılamayan maddeler için sabit hacimde ve sabit basıçta özgül ısı kapasiteleri birbirine eşit olduğundan,

$$Cp = Cv = C \tag{3.14}$$

Sıkıştırılamayan maddeler için ΔU ve ΔH aşağıda verilen denklemlerden hesaplanabilir.

$$\Delta U = mC\Delta T \tag{3.15}$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta P \tag{3.16}$$

Katı ve sıvılar için genellikle VΔP terimi ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan

$$\Delta H = \Delta U \tag{3.17}$$

elde edilir.

Kimyasal tepkimenin olduğu kapalı sistemler için termodinamiğin birinci yasası entalpi ve iç enerji ilişkisinden aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$Q - W = \sum n_2 \, (h_f{}^o + h - h^o - Pv)_2 - \sum n_1 \, (h_f{}^o + h - h^o - Pv)_1 \qquad (3.18)$$

Burada h^o, standart referans haldeki (25 C°, 1 atm) entalpi (kJ/kmol); $h_f{}^o$, standart referans haldeki oluşum entalpisi (kJ/kmol); n_1 ve n_2 sırasıyla tepkimeye giren ve çıkan maddelerin mol sayısını (kmol) göstermektedir, Pv terimleri katı ve sıvılar için ihmal edilebilecek kadar küçüktür (Çengel ve Boles, 1994). Bu nedenle aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$Q - W = \sum n_2 \, (h_f{}^o + h - h^o)_2 - \sum n_1 \, (h_f{}^o + h - h^o)_1 \qquad (3.19)$$

3.3. Birinci Yasa Verimi

Termodinamiğin birinci yasasına göre enerji denkliği ve buna bağlı olarak genel bir verim ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\text{Sisteme Sağlanan Enerji} = \text{Sistemden Elde Edilen Enerji} + \text{Enerji Kaybı} \qquad (3.20)$$

$$\eta_I = \frac{\text{sistemden elde edilen enerji}}{\text{sisteme sağlanan enerji}} = 1 - \frac{\text{enerji kaybı}}{\text{sisteme sağlanan enerji}} \qquad (3.21)$$

Kapalı bir sistem için sağlanan enerji şaft işi veya ısı olduğunda sistemin iç enerjisinde artış oluşturur. Buna göre birinci yasa verimi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\eta_I = \frac{\Delta U}{W_{şaft}} \quad \text{veya} \quad \eta_I = \frac{\Delta U}{Q} \qquad (3.27)$$

Sıkıştırılamayan maddeler için:

$$\eta_I = \frac{\Delta H}{W_{şaft}} \text{ veya } \eta_I = \frac{\Delta H}{Q} \qquad (3.28)$$

yazılabilir (Moran, 1982).

3.4. Termodinamiğin 2. Kanunu

Isıyı işe dönüştürmek için yapılan çalışmaların sonucu, termodinamiğin ikinci yasasını ortaya çıkartmıştır.

Enerjinin yoktan var edilemeyeceğini ve yok edilemeyeceğini ancak, hal değiştirebileceğini açıklayan termodinamiğin birinci yasası, enerji çeşitlerinin birbirine kendiliğinden dönüşme eğilimine ilişkin bir sınırlama getirmemiştir. Örneğin; daima sıcaktan soğuğa doğru akan ısının, soğuktan sıcağa doğru kendiliğinden aktığı gözlenmemiştir. Kendiliğinden olma ya da olmama eğilimleri (tersinir süreç ve tersinmezlikler) termodinamiğin ikinci yasasına göre açıklanmaktadır (Sarıkaya, 2006).

Termodinamiğin ikinci kanunu ekserjiyi yani yararlı enerjinin kullanılabilirliğini sunmaktadır. İkinci kanun enerjinin kalitesi ile ilgilenir. Burada belitilen kalite kavramı bir enerji kaynağının yeteneği ya da iş yapabilme potansiyelidir. Ekserji verimleri genellikle enerji veriminden daha düşük çıkar. Çünkü tersinmezliğin yıkım sürecinde bazı ekserji girişleri oluşur. Ekserji ifadesi tersinmez bir sistemin entropisinin oluşumundan dolayı enerjinin kabiliyetinin yani iş yapabilme yeteneğini yitirmesidir. Sürecin ekserji kaybı, çevrenin mutlak sıcaklığı tarafından türetilen entropi artışıdır. Entropi bir cismin mutlak sıcaklığı tarafından ısı emilme oranıdır ki bu oranda enerji korunurken ekserji artmaktadır. Bu bize entropi ve ekserji arasında ters bir orantı olduğunu göstermektedir. Ekserji analizleri bir cismin referans durumundan maksimum verim elde edilmesini öngörmek için bir yöntem sağlamaktadır (Hepbaşlı, 2008).

3.5. Entropi Değişimleri

Tersinir ve tersinmez işlemler sırasında sistem ve çevredeki entropi değişimleri ‘’Clausis eşitsizliği’’ ile ifade edilmektedir.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \qquad (3.29)$$

Eşitlik, içten tersinir veya tümden tersinir hal değişimleri ile ilgilidir. Eşitsizlik ise tersinmez hal değişimleri için geçerlidir. Entropi aşağıdaki ifade ile tanımlanır.

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \text{içten tr} \tag{3.30}$$

Bir hal değişimi boyunca entropi değişimi, yukarıdaki denklemin integre edilmesi ile bulunur.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta\, Q}{T}\right)_{\text{içten tr}} \tag{3.31}$$

İçten tersinir, sabit sıcaklıkta hal değişimleri integral alınarak aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\Delta S = \frac{Q}{T_o} \tag{3.32}$$

Clausius eşitsizliği ile entropinin tanımı birleştirildiğinde entropinin artışı ilkesi olarak adlandırılan eşitsizlik elde edilir.

$$dS \quad \geq \frac{\delta Q}{T} \tag{3.33}$$

$$S_{\text{üretim}} = \Delta S_{\text{toplam}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{çevre}} \geq 0 \tag{3.34}$$

Bir hal değişimi sırasında toplam entropi değişimi, hal değişimi tersinmez ise sıfırdan büyük, tersinir ise sifır olur. Toplam entropi değişimi, sistem ile çevrenin entropi değişimlerinin toplamı olup entropi üretimine eşittir. Bir sistemin veya çevrenin entropisi bir hal değişimi sırasında azalabilir. Ancak toplam entropi pozitif olmak zorundadır. Entropi değişimi ısı geçişi, kütle akışı ve tersinmezlikler ile oluşur. Kapalı sistem için entropinin artışı ilkesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta S_{\text{sistem}} = S_2 - S_1 = m(s_2 - s_1) \tag{3.35}$$

$$\Delta S_{çevre} = \frac{Q_{çevre}}{T_{çevre}} \tag{3.36}$$

$$S_{üretim} = m(s_2 - s_1) + \frac{Q_{çevre}}{T_{çevre}} \geq 0 \tag{3.37}$$

Sıvı ve katı gibi sıkıştırılamaz maddelerde bir hal değişimi için entropi değişimi ifadesi aşağıda verilmiştir (Wark, 1995).

$$s_2 - s_1 = Cp_{ort} \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{3.38}$$

3.6. Ekserji

Bir sistemin verilen bir halde yapabileceği en çok yararlı iş ekserji (kullanılabilirlik) olarak tanımlanır. Ekserji, sistem ve çevrenin halleriyle bağıntılı bir özelliktir. Bir sistem çevresi ile denge halinde ise eksejisi sıfırdır ve sistem ölü haldedir. Sistem ölü halde ise çevre sıcaklığı ve basıncında bulunmaktadır.

Bir sistemde yapılan gerçek iş (W) enerjinin korunumu denklemlerinden hesaplanabilir. Sistemin hacmi değişiyorsa yapılan işin bir kısmı çevreye karşı yapılır ($W_{çevre}$). Bu durumda yararlı iş (W_y), gerçek işten çevre işinin çıkarılması ile belirlenir.

$$W_y = W - W_{çevre} = W - P_0(V_2 - V_1) \tag{3.39}$$

İki hal arasındaki değişim sırasında bir sistemden elde edilebilecek en fazla yararlı iş tersinir iş (W_{tr}) olarak tanımlanır. Tersinir iş, hal değişiminin tümden tersinir olması durumunda oluşur. Son hal çevre (ölü) hali (P_0,T_0) ise tersinir iş ekserjiye (kullanılabilirlik) eşittir.

Tersinir iş ile yararlı iş arasındaki fark tersinmezlıklerden (I) oluşur. Tüm sistemler için tersinmezlik aşağıdaki ifade ile verilir.

$$I = W_{tr} - W_y = T_0 S_{üretim} \quad (3.40)$$

Tümden tersinir bir hal değişimi için tersinir iş ve yararlı iş terimleri eşittir ve tersinmezlik sıfırdır.

Ekserji, bir gaz veya sıvı akımından veya bir kütleden referans (başlangıç) durumuna göre dengede olmaması durumunda elde edilebilecek maksimum iştir. Faydalı iş olarak kazanılamayan ekserji kaybolur. Diğer bir tanıma göre ekserji, herhangi bir akan veya depolanmış sistemdeki sıcaklık, basınç, entalpi ve ısıl değer gibi mevcut şartlardan çevredeki (kütledeki-enerji kaynağındaki) şartlara göre gerçekleştirilebilecek maksimum iş potansiyelidir. Bu ifadelere göre kontrol kütlesi ölü halde ise kombine sistemden iş alamaz. Durgun ölü halde değilse iş alma potansiyeli vardır. Kontrol kütlesi belli bir halden ölü hale giderken kombine sistem tarafından yapılabilecek maksimum iş vardır. Maksimum iş ancak değişimi tersinir olursa ve kontrol kütlesi ölü hale ulaşırsa elde edilir.

Ekserji analizi yapmanın birçok açıdan önemi mevcuttur. Enerji kaynakları kullanımının çevreye olan etkilerinin mümkün olabilecek en iyi şekilde belirlenmesini sağlar. Enerji sistem tasarımları ve analizleri için termodinamiğin ikinci yasasıyla birlikte kütle ve enerjinin korunumu kanunlarını kullanan başlıca bir yöntemdir. Verimli kaynak kullanımın arttırılmasını amaç edinen uygulanabilir bir tekniktir. Belirlenmesi gereken atık ve kayıpların hakkında bulguları ortaya çıkarılır. Bu teknik mevcut sistemler üzerinde verimsizlikleri azaltarak daha verimli sistemlerin tasarımların yapılabilirliğini gösteren bir yöntem sunar (Hepbaşlı, 2008). Enerji ve ekserjinin termodinamik açıdan kıyaslanması Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Enerji ve ekserji kavramlarının karşılaştırılması (Dinçer ve Rosen, 2012).

Enerji	**Ekserji**
Sadece madde ya da enerji akış parametrelerine bağlıdır ve çevresel parametrelere bağlı değildir.	Madde veya enerji akışı ve çevresel parametrelerin her ikisine bağlıdır.
Sıfırdan farklı değerleri vardır (Einstein'ın bağıntısına göre, mc^2 ye eşittir).	Sıfıra eşittir (Çevreyle dengede olarak ölü durumda).
Tüm süreçler için termodinamiğin 1. yasasıyla gösterilir.	Sadece tersinir süreçler için termodinamiğin 1. yasasıyla gösterilir (Tersinmez süreçlerde, kısmen yada tamamen yok olur).
Tüm süreçler için termodinamiğin ikinci yasasıyla sınırlıdır (Tersinir olanlarda dahil).	Termodinamiğin ikinci yasası nedeniyle tersinir süreçler için sınırlı değildir.
Hareket ya da hareketi üretme kabiliyetidir.	İş ya da iş üretme kabiliyetidir.
Bir süreçte her zaman korunur; ne vardan yok, ne de yoktan var edilir.	Tersinir süreçlerde her zaman korunur, ama tersinmez süreçlerde her zaman tüketilir.
Miktarın (niceliğin) bir ölçüsüdür.	Niceliğin ve entropi nedeniyle niteliğin (kalitenin) bir ölçüsüdür.

Kapalı bir sistemden elde edilebilecek en çok yararlı işi tanımlayan kapalı sistem ekserjisi (E_x), termodinamiğin birinci ve ikinci yasasının birleştirilip, entropi üretimi sıfır alınarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E_x = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) \qquad (3.41)$$

Kapalı sistemler için tersinir iş, ekserji bağıntısında son hal ölü hal (0) yerine (2) konularak elde edilir.

$$W_{tr} = (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2) + P_0(V_1 - V_2) = (E_1 - E_2) \qquad (3.42)$$

Çevre dışındaki T_R sıcaklığındaki madde veya ortamla Q_R miktarda ısı geçişi olduğunda yukarıda verilen tersinir iş denkleminden $Q_R\left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right)$ terimi çıkarılırsa aşağıdaki denklem yazılır. Q_R ' nin işareti ısı alışverişinin olduğu madde veya ortama göre alınmalıdır.

$$W_{tr} = (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2) + P_0(V_1 - V_2) - Q_R\left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right) \qquad (3.43)$$

Kimyasal tepkimenin olduğu sistemler için mol başına ve toplam ekserji olarak verilmiştir.

$$e_x = (h - h_0) - T_0(s - s_0) + R.T_0.\ln(x) + e_x(T_0, P_0) \qquad (3.44)$$

$$E_x = n\{(h - h_0) - T_0(s - s_0) + RT_0\ln(x)\} + E_x(T_0, P_0) \qquad (3.45)$$

n mol sayısını, x mol kesrini, R ideal gaz sabitini ve 0 indisi çevre şartlarını gösterir. $e_x(T_0, P_0)$ terimi çevreye göre kimyasal ekserjiyi tanımlar ve aşağıda verilen bağıntıdan hesaplanır.

$$E_x(T_0, P_0) = n\left[-\Delta G(T_o, P_o) + R\,T_o\ln\left(\frac{\Sigma(x°)\text{giren}}{\Sigma(x°)\text{ürün}}\right)\right] \qquad (3.46)$$

Burada $\Delta G(T_0,P_0)$, tepkimeye giren ve çıkan ürünlerin Gibbs serbest oluşum entalpileri arasındaki farktır. x^0, tepkimeye giren ve çıkan ürünlerin çevredeki mol kesirleridir.

3.7. Ekserji Verimi

Ekserji verimi iş yapan makineler için makineden elde edilen gerçek işin elde edilebilecek en çok işe (tersinir iş) oranı olarak tanımlanır.

$$\eta_{II} = \frac{W}{W_{tr}} \tag{3.47}$$

Ekserji verimi iş gerektiren makineler için makinede gerekli en az işin (tersinir iş) gerçek işe olarak tanımlanır.

$$\eta_{II} = \frac{W_{tr}}{W} \tag{3.48}$$

İş üretmeyen veya gerektirmeyen hal değişimlerini de içeren genel bir ikinci yasa verimine ihtiyaç vardır. Tersinir hal değişimlerine ne kadar yaklaşıldığını belirlemek amacıyla ikinci yasa verimi tanımlanır. Ekserji (kullanılabilirlik) tamamen yokedildiğinde ikinci yasa verimi sıfır değerini alacaktır. Ekserji tamamen korunduğunda ikinci yasa veriminin değeri bir olacaktır. Bu durumda ikinci yasa verimi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\eta_{II} = \frac{\text{sistemden elde edilen ekserji}}{\text{sisteme sağlanan ekserji}} = 1 - \frac{(\text{yok edilen ekserji(tersinmezlik)})}{\text{sisteme sağlanan ekserji}} \tag{3.49}$$

Tersinir hal değişiminde, tersinmezlik sıfır olacağından sağlanan ekserjinin tümü sistemden geri kazanılabilecektir. Sisteme sağlanan ve sistemden elde edilen ekserjinin tanımına göre farklı ikinci yasa verimleri tanımlanabilmektedir. Ancak, sistemden elde edilen ekserji ile yokedilen ekserjinin toplamı, sisteme sağlanan ekserjiye eşit olmak zorundadır.

Tez kapsamında ekserji, entalpi aktarımı cinsinden belirlendi. Ancak, sisteme iş yapıldığından ve sistemden soğutucu ortama ısı verildiğinden ikinci yasa veriminde bunlarla ilgili ekserji ilave edilerek aşağıdaki şekilde ifade edildi.

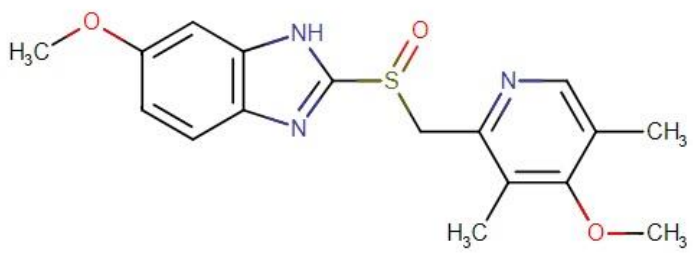
$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] \tag{3.50}$$

4. HAM OMEPRAZOL VE ÜRETİM SÜRECİ

4.1. Ham Omeprazol'un Tanımlanması

Omeprazol, 5–metoksi–2–[[[4–metoksi–3,5–dimetil–2–piridinil]metil]sülfinil]–lH benzimidazol ($C_{17}H_{19}N_3O_3S$) adı verilen, iyi bilinen bir proton pompası inhibitörüdür (PPI) ve gastrik, ülserler ve reflü tehdidi için LOSEC veya PRILOSEC olarak piyasadadır (Mcmanus vd., 2001). Omeprazol'un molekül yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir.

Kükürtlü bileşikler ve sülfoksitler son yıllardır araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Birçok biyolojik olarak aktif etken maddeler stereojenik kükürt ve sülfonil atomlarına sahiptir. Bunların en önemlileri, PPI olan güçlü bir antiülser maddesi sınıfı sülfonil benzimidazollerdir. Bu ailenin önde gelen üyesi omeprazol, 1997 yılında dünyanın en çok satan ilaç ve 2003 yılında yedinci en çok satan ilaç olmuştur (Bhaleraou vd., 2010).



Şekil 4.1. Omeprazol molekül yapısı (Anonim, 2019 a).

Omeprazol'un yapısı incelendiğinde, Şekil 4.1'de görüldüğü gibi iki ana bileşikten meydana gelmektedir. Bu bileşikler 3,5-dimetil-4metoksi-2-klorometil pridin HCI ve 2-merkapto-5metoksi-Benzimidazol'dur. 3,5-dimetil-4metoksi-2-klorometil pridin HCI ve 2-merkapto-5metoksi-Benzimidazol NaOH varlığında birleşerek 5-metoksi-2-((4-metoksi-3,5-dimetilpiridinil-2)metiltiyo)-lH-benzidimidazol'u oluşturur. Omeprazol hakkındaki sentez ve diğer işlemler omeprazol üretim süreci bölümünde daha detaylı açıklanmıştır. Çizelge 4.1'de omeprazolün fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Omeprazol fiziksel özellikleri (Anonim, 2005).

Adı	Omeprazole
Kabul Numarası	DB00338 (APRD00446)
Sınıf	Küçük molekül
Grup	Onaylı, Araştırılan, Veteriner onaylı
Eş Anlamlıları	OMEP, Omeprazol, Omeprazole, Omeprazolum
Kimyasal Formülü	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$
IUPAC Adı	5-metoksi-2-[[4-metoksi-3,5-dimetil-2-piridinil)metil]sülfinil]-lH benzimidazol
Ağırlık	Ortalama: 345.416 kg/mol Monoizotopik pik: 345.114712179 kg/mol
Fiziksel Hali	Katı
Erime Noktası	156^0C (312.8°F)
Kaynama Noktası	Mevcut değil
Çözünürlük	35.4 [μg/mL]
Buhar Basıncı	9.2x10$^-$13 mmHg-25^{o}C (Tahmini)
pH	Zayıf Baz
Renk	Kırık beyaz- beyaz

4.2. Farmakolojik Özellikleri

Omeprazol, gastrik asit salgılanmasını engelleyen ikame edilmiş bir benzimidazol grubundan bir üyedir. Omeprazol, anti-kolinerjik veya H_2 antihistaminik özellikleri sergilemeyen PPI adı verilen bir anti-çökeltici bileşik sınıfına aittir. Bu sınıftaki ilaçlar, gastrik parietal hücresinin salgı yüzeyinde H+, K+, -ATPase enzim sisteminin (proton pompası) spesifik inhibisyonuyla gastrik asit salgılanmasını baskılar. Omeprazol ve lansoprazol, jelatin kapsüllerde enterik kaplı granüller halinde oral uygulama için kullanılabilir (Phillips, 2010).

Rabeprazol ve pantoprazol gibi diğer proton pompa inhibitörleri şeker kaplı (bağırsakta çözünen kaplama) dozaj formları olarak sağlanır. Önceki tekniğin enterik dozaj formları, asite karşı kararsız oldukları için kullanılmıştır. Bu nedenle, bu ilaçların

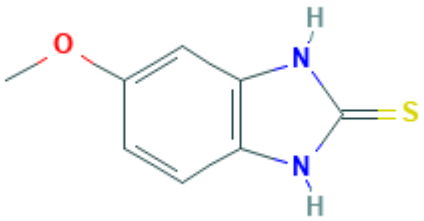
emilmeden önce düşük pH mide asidine maruz kalmaması önemlidir. Bu ilaçlar alkali pH ortamında kararlı olmasına rağmen, mide asidi gibi düşük pH ortamında hızla tahrip olurlar. Bu nedenle, mikro kapsül veya enterik kaplama bozulursa önceki tekniğin dozaj formları (film kaplı tabletler) mide içindeki mide asidi tarafından bozulmaya maruz kalır (Phillips, 2010).

Omeprazol'ün veya diğer proton pompa inhibitörlerinin dozaj aralığı, yaklaşık 2 mg / gün'den yaklaşık 300 mg / güne kadar değişebilir. Örneğin, standart yaklaşık yetişkin günlük dozajı tipik olarak 20 mg omeprazol, 30 mg lansoprazol, 40 mg pantoprazol, 20 mg rabeprazol, 20 mg esomeprazol ve farmakolojik olarak eşdeğer pariprazol ve leminoprazol'dur (Phillips, 2010).

4.3. Bileşenleri Hakkında Genel Bilgiler

4.3.1. 2-Merkapto-5-Metoksi Benzimidazol

2-merkapto-5-metoksi benzimidazol ($C_8H_8N_2OS$) bileşiği, omeprazolün sentezi için gerekli olan önemli bir ara maddedir. Omeprazol için talep arttığından, sentez yöntemlerinin geliştirilmesi muazzam bir araştırma konusu olmuştur. Bu, ara madde olan 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol bileşiğinin kolay erişilebilir olmasını gerektirir (Mahajan vd. 2006). 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol bileşiğinin molekül yapısı Şekil 4.2' de ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



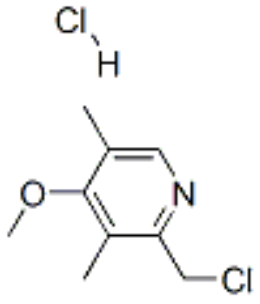
Şekil 4.2. 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol molekül yapısı (Anonim, 2019 b).

Çizelge 4.2. 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol özelikleri (Anonim, 2019 c).

IUPAC Adı	2-Merkapto-5-Metoksi Benzimidazol 5-methoxy-1,3-dihydrobenzimidazole-2-thione
Molekül Formülü	$C_8H_8N_2OS$
Molekül Ağırlığı	180.225 g/mol
Birim Boyutu	20 mg- 50 mg
Depolama Koşulları	Buzdolabı, inert atmofer altında
Nakliye Sıcaklığı	0-5^oC
Görünüm	Kırık beyaz katı

4.3.2. 3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Piridin HCI

Omeprazol'un yapısına katılan diğer bir bileşen 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI ($C_9H_{13}CI_2NO$)'dir. Katı şekilde bulunduğu için suda çözüldükten sonra işleme alınır. Şekil 4.3'te 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI'in molekül yapısı ve Çizelge 4.3'te 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI'in bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.



Şekil 4.3. 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI yapısı (Anonim, 2018 a).

Çizelge 4.3. 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI özellikleri (Anonim, 2018 b).

UIPAC Adı	2-(chloromethyl)-4-methoxy-3,5-dimethylpyridine hydrochloride
Birim Boyutu	20 mg – 50 mg
Molekül Ağırlığı	222,11 kg/kmol
Yoğunluğu	0,859 kg/m^3
Molekül Formülü	$C_9H_{13}CI_2NO$
Depolama Koşulları	Buzdolabı, inert atmofer altında
Nakliye Sıcaklığı	0-5^oC
Görünüm	Beyaz katı
Diğer adları	2-(Chloromethyl)-4-methoxy-3,5-dimethyl-pyridine Hydrochloride; 2-(Chloromethyl)-3,5-dimethyl-4-methoxypyridine Hydrochloride
Erime Noktası	125-132°C

3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI, Omeprazol sentezinde önemli bir ara, bir proton pompası inhibe edici anti-ülseratiftir ilaç yardımcı maddesidir. (Anonim, 2018 a)

4.4. Teorik Üretim Prosesi

3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI ve 2-merkapto-5-metoksi benzimi-dazol, omepraol sülfür ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) bileşiği elde etmek için sulu metanolde bir baz olarak sodyum hidroksitin varlığında yoğunlaştırılır (Şekil 4.4).

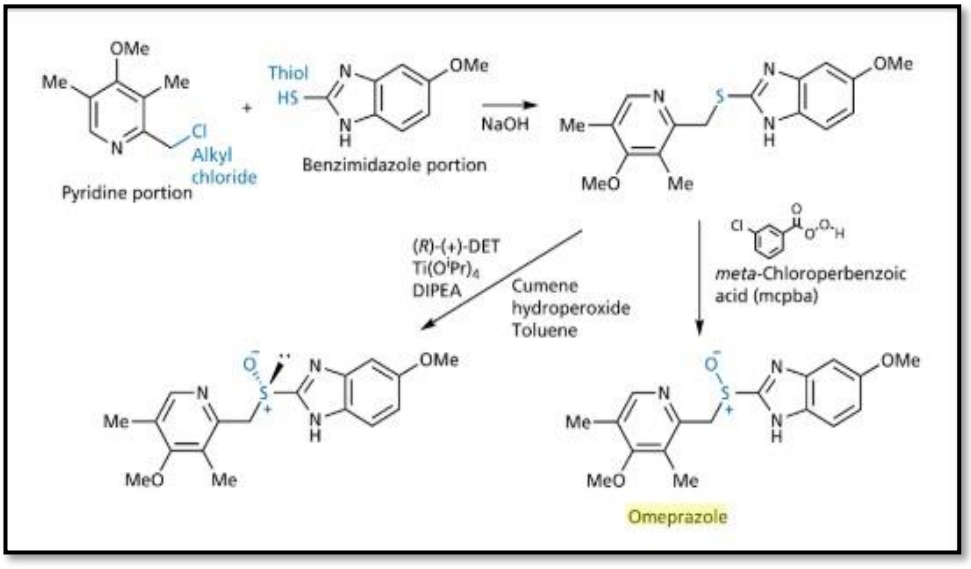
Omeprazol sülfür ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) bileşiği ham omeprazol ($C_{17}H_{19}N_3O_3S$) elde etmek için katalizör olarak meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ile oksitlenir. Ham omeprazol, asit baz işlemiyle saflaştırılır, ardından ışığa duyarlı bir katı halinde saf omeprazol elde etmek için metanol ve diklorometan veya diğer adıyla metilen klorür (DCM) karışımı içinde kristalleştirilir. Ham omeprazol, diklorometan su içine alınır ve berrak bir çözelti olarak omeprazol sodyum elde etmek için sodyum hidroksit çözeltisi

ilave edilir ve bu çözelti ile yıkanır. Metilen klorür ve çözünmeyen katıları ayırmak için süzülür. Bu süzüntüye, omeprazolü izole etmek için sulu etil asetat çözeltisi damla damla ilave edilir (Anonim, 2017).

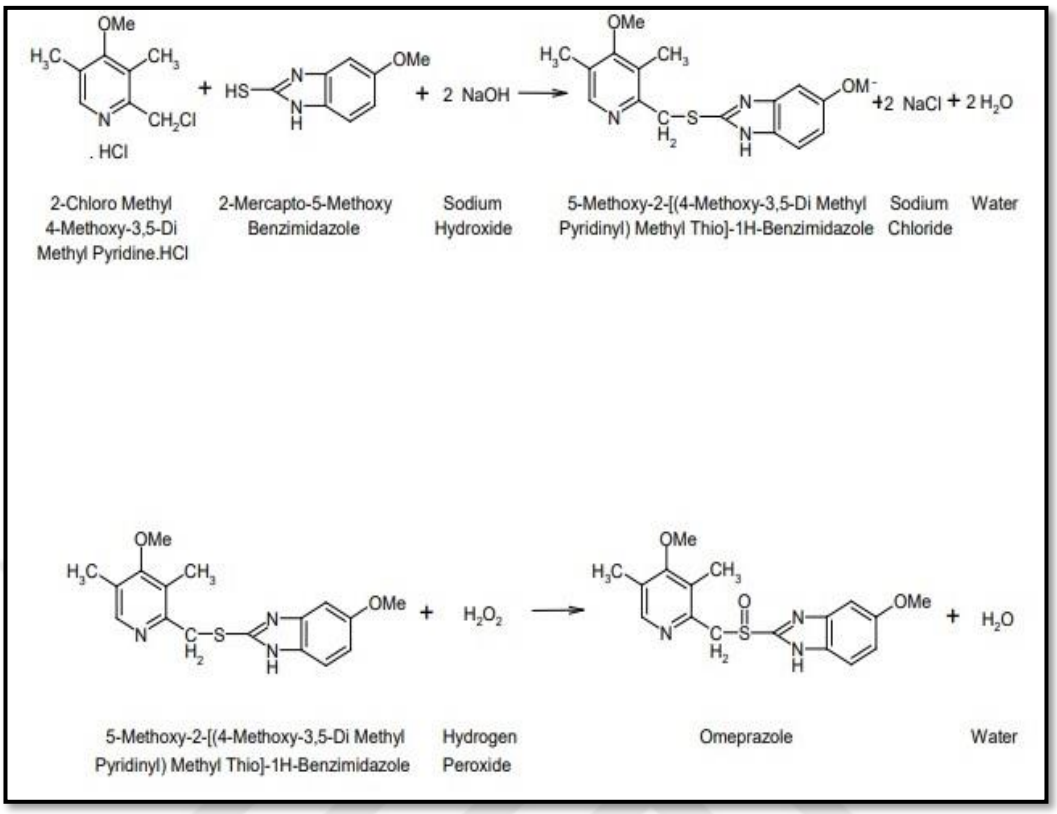
Geliştirilen sürecin düzenlemesinde oksitleyici madde olarak meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) kullanılır. Tercihen oksidasyon baz reaksiyonu; metanol, etanol, izopropanol, n-propanol, n-bütanol, izobutanol, toluen; seçilen hidrokarbon, ksilen, dietil eter seçilen eter, diizopropil eter, tetrahidrofuran, etil asetat veya bunların karışımından seçilen alkol içinde gerçekleştirilir (Patel vd., 2009).

Metilen klorür (DCM), kloroform, dietil eter veya etil ester gibi çözücüler, yeterli miktarlarda kullanılırlarsa, sulu çözeltilerle temas halinde iki katman oluşturacaklardır. Etanol, metanol, tetrahidrofuran (THF) ve aseton genellikle ekstraksiyon için uygun değildir, çünkü çoğu sulu çözeltiyle tamamen karışabilirler. Bununla birlikte, bazı durumlarda, belli miktarlarda tuz ilavesiyle faz ayrılması mümkündür (Anonim, 2013).

Bileşik formülü meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) katalizörü varlığında % 50 hidrojen peroksit (H_2O_2) ile oksitlenir. Reaksiyon, -10°C ile 50°C'lik bir sıcaklıkta veya yaklaşık -5°C ila 10°C'de gerçekleştirilir. Tüm reaksiyon süresi, yaklaşık 10 dakika ile yaklaşık 3 saattir (Şekil 4.5).



Şekil 4.4. Ham omeprazol sentezi (Patrick, 2013).



Şekil 4.5. Ham omeprazol sentezi iki basamaklı gösterim (Patrick, 2013).

4.5. Üretim Aşamaları

Ham Omeprazol üretimi on yedi (17) aşamaya ayrılmıştır. Aşamalarda yapılan işlemler ile ilgili bilgiler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Süreç aşamalarının isimlendirilmesi

Aşamalar	**Süreç Adımı**
1.Aşama	Merkapto çözeltisinin hazırlanması
2. Aşama	Piridin HCI çözeltisinin hazırlanması
3-1.Aşama	Sentez ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$)
3-2. Aşama	Metilen klorür ilavesi ile faz ayırma
4.Aşama	Metilen klorür fazının NaOH ile yıkanması
5.Aşama	Distile su ile metilen klorür fazının yıkanması ve metilen klorür fazının sıcaklığının ayarlanması
6.Aşama	Oksidasyon çözeltisinin hazırlanması
7.Aşama	Oksidasyon çözeltisi ilavesi ile reaksiyon oluşumu (Omeprazol)
8.Aşama	Sodyum tiyosülfat çözeltisinin hazırlanması
9.Aşama	Su sıcaklığının ayarlanması
10-1.Aşama	Metilen klorür fazının NaCI çözeltisi ile yıkanması
10-2.Aşama	Metilen klorür fazının sodyum tiyosülfat çözeltisi ile karıştırılması
11.Aşama	Sodyum bikarbonat çözeltisinin hazırlanması
12.Aşama	Metilen klorür fazı ile sodyum bikarbonat çözeltisinin karıştırılması
13.Aşama	Distilasyon
14.Aşama	Çöktürme
15.Aşama	Etil asetat hazırlanması
16.Aşama	Santrifüj-Filtreleme
17.Aşama	Kurutma

4.6. Üretimde Kullanılan Maddeler

Ham omeprazol sentezi için kullanılan hammaddeler, yardımcı maddeler, çözücü, faz ayırma için kullanılan maddeler, yıkama malzemesi, katalizör ve diğer maddeler Bölüm 4.4'de açıklanmıştır. Bu maddeler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Üretimde kullanılan maddeler

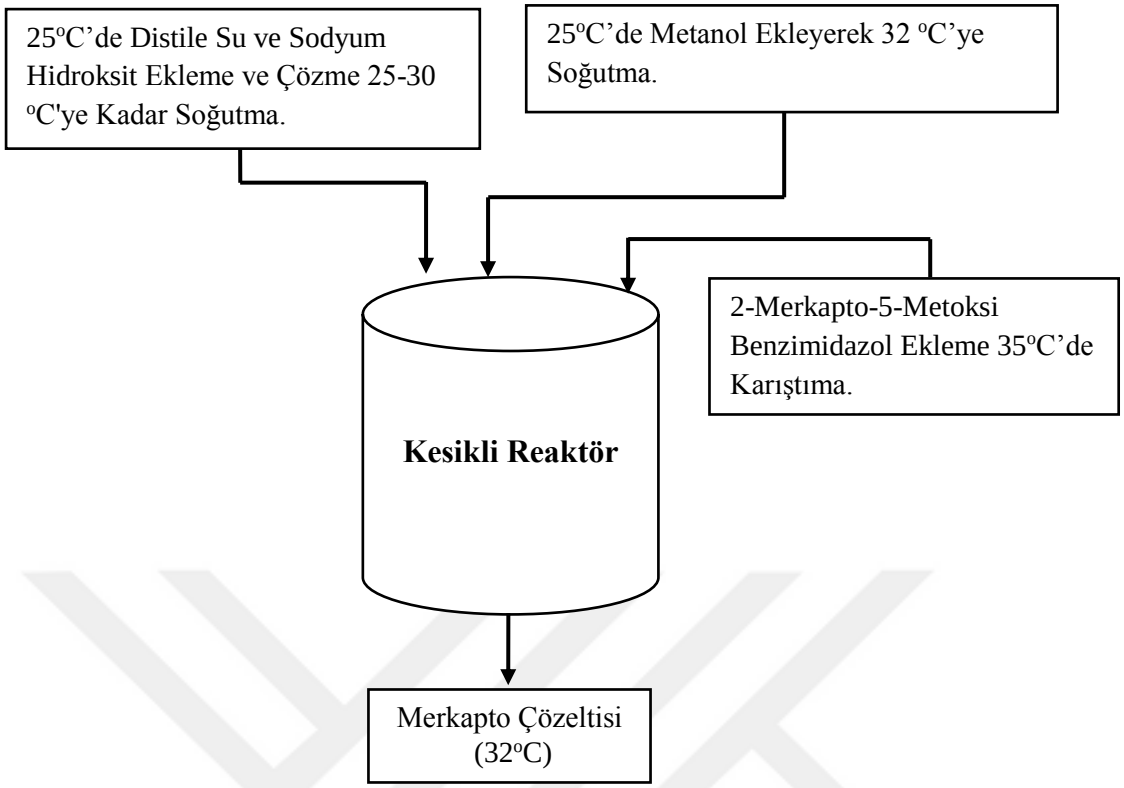
No	Bileşen
1	Sodyum Hidroksit (NaOH)
2	Distile Su (H_2O)
3	Metanol (CH_3OH)
4	2-Merkapto-5-Metoksi Benzimidazol ($C_8H_8N_2OS$)
5	3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI ($C_9H_{13}CI_2NO$)
6	Metilen Klorür (CH_2CI_2)
7	n-Bütanol (n-C_4H_3OH)
8	Sodyum Bikarbonat ($NaHCO_3$)
9	Etil Asetat ($C_4H_8O_2$)
10	Sodyum Tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$)
11	Hidrojen Peroksit (H_2O_2)
12	Meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA)
13	Sodyum klorür (NaCI)

4.7. Üretim Akışı ve Sistem Sınırları

Aşamalara ayrılan üretim süreci bu bölümde akış şeması halinde gösterilmiştir. Aşamalar sistem sınırlarını göstermektedir. Yılda 240 ton ham omeprazol üretimi için reaktörlere girmesi gereken madde miktarları kütle denkliği bölümünde hesaplanmıştır. Bu bölümde sadece süreç akışı verilmiştir.

1.Aşama: Merkapto Çözeltisinin Hazırlanması

Merkapto çözeltisinin hazırlanması ile ilgili akış şeması Şekil 4.6'da verilmiştir. Önce reaktör 1'e distile su eklenir ve reaktör karıştırılırken su ile aynı oranda NaOH eklenir ve tamamen çözülünceye kadar karıştırılır. Karıştırma esnasında reaktör sıcaklığı 60-80^oC'ye ayarlanır. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra NaOH çözeltisi 25-30^oC'ye soğutulur. Bu işlem reaktör ceketine soğutma suyu bağlanılarak yapılır. Daha sonra reaktöre metanol ilave edilir.

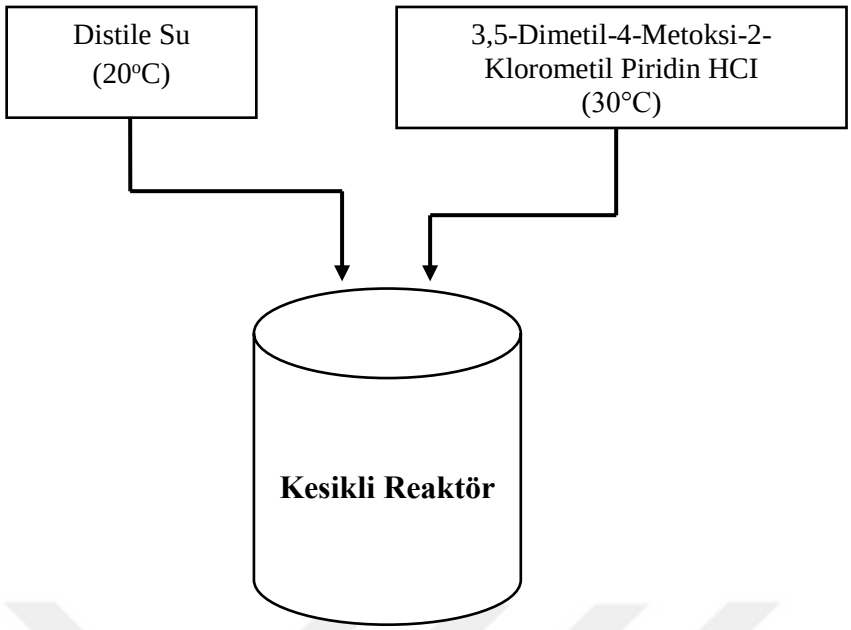


Şekil 4.6**.** Aşama 1'in akış şeması

Reaktör sıcaklığı kendiliğinden 45-55ºC'ye yükselir. Reaktör sıcaklığı reaktör ceketine soğutma suyu bağlanarak 30-35ºC'ye soğutulur. Reaktöre 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol çözeltisi eklenir. Daha sonra 35ºC'de 30-45 dakika 30-40 Hertz devirde karıştırarak merkapto çözünür. Karışım sıcaklığı 32ºC'ye ayarlanır. İşlem kesikli reaktörde gerçekleşir. Karışım sonucu oluşan merkapto çözeltisi; distile su, NaOH, metanol ve 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol içerir.

2. Aşama: Piridin HCI Çözeltisinin Hazırlanması

Başka bir kesikli reaktöre distile su eklenir ve sıcaklığı 20-25ºC'ye ayarlanır. Bu reaktöre 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI eklenir. Reaktör 27ºC'de karıştırılarak 3,5 dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI çözülür. Şekil 4.7'de bu aşama için akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.7. Aşama 2'nin akış şeması

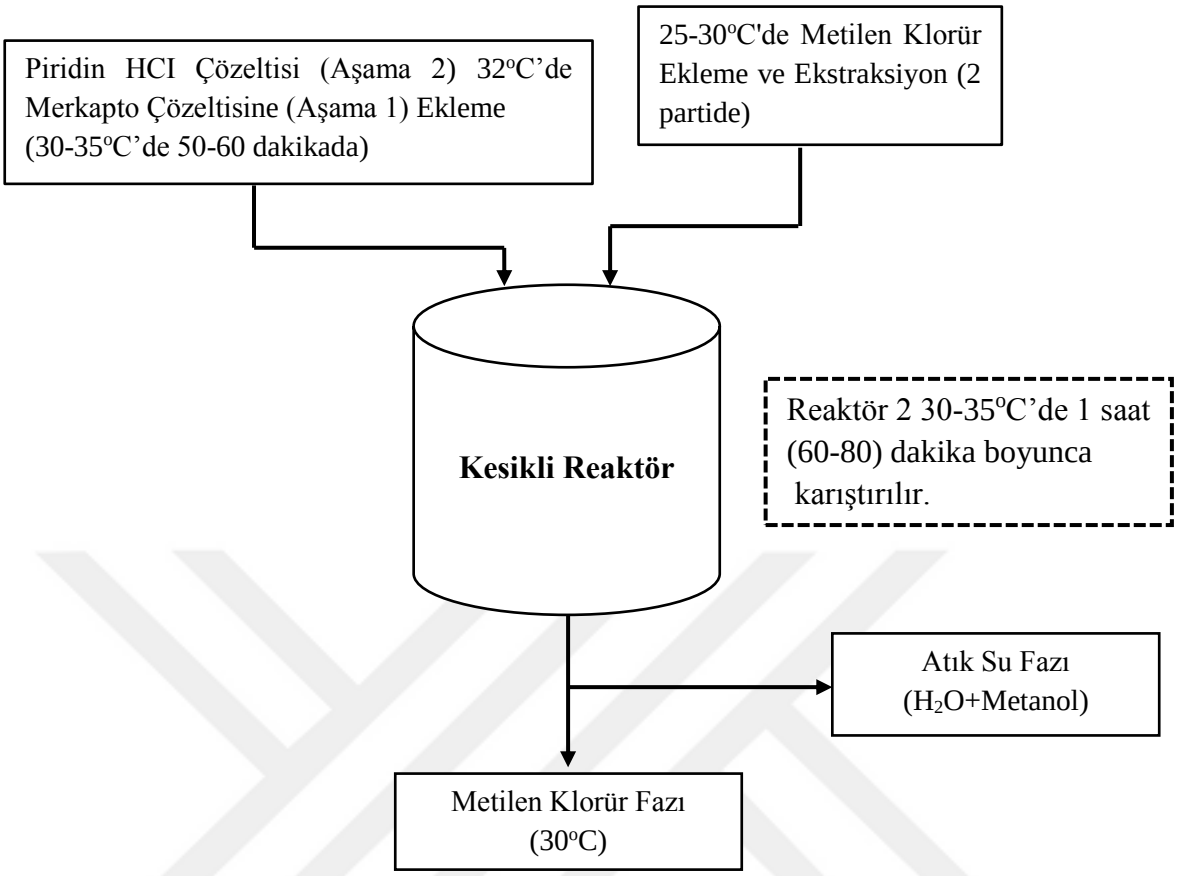
3. Aşama: Sentez ve Metilen klorürle Faz Ayırma Aşaması

Bu aşama sentez işlemlerini (3-1. Aşama) ve metilen klorür ilavesi ile faz ayırma işlemlerini (3-2. Aşama) içerir. Bu aşamalara ait akış şeması Şekil 4.8'de verilmiştir. Aşama 3-1'de gerçekleşen sentez tepkimesi Denklem 4.1'de verilmiştir.

3-1.Aşama-Sentez: Aşama 2'deki piridin HCl ($C_9H_{13}CI_2NO$) çözeltisi 50-60 dakika süre ile aşama 1'de elde edilen merkapto ($C_8H_8N_2OS$) çözeltisine 30-35°C'de ilave edilir ve reaktör 60-80 dakika bu sıcaklıkta karıştırılır.

3-2.Aşama-Metilen Klorür İlavesi ile Faz Ayırma: Sentez karışımına metilen klorür ilave edilir ve 25-30 °C'de karıştırılır, dinlendirilir. Reaktörün altından metilen klorür fazı ayırarak 4. aşamaya aktarılır. Üst taraftan ise su ve metanol içeren atık su fazı ayrılır. Ekstraksiyon işlemi bir kez daha tekrarlanır.

$$C_9H_{13}CI_2NO + C_8H_8N_2OS + 2NaOH \longrightarrow C_{17}H_{19}N_3O_2S + 2NaCI + 2H_2O \quad (4.1)$$

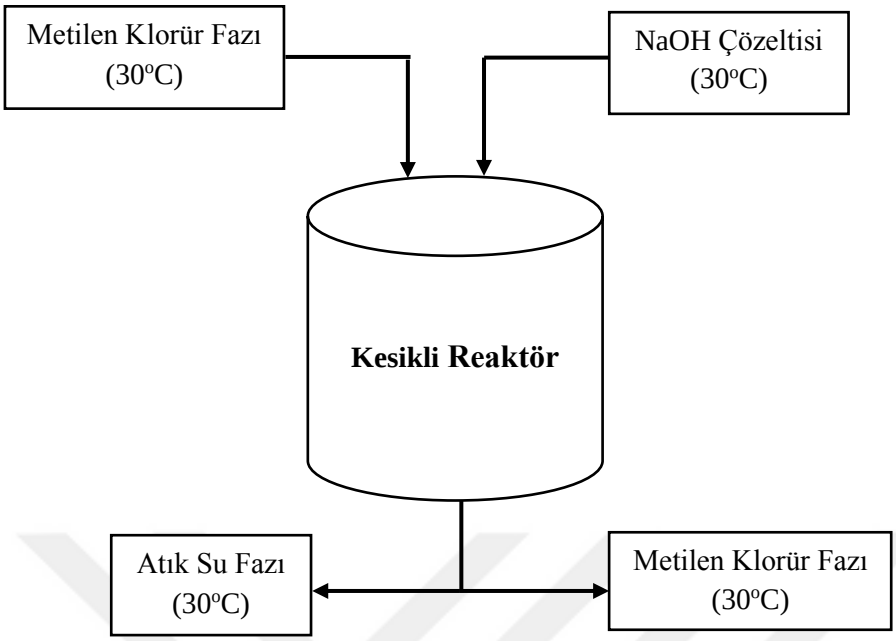


Şekil 4.8. Aşama 3-1 ve 3-2'nin akış şeması

4.Aşama: Metilen Klorür Fazının NaOH İle Yıkanması

Aşama 3'te toplanan metilen klorür fazına önce distile su daha sonra NaOH ilave edilir. Reaktör karıştırılır, çözelti dinlendirilir ve alt metilen klorür fazı reaktör 1'e aktarılır. Bu şekilde NaOH çözeltisi ile metilen klorür fazı yıkanmış olur. Reaktöre giren metilen klorür fazı; omeprazol sülfür ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$), metilen klorür, NaCI içerir.

Karıştırma işlemi sonunda metilen klorür fazı, atık su fazından ayrılır. Atık su fazı, NaOH ve su içerir. Şekil 4.9'da bu aşamanın akış şeması gösterilmiştir.

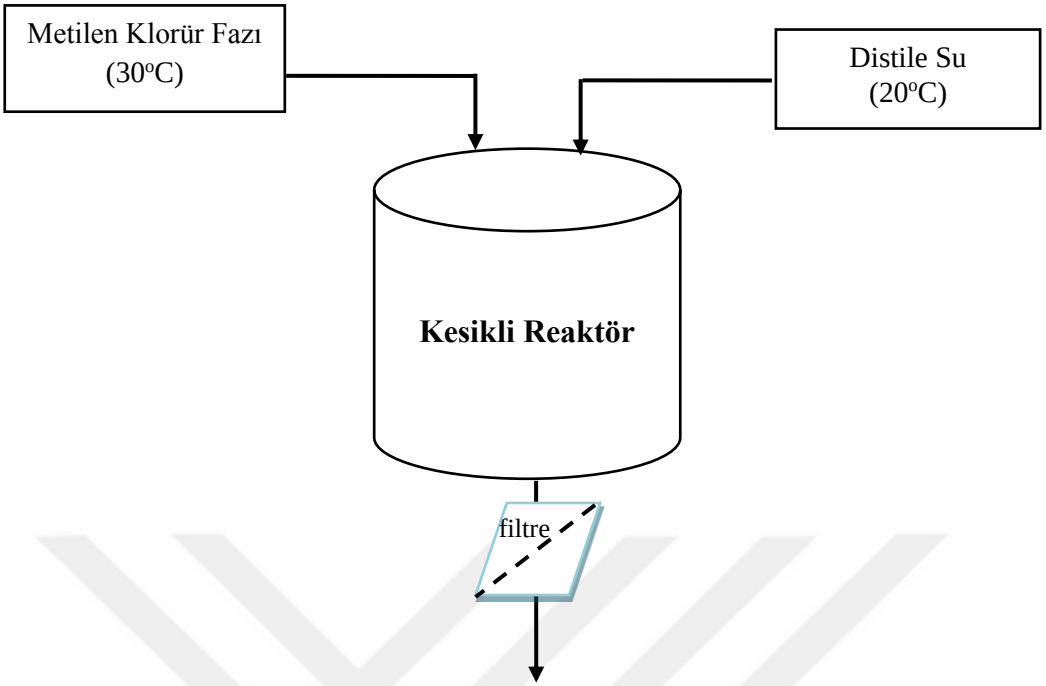


Şekil 4.9. Aşama 4'ün akış şeması

5.Aşama: Distile Su ile Metilen Klorür Fazının Yıkanması ve Metilen Klorür Fazının Sıcaklığının Ayarlanması

Aşama 4'ten çıkan metilen klorür fazına deiyonize su ilave edilir. Reaktör karıştırılır, çözelti dinlendirilir. Alt metilen klorür fazı kartuş filtreden geçilir ve başka bir reaktöre aktarılır. Reaktörde kalan su fazı da arıtma ünitesine gönderilir. Süreç akışı Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

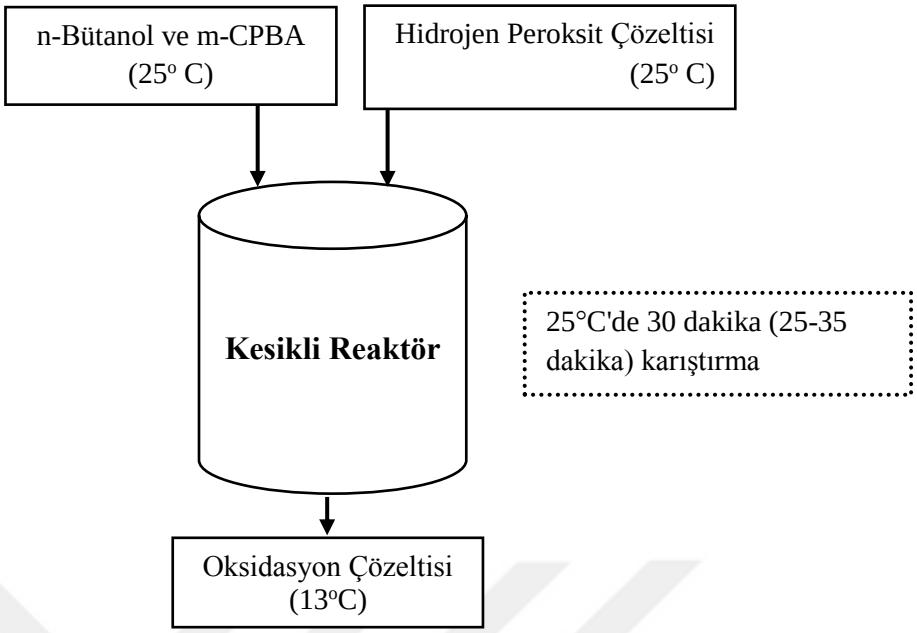
Metilen klorür fazı sıcaklığının 13ºC'de olması için çözelti soğutulur. Metilen klorür fazı gözle görünür kirlilik kalmayıncaya kadar reaktör içinde deiyonize su ile yıkanır. Bu şekilde metilen klorür fazı deiyonize su ile yıkanmış olur. Başlangıçta metilen klorür, $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ ve NaCI içeren metilen klorür fazı yıkama işleminden sonra sadece metilen klorür ve $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ kapsar. Bu aşamadan sonra çıkan atık su fazı ise NaCI ve H_2O içerir.



Şekil 4.10. Aşama 5'in akış şeması

Aşama 6: Oksidasyon Çözeltisinin Hazırlanması

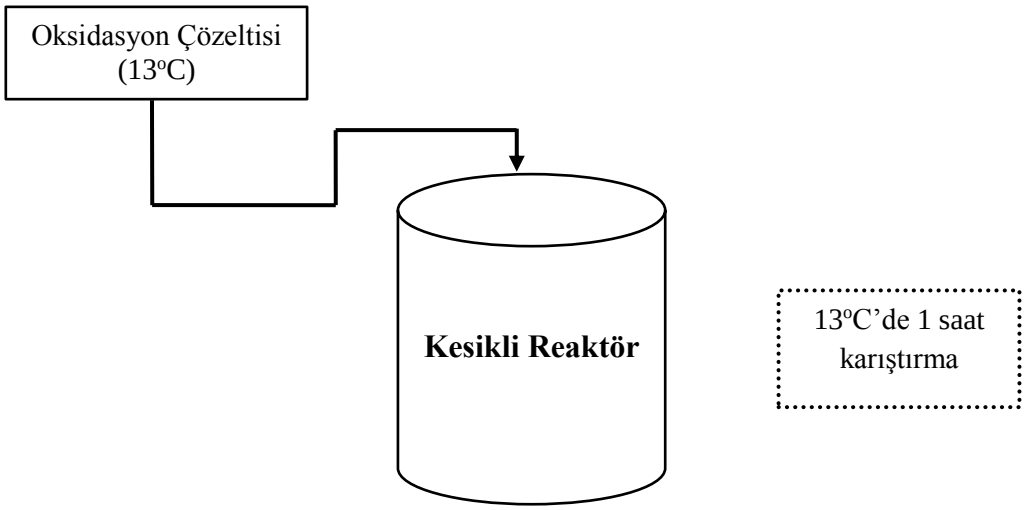
Başka bir reaktöre önce n-bütanol sonra meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) eklenir. Karışımın sıcaklığı 25ºC'ye ayarlanır. Su ve aynı miktarda hidrojen peroksit ilave edilir. Hidrojen peroksit ilavesinden sonra 20-25ºC'de 25-35 dakika süre ile reaktör karıştırılır. Çözelti 10-14 ºC (13ºC)'ye soğutulur. Bu aşamaya ait akış şeması Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Aşama 6'nın akış şeması

Aşama 7: Oksidasyon Çözeltisi İlavesi ile Reaksiyon Oluşumu (Omeprazol)

Aşama 6'da hazırlanan oksidasyon çözeltisi, aşama 5'den sonra elde edilen $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ içeren metilen klorür fazına eklenir ve 13ºC sıcaklıkta bir saat karıştırılır. Bu aşamaya ait akış şeması Şekil 4.12'de ve omeprazolün ($C_{17}H_{19}N_3O_3S$) sentezine ait tepkime Denklem 4.2'de verilmiştir.

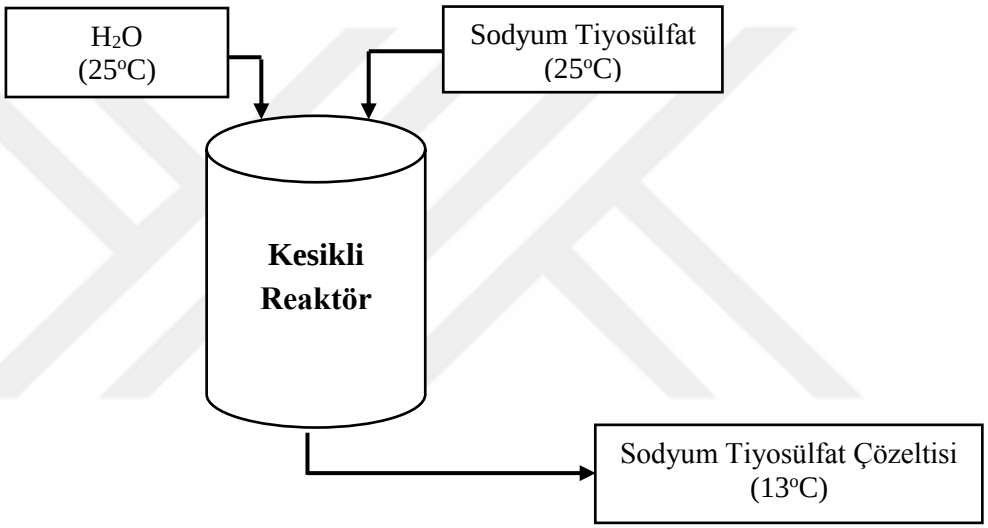


Şekil 4.12. Aşama 7' nin akış şeması

$$C_{17}H_{19}N_3O_2S + H_2O_2 \longrightarrow C_{17}H_{19}N_3O_3S + H_2O \qquad (4.2)$$

Aşama 8: Sodyum Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması

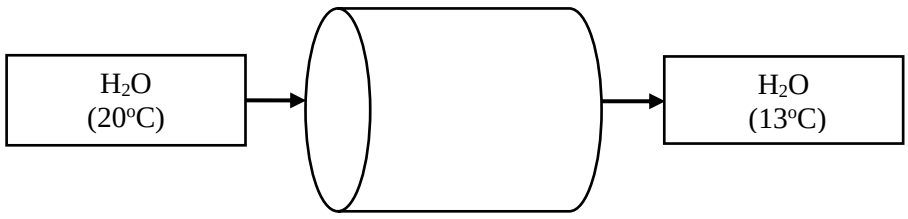
Sodyum tiyosülfat çözeltisinin hazırlığı için başka bir reaktöre su ve sodyum tiyosülfat eklenir ve karıştırılır. Eklenen maddeler ilk halde 25°C sıcaklıkta iken son halde karışımın sıcaklığı 13°C'dir. Sodyum tiyosülfat çözeltisi, sonraki aşamalarda metilen klorür fazının yıkanmasında kullanmak için hazırlanır. Bu aşamaya ait akış şeması Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Aşama 8'in akış şeması

Aşama 9: Su Sıcaklığının Ayarlanması

Reaksiyonu durdurmak için kullanılacak olan H_2O'nun sıcaklığı 13°C'ye ayarlanır. Bunun için başka bir ceketli reaktöre önce 20°C sıcaklıkta H_2O yüklenir daha sonra sıcaklığı 13°C'ye ayarlanır. Bu aşamaya ait akış şeması Şekil 4.14'te verilmiştir.



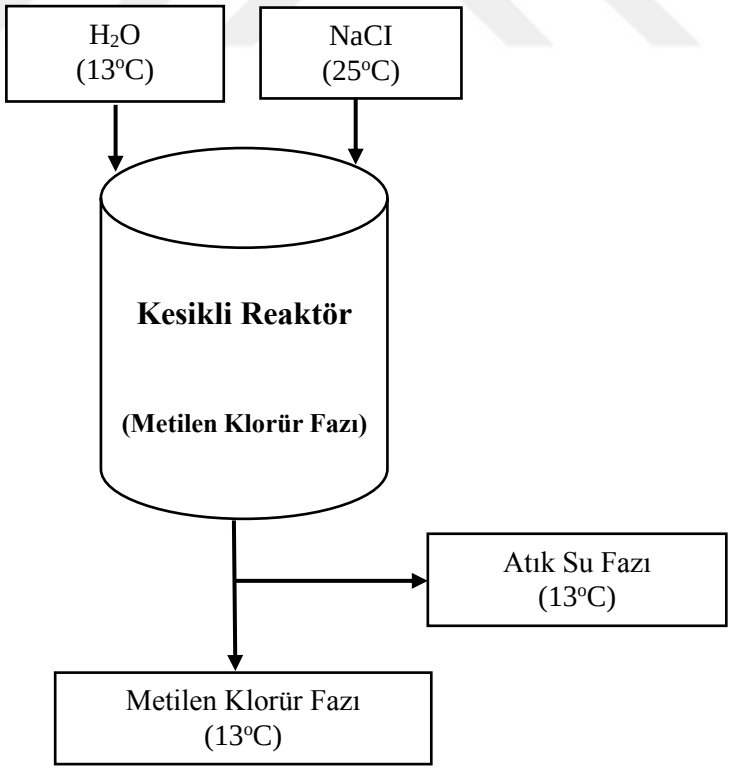
Şekil 4.14. Aşama 9'un akış şeması

Aşama 10: Metilen Klorür Fazının NaCI ile Yıkanması ve Metilen Klorür Fazının Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi ile Karıştırılması

Bu aşama, metilen klorür fazının NaCI çözeltisi ile yıkanması (10-1. aşama) ve metilen klorür fazının sodyum tiyosülfat çözeltisi ile karıştırılması (10-2. aşama) olmak üzere iki kısımdan oluşur.

Aşama 10-1: Metilen Klorür Fazının NaCI Çözeltisi ile Yıkanması

Aşama 10'nun ilk basamağında, aşama 9' da hazırlanan 13°C'deki H_2O, aynı sıcaklıktaki metilen klorür fazının bulunduğu reaktöre ilave edilir. Üzerine 25°C sıcaklıkta NaCI eklenir ve metilen klorür fazının yıkanması sağlanır. Çözelti dinlendirilir ve 13°C sıcaklıkta su ve safsızlık içermeyen alt metilen klorür fazı ayrılır. Süreç akışı Şekil 4.15'de gösterilmiştir. H_2O ve NaCI eklenir ve karıştırırılır. Yıkama sonunda NaCI ve safsızlık içeren su atık su fazı olarak ayrılır. Atık su fazı tesis arıtmasına gönderilir.

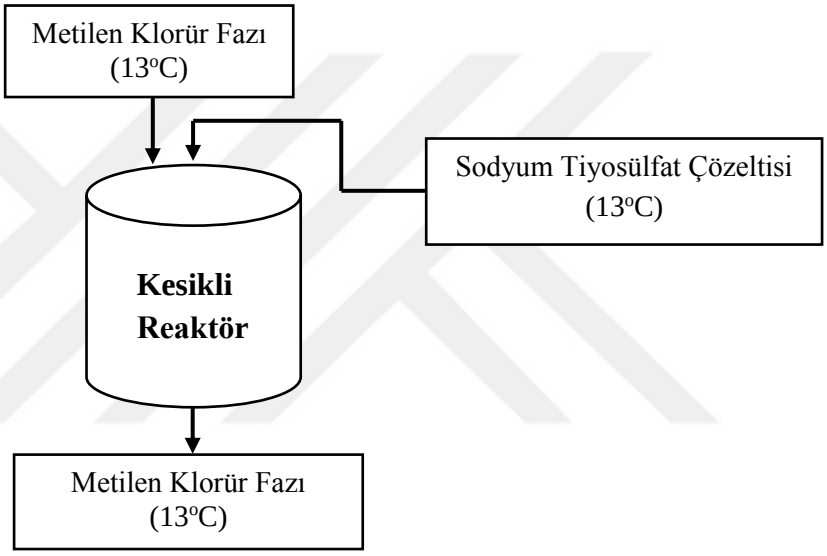


Şekil 4.15. Aşama 10-1'in akış şeması

Aşama 10-2: Metilen Klorür Fazının Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi ile Karıştırılması

Aşama 10-2'de; 13°C sıcaklıktaki alt metilen klorür fazı, aşama 8'de hazırlanan aynı sıcaklıktaki sodyum tiyosülfat çözeltisine eklenir. Süreç akışı Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Başlangıçta metilen klorür fazı, $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ (Omeprazol), metilen klorür, n-bütanol ve m-CPBA içerirken, sodyum tiyosülfat çözeltisi ile karıştırılması sonucunda sodyum tiyosülfat ve su da bileşiminde bulunur.

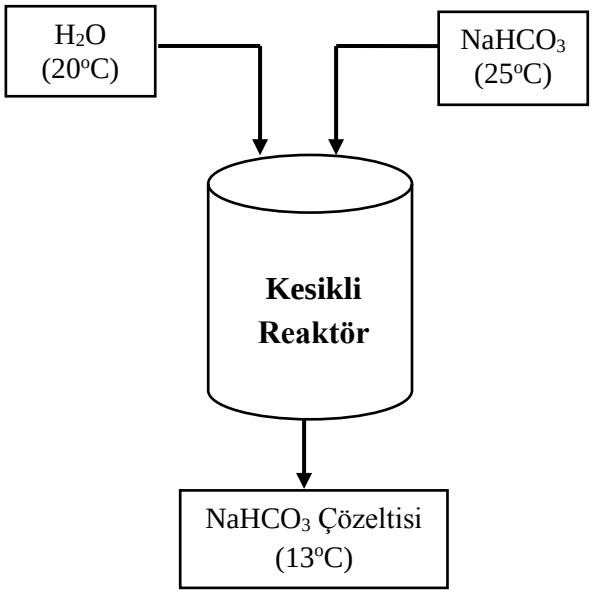


Şekil 4.16. Aşama 10-2'nin akış şeması

Aşama 11: Sodyum Bikarbonat Çözeltisinin Hazırlanması

Bir sonraki süreçte kullanılacak olan sodyum bikarbonat çözeltisinin hazırlığı yapılır. Sodyum bikarbonat çözeltisi ekleneceği çözeltinin pH'ını düzenler. Hazırlanan sodyum bikarbonat çözeltisi ile reaktörden çıkan metilen klorür fazı yıkanarak, metilen klorür karışımındaki suyun ayrılması sağlanır.

Reaktöre 20°C sıcaklıkta distile su eklenir ve üzerine 25°C sıcaklıkta $NaHCO_3$ eklenir. Bileşenler iyice karıştırılır ve 13°C'ye soğutulurlar. Soğutma işlemleri reaktör ceketine soğuk su gönderilmesi ile gerçekleşir. Akış şeması Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

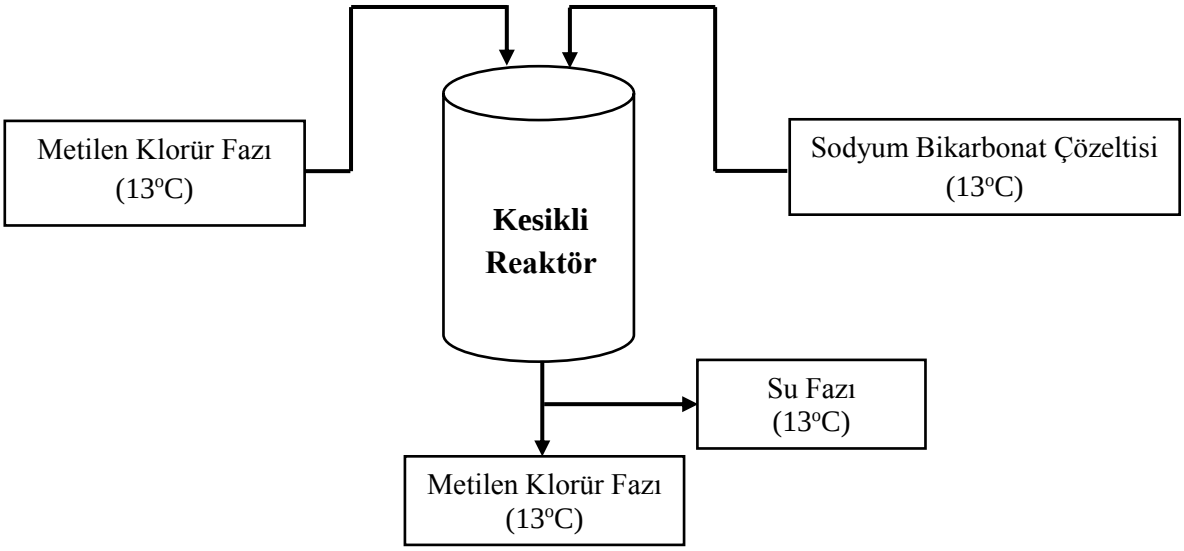


Şekil 4.17. Aşama 11'in akış şeması

Aşama 12: Metilen Klorür Fazı ile Sodyum Bikarbonat Çözeltisinin Karıştırılması

Bu aşamada 13ºC sıcaklıktaki metilen klorür fazı ile aynı sıcaklıktaki sodyum bikarbonat çözeltisi karıştırılır. Çözelti dinlendirilir ve alt metilen klorür fazı bileşimindeki suyu atık su fazında bırakarak ayrılır, atık su fazı arıtmaya gönderilir.

Reaktöre beslenen metilen klorür fazı; m-CPBA, n-bütanol, $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ (Omeprazol), metilen klorür, su ve sodyum tiyosülfat içerir. Ayrıca, karıştırma işleminden sonra metilen klorür fazı bileşimine sodyum bikarbonat geçer. Akış şeması Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

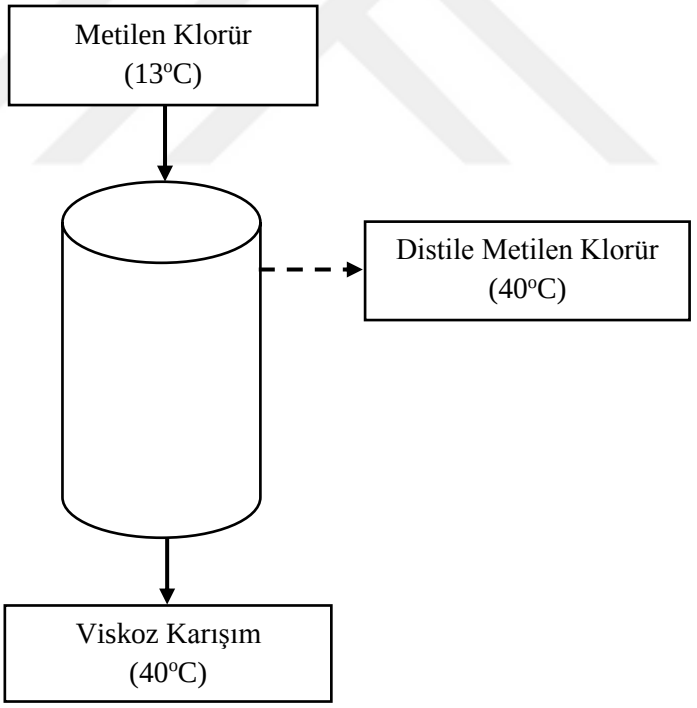


Şekil 4.18. Aşama 12'nin akış şeması

Aşama 13: Distilasyon

Bu aşamada; metilen klorür fazındaki metilen klorürü ayırmak için metilen klorür fazına 13^{o}C sıcaklıkta distilasyon işlemi uygulanır. Reaktör sıcaklığı 40^{o}C sıcaklığa ayarlanır. Süreç sürekli akıştan oluşur. Metilen klorür gelmesi tamamen kesildiğinde ve bütanol distillenmeye başladığında, daha viskoz distilat akışı gözlenir ve distilasyon sonlandırılır.

Distilasyon işlemine giren metilen klorür fazı omeprazol, metilen klorür, n-bütanol, m-CPBA, sodyum tiyosülfat ve sodyum bikarbonat içerir. Distilasyon sonucu metilen klorür ayrılır. Bir sonraki aşamada kullanılmak üzere omeprazol, n-bütanol, m-CPBA, sodyum tiyosülfat ve sodyum bikarbonat distilasyon tankında viskoz karışımı olarak toplanır. Akış şeması Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

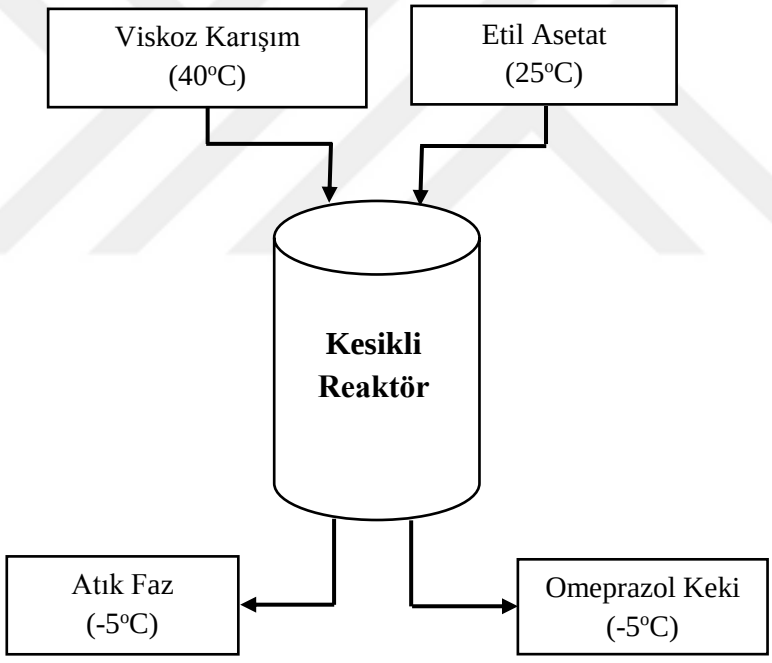


Şekil 4.19. Aşama 13'ün akış şeması

Aşama 14: Çöktürme

Bu aşamada viskoz omeprazol içeren karışıma etil asetat ilavesi yapılır, etil asetat çöktürmeyi sağlayan bir maddedir. Etil asetat ilavesi ile çözelti karıştırılır ve -5^{o}C sıcaklığa soğutulur ve tekrar karıştırılır. İşlem kapalı bir sistemde kesikli bir reaktörde gerçekleşir. Bir miktar n-bütanol omeprazolde nem olarak bulunur.

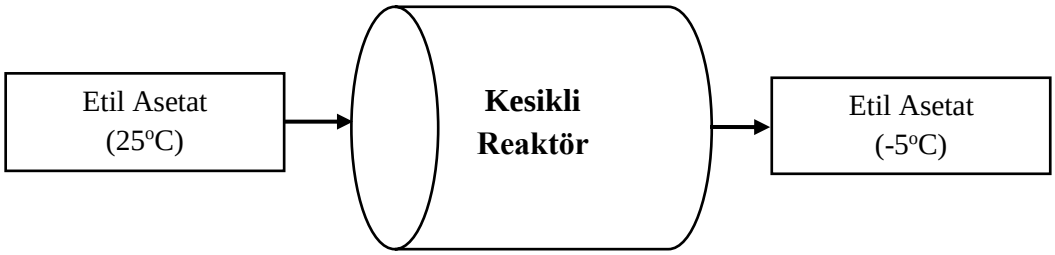
Başlanıçtaki viskoz omeprazol karışımı; omeprazol, n-bütanol, m-CPBA, sodyum tiyosülfat ve sodyum bikarbonat içerir. Karıştırma ve çöktürme işlemleri sonrasında reaktörden çıkan atık faz, etil asetat ve bir miktar n-bütanol içerir. Omeprazol keki ise; omeprazol, m-CPBA, sodyum tiyosülfat ve sodyum bikarbonat içerir. Şekil 4.20'de işlem akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.20. Aşama 14'ün akış şeması

Aşama 15: Etil Asetat Hazırlığı

Santrifüj aşamasında kullanılacak olan etil asetat için sıcaklık ayarlamaları yapılır. İşlem kapalı kesikli bir reaktörde gerçekleşir. Etil asetat sıcaklığı 25^{o}C sıcaklıktan -5^{o}C sıcaklığa ayarlanır. Süreç akışı Şekil 4.21'de gösterilmektedir.

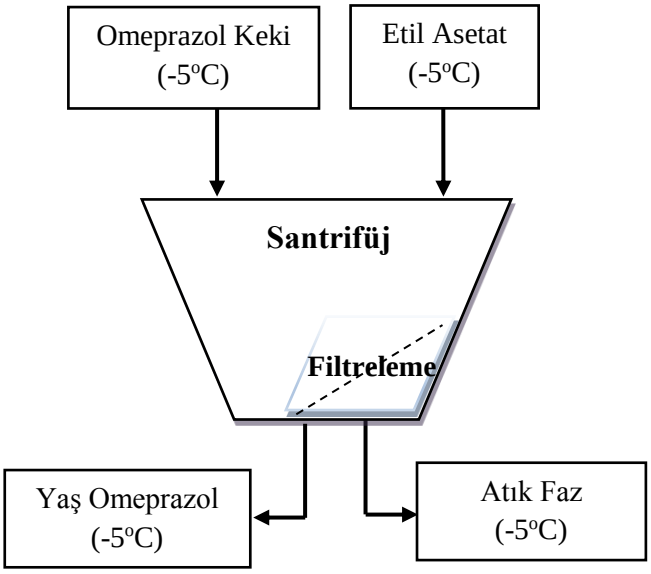


Şekil 4.21. Aşama 15'in akış şeması

Aşama 16: Santrifüj-Filtreleme

Bu aşama santrifüj ve filtreleme işlemini içerir. Santrifüje süzme filtresi takılır. İşlem sonunda yaş omeprazol elde edilir. Santrifüj tankına -5ºC sıcaklıkta omeprazol keki beslenir ve etil asetat satrifüje yıkama amaçlı beslenir.

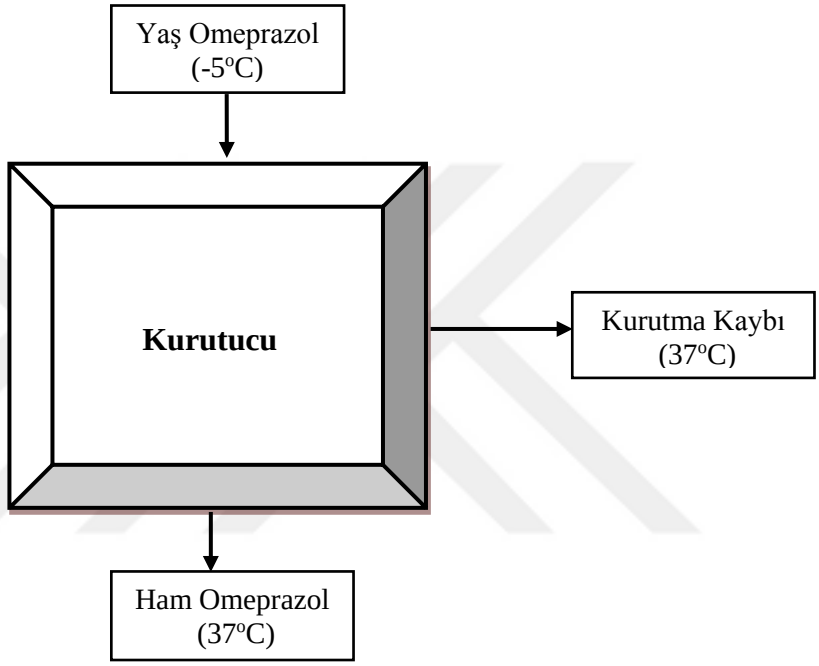
Omeprazol keki ve etil asetat -5ºC sıcaklıkta beslenir ve aynı sıcaklıktaki bu işlemden sonra yaş omeprazol elde edilir. Yaş ürün paslanmaz fıçılarda depolanır. Şekil 4.22'de akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Aşama 16'nın akış şeması

Aşama 17: Kurutma

Kurutucuya -5ºC'de yaş omeprazol girmektedir. Çöktürücüde ve santrifüjde işlem gören omeprazol keki n-bütanolden kaynaklanan nem içerir. Kurutucuda omeprazol n-bütanolden uzaklaştırılır. Kurutucuda ilk hal sıcaklığı 13ºC iken son halde 37ºC'dir. Bu aşamaya ait akış şeması Şekil 4.23'de verilmiştir.

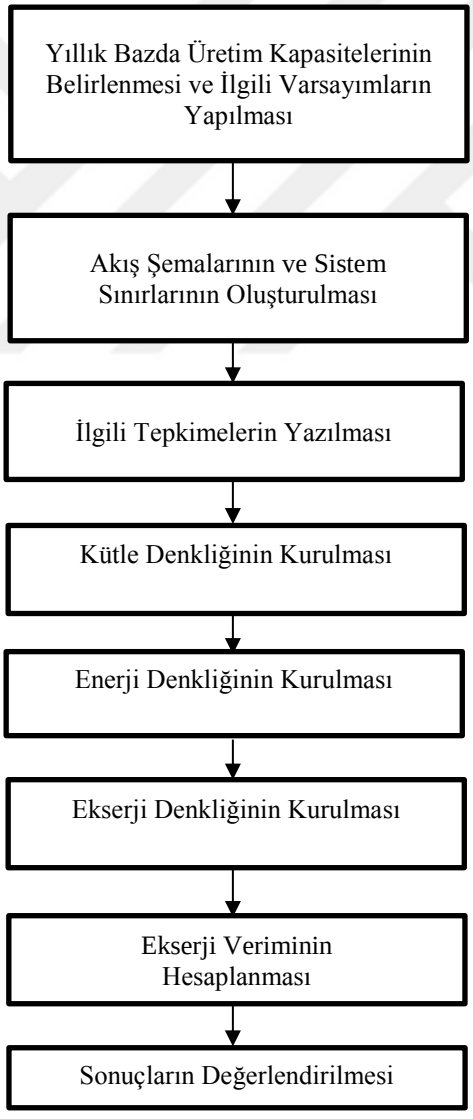


Şekil 4.23. Aşama 17'nin akış şeması

5. HAM OMEPRAZOL SENTEZİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ

5.1. Yöntem

Ham omeprazol sentezinin termodinamik analizi, aşağıda verilen akım şemasındaki adımlardan oluşmaktadır. Bu adımlar, aynı zamanda kimya mühendisliği ile ilgili tesis tasarımının basamaklarını oluşturmaktadır. İlgili tesis ve literatür verileri kullanılarak kütle, enerji ve ekserji denklikleri Microsoft Excel programında hesaplanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Şekil 5.1'de çalışma yönteminin akış şeması verilmiştir.

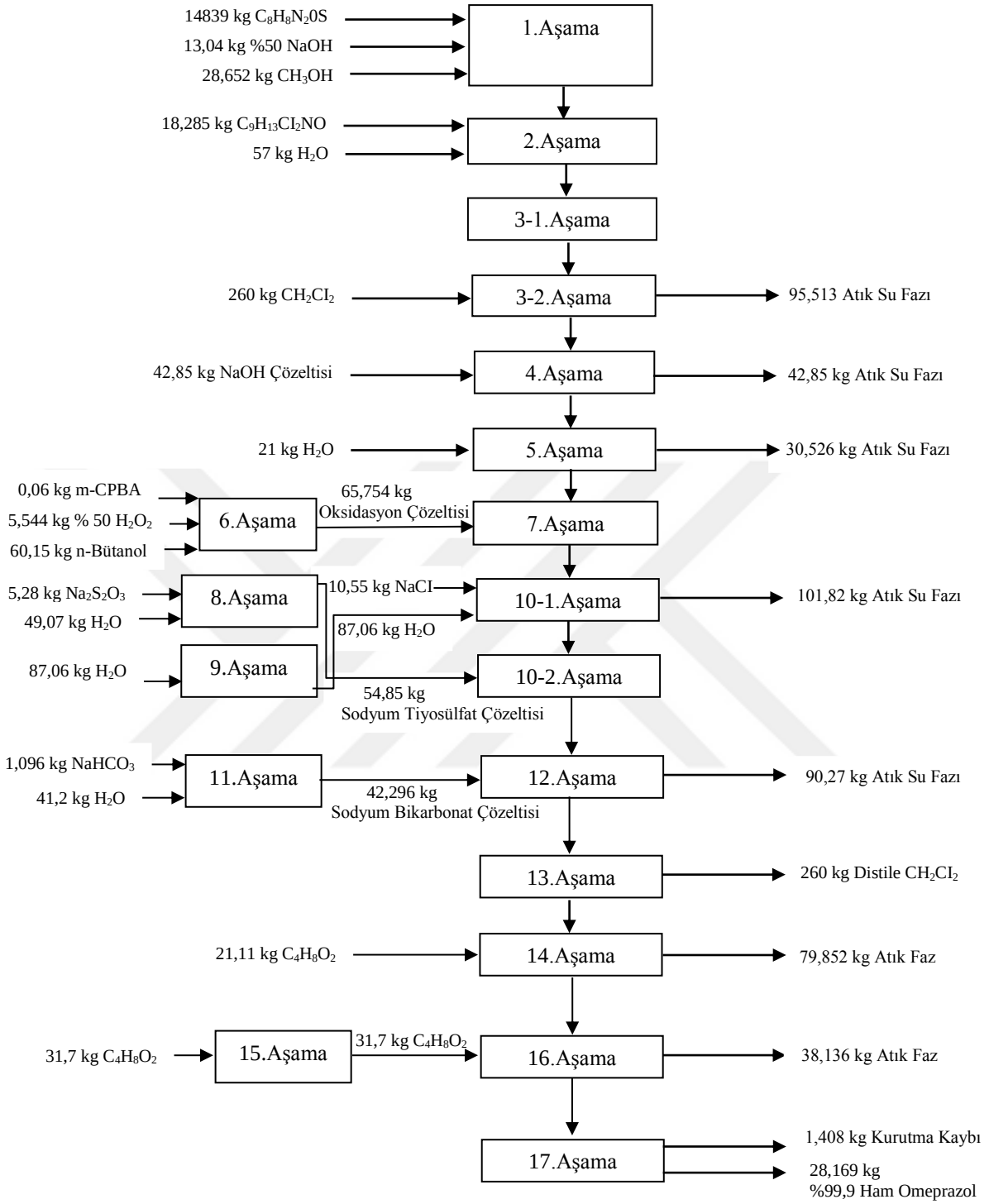


Şekil 5.1. Çalışma yönteminin akış şeması

Ham omeprazol üretimi için tesis kapasitesi yılda 240 ton olarak belirlenmiştir. Tüm tesis için akış şeması ve tüm üretim aşamaları için akış şemaları oluşturulmuştur. En son geliştirilen ham omeprazol patenti, termodinamik analizi yapılan üretim süreciyle eşdeğerdir. Ham omeprazol sentezinin tepkime ve saflaştırma basamakları Şekil 5.2' de verilmiştir.

Kapasite temel alınarak ve tepkime stokiyometrisinden sürece girmesi gereken madde miktarları ve süreçten çıkan madde miktarları kmol/st veya kg/st olarak hesaplanmıştır. Her aşama için sırası ile kütle denkliği, enerji denkliği, ekserji denkliği ve ekserji verimi hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalarda Microsoft Excel proramı kullanılmıştır. Sonuçların daha net irdelenebilmesi için ısı geçişinin, ekserji kaybının ve ekserji veriminin aşamalara göre değişimi ile ilgili grafikler oluşturulmuştur. Enerji ve ekserji kayıplarının en çok gözlendiği aşamalar belirlenmiştir. Ekserji açısından en verimli süreçler belirlenmiştir. Tüm süreç üzerinde kimya mühendisliği bakış açısı ile gerek duyulan iyileştirmeler belirtilmiştir.

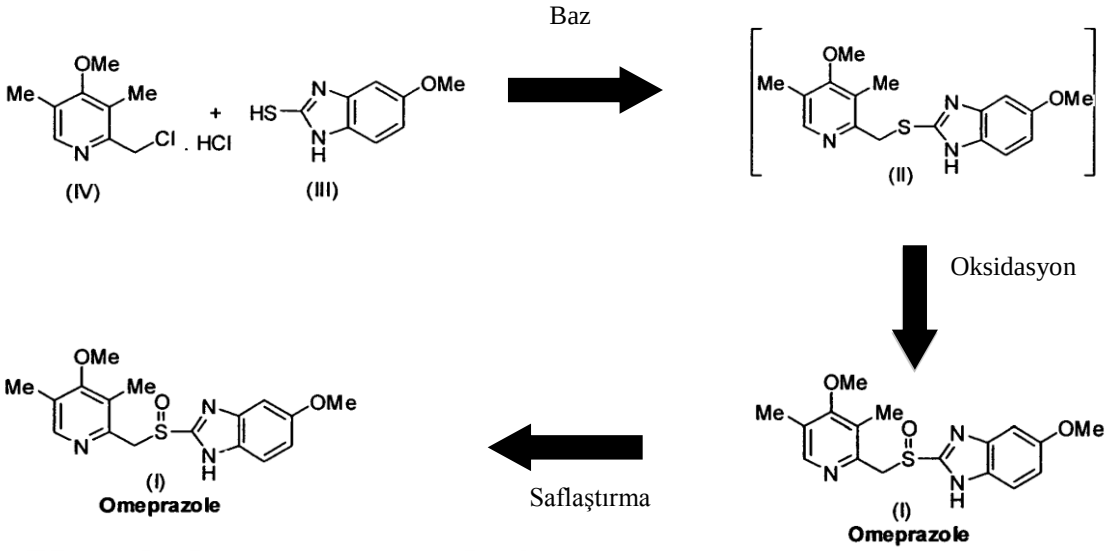
Ham omeprazol iki basamaklı tepkime ile sentezlenir. 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI ($C_9H_{13}Cl_2NO$) (IV) ile 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol ($C_8H_8N_2OS$) (III) çözücü baz varlığında tepkimeye sokularak 5-metoksi-2-(4-metoksi-3,5-dimetilpiridin)metiltiyo)-lH-benzimidazol ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) (II) elde edilir. Kullanılan bazlar; sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, lityum hidroksit, sodyum metoksit, sodyum etoksit, potasyum tert-butoksit, sodyum karbonat, potasyum karbonat, sodyum bikarbonat, potasyum bikarbonat, sodyum hidrit veya amonyaktır. Bu çalışmada da sodyum hidroksit kullanılmıştır. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$'un oksitleyici madde varlığında oksitlenmesi ile omeprazol ($C_{17}H_{19}N_3O_3S$) (I) elde edilir. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ bileşiğinin sözü edilen çözeltisi, meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) katalizörü ve n-bütanol varlığında %50 hidrojen peroksit ile 12-14°C sıcaklıkta bir saat karıştırma uygulanarak oksitlenir. Tepkimenin tamamlanmasından sonra ürün süzülerek ayrılır. Omeprazol sırasıyla tuz, sodyum tiyosülat ve sodyum bikarbonat çözeltileri ile işleme tabii tutularak saflaştırılır. Daha sonraki aşamalarda distilasyon, etil asetat ile çöktürme, filtrasyon, santrifüj ve kurutma ayırma işlemleri ile daha da saflaştırılır (Dwivedi vd., 2010).



Toplam Girenler: 768,5 kg

Toplam Çıkanlar: 768,5 kg

Şekil 5.2. Ham omeprazol üretimi tüm tesis için akış şeması



Şekil 5.3. Ham omeprazol sentezi akış şeması (Dwivedi vd., 2010).

5.2. Aşamalarda Kullanılan Reaktörler

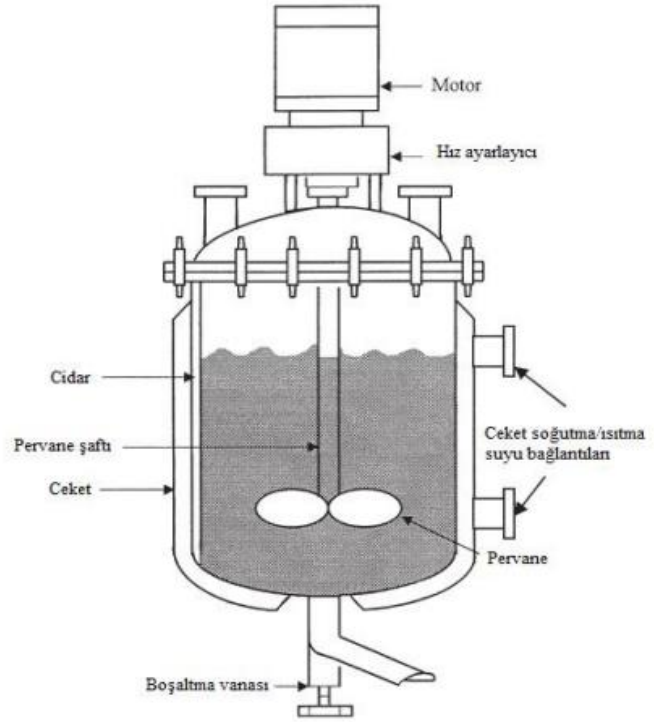
Kesikli reaktörler, daha ziyade hassas kimyasal maddelerin üretiminde, ilaç üretim endüstrisinde, biyokimya endüstrisinde kullanılan açık veya kapalı tank biçiminde reaktörlerdir. Genellikle sabit hacim şartlarında, bazı özel durumlarda ise sabit basınç altında çalışabilirler. Özellikle çok büyük reaksiyon süresi gerektiren sıvı faz reaksiyonlar için uygundurlar. Bir üretim sürecinin geliştirilmesinde, pahalı maddelerin üretiminde, az miktarda ürün eldesinde ideal reaktörlerdir (Neuman ve Churcill, 2001).

Omeprazol üretim sürecinde ceketli ve kesikli reaktörler kullanılmıştır. Reaktör içindeki tepkime karışımının istenen sıcaklığa ayarlanabilmesi için ceket tarafından sıcak veya soğuk su geçirilmiştir. Ancak distilasyon aşamasında sürekli reaktör kullanılmıştır.

Yapılan varsayımlar aşağıdaki gibidir:

1. Reaktör içinde tam karıştırma vardır. Bunun sonucu olarak reaktör içerisinde her konumda ve belirli zamanlarda sıcaklık ve derişim aynı değerlerdedir.
2. Karışımın yoğunluğu sabittir.
3. Ceket soğutma suyunun giriş sıcaklığı sabittir.
4. Çok iyi bir yalıtım sonucu, sistemin çevreye ısı kayıpları ihmal edilebilir düzeydedir.

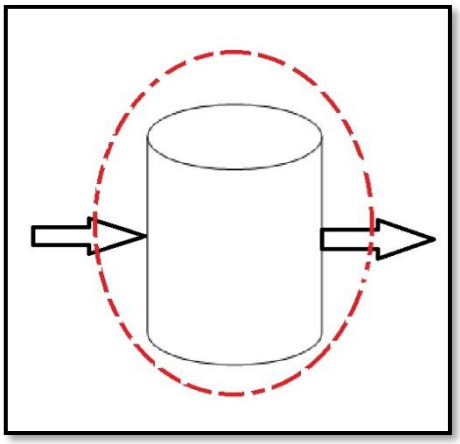
5. Safsızlıklar küçük bir miktar olduğu için hesaplamaya dahil edilmiştir.
6. Genellikle kullanılan tipik kesikli ceketli reaktör Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4. Ceketli ve kesikli reaktör (Uysal, 2010).

Termodinamik analizde aşağıda ifade edilen noktalar dikkate alınmıştır:

- Kullanılan reaktörler kesikli olduğundan giren ve çıkan akımlar aslında ilk hal ve son hal akımlarıdır.
- Maddelerin özgül ısı kapasite (Cp) değerleri, ilk hal veya son hal sıcaklıklarının referans sıcaklık ile ortalama sıcaklık değerinde belirlenmiştir.
- Reaktör etrafında Şekil 5.5'deki şekilde bir sınır çizilerek kütle, enerji ve ekserji denklikleri kurulmuştur.



Şekil 5.5. Reaktör etrafında çizilen sınırlar

5.3. Ham Omeprazol Sentezinin Kütle Denkliği

Bir tesisin enerji ve ekserji analizi için ilk öncelikle bir temel seçilmesi ve bu temel üzerinde kütle denkliğinin kurulması gerekir. Bu nedenle yılda 240 ton % 99,9 saflıkta ham omeprazol üretimi temel olarak seçilmiştir.

Yılda 240 ton % 99,9 saflıkta ham omeprazol üretimi için sentez basamaklarında kullanılması gereken diğer bileşiklerin miktarı kimyasal tepkime eşitliklerinden hesaplanmıştır. Ham omeprazol sentezi ile ilgili kimyasal tepkime basamakları Denklem 4.1 ve Denklem 4.2' de verilmiştir. İşlemler yapılırken aşağıda belirtilen varsayımlar dikkate alınmıştır.

Varsayımlar:

1) Üretim kapasitesi 240 ton/yıl olarak belirlenmiştir.
2) Omeprazol hammaddesi % 99,9 saflıktadır.
3) Tüm tepkimeler % 100 verimle gerçekleşmektedir.
4) Tepkimeye giren NaOH ağırlıkça %50 sulu çözeltidir.
5) 3,5-dimetil-4metoksi-2-klorometil pridin HCI ($C_9H_{13}CI_2NO$) saflığı %99'dur.
6) 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol ($C_8H_8N_2OS$) saflığı %99'dur.
7) Tepkimeye giren H_2O_2 ağırlıkça %50 sulu çözeltidir
8) Tesis yılda 8520 saat çalıştırılmaktadır.

Tepkime basamakları:

$$C_9H_{13}CI_2NO + C_8H_8N_2OS + 2NaOH \longrightarrow C_{17}H_{19}N_3O_2S + 2NaCI + 2H_2O \quad (4.1)$$

$$C_{17}H_{19}N_3O_2S + H_2O_2 \longrightarrow C_{17}H_{19}N_3O_3S + H_2O \quad (4.2)$$

Tepkime basamaklarında bulunan bileşiklerin tam adı, formülü ve molekül ağırlığı Çizelge 5.1'de verilmiştir. Birinci tepkime basamağı 3. aşamanın ilk evresinde, ikinci tepkime basamağı 7. aşamada gerçekleşmektedir.

Çizelge 5.1. Tepkime bileşenlerinin molekül ağırlıkları

Bileşen	**Kimyasal Formülü**	**Molekül Ağırlığı (kg/kmol)**
3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil pridin HCI	$C_9H_{13}CI_2NO$	222.11
2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol	$C_8H_8N_2OS$	180,23
Sodyum Hidroksit	NaOH	40
Sodyum Klorür	NaCI	58,44
Su	H_2O	18,02
Omeprazol	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	345,42
5-metoksi-2-[(4-metoksi-3,5-dimetil piridin) metiltiyo]-1H-benzimidazol	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	329,42
Hidrojen Peroksit	H_2O_2	34,02

Temel: Yılda 240 ton kapasite ve yılda 8520 st ile ham omeprazol üretimi

$$\text{Temel} = 240\ \frac{\text{ton}}{\text{yıl}}\ C_{17}H_{19}N_3O_3S \text{ x } \frac{1000\text{ kg}}{1\text{ ton}} \text{ x } \frac{1\text{ yıl}}{8520\text{ st}} = 28{,}169\text{ kg/st}\ C_{17}H_{19}N_3O_3S$$

$$\%99{,}9 \text{ saflıkta Ham Omeprazol} = 28{,}169\ \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{ x } \frac{99{,}9}{100} = 28{,}141\text{ kg/st}$$

$$= 28{,}141 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}} \ \ C_{17}H_{19}N_3O_3S \text{ x } \frac{1 \text{ kmol } C_{17}H_{19}N_3O_3S}{345{,}42 \text{ kg } C_{17}H_{19}N_3O_3S}$$

$$= 0{,}0815 \ \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \ \ C_{17}H_{19}N_3O_3S \qquad \text{(Ham Omeprazol)}$$

1 saatte üretilen omeprazol bileşimindeki safsızlık miktarı $= 28{,}169 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}} - 28{,}141 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}} = 0{,}028 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}}$

Yılda 240 ton % 99,9 saflıkta ham omeprazol üretimi için gerekli olan bileşiklerin miktarlarının belirlenmesi ile ilgili hesaplamalar Ek Açıklama–A'da verilmiştir. Tüm aşamalarda yapılan kütle denkliği çalışması Ek Açıklama–B'de verilmiştir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

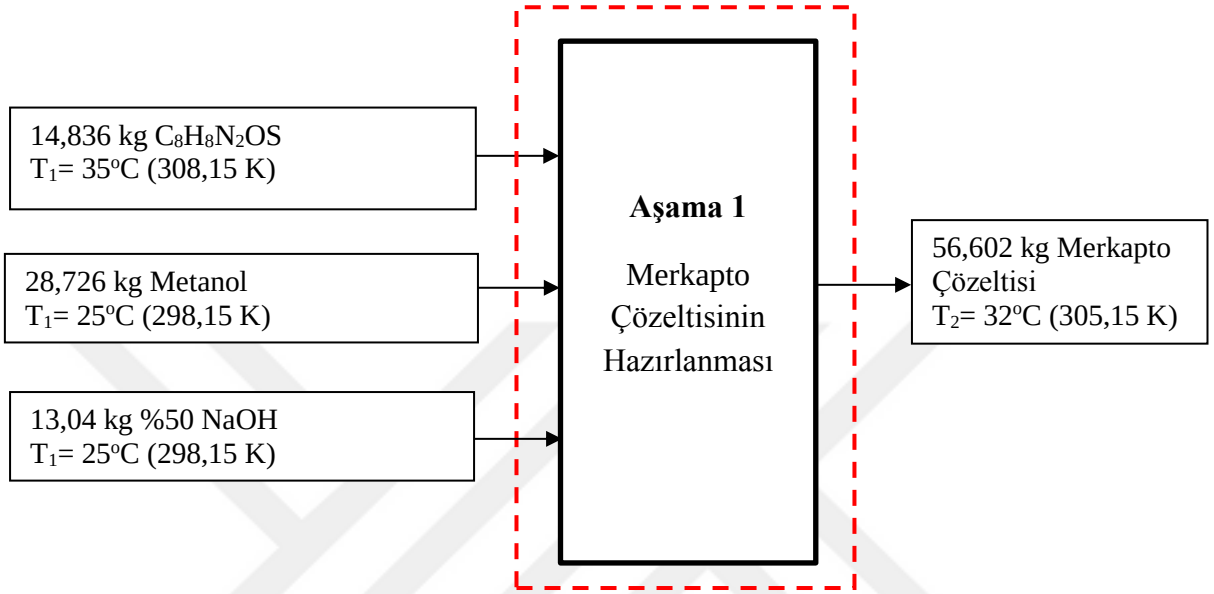
Ham omeprazol üretiminde enerji ve ekserji analizi için belirli sınırlar çizilmiş ve bu sınırlar aşamalar olarak adlandırılmıştır. Kütle, enerji ve ekserji analizleri, her aşama için yıllık bazda alınan temelle ilgili hesaplamalar ışığında operasyonel faaliyet verileri kullanılarak yapılmıştır. Her bir aşama için ekserji verimleri belirlenmiştir. Isı kayıpları enerji denkliği denklemleri kullanılarak hesaplanırken ekserji denkliği denklemlerinden ekserji kayıpları ve ekserji verimi hesaplanmıştır.

Enerji hesaplamalarına başlamadan önce sistem sınırları içerisinde başlangıç ve son durumdaki sıcaklıklar ile referans sıcaklığın ortalaması alınarak bulunan sıcaklıkta maddelerin özgül ısı kapasiteleri literatürden bulunmuştur (Bkz. Ek Açıklama–C). Literatürde bulunamayan maddelerin özgül ısı kapasiteleri ise bulunduğu katı ve sıvı faz durumuna göre içerdiği elementlerin ısı kapasitelerinin toplamı olarak belirlenmiştir (Sinnott ve Towler, 2013). Hesaplamalarda referans sıcaklık için $T_0 = T_{ref} = 25^oC$ (298,15 K) olarak alınmıştır.

6.1. Aşama 1: Merkapto Çözeltisinin Hazırlanması, Enerji ve Ekserji Analizi

Reaktöre girmesi gereken NaOH miktarı 6,520 kg olarak bulunmuştu. Reaktöre NaOH ile aynı miktarda, 6,520 kg distile su girmektedir. Sodyum hidroksit çözünmesi sırasında reaktör sıcaklığı 60-80^{o}C'ye yükselir. Belli bir süre bekledikten sonra çözünme de tamamlandıktan sonra reaktör ceketine soğutma suyu bağlanarak çözelti 25-30^{o}C'ye soğutulur. Reaktöre 28,726 kg Metanol ilave edilmekte ve sıcaklık 45-55^{o}C'ye yükselmektedir. Reaktör sıcaklığı reaktör ceketine soğutma suyu bağlanılarak 30-35 ^{o}C'ye soğutulur. Reaktöre 35^{o}C'de 14,836 kg (safsızlıkla birlikte) 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol ($C_8H_8N_2OS$) girmekte ve 30-35^{o}C'de karıştırılarak çözünmektedir. Reaktördeki karışım sonra 32^{o}C'ye soğutulmaktadır. Rektörden çıkış sıcaklıkları (son hal) 32^{o}C (305,15 K)'dir. İşlem kesiklidir ve işlem süresi yaklaşık 1 saattir.

Reaktöre yukarıda belirtildiği gibi NaOH, distile su, metanol, 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol girmektedir. Reaktörden merkapto çözeltisi ve safsızlığı çıkmaktadır. Aşama 1 için ilk hal ve son halde madde miktarları ve sıcaklıkları Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Aşama 1: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Aşama 1: İlk ve Son Halde Entalpi Değeri Hesabı

Ek Açıklama-C'de verilen özgül ısı kapasiteleri kullanılarak ilk ve son haldeki entalpi değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.1'de verilmiştir (Ayrıntılı hesaplamalar Ek-E' de verilmiştir).

Çizelge 6.1. Aşama 1: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$T_1 - T_0$ (K)**	**H_1 (kJ)**
NaOH	6,520	-	0	0
Metanol	28,726	-	0	0
Distile Su	6,520	-	0	0
$C_8H_8N_2OS$	14,836	1,2672	10	188,002
Toplam				**188,002**
Son Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$T_2 - T_0$ (K)**	**H_2 (kJ)**
NaOH	6,520	3,2268	7	147,271
Metanol	28,726	2,5670	7	516,177
Distile Su	6,520	4,1859	7	191,044
$C_8H_8N_2OS$	14,836	2,0039	7	208,109
Toplam				**1062,601**

Tümleşik İntegral Çözünme Isıları

Çözünme ısıları derişime bağlı olarak değişkenlik gösterir. Mevcut bir derişimde tümleşik çözünme ısısı, çözeltiyi saf çözücü ve çözünenden hazırlanırken toplam açığa çıkan ya da soğurulan ısı olarak verilebilir. Sonsuz seyrelmelerde tümleşik çözünme ısıları standart tümleşik çözünme ısıları olarak adlandırılırlar (Sinnot ve Towler, 2013).

Bu çözünme ısıları literatürde birçok kaynakta 25^oC için verilmektedir. Farklı sıcaklıklardaki çözünme entalpileri için, (derişime bağlı olduğundan) çözündüğü madde ile ilişki kurularak kazanılan veya kaybedilen enerji üzerinden hesaplanabilir. Çözeltiye NaOH eklendiğinde çözünme sonucu ısı açığa çıktığından NaOH çözünme entalpisi hesaplanmıştır. Ayrıca metanol ilave ile NaOH çözeltisinin seyrelmesiyle de ısı salındığından seyrelme entalpisi belirlenmiştir.

NaOH' in çözünme entalpisi 6942,659 kJ ve metanol ilavesi ile sodyum hidroksit çözeltisinin seyrelme entalpisi 1050,046 kJ olarak hesaplanmıştır (Ek Açıklama–F).

Aşama 1: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Reaktöre giren maddelerin yoğunlukları dikkate alınarak toplam hacim ~ 57 m^3 hesaplanmıştır (Bkz. Ek Açıklama–D). Karıştırma şekli ve kullanım alanına göre karıştırıcının güç gereksinimi 0,10 kW/m^3 olarak belirlenmiştir (Sinnot ve Towler, 2013).

Bir saatlik karıştırma için;

$$0{,}10\ \frac{kW}{m^3} \text{ x } 57\ m^3 \text{ x } \frac{3600\ kj}{1\ kW.st} \text{ x } 1\ st = 20520\ kJ$$

Aşama 1 İçin Enerji Denkliği

Denklem 3.11 bu aşama için düzenlenirse Denklem 6.1'deki halini alır.

$$Q = H_2 - (H_1 + H_{çözünme}) + W_{şaft} \qquad (6.1)$$

Şaft işi için, karıştırıcı ile çevreden sisteme iş yapıldığından değerinin önüne ''–'' konulur. Çözünme ısıları ekzotermik olduğundan ilk haldeki entalpiye ilave edilmiştir.

$$= 1062{,}601\ kJ - (188{,}002\ kJ + 6942{,}659\ kJ + 1050{,}046\ kJ) + (-20520\ kJ)$$

$$Q = -27638{,}106\ kJ$$

Sodyum hidroksitin çözünmesi nedeniyle sistem içerisinde verilen ısı reaktör içerisinde sıcaklık artışına neden olur. Sıcaklığı 32^oC'de tutabilmek için reaktörden alınması gereken ısı miktarı 27638,106 kJ'dür. Toplu sonuçlar Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Aşama 1: Enerji denkliği (kJ)

İlk Halde Toplam Entalpisi	188,002
Son Halde Toplam Entalpisi	1062,601
NaOH'in Çözünme Entalpisi	6242,659
NaOH'in Seyrelme Entalpisi	1050,046
Şaft işi	20520
Reaktörden Alınması Gereken Isı	**-27638,106**

Aşama 1: Ekserji Analizi

İlk ve son haldeki ekserji ve ekserji farkı (ekserji kaybı) için Denklem 3.41 ve Denklem 3.42 düzenlenirse; Denklem 6.2 ve Denklem 6.3 elde edilir. Bu denklemler aşağıda verilmiştir.

$$E_{x_1} = m[(h_1 - h_o) - T_o(s_1 - s_o)] \quad (6.2)$$

$$E_{x_2} = m[(h_2 - h_o) - T_o(s_2 - s_o)] \quad (6.3)$$

Ekserjinin belirlenebilmesi için ölü hale göre entropi değişiminin hesaplanması gerekmektedir. İlk ve son haldeki entropi değişimleri Denklem 3.38'den hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.3'te verilmiştir.

$$s_2 - s_1 = Cp_{ort} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.38)$$

Çizelge 6.3. Aşama 1: İlk ve son halde entropi değişim değerleri

İlk Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**
NaOH	6,520	-	-	-
Metanol	28,726	-	-	-
Distile Su	6,520	-	-	-
$C_8H_8N_2OS$	14,836	1,2672	0,0329	0,620
Son Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)$**	**$S_2 - S_0$ (kJ/ K)**
NaOH	6,520	3,2268	0,0232	0,488
Metanol	28,726	2,5670	0,0232	1,711
Distile Su	6,520	4,1859	0,0232	0,633
$C_8H_8N_2OS$	14,836	2,0039	0,0232	0,690

Çizelge 6.1 entalpi verileri ve Çizelge 6.3 entropi verileri ekserji denklemlerinde yerine konularak maddelerin ilk ve son haldeki ekserjileri hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıda ve Çizelge 6.4 ve Şekil 6.2'de verilmiştir.

Reaktöre giren NaOH, metanol ve H_2O sıcaklıkları referans (ölü hal) sıcaklıkları ile aynı olduğundan (25°C) $E_{x_{1NaOH}} = 0$, $E_{x_{1Metanol}} = 0$, $E_{x_{1H_2O=}} = 0$ olur.

$$E_{x_{1C_8H_8N_2OS}} = (188{,}002)\text{kJ} - 298{,}15\ \text{K}.\ (0{,}620\,\frac{\text{kJ}}{\text{K}})$$

$$E_{x_{1C_8H_8N_2OS}} = 3{,}149\ \text{kJ}$$

$$E_{x_1} = E_{x_{1NaOH}} + E_{x_{1H_2O}} + E_{x_{1Metanol}} + E_{x_{1C_8H_8N_2OS}}$$

$$E_{x_1} = 3{,}149\ \text{kJ}$$

$$E_{x_{2NaOH}} = (147{,}271)\text{kJ} - 298{,}15\ \text{K x}\ (0{,}488)\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$E_{x_{2NaOH}} = 1{,}774\ \text{kJ}$$

$$E_{x_{2Metanol}} = (516{,}177)\text{kJ} - 298{,}15\ \text{K x}\ (1{,}711)\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$E_{x_{2Metanol}} = 6{,}042\ \text{kJ}$$

$$E_{x_{H_{2O}=}}(191{,}044)\text{kJ} - 298{,}15\ \text{K x}\ (0{,}633)\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$E_{x_{2H_{2O}}} = 2{,}315\ \text{kJ}$$

$$E_{x_{2C_8H_8N_2OS}} = (208{,}109)\text{kJ} - 298{,}15\ \text{K x}\ (0{,}690)\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$E_{x_{2C_8H_8N_2OS}} = 2{,}386\ \text{kJ}$$

$$E_{x_2} = E_{x_{2NaOH}} + E_{x_{2H_{2O}}} + E_{x_{2Metanol}} + E_{x_{2C_8H_8N_2OS}}$$

$$E_{x_2} = 12{,}517\ \text{kJ}$$

Çizelge 6.4. Aşama 1: Ekserji analizi

Madde	$\mathbf{H_1}$ **(kJ)**	$\mathbf{S_1 - S_0}$ **(kJ/K)**	$\mathbf{E_{x_1}}$**(kJ)**
NaOH	0	-	-
Metanol	0	-	-
Distile Su	0	-	-
$C_8H_8N_2OS$	188,002	0,620	3,149
Toplam			**3,149**
Madde	$\mathbf{H_2}$ **(kJ)**	$\mathbf{S_2 - S_0}$ **(kJ/K)**	$\mathbf{E_{x_2}}$**(kJ)**
NaOH	147,271	0,488	1,774
Metanol	516,177	1,711	6,042
Distile Su	191,044	0,633	2,315
$C_8H_8N_2OS$	208,109	0,690	2,386
Toplam			**12,517**

Aşama 1: Ekserji Verimi

Bu aşama için ekserji verimi Denklem 6.4'teki gibi düzenlenmiştir. Burada çözünme ısısı ekzotermiktir ve ekserjisi giren ekserji tarafında gösterilmiştir. Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.4'teki veriler Denklem 6.4'te yerlerine yazılması ile bu aşama için ekserji verimi ve kayıp ekserji hesaplanmıştır.

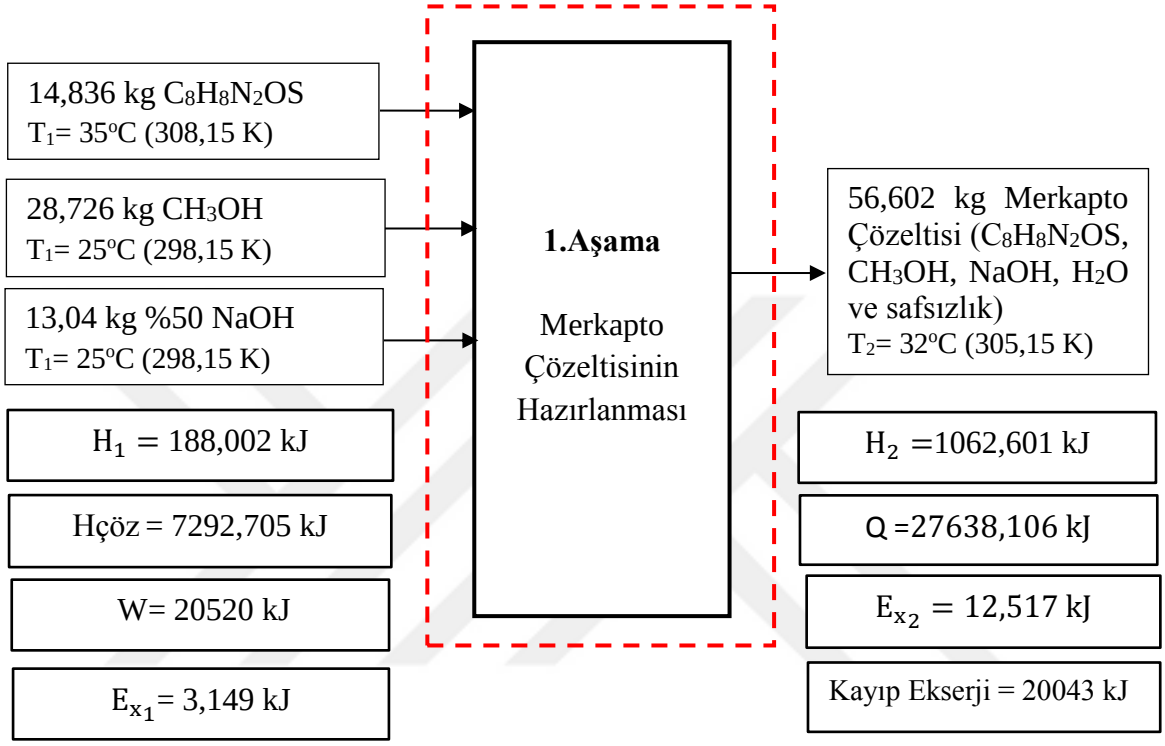
$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{E_{x_2} + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{E_{x_1} + W + Q_{\text{çözünme}}\,(1 - \frac{T_0}{T})}\right)\right] \tag{6.4}$$

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{12{,}517 + 27638{,}106\,\left(1 - \frac{298{,}15}{305{,}15}\right)}{3{,}149 + 20520 + \left((6242{,}659 + 1050{,}046)\left(1 - \frac{298{,}15}{305{,}15}\right)\right)}\right)\right] \text{x}100 =$$

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{646{,}522}{20690{,}440}\right)\right] \text{x}100 = \%\,3{,}12$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 20690 - 647 = 20043 kJ

Giren 20690 kJ ekserjinin 647 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 20043 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



Şekil 6.2. Ham omeprazol üretimi aşama 1: Enerji ve ekserji analizi

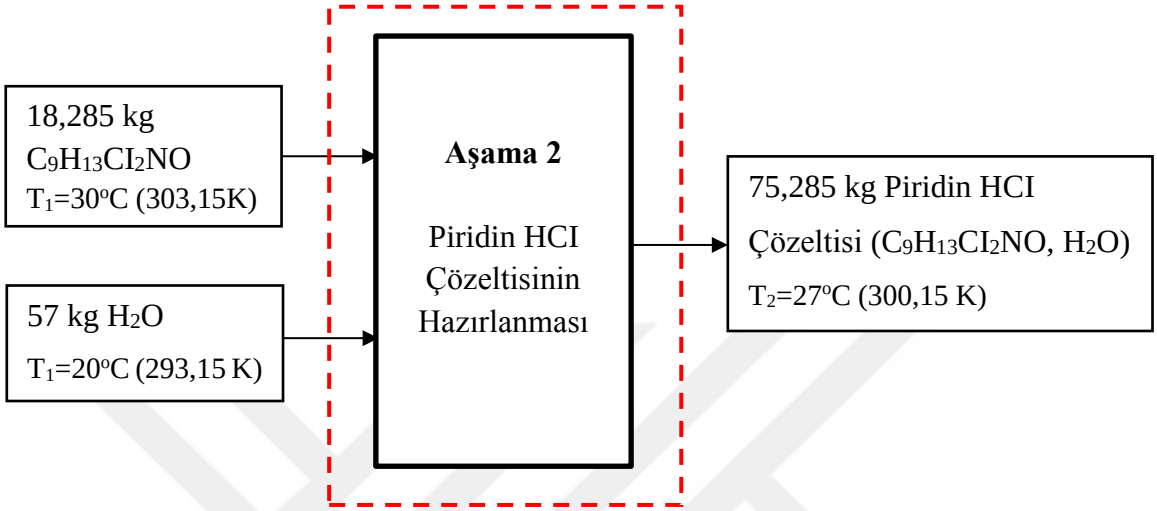
6.2. Aşama 2: Piridin HCI Çözeltisinin Hazırlanması, Enerji ve Ekserji Analizi

İşlem reaktöre gerekli malzemeler belirli aralıklarla besleme yapılmasını ve karıştırma sonlandıktan sonra, bu karışımın başka bir reaktöre aktarılmasını içerir. Bu sebeple hesaplamalarda kesikli bir süreç düşünülmüştür ve işlem kapalı bir reaktörde yaklaşık 1 saatte gerçekleşmektedir.

Bu aşamada ham omeprazol üretiminde sentezde kullanılacak olan %99 saflıkta 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil pridin HCI ve distile su ile çözelti hazırlanır.

Reaktöre 20°C sıcaklıkta 18,285 kg 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI (katı faz) ile birlikte 30°C sıcaklıkta 57 kg H_2O girmekte ve 27°C sıcaklıkta 75,285 kg 3,5-

dimetil-4-metoksi-2-klorometil pridin HCI çözeltisi çıkmaktadır. Reaktöre 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil pridin HCI ile birlikte giren safsızlık hesaplamada ihmal edilmiştir. Aşama 2 için madde miktrları ve sıcaklıklar Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3. Aşama 2: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Aşama 2: İlk ve Son Halde Entalpi Değerlerinin Hesaplanması

Bu aşama için Ek Açıklama-C'de verilen özgül ısı kapasiteleri kullanılarak ilk ve son haldeki entalpi değerleri Ek Açıklama-E'de verilen örnek hesaplamaya göre hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.5. Aşama 2: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1(kJ)**
$C_9H_{13}CI_2NO$	18,285	1,2928	-5	118,194
H_2O	57,000	4,1973	-5	-1196,231
Toplam				**-1078,037**
Son Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
$C_9H_{13}CI_2NO$	18,285	2,0941	2	76,581
H_2O	57,000	4,1846	2	477,044
Toplam				**553,625**

Aşama 2: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Reaktöre giren maddelerin yoğunlukları dikkate alınarak toplam hacim ~ 79 m^3 hesaplanmıştır (Bkz. Ek Açıklama–D). Karıştırma şekli ve kullanım alanına göre güç gereksinimi 0,10 kW/m^3 olarak belirlenmiştir (Sinnot ve Towler, 2013).

Bir saatlik karıştırma için;

$$0{,}10\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}\text{x}\ 79\ \text{m}^3\text{x}\frac{3600\ \text{kj}}{1\ \text{kW.st}}\text{x}\ 1\ \text{st} = 28440\ \text{kJ}$$

Aşama 2: Enerji Denkliği

Enerji denkliği bu aşama için düzenlenirse Denklem 6.5 elde edilir.

$$Q = H_2 - H_1 + W_{şaft} \qquad (6.5)$$

Şaft işi için, karıştırıcı ile çevreden sisteme iş yapıldığından değerinin önüne ‘’–‘’ konulur. Toplu sonuçlar Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Aşama 2: Enerji denkliği (kJ)

İlk Halde Toplam Entalpisi	-1078,037
Son Halde Toplam Entalpisi	553,625
Şaft işi	28440
Reaktörden Alınması Gereken Isı	**-26808,338**

$$Q = 553{,}625\ \text{kJ} - (-1078{,}037\ \text{kJ}) + (-28440\ \text{kJ})$$

$$Q = -26808{,}338\ \text{kJ}$$

Aşama 2: Ekserji Analizi

İlk ve son haldeki ekserjinin belirlenebilmesi için referans (ölü) hale göre entalpi ve entropi değişiminin hesaplanması gerekmektedir. Ekserji denklemindeki entalpi değerleri enerji denkliği bölümünde saptanmıştır. İlk ve son haldeki entropi değişimleri Denklem 3.38’den hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.7’de verilmiştir. Çizelge 6.5’den entalpi verileri ve Çizelge 6.7’den entropi verileri ekserji denklemlerinde yerine konularak maddelerin ilk ve son haldeki ekserjileri hesaplanmıştır. İlk ve son haldeki ekserji Denklem 6.2 ve Denklem 6.3’den hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.8 ve Şekil 6.4’te verilmiştir.

Çizelge 6.7. Aşama 2: İlk hal ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**
$C_9H_{13}CI_2NO$	18,285	1,2928	0,01663	0,393
H_2O	57,000	4,1973	-0,0169	-4,046
Son Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)$**	**$S_2 - S_0$ (kJ/ K)**
$C_9H_{13}CI_2NO$	18,285	2,0941	0,006686	0,256
H_2O	57,000	4,1846	0,006686	1,595

Çizelge 6.8. Aşama 2: Ekserji analizi

Madde	**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**	**E_{x_1}(kJ)**
$C_9H_{13}CI_2NO$	118,194	0,393	1,021
H_2O	-1196,231	-4,046	10,084
Toplam			**11,105**
Madde	**H_2 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**	**E_{x_2}(kJ)**
$C_9H_{13}CI_2NO$	76,581	0,256	0,255
H_2O	477,044	1,595	1,495
Toplam			**1,75**

Aşama 2: Ekserji Verimi

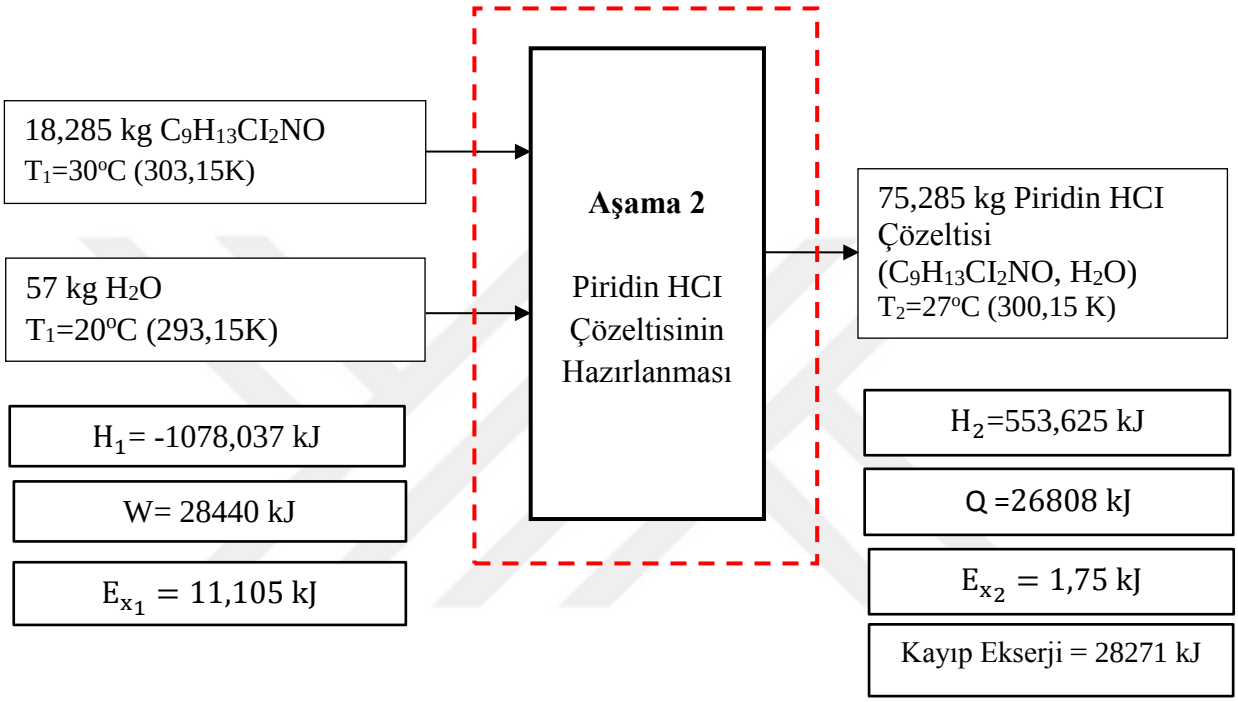
Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.8' daki veriler Denklem 3.50'de yerlerine yazılması ile bu aşama için ekserji verimi ve kayıp ekserji hesaplanmıştır.

$$\eta_{II} = \frac{1{,}75 + 26808{,}338\left(1 - \frac{298{,}15}{300{,}15}\right)}{11{,}105 + 28440} \text{ x } 100$$

$$\eta_{II} = \frac{180{,}38}{28451{,}105} = \% \, 0{,}63$$

Kayıp Ekserji = 28451– 180 = 28271 kJ

Giren her 100 birim ekserjiden 100-0,63=99,37 birimi tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir. Bu aşamaya sağlanan 28451 kJ ekserjinin 28271 kJ'ü kaybedilerek, 180 kJ ekserji (kullanılabilirlik) elde edilmiştir.

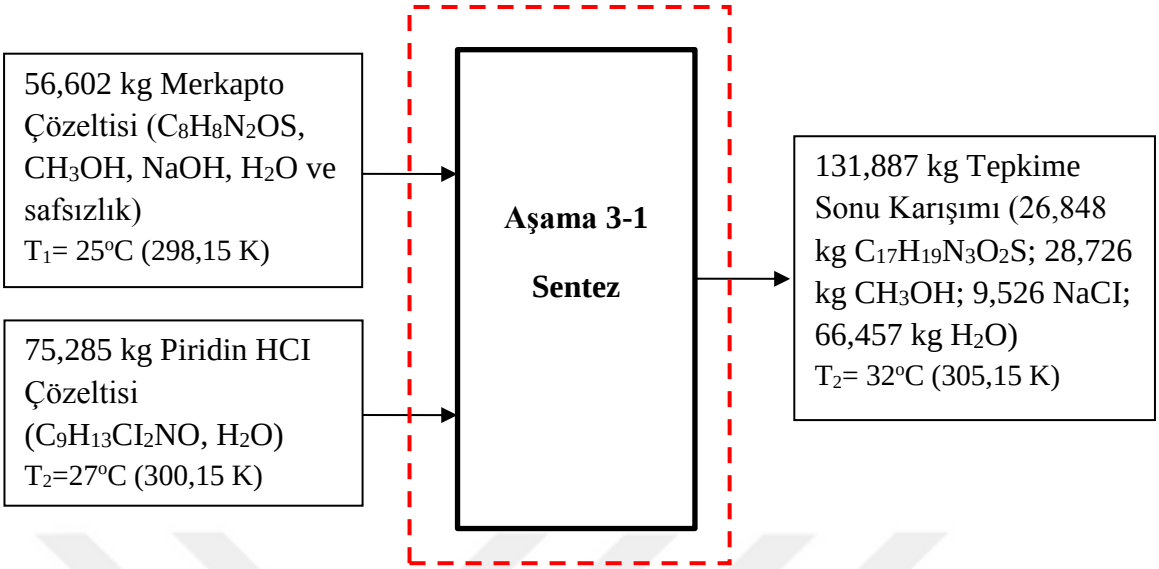


Şekil 6.4. Ham omeprazol üretimi aşama 2: Enerji ve ekserji analizi

6.3. Aşama 3: Sentez ve Metilen Klorür İle Faz Ayırma, Enerji ve Ekserji Analizi

Aşama 3 sentez ve faz ayırma olmak üzere iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta sentez reaksiyonu gerçekleşmektedir (Denklem 4.1). Aşama 1'de hazırlanan merkapto çözeltisine aşama 2'de hazırlanan piridin HCI çözeltisi eklenir ve yaklaşık bir saat karıştırılır. 56,602 kg merkapto çözeltisi NaOH, metanol, H_2O ve $C_8H_8N_2OS$ içerir. 75,285 kg piridin HCI çözeltisi H_2O ve $C_9H_{13}CI_2NO$ içerir. Sentez sonucunda reaktörden 5-metoksi-2-[(4-metoksi-3,5 dimetil pridin)metiltiyo]-1H benzimidazol ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$), NaCI ve oluşan H_2O ile birlikte çözelti karışımlarından gelen su ve metanol karışımı çıkar. Şekil 6.5'te madde miktarlar ve sıcaklıkları verilmiştir.

$$C_9H_{13}CI_2NO + C_8H_8N_2OS + 2NaOH \longrightarrow C_{17}H_{19}N_3O_2S + 2NaCI + 2H_2O \quad (4.1)$$



Şekil 6.5. Aşama 3-1: Madde miktarları ve sıcaklıklar

Aşama 3-1: İlk ve Son Halde Entalpi Değerlerinin Hesaplanması

Bu aşamada kimyasal tepkime gerçekleştiğinden Çizelge 6.9'da verilen standart oluşum entalpileri, Ek Açıklama-C' de verilen özgül ısı kapasiteleri kullanılarak hesaplanan ilk ve son haldeki entalpi değerlerine ilave edilmiştir (Bkz. Ek Açıklama–E). Sonuçlar Çizelge 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.9. Tepkimedeki maddelerin oluşum entalpisi ve standart gibbs enerjisi (Bruni ve Ferraire, 2007).

Madde	**ΔH^o (kJ/mol)**	**ΔG^o (kJ/mol)**
$C_9H_{13}CI_2NO$	-265,3	-185,53
$C_8H_8N_2OS$	-98	126,2
NaOH	-426,1928	-418,09
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	221,202	303,8
NaCI	-411,153	-393,133
H_2O	-285,830	-237,12

Çizelge 6.10. Aşama 3-1: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal						
Girenler		**m(kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**	**$H^0{}_1$ (kJ)**
Merkapto Çözeltisi	$C_8H_8N_2OS$	14,836	-	0	0	-8067,070
	Metanol	28,726	-	0	0	-
	H_2O	6,520	-	0	0	-
	NaOH	6,520	-	0	0	-69469,426
Piridin HCI Çözeltisi	$C_9H_{13}CI_2NO$	18,285	2,0941	2	76,581	-21840,577
	H_2O	57	4,1846	2	477,044	-
Toplam İlk Hal					**553,625**	**-99377,073**
Oluşum Entalpisi de İlave Edildiğinde İlk Hal Toplam						**-98823,448**
Son Hal						
Çıkanlar		**m(kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**	**$H^0{}_2$ (kJ)**
Tepkime Sonu Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,2350	7	232,101	18028,144
	NaCI	9,526	0,8704	7	58,003	-67019,909
	H_2O	66,457	4,1859	7	1947,276	-46586,166
	Metanol	28,726	2,5670	7	516,177	-
Toplam Son Hal					**2753,557**	**-95577,931**
Oluşum Entalpisi de İlave Edildiğinde Son Hal Toplam						**-92824,374**

<u>Aşama 3-1: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)</u>

Reaktöre giren maddelerin yoğunlukları dikkate alınarak belirlenen hacim ~137m^3 hesaplanmıştır (Bkz. Ek Açıklama–D). Karıştırma şekli ve kullanım alanına göre güç gereksinimi 0,10 kW/m^3 olarak belirlenmiştir (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0{,}10\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}\text{x}\ 137\ \text{m}^3\text{x}\frac{3600\ \text{kj}}{1\ \text{kW.st}}\text{x}\ 1\ \text{st}\ = 49320\ \text{kJ}$$

Aşama 3-1: Sentez – Enerji Denkliği

Enerji denkliği Denklem 3.19 ‘dan hesaplanmıştır.

$$Q - W = \sum n_2 \, (h_f{}^o + h - h^o)_2 - \sum n_1 \, (h_f{}^o + h - h^o)_1 \qquad (3.19)$$

Çizelge 6.10’da elde edilen veriler ile ve bu aşama için hesaplanan şaft işi yerine konulmuştur.

$$Q = (-92824{,}374\ \text{kJ}) - (-98823{,}448\ \text{kJ}) + (-49320\ \text{kJ})$$

$$Q = -43320{,}93\ \text{kJ}$$

Karıştırıcı iş yaptığından çözelti sıcaklığı ve dolayısı ile çözelti entalpisi artış gösterdi ve endotermik tepkime için gerekli olan 42,92 kJ/mol entalpi de sağlandı. Çözelti sıcaklığının 32^{o}C’de kalması için de reaktörden 43321 kJ ısının alınması gerekmiştir.

Aşama 3-1: Ekserji Analizi

Kimyasal tepkimeye giren maddeler için ekserji Denklem 3.45 ve Denklem 3.46 ‘dan hesaplanmıştır. Bu denklemler aşağıda verilmiştir.

$$E_x = n\{(h - h_0) - T_0(s - s_0) + RT_0\ln(x)\} + E_x(T_0, P_0) \qquad (3.45)$$

$$E_x(T_0, P_0) = n\left[-\Delta G(T_o, P_o) + \ R\ T_o \ln\left(\frac{\Sigma(x°)\text{giren}}{\Sigma(x°)\text{ürün}}\right)\right] \qquad (3.46)$$

İlk ve son haldeki ekserjinin belirlenebilmesi için referans (ölü) hale göre entalpi ve entropi değişiminin hesaplanması gerekmektedir. Ekserji denklemindeki entalpi değerleri enerji denkliği bölümünde saptanmıştır. İlk ve son haldeki entropi değişimleri Denklem 3.38’den hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.11’de verilmiştir.

Çizelge 6.11. Aşama 3-1: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**
Merkapto Çözeltisi	$C_8H_8N_2OS$	-	14,836	-	0
	Metanol	-	28,726	-	0
	H_2O	-	6,520	-	0
	NaOH	-	6,520	-	0
Piridin HCI Çözeltisi	$C_9H_{13}CI_2NO$	2,0941	18,285	0,0067	0,256
	H_2O	4,1846	57,000	0,0067	1,595
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)$**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**
Tepkime Sonu Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,235	0,0232	0,769
	NaCI	9,526	0,8704	0,0232	0,192
	H_2O	66,457	4,1859	0,0232	6,456
	Metanol	28,726	2,567	0,0232	1,711

Ekserji Denklemindeki 3.Terimin Hesaplanması

Kimyasal tepkimeye giren maddeler için RToln(x) terimi hesaplanmıştır. x tepkimeye giren ve çıkan maddelerin mol kesirleridir (Ek Açıklama-G). Sonuçlar Çizelge 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Aşama 3-1: Ekserji denkleminin 3.Teriminin hesaplanması

	R=8,314 kJ/ kmol. K To = 298,15 K	x	ln x	$RT_o ln(x)$ (kJ/kmol)	n (kmol)	$RT_o ln(x)$ (kJ)
Tepkimeye Girenler	$C_9H_{13}CI_2NO$	0,25	-1,3863	-3436,387	0,0823	-282,813
	$C_8H_8N_2OS$	0,25	-1,3863	-3436,387	0,0823	-282,813
	2NaOH	0,50	-0,6931	-1718,317	0,163	-280,064
Tepkimeden Çıkanlar	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	0,20	-1,6094	-3989,411	0,0815	-325,145
	2NaCI	0,40	-0,91629	-2271,317	0,163	-370,225
	$2H_2O$	0,40	-0,91629	-2271,317	0,163	-370,225

Ekserji Denklemindeki 4.Terimin Hesaplanması

Kimyasal tepkimeye giren maddeler için $E_x(T_o,Po)$ terimi hesaplanmıştır. Standart Gibbs oluşum entalpileri Çizelge 6.19'dan alınmıştır. Denklem 3.46'daki $R\,T_o \ln\left(\frac{\Sigma(x°)\text{giren}}{\Sigma(x°)\text{ürün}}\right)$ terimi ihmal edilmiştir. Tepkimenin standart Gibbs oluşum entalpisi aşağıda hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.13'de verilmiştir.

$$\Delta G(T_o, P_o) = [\bar{g}_{C_{17}H_{19}N_3O_2S} + 2.\bar{g}_{NaCI} + 2.\bar{g}_{H_2O} - \left(\bar{g}_{C_9H_{13}CI_2NO} + \bar{g}_{C_8H_8N_2OS} + 2.\bar{g}_{NaOH}\right)]$$

$$\Delta G(T_o, P_o) = [303{,}8 + 2\,x\,(-393{,}133) + 2.(-237{,}12) - ((-185{,}53 + 126{,}2 + (2\,x - 418{,}09))] = (-956{,}706 - (-895{,}51) = -61{,}196\ \text{kJ/mol}$$

$$e_x(T_o, P_o) = -\left(-61{,}196\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + R.T_o.\cancel{\ln[x^0]}$$

$$e_x(T_o, P_o) = 61{,}196\ \text{kJ/mol}$$

Çizelge 6.13. Aşama 3-1: Ekserji denklemindeki 4.terimin hesaplanması

	Madde	Mol sayısı n (kmol)	$e_x(T_o, P_o)$ (kJ/mol)	$E_x(T_o, P_o)$ (kJ)
Tepkimeye Girenler	$C_9H_{13}CI_2NO$	0,0823	61,196	5036,431
	$C_8H_8N_2OS$	0,0823	61,196	5036,431
	2NaOH	0,163	61,196	9974,948
Tepkimeden Çıkanlar	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	0,0815	61,196	4987,474
	2NaCI	0,163	61,196	9974,948
	$2H_2O$	0,163	61,196	9974,948

Kimyasal tepkimede yer alan maddeler için ekserji Çizelge 6.10 ve Çizelge 6.11 entalpi ve entropi verileri ve Çizelge 6.12 ve Çizelge 6.13'den diğer veriler Denklem 3.45'de yerine konularak hesaplanmıştır. Kimyasal tepkimede bulunmayan maddeler için sadece ilk iki terim dikkate alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.14 ve Şekil 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.14. Aşama 3-1: Ekserji analizi

Madde			$\mathbf{H_{1,2}}$ **(kJ)**	$\mathbf{S_{1,2} - S_0}$ **(kJ/ K)**	$\mathbf{RT_o ln(x)}$ **(kJ)**	$\mathbf{E_x(T_o, P_o)}$ **(kJ)**
İlk Hal Akımları	Merkapto Çözeltisi	$C_8H_8N_2OS$	0	0	-282,813	5036,431
		Metanol	0	0	-	-
		H_2O	0	0	-	-
		NaOH	0	0	-280,064	9974,948
	Piridin HCI Çözeltisi	$C_9H_{13}CI_2NO$	76,581	0,256	-282,813	5036,461
		H_2O	477,044	1,595	-	-
Son Hal Akımları	Sentez Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	232,101	0,769	-325,145	4987,474
		NaCI	58,003	0,192	-370,225	9974,948
		H_2O	1947,276	6,456	-370,225	9974,948
		Metanol	516,177	1,711	-	-

Madde			$\mathbf{E_{x_1}}$ **(kJ)**	$\mathbf{E_{x_2}}$ **(kJ)**
İlk Hal Akımları	Merkapto Çözeltisi	$C_8H_8N_2OS$	4753,618	-
		Metanol	0	-
		H_2O	0	-
		NaOH	9694,883	-
	Piridin HCI Çözeltisi	$C_9H_{13}CI_2NO$	4753,903	-
		H_2O	1,495	-
Son Hal Akımları	Sentez Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	-	4665,153
		NaCI	-	9605,481
		H_2O	-	9627,143
		Metanol	-	6,042
Toplam			19203,899	23903,819

Aşama 3-1: Sentez, Ekserji Verimi

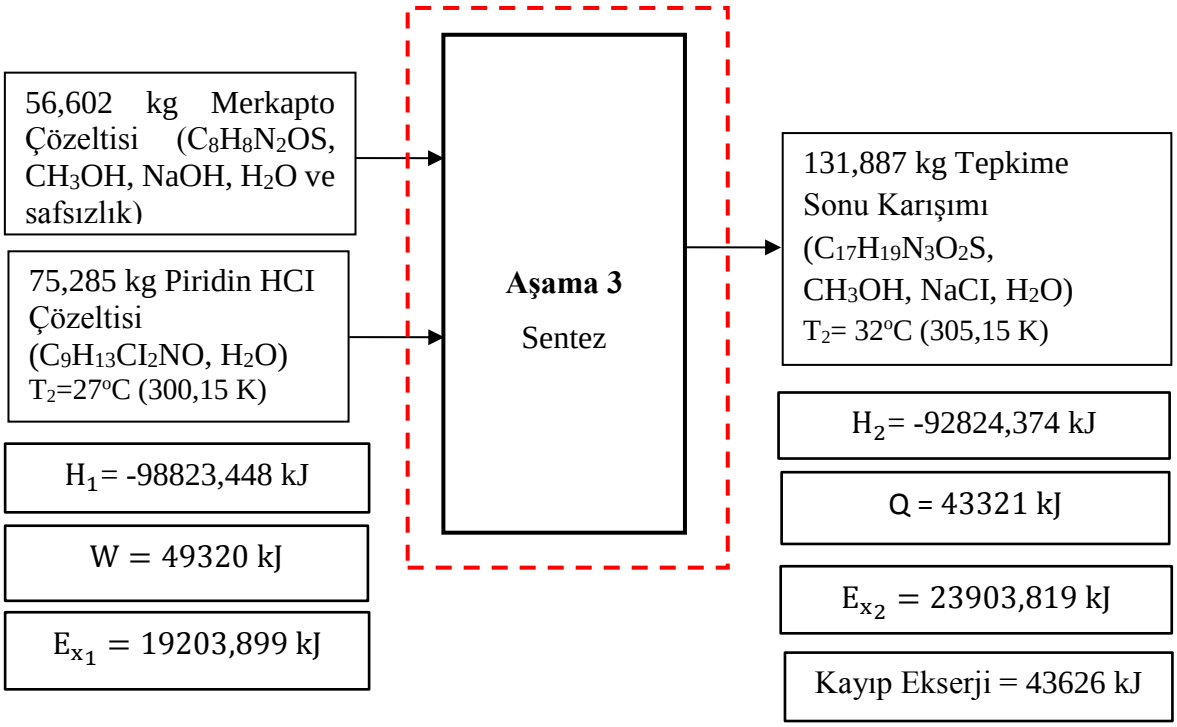
Aşama 3 için enerji ve ekserji analizi sonucu elde edilen veriler Denklem 3.50' de yerlerine konulmuştur. İkinci yasa verimi % 36,33 olarak hesaplanmıştır. Giren her 100 birim ekserjiden 100-36,33=63,67 birimi tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1-\frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] x\ 100 = \left(\frac{23903{,}819 + 43320{,}926(1-\frac{298{,}15}{305{,}15})}{19203{,}899 + 49320}\right) x100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{24897{,}581}{68523{,}899}\right) x\ 100 = \%\ 36{,}33$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 68524 – 24898 = 43626 kJ

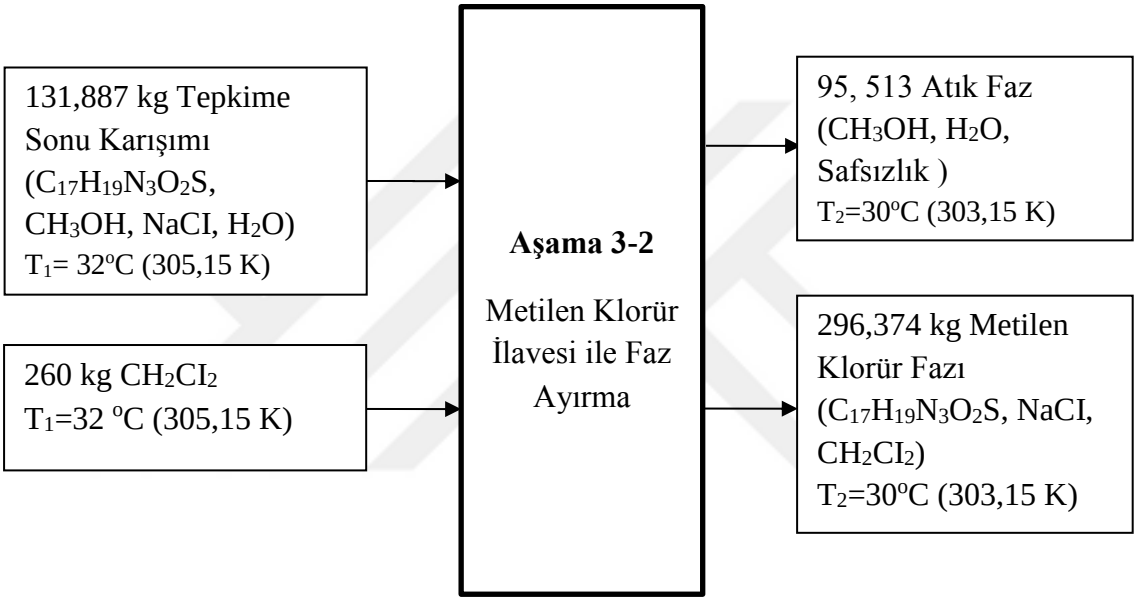
Giren 68524 kJ ekserjinin 24898 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 43626 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur.



Şekil 6.6. Ham omeprazol üretimi aşama 3-1: Enerji ve ekserji analizi

Aşama 3-2: Metilen Klorür İlavesi İle Faz Ayırma

Sentez aşamasında oluşan karışıma iki partide önce 160 kg sonra 100 kg metilen klorür eklenerek atık faz (H_2O+Metanol+safsızlık) ayrılır. Alt faz, metilen klorür fazı (metilen klorür (CH_2CI_2), omeprazol sülfür ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) ve NaCI) olarak ayrılmaktadır. İşlem kesikli bir reaktörde yaklaşık bir saatte gerçekleşmektedir. İlk halde ve son halde madde miktarları ve ilgili sıcaklıklar Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.7. Aşama 3-2: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Bu aşama için entalpi değerleri Çizelge 6.15, entropi değişim değerleri Çizelge 6,16 ve ekserji analizi Çizelge 6.17 ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.15. Aşama 3-2: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kj/kg.K)**	**$T_1 - T_0$ (K)**	**H_1 (kJ)**
Tepkime Sonu Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,235	7	232,101
	NaCI	9,526	0,8704	7	58,040
	H_2O	66,457	4,1859	7	1947,276
	Metanol	28,726	2,567	7	516,177
Metilen klorür		260	1,1834	7	2153,788
Toplam İlk Hal					**4907,382**
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kj/kg.K)**	**$T_2 - T_0$ (K)**	**H_2 (kJ)**
Atık Faz	Metanol	28,726	2,5601	5	367,707
	Su	66,456	4,1854	5	1390,725
	Safsızlık	0,331	-	5	-
Metilen Klorür Fazı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	28,848	1,235	5	178,136
	Metilen klorür	260	1,1819	5	1536,47
	NaCI	9,526	0,8701	5	41,443
Toplam Son Hal					**3514,481**
Karıştırma İşi (kJ)					**-117720**
Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)					**-119113**

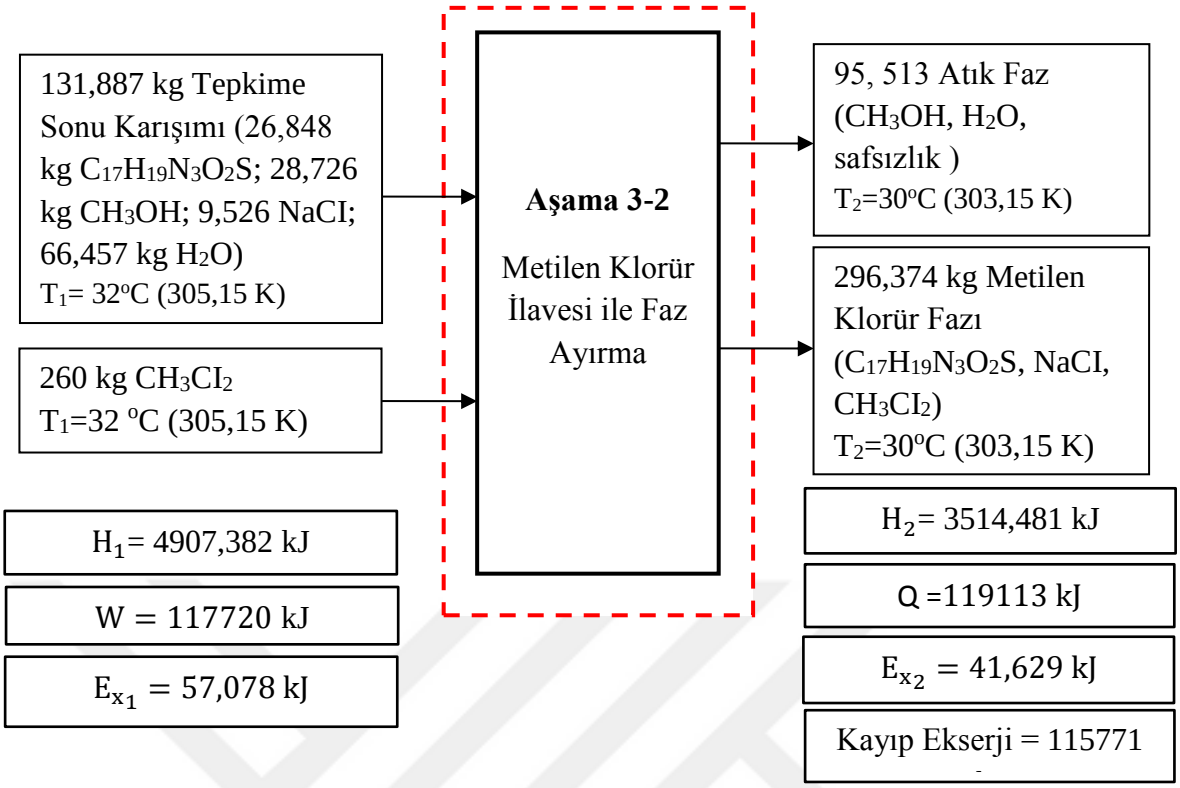
Çizelge 6.16. Aşama 3-2: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$**	**$S_1 - S_0$ (kJ/ K)**
Tepkime Sonu Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,235	0,0232	0,769
	Safsızlık	0,331	-	-	-
	NaCI	9,526	0,8704	0,0232	0,192
	H_2O	66,457	4,1859	0,0232	6,456
	Metanol	28,726	2,567	0,0232	1,711
CH_2CI_2		260	1,1834	0,0232	7,140
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)$**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**
Atık Faz	Metanol	28,726	2,5601	0,0166	1,223
	Su	66,456	4,1854	0,0166	4,626
	Safsızlık	0,331	-	0,0166	-
Metilen Klorür Fazı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	28,848	1,235	0,0166	0,551
	CH_2CI_2	260	1,1819	0,0166	5,111
	NaCI	9,526	0,8701	0,0166	0,138

Çizelge 6.17. Aşama 3-2: Ekserji analizi

Madde		$\mathbf{H_1}$ **(kJ)**	$\mathbf{S_1 - S_0}$ **(kJ/K)**	$\mathbf{E_{x_1}}$ **(kJ)**
Tepkime Sonu Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	232,101	0,769	2,824
	Safsızlık	-	-	-
	NaCI	58,040	0,192	0,795
	H_2O	1947,276	6,456	22,420
	Metanol	516,177	1,711	6,042
CH_2CI_2		2153,788	7,140	24,997
Toplam Ex_1				**57,078**
Madde		$\mathbf{H_2}$ **(kJ)**	$\mathbf{S_2 - S_0}$ **(kJ/K)**	$\mathbf{E_{x_2}}$ **(kJ)**
Atık Faz	Metanol	367,707	1,223	3,070
	Su	1390,725	4,626	11,483
	Safsızlık	-	-	-
Metilen Klorür Fazı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	178,136	0,551	13,855
	CH_2CI_2	1536,47	5,111	12,625
	NaCI	41,443	0,138	0,298
Toplam Ex_2				**41,331**
Ekserji Kaybı (kJ)				**115771**
Ekserji Verimi (%)				**1,70**

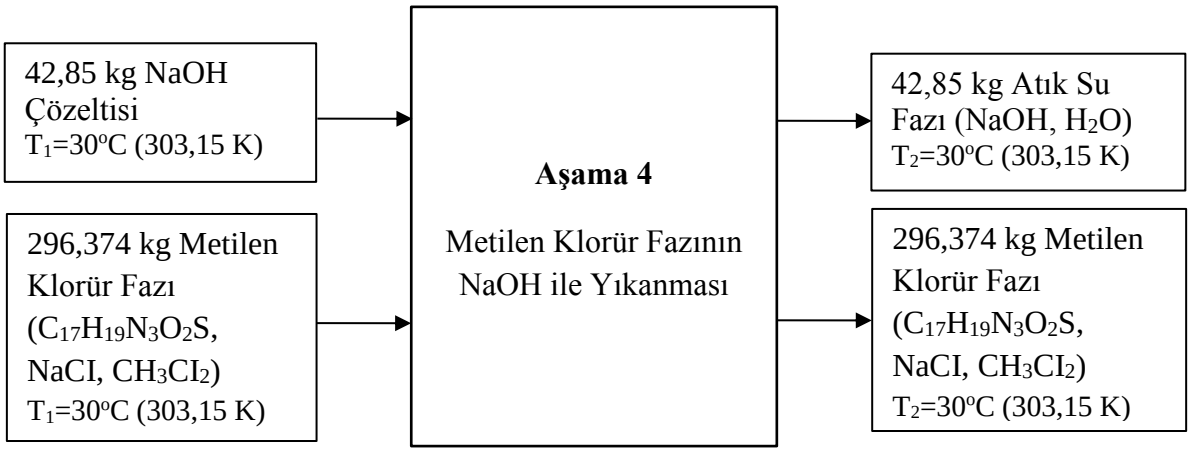
Giren 117777 kJ ekserjinin 2006 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 115771 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-1,70=98,3 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



Şekil 6.8. Ham omeprazol üretimi aşama 3-2: Enerji ve ekserji analizi

6.4. Aşama 4: Metilen Klorür Fazının NaOH ile Yıkanması, Enerji ve Ekserji Analizi

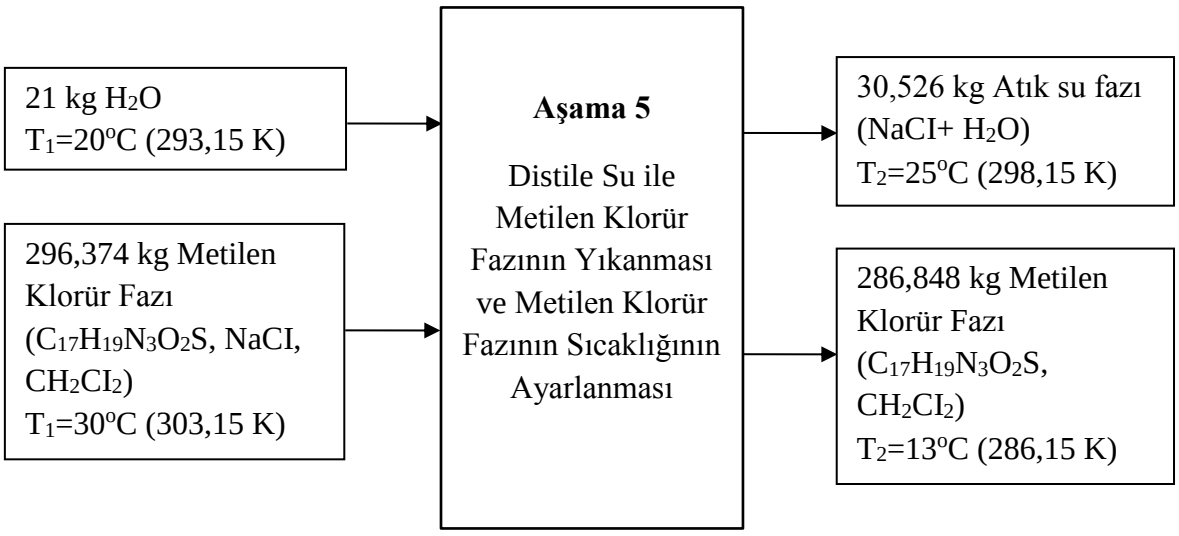
Bu aşama ile ilgili madde miktarı ve sıcaklıklar Şekil 6.9'da verilmiştir. Bu aşamada metilen klorürlü çözelti karışımı bulunan reaktöre; önce distile su, sonra sodyum hidroksit çözeltisi eklenmektedir. Reaktör karıştırılır ve dinlendirilir. Alt metilen klorür fazı ayrılır bu sayede metilen klorür fazı sodyum hidroksit çözeltisi ile yıkanmış olur. Reaktör ilk hal ve son hal sıcaklığı ve diğer parametreler değişmediği için bu aşama için enerji ve ekserji analizi yapılmamıştır.



Şekil 6.9. Aşama 4: Madde miktarları ve sıcaklıkları

6.5. Aşama 5: Distile Su ile Metilen Klorür Fazının Yıkanması ve Metilen Klorür Fazının Sıcaklığının Ayarlanması, Enerji ve Ekserji Analizi

Bu aşama için madde miktarları ve sıcaklıkları Şekil 6.10'da, entalpi değerleri Çizelge 6.18'de, entropi değişim değerleri Çizelge 6.19'da, ekserji analizi Çizelge 6.20'de ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.10. Aşama 5: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Çizelge 6.18. Aşama 5: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$T_1 - T_0$ (K)**	**H_1 (kJ)**
Reaktöre Aktarılan Metilen Klorür Fazı	CH_2CI_2	260,000	1,1819	5	1536,47
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,235	5	165,786
	NaCI	9,526	0,8701	5	41,443
H_2O		21,000	4,1828	-5	−439,194
İlk Hal Toplam					**1304,505**
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$T_2 - T_0$ (K)**	**H_2 (kJ)**
Atık Su Fazı	H_2O	21,000	-	0	0
	NaCI	9,526	-	0	0
Metilen Klorür Fazı	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-12	-3652,584
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,235	-12	-397,887
Son Hal Toplam					**-4050,471**
Karıştırma İşi (kJ)					**-86760**
Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)					**-92115**

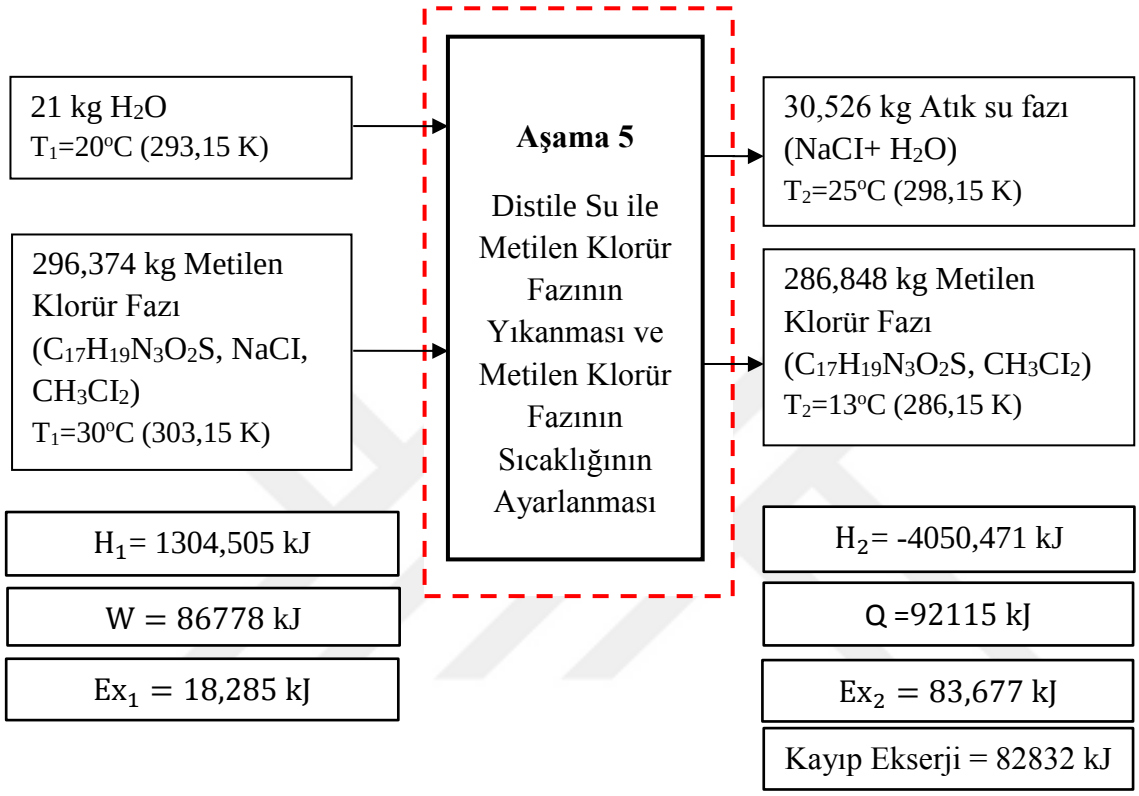
Çizelge 6.19. Aşama 5: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)$**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**
Reaktöre Aktarılan Metilen Klorür Fazı	CH_2CI_2	260	1,1819	0,0166	5,111
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,235	0,0166	0,551
	NaCI	9,526	0,8701	0,0166	0,138
H_2O		21	4,1828	-0,0169	-1,486
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)$**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**
Atık Su Fazı	H_2O	21	-	0	0
	NaCI	9,526	-	0	0
Metilen Klorür Fazı	CH_2CI_2	260	1,1707	-0,0411	-12,504
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,235	-0,0411	-1,362

Çizelge 6.20. Aşama 5: Ekserji analizi

İlk Hal				
Madde		**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**	**E_{x_1} (kJ)**
Reaktöre Aktarılan Metilen Klorür Fazı	CH_2CI_2	1536,47	5,111	12,625
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	165,786	0,551	1,505
	NaCI	41,443	0,138	0,298
H_2O		-439,194	-1,486	3,857
İlk Hal Toplam				**18,285**
Son Hal				
Madde		**H_2 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**	**E_{x_2} (kJ)**
Atık su fazı	H_2O	0	0	0
	NaCI	0	0	0
DCM fazı	CH_2CI_2	-3652,584	-12,504	75,484
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	-397,887	-1,362	8,193
Son Hal Toplam				83,677
Kayıp Ekserji (kJ)				**82832**
Ekserji Verimi (%)				**4,55**

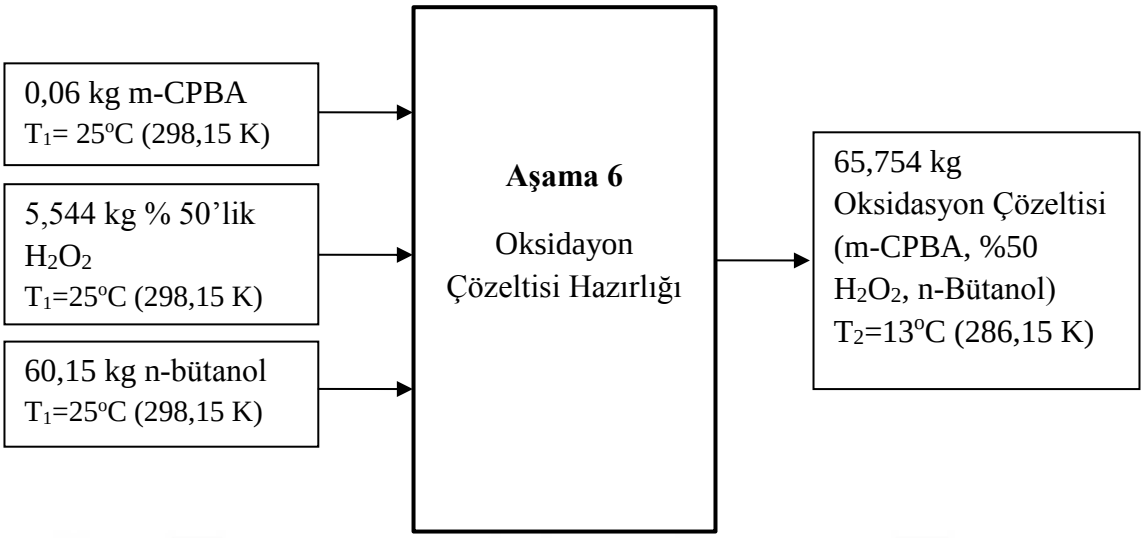
Giren 86778 kJ ekserjinin 3946 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 82832 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-4,55=95,45 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



Şekil 6.11. Ham omeprazol üretimi aşama 5: Enerji ve ekserji analizi

6.6. Aşama 6: Oksidasyon Çözeltisi Hazırlığı Enerji ve Ekserji Analizi

Bu aşama için madde miktarları ve sıcaklıkları Şekil 6.12'de, entalpi değerleri Çizelge 6.21'de, entropi değişim değerleri Çizelge 6.22'de, ekserji analizi Çizelge 6.23'de ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.13'de verilmiştir.



Şekil 6.12. Aşama 6: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Çizelge 6.21. Aşama 6: İlk hal ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**
m-CPBA		0,060	-	0	0
H_2O_2		2,772	-	0	0
H_2O		2,772	-	0	0
n-Bütanol		60,150	-	0	0
İlk Hal Toplam					**0**
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
Oksidasyon Çözeltisi	m-CPBA	0,060	1,3400	-12	-0,9648
	H_2O_2	2,772	1,4700	-12	-48,898
	H_2O	2,772	4,1809	-12	-139,073
	n-Bütanol	60,150	2,3666	-12	-1708,212
Son Hal Toplam					**-1897,148**
Çözünme Isısı (kJ)					**354,689**
Karıştırma İşi (kJ)					**-28440**
Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)					**-30692**

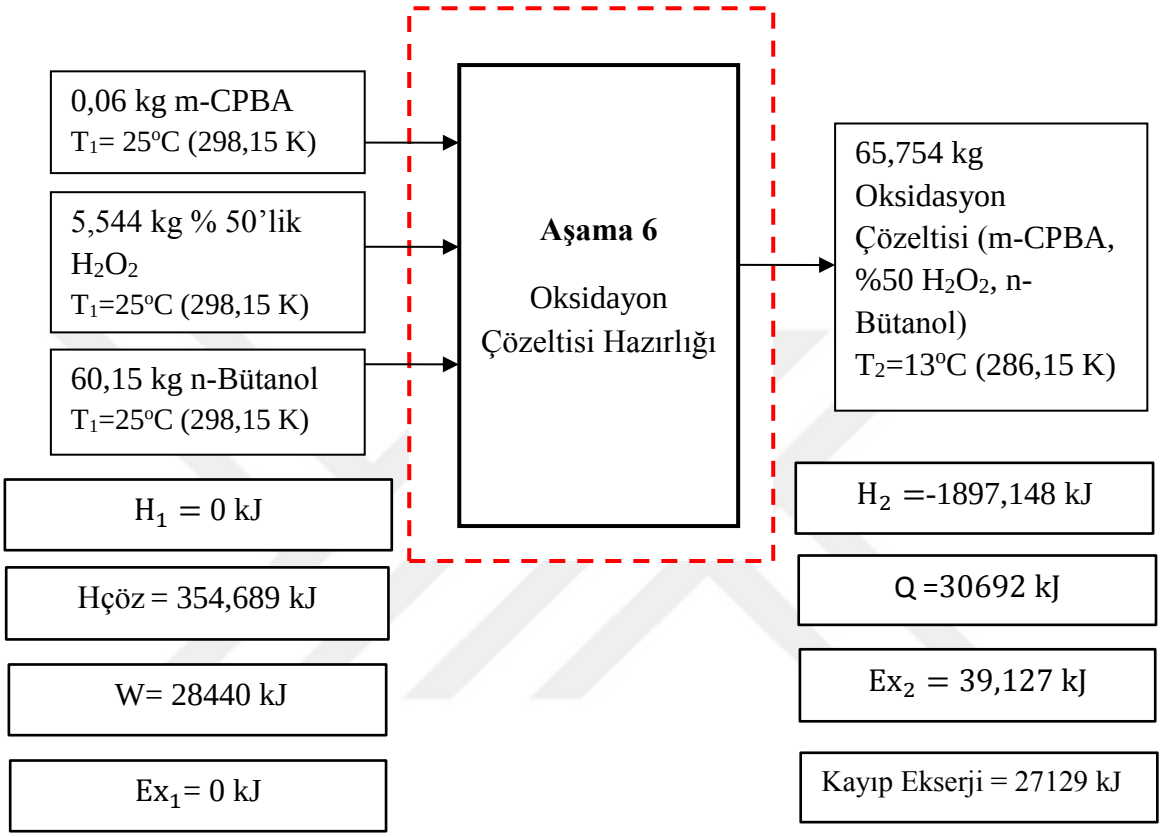
Çizelge 6.22. Aşama 6: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)$	$S_1 - S_0$ **(kJ/K)**
m-CPBA		0,060	-	0	0
H_2O_2		2,772	-	0	0
H_2O		2,772	-	0	0
n-bütanol		60,15	-	0	0
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)$	$S_2 - S_0$ **(kJ/K)**
Oksidasyon Çözeltisi	m-CPBA	0,060	1,3400	-0,0411	-0,0033
	H_2O_2	2,772	1,4700	-0,0411	-0,167
	H_2O	2,772	4,1809	-0,0411	-0,476
	n-Bütanol	60,15	2,3666	-0,0411	-5,848

Çizelge 6.23. Aşama 6: Ekserji analizi

İlk Hal				
Madde		H_1 **(kJ)**	$S_1 - S_0$ **(kJ/K)**	E_{x_1} **(kJ)**
m-CPBA		0	0	0
H_2O_2		0	0	0
H_2O		0	0	0
n-Bütanol		0	0	0
İlk Hal Toplam				**0**
Son Hal				
Madde		H_2 **(kJ)**	$S_2 - S_0$ **(kJ/K)**	E_{x_2} **(kJ)**
Oksidasyon Çözeltisi	m-CPBA	-0,9648	-0,0033	0,0191
	H_2O_2	-48,898	-0,167	0,893
	H_2O	-139,073	-0,476	2,846
	n-Bütanol	-1708,212	-5,848	35,369
Son Hal Toplam				**39,127**
Kayıp Ekserji (kJ)				**27129**
Ekserji Verimi (%)				**4,66**

Giren 28455 kJ ekserjinin 1326 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 27129 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-4,66=95,34 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



Şekil 6.13. Ham omeprazol sentezi aşama 6: Enerji ve ekserji analizi

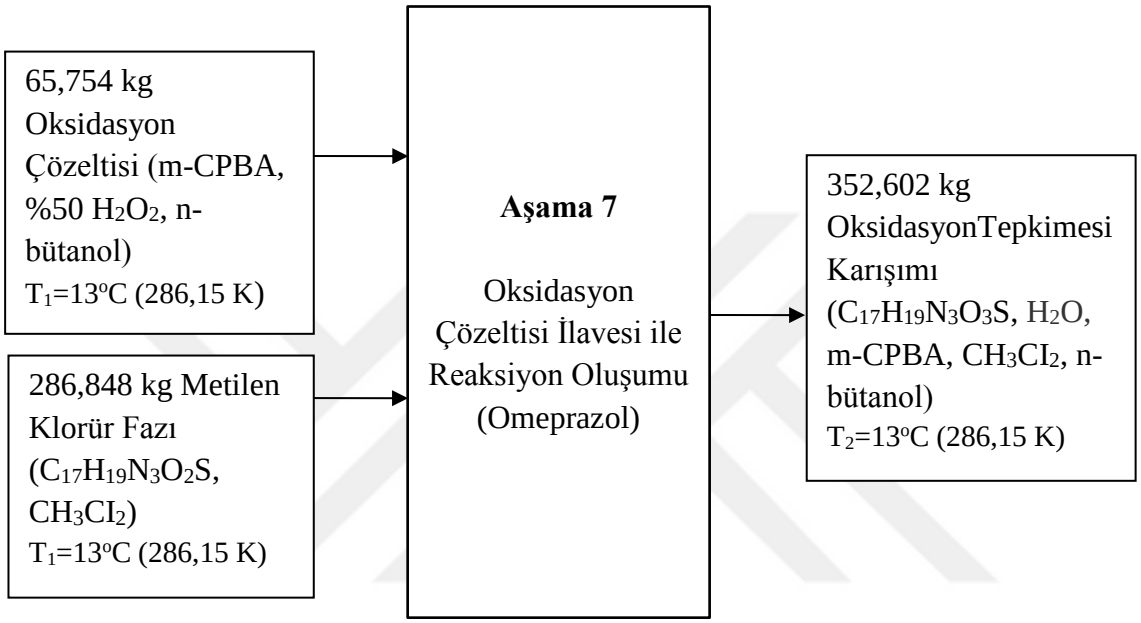
6.7. Aşama 7: Oksidasyon Çözeltisi İlavesi ile Reaksiyon Oluşumu (Omeprazol), Enerji ve Ekserji Analizi

Bu aşamada, aşama 6'da hazırlanan oksidasyon çözeltisi, aşama 5'deki omeprazol sülfür ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) içeren metilen klorür fazına eklenir ve Denklem 4.2'deki reaksiyon gerçekleşir.

Aşama 5'deki metilen klorür fazı ve aşama 6'daki oksidasyon çözeltisinin son hali sıcaklığı 13ºC'ye (286,15 K) soğutulmuştur. Bu aşamada da sıcaklığın 13ºC'de olması için karıştırma süresince sıcaklık kontrol edilmektedir. İşlem kesikli bir reaktörde yaklaşık bir

saatte gerçekleşmektedir. Şekil 6.14'te bu aşama için madde miktarları ve sıcaklıklar verilmiştir.

$$C_{17}H_{19}N_3O_2S + H_2O_2 \longrightarrow C_{17}H_{19}N_3O_3S + H_2O \qquad (4.2)$$



Şekil 6.14**.** Aşama 7: Madde miktarları ve sıcaklıklar

Aşama 7: İlk ve Son Halde Entalpi Değerlerinin Hesaplanması

Bu aşamada kimyasal tepkime gerçekleştiğinden Çizelge E.1'de verilen standart oluşum entalpileri, Ek Açıklama-C' de verilen özgül ısı kapasiteleri kullanılarak hesaplanan ilk ve son haldeki entalpi değerlerine ilave edilmiştir (Bkz. Ek Açıklama–E). Sonuçlar Çizelge 6.24'de verilmiştir.

Çizelge 6.24. Aşama 7: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal						
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**	**$H^0{}_1$ (kJ)**
Metilen Klorür Fazı	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-12	-3652,584	-
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,2350	-12	-397,887	18020,758
Oksidayon Çözeltisi	m-CPBA	0,060	1,3400	-12	-0,965	-
	H_2O_2	2,772	1,4700	-12	-48,898	-23305,822
	H_2O	2,772	4,1809	-12	-139,073	-
	n-Bütanol	60,150	2,3666	-12	-1708,212	-
Toplam İlk Hal					**-5947,619**	**-5285,064**
Oluşum Entalpisi de İlave Edildiğinde İlk Hal Toplam						**-11232,683**
Son Hal						
Madde		**Kütle m(kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**	**$H^0{}_2$ (kJ)**
Oksidasyon Tepkimesi Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ (%99,9 Omeprazol)	28,169	1,2260	-12	-414,422	18724,006
	H_2O + diğer safsızlıklar	4,223	4,1809	-12	-211,871	-23285,152
	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-12	-3652,584	-
	m-CPBA	0,060	1,3400	-12	-0,965	-
	n-Bütanol	60,150	2,3666	-12	-1708,212	-
Toplam Son Hal					**-5988,054**	**-4561,146**
Oluşum Entalpisi de İlave Edildiğinde Son Hal Toplam						**-10549,200**

Aşama 7: Karıştırıcı İçin Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Reaktöre giren akımların yoğunlukları hesaba katılarak belirlenen hacim ~ 297 m^3 tür (Bkz. Ek Açıklama–D). Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,10 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).
Bir saatlik karıştırma için;

$$0{,}10\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}\text{x}\ 297\ \text{m}^3\text{x}\frac{3600\ \text{kj}}{1\ \text{kW.st}}\text{x}\ 1\text{st} = 106920\ \text{kJ}$$

Aşama 7: Enerji Denkliği

Enerji denkliği Denklem 3.19'dan Çizelge 6.24'deki entalpi verileri ve bu aşama için hesaplanan şaft işi kullanılarak hesaplanmıştır. Şaft işi için, karıştırıcı ile çevreden sisteme iş yapıldığından değerinin önüne ''–'' konulur. Çözelti sıcaklığının 13^{o}C'de kalması için reaktörden 106237,517 kJ ısının alınması gerekir.

$$\text{Q} = (-10549{,}200\ \text{kJ}) - (-11232{,}683\ \text{kJ}) + (-106920\ \text{kJ})$$

$$\text{Q} = -106237\ \text{kJ}$$

Aşama 7: Ekserji Analizi

Kimyasal tepkimeye giren maddeler için ekserji Denklem 3.45 ve Denklem 3.46'dan hesaplanmıştır. İlk ve son haldeki ekserjinin belirlenebilmesi için referans (ölü) hale göre entalpi ve entropi değişiminin hesaplanması gerekmektedir. Ekserji denklemindeki entalpi değerleri enerji denkliği bölümünde saptanmıştır. İlk ve son haldeki entropi değişimleri Denklem 3.38'den hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.25 verilmiştir.

Çizelge 6.25. Aşama 7: İlk ve son halde entropi değişim değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)$	$S_1 - S_0$ **(kJ/K)**
Metilen Klorür Fazı	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-0,0411	-12,504
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,2350	-0,0411	-1,362
Oksidayon Çözeltisi	m-CPBA	0,060	1,3400	-0,0411	-0,0033
	H_2O_2	2,772	1,4700	-0,0411	-0,167
	H_2O	2,772	4,1809	-0,0411	-0,476
	n-Bütanol	60,150	2,3666	-0,0411	-5,848
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)$	$S_2 - S_0$ **(kJ/K)**
Oksidasyon Tepkimesi Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ (%99,9 Omeprazol)	28,169	1,2260	-0,0411	-1,419
	H_2O + diğer safsızlıklar	4,223	4,1809	-0,0411	-0,725
	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-0,0411	-12,504
	m-CPBA	0,060	1,3400	-0,0411	-0,0033
	n-Bütanol	60,150	2,3666	-0,0411	-5,848

Ekserji Denklemindeki 3.Terimin Hesaplanması

Kimyasal tepkimeye giren maddeler için $RT_o\ln(x)$ terimi hesaplanmıştır. x tepkimeye giren ve çıkan maddelerin mol kesirleridir (Ek Açıklama-G). Sonuçlar Çizelge 6.26'da verilmiştir.

Çizelge 6.26. Aşama 7: Ekserji denklemindeki 3.Terimin hesaplanması

	R=8,314 kJ/kmol. K To = 298,15K	**x**	**ln x**	**RToln(x) (kJ/kmol)**	**n (kmol)**	**RT_oln(x) (kJ)**
Tepkimeye Girenler	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	0,5	-0,693	-1718,186	0,0815	-140,032
	H_2O_2	0,5	-0,693	-1718,186	0,0815	-140,032
Tepkimeden Çıkanlar	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	0,5	-0,693	-1718,186	0,0815	-140,032
	H_2O	0,5	-0,693	-1718,186	0,0815	-140,032

Ekserji Denklemindeki 4.Terimin Hesaplanması

Kimyasal tepkimeye giren maddeler için $E_x(T_o,P_o)$ terimi hesaplanmıştır. Standart Gibbs oluşum entalpileri Ek Açıklama-G'den alınmıştır. Denklem 3.46'daki ikinci terim ihmal edilmiştir. Tepkimenin standart Gibbs oluşum entalpisi aşağıda hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.27'de verilmiştir.

$$\Delta G(T_o\,,P_o) = [\bar{g}_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} + \bar{g}_{H_2O} - (\bar{g}_{C_{17}H_{19}CI_3O_2S} + \bar{g}_{H_2O_2})]$$

$$\Delta G(T_o\,,P_o) = [305{,}9 + (-237{,}12) - [(515{,}9 - 120{,}35)] = (68{,}78 - 395{,}55)$$

$$= -326{,}77\ \text{kJ/mol}$$

$$e_x(T_o\,,P_o) = -(-326{,}77\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$$

$$e_x(T_o\,,P_o) = 326{,}77\ \text{kJ/mol}$$

Çizelge 6.27. Aşama 7: Ekserji denkleminin 4.Teriminin hesabı

	Madde	Mol Sayısı n (kmol)	$\mathbf{e_x(T_o, P_o)\ kJ/mol}$	$\mathbf{E_x(T_o, P_o)\ (kJ)}$
Tepk. Girenler	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	0,0815	326,77	26631,755
	H_2O_2	0,0815	326,77	26631,755
Tepk. Cıkanlar	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	0,0815	326,77	26631,755
	H_2O	0,0815	326,77	26631,755

Kimyasal tepkimede yer alan maddeler için ekserji Çizelge 6.24, Çizelge 6.25'den entalpi ve entropi verileri ve Çizelge 6.26 ve Çizelge 6.27'den diğer veriler Denklem 3.45 ve Denklem 3.46'da yerine konularak hesaplanmıştır. Kimyasal tepkimede bulunmayan maddeler için sadece ilk iki terim dikkate alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.28 ve Şekil 6.15'de verilmiştir.

Çizelge 6.28. Aşama 7: Ekserji Analizi

İlk Hal						
Madde		**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/ K)**	**RToln(x) (kJ)**	**$E_{x_1}(T_o, P_o)$ (kJ)**	**E_{x_1} (kJ)**
Metilen Klorür Fazı	CH_2CI_2	-3652,584	-12,504	-	-	75,484
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	-397,887	-1,362	-140,032	26631,755	26499,916
Oksidayon Çözeltisi	m-CPBA	-0,965	-0,0033	-	-	0,0189
	H_2O_2	-48,898	-0,167	-140,032	26631,755	26492,616
	H_2O	-139,073	-0,476	-	-	2,846
	n-bütanol	-1708,212	-5,848	-	-	35,369
İlk Hal Toplam						**53106,250**
Son Hal						
Madde		**H_2 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/ K)**	**RToln(x) (kJ)**	**$E_{x_2}(T_o, P_o)$ (kJ)**	**E_{x_2} (kJ)**
Oksidasyon Tepkimesi Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	-414,422	-1,419	-140,032	26631,755	26500,376
	H_2O + safsızlıklar	-211,871	-0,725	-140,032	26631,755	26496,011
	CH_2CI_2	-3652,584	-12,504	-	-	75,484
	m-CPBA	-0,965	-0,0033	-	-	0,0189
	n-bütanol	-1708,212	-5,848	-	-	35,369
Son Hal Toplam						**53107,259**

Aşama 7: Ekserji Verimi

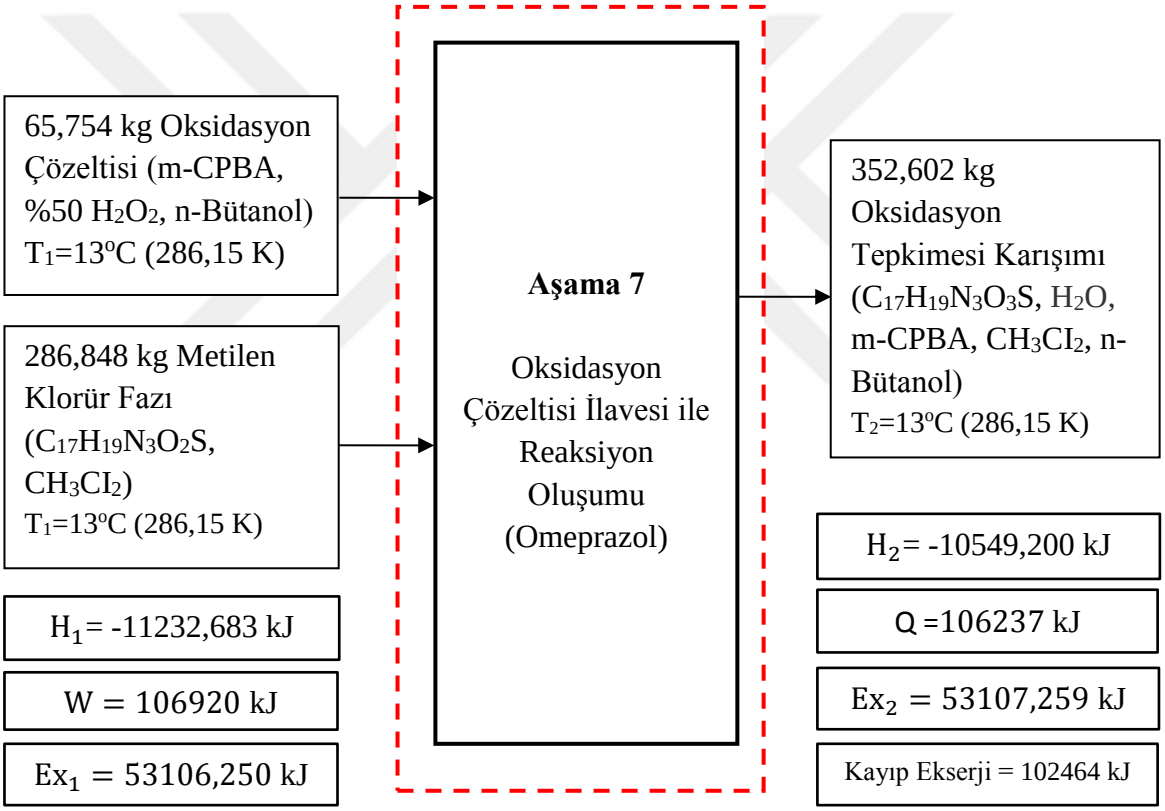
Aşama 7 için enerji ve ekserji analizi sonucunda elde edilen verilerin Denklem 3.50'de yerlerine konulması ile ekserji verimi ve ekserji kaybı hesaplanmıştır. İkinci yasa verimi % 35,97 olarak hesaplanmıştır.

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] x\ 100 = \left(\frac{53107{,}259 + |106236{,}517\ (1 - \frac{298{,}15}{286{,}15})|}{53106{,}250 + 106920}\right) x100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{57562{,}40}{160026{,}250}\right) \text{ x } 100 = 35{,}97\ \%$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji =160026 kJ – 57562 kJ = 102464 kJ

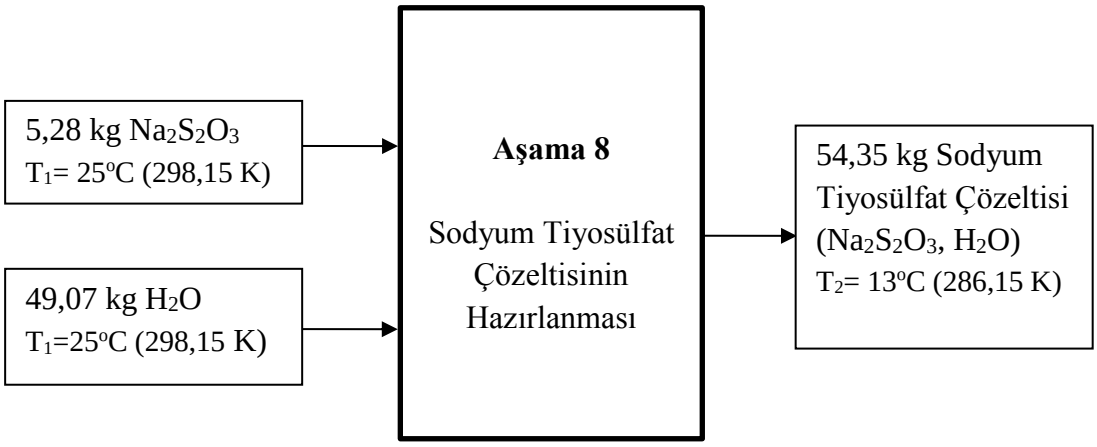
Giren 160026 kJ ekserjinin 57562 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 102464 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-35,97=64,03 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



Şekil 6.15. Ham omeprazol üretimi aşama 7: Enerji ve ekserji analizi

6.8. Diğer Aşamalar İçin Enerji ve Ekserji Analizi

Aşama 8 (Sodyum tiyosülfat çözeltisinin hazırlanması) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.16'da, entapli değerleri Çizelge 6.29'da, entropi değişim değerleri Çizelge 6.30'da, ekserji analizi Çizelge 6.31'de ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.17'da verilmiştir.



Şekil 6.16. Aşama 8: Madde miktarları ve sıcaklıklar

Çizelge 6.29. Aşama 8: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**
$Na_2S_2O_3$		5,28	-	0	0
H_2O		49,07	-	0	0
İlk Hal Entalpisi					**0**
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi	$Na_2S_2O_3$	-12	1,0131	5,28	−64,190
	H_2O	-12	4,1809	49,07	−2461,881
Son Hal Entalpisi					**-2526,071**
Sodyum Tiyosülfat'ın Çözünme Entalpisi (kJ)					**279,491**
Karıştırma İşi (kJ)					**-18360**
Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)					**21166**

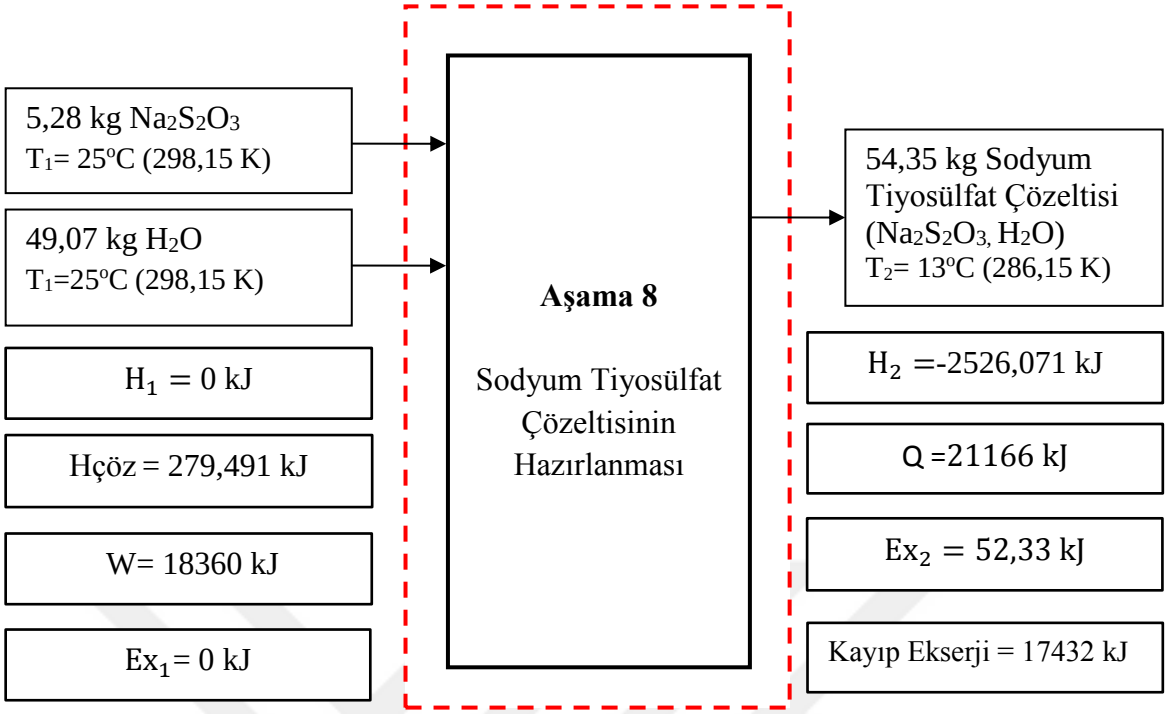
Çizelge 6.30. Aşama 8: İlk ve son halde entropi değişim değerinin hesaplanması

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)$**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**
H_2O		49,07	-	0	0
$Na_2S_2O_3$		5,28	-	0	0
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)$**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**
Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi	H_2O	49,07	4,1809	-0,0411	-8,428
	$Na_2S_2O_3$	5,28	1,0131	-0,0411	-0,220

Çizelge 6.31. Aşama 8: Ekserji analizi

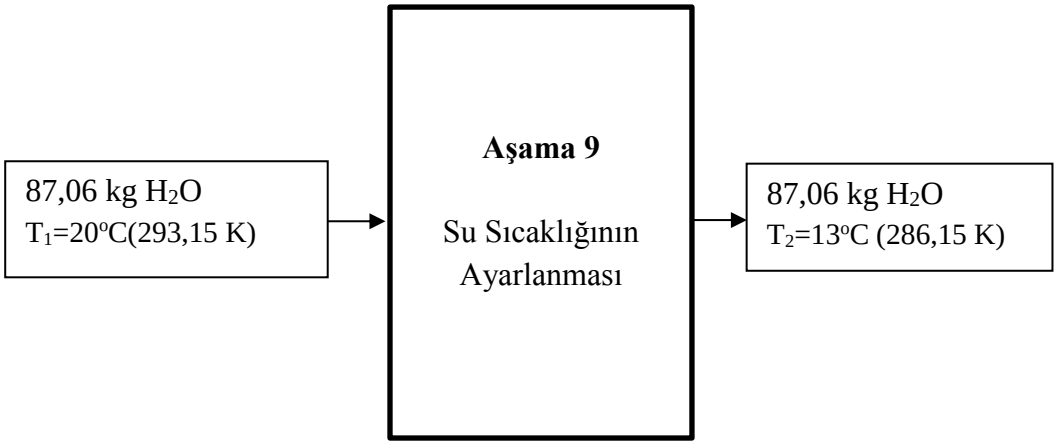
İlk Hal				
Madde		**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_1 (kJ)**
H_2O		0	0	0
$Na_2S_2O_3$		0	0	0
İlk Hal Toplam				**0**
Son Hal				
Madde		**H_2 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_2 (kJ)**
Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi	H_2O	$-2461{,}881$	-8,428	50,927
	$Na_2S_2O_3$	$-64{,}190$	-0,220	1,403
Son Hal Toplam				**52,33**
Kayıp Ekserji				**17432**
Ekserji Verimi (%)				**5,12**

Giren 17432 kJ ekserjinin 940 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 17432 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-5,12=94,88 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



Şekil 6.17. Ham omeprazol üretimi aşama 8: Enerji ve ekserji analizi

Aşama 9 (Su sıcaklığının ayarlanması) için madde miktarları ve sıcaklıkları Şekil 6.18'de, entalpi değerleri Çizelge 6.32'de, entropi değişim değerleri Çizelge 6.33'de, ekserji analizi Çizelge 6.34'te ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.18. Aşama 9: Madde miktarları ve sıcaklıklar

Çizelge 6.32. Aşama 9: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**
H_2O	87,06	4,1973	-5	-1827,085
İlk Hal Entalpisi				**-1827,085**
Son Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
H_2O	87,06	4,1809	-12	-4367,870
Son Hal Entalpisi				**-4367,870**
Toplam Entalpi				**-2540,785**
Karıştırma İşi (kJ)				**-9504**
Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)				**-12045**

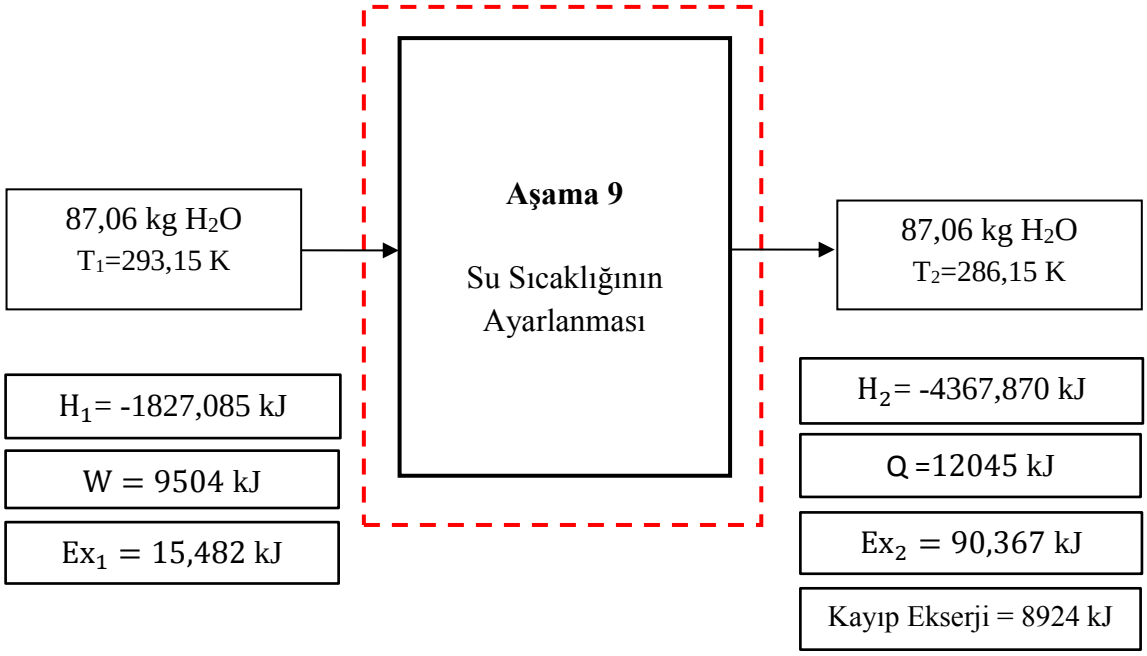
Çizelge 6.33. Aşama 9: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal				
Madde	**Kütle m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	$\mathbf{ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)}$	$\mathbf{S_1 - S_0}$ **(kJ/K)**
H_2O	87,06	4,1973	-0,0169	$-6{,}180$
Son Hal				
Madde	**Kütle m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	$\mathbf{ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)}$	$\mathbf{S_2 - S_0}$ **(kJ/K)**
H_2O	87,06	4,1809	-0,0411	-14,953

Çizelge 6.34. Aşama 9: Ekserji analizi

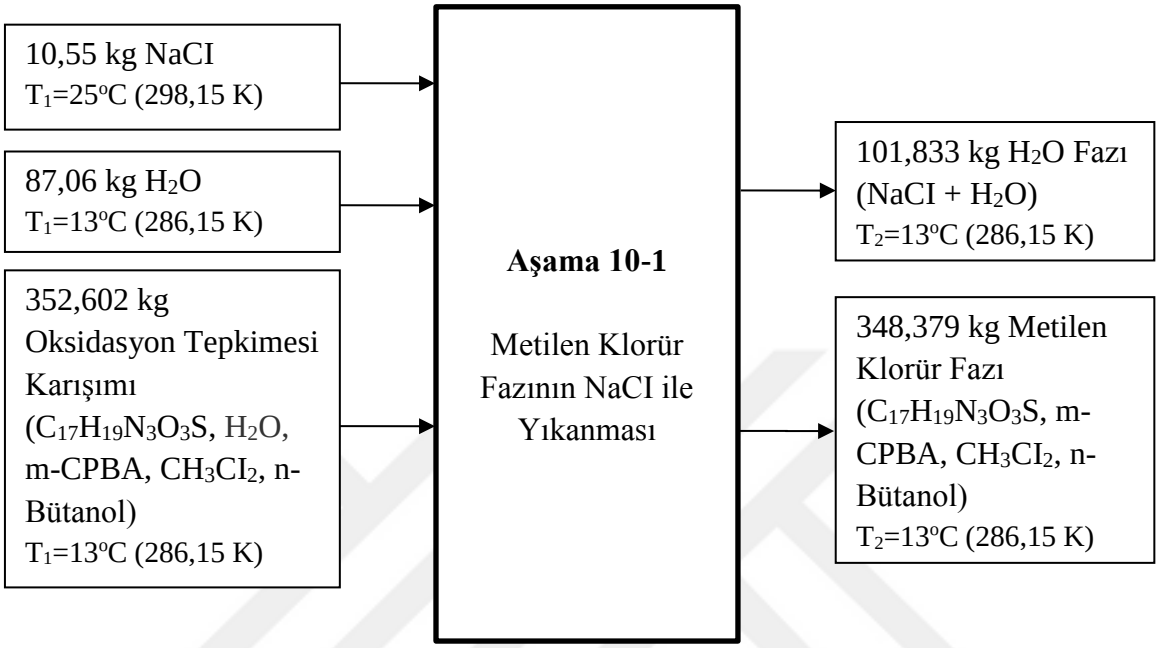
İlk Hal			
Madde	**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_1 (kJ)**
H_2O	−1827,085	−6,180	15,482
İlk Hal Toplam			**15,482**
Son Hal			
Madde	**H_2 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_2 (kJ)**
H_2O	−4367,870	-14,953	90,367
Son Hal Toplam			**90,367**
Kayıp Ekserji (kJ)			**8924**
Ekserji Verimi (%)			**6,26**

Giren 9519 kJ ekserjinin 595 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 8924 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-6,26=93,74 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



Şekil 6.19. Ham omeprazol üretimi aşama 9: Enerji ve ekserji analizi

Aşama 1 (Metilen klorür fazının NaCI ile yıkanması) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.20'de, entalpi değerleri Çizelge 6.35'te, entropi değişim değerleri Çizelge 6.36'da, ekserji analizi Çizelge 6.37'de ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.20. Aşama 10-1: Madde miktarları ve sıcaklıklar

Çizelge 6.35. Aşama 10-1: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**
Oksidasyon Tepkimesi Karışımı	m-CPBA	0,060	1,3400	-12	−0,965
	H_2O	4,223	4,1809	-12	−211,871
	n-Bütanol	60,150	2,3666	-12	−1708,212
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,2260	-12	−414,422
	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-12	−3652,584
H_2O		87,060	4,1809	-12	-4367,870
NaCI		10,550	-	0	0
Toplam İlk Hal					**−10355,924**
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
Su Fazı	NaCI	10,550	0,8678	-12	-109,863
	H_2O	91,283	4,1809	-12	−4579,741
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	0,060	1,3400	-12	−0,965
	n-bütanol	60,150	2,3666	-12	−1708,212
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,2260	-12	−414,422
	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-12	−3652,584
Toplam Son Hal					**−10465,787**
NaCI Çözünürlük Entalpisi (kJ)					**-700,45**
Karıştırma İşi (kJ)					**-138600**
Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)					**-138009**

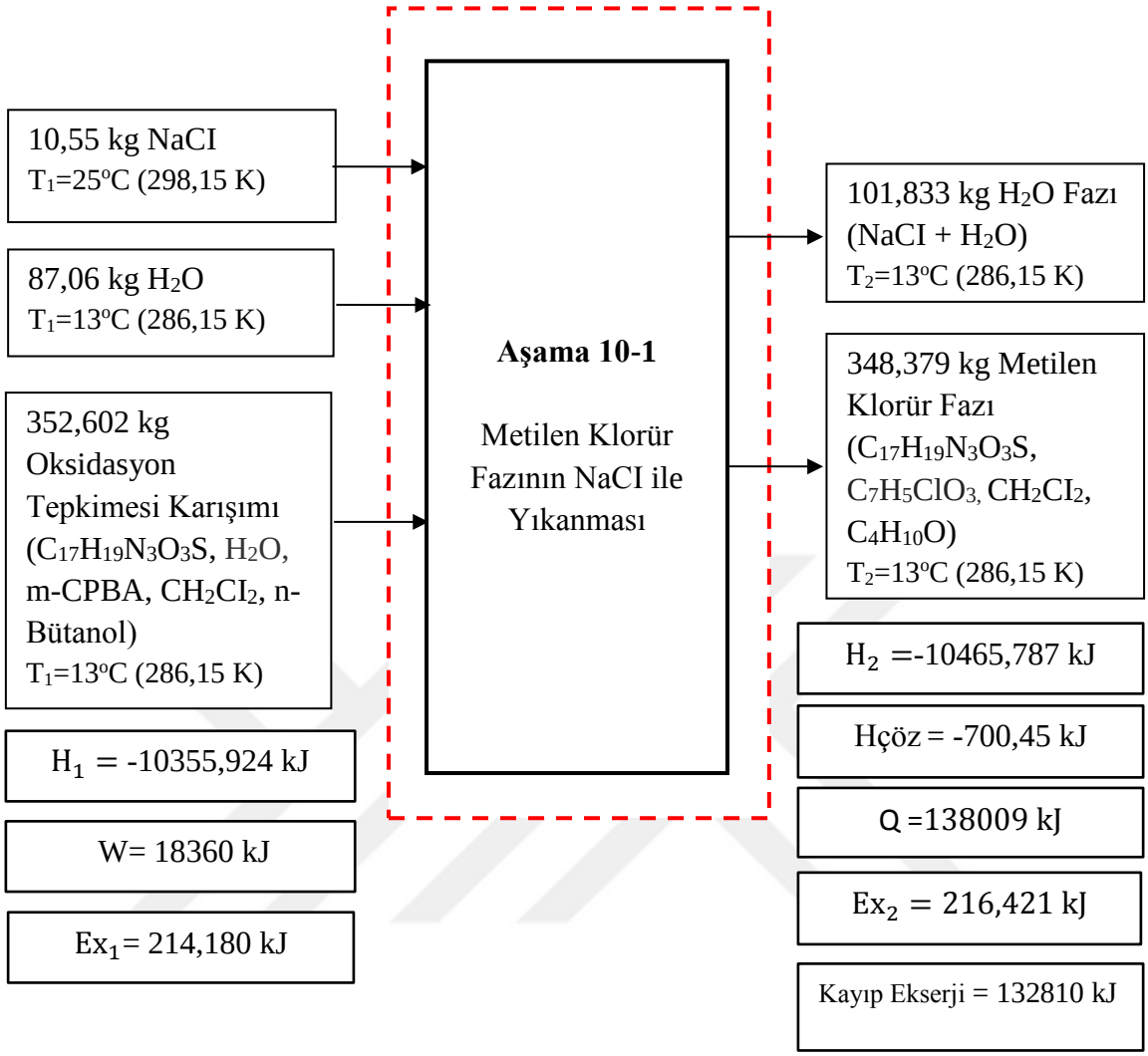
Çizelge 6.36. Aşama 10-1: İlk ve son halde entropi değişim değerinin hesaplanması

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)$**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	0,060	1,3400	-0,04108	-0,0033
	H_2O	4,223	4,1809	-0,04108	-0,725
	n-bütanol	60,150	2,3666	-0,04108	-5,848
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,2260	-0,04108	-1,419
	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-0,04108	-12,504
H_2O		87,060	4,1809	-0,04108	-14,953
NaCI		10,550	0,8678	0	0
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)$**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**
Su Fazı	NaCI	10,550	0,8678	-0,04108	-0,376
	H_2O	91,283	4,1809	-0,04108	-15,678
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	0,060	1,3400	-0,04108	-0,0033
	n-bütanol	60,150	2,3666	-0,04108	-5,848
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,226	-0,04108	-1,419
	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-0,04108	-12,504

Çizelge 6.37. Aşama 10-1: Ekserji analizi

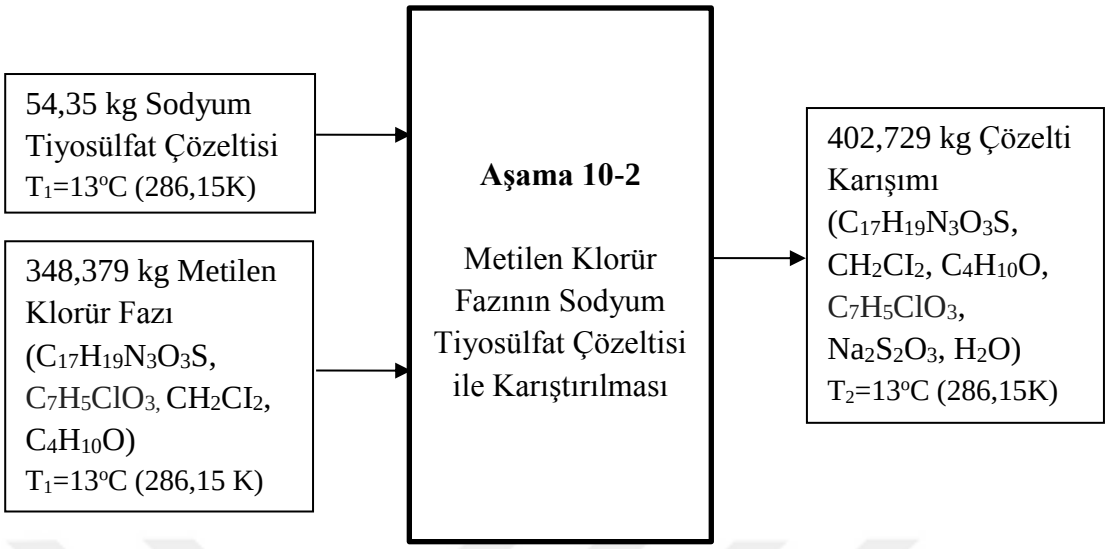
İlk Hal				
Madde		**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_1 (kJ)**
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	−0,965	-0,0033	0,0189
	H_2O	−211,871	-0,725	4,288
	n-Bütanol	−1708,212	-5,848	35,369
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	−414,422	-1,419	8,653
	CH_2CI_2	−3652,584	-12,504	75,484
H_2O		-4367,870	-14,953	90,367
NaCI		0	0	0
İlk Hal Toplam				**214,180**
Son Hal				
Madde		**H_2 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_2 (kJ)**
Su Fazı	NaCI	-109,863	-0,376	2,241
	H_2O	−4579,741	-15,678	94,655
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	−0,965	-0,0033	0,0189
	n-bütanol	−1708,212	-5,848	35,369
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	−414,422	-1,419	8,653
	CH_2CI_2	−3652,584	-12,504	75,484
Son Hal Toplam				**216,421**
Kayıp Ekserji (kJ)				**132810**
Ekserji Verimi (%)				**4,33**

Giren 138814 kJ ekserjinin 6004 kJ'ü sistemde kullanılmış ve 132810 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-4,33=95,67 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



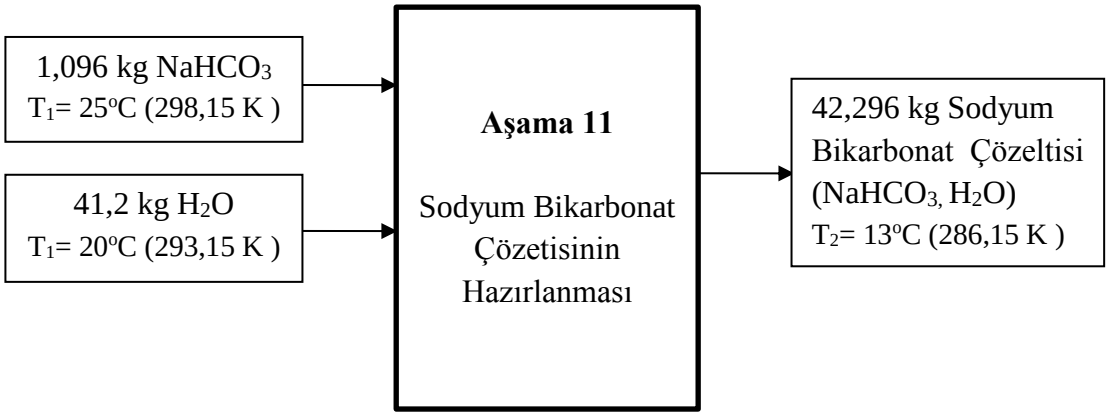
Şekil 6.21. Ham omeprazol üretimi aşama 10-1: Enerji ve ekserji analizi

Aşama 10-2 (Metilen klorür fazının sodyum tiyosülfat çözeltisi ile karıştırılması) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.22'de verilmiştir. Bu aşamada ısı aktarımı, tepkime ve çözünme işlemi olmadığından enerji ve ekserji analizi yapılmamıştır.



Şekil 6.22. Aşama 10-2: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Aşama 11 (Sodyum bikarbonat çözeltisinin hazırlanması) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.23'de, entalpi değerleri Çizelge 6.38'de, entropi değişim değerleri Çizelge 6.39'da, ekserji analizi Çizelge 6.40'da ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.24'de verilmiştir.



Şekil 6.23. Aşama 11: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Çizelge 6.38. Aşama 11: İlk ve son halde entalpi değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**
$NaHCO_3$		1,096	-	0	0
H_2O		41,2	4,1973	-5	−864,644
İlk Hal Entalpisi					**−864,644**
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
Sodyum Bikarbonat Çözeltisi	$NaHCO_3$	1,096	1,6488	-12	−21,685
	H_2O	41,2	4,1809	-12	−2067,037
Son Hal Entalpisi					**−2088,722**
$NaHCO_3$ Çözünme Entalpisi (kJ)					**-223,8**
Karıştırıcı İşi (kJ)					**-15120**
Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)					**-16120**

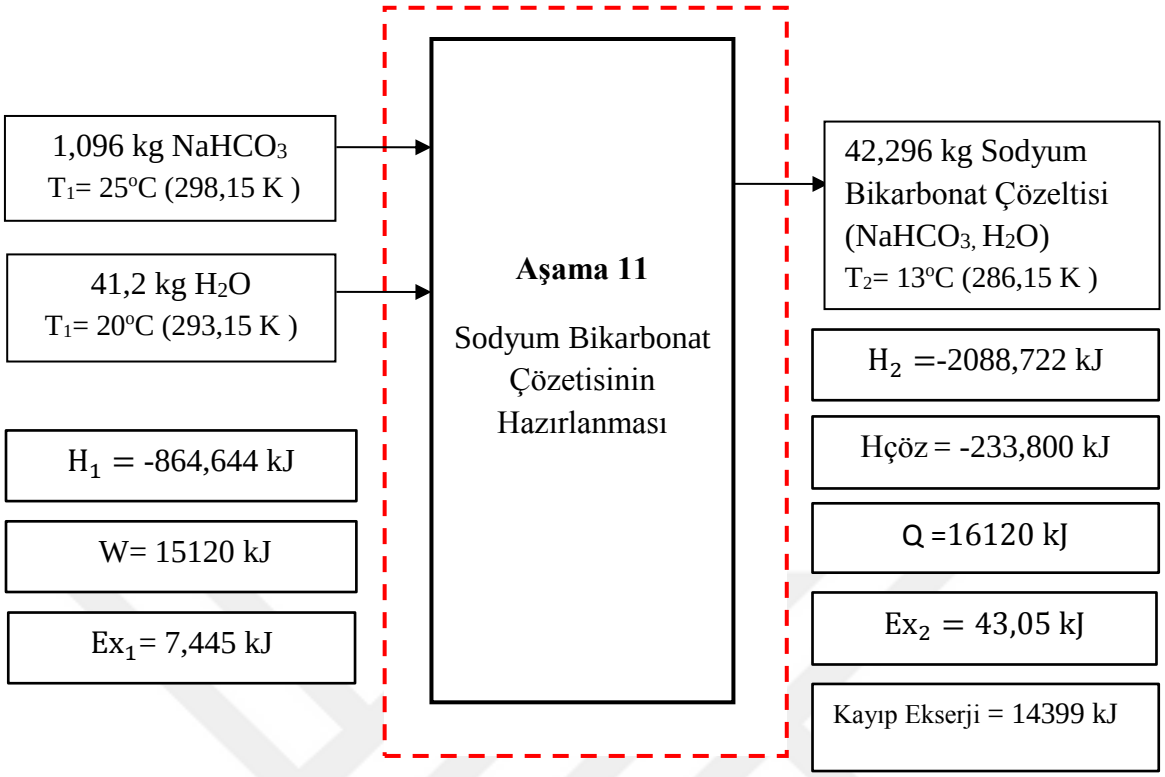
Çizelge 6.39. Aşama 11: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)$**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**
$NaHCO_3$		1,096	-	0	0
H_2O		41,2	4,1973	-0,01699	-2,925
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**$\ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)$**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**
Sodyum Bikarbonat Çözeltisi	$NaHCO_3$	1,096	1,6488	-0,0411	-0,074
	H_2O	41,2	4,1809	-0,0411	-7,076

Çizelge 6.40. Aşama 11: Ekserji analizi

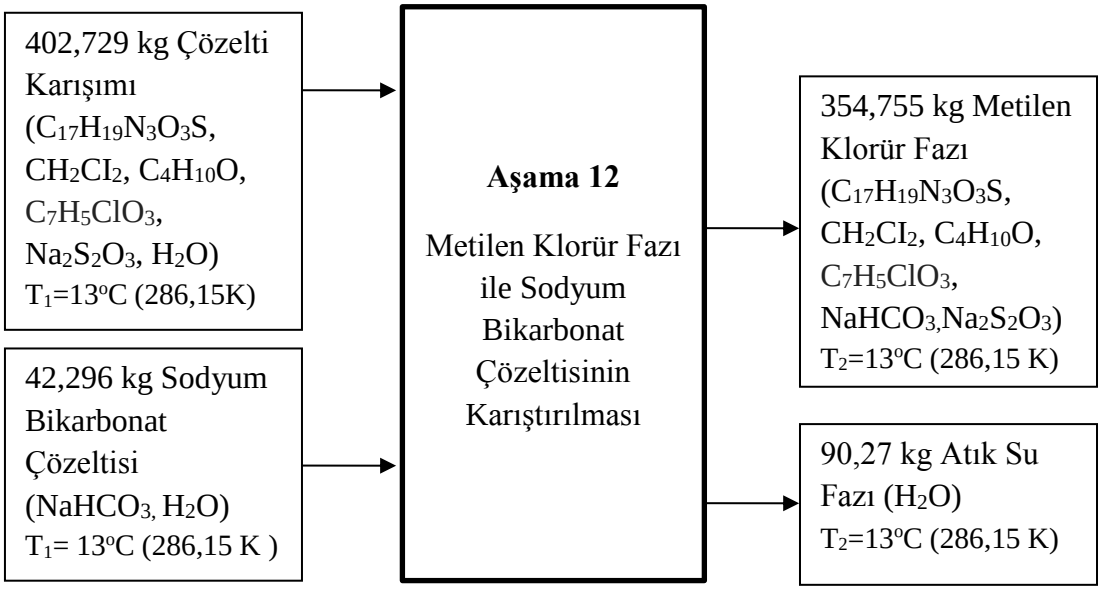
İlk Hal				
Madde		**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_1 (kJ)**
$NaHCO_3$		0	0	0
H_2O		−864,644	-2,925	7,445
İlk Hal Toplam				**7,445**
Son Hal				
Madde		**H_2 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_2 (kJ)**
Sodyum Bikarbonat Çözeltisi	$NaHCO_3$	−21,685	-0,074	0,378
	H_2O	−2067,037	-7,076	42,672
Son Hal Toplam				**43,05**
Kayıp Ekserji (kJ)				**14399**
Ekserji Verimi (%)				**4,82**

Giren 15127 kJ ekserjinin 728 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 14399 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-4,82=95,18 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



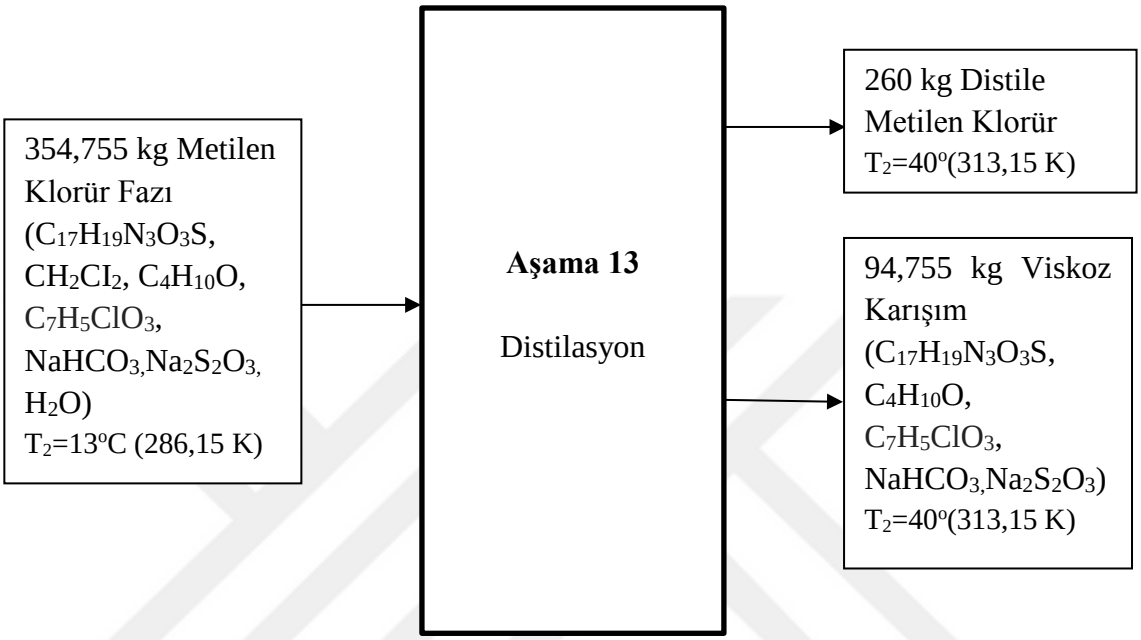
Şekil 6.24. Ham omeprazol üretimi aşama 11: Enerji ve ekserji analizi

Aşama 12 (Metilen klorür fazı ile sodyum bikarbonat çözeltisinin karıştırılması) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.25'te verilmiştir. Bu aşamada ilk ve son haldeki sıcaklıklar aynı ve karıştırma işi önemli olmadığından enerji ve ekserji analizi yapılmamıştır.



Şekil 6.25. Aşama 12: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Aşama 13 (Distilasyon) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.26'da, entalpi değerleri Çizelge 6.41'de, entropi değişim değerleri Çizelge 6.42'de, ekserji analizi Çizelge 6.43'da ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.27'de verilmiştir.



Şekil 6.26. Aşama 13: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Çizelge 6.41. Aşama 13: İlk ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	0,060	1,3400	-12	-0,965
	$NaHCO_3$	1,096	1,6488	-12	-21,685
	$Na_2S_2O_3$	5,280	1,0131	-12	-64,190
	n-Bütanol	60,150	2,3666	-12	-1708,212
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,2260	-12	-414,422
	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-12	-3652,584
Toplam					**-5862,058**
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
Distile Metilen Klorür	CH_2CI_2	260,000	0,6075	15	2369,25
Viskoz karışım	m-CPBA	0,060	1,34	15	1,206
	n-Bütanol	60,150	2,4395	15	2201,039
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,226	15	518,028
	Sodyum Bikarbonat	1,096	1,6488	15	27,106
	Sodyum Tiyosülfat	5,280	1,0229	15	81,014
Toplam					**5197,643**
Metilen Klorürün Buharlaşma Entalpisi (kJ)					**1011,14**
Vakum Pompası İşi (kJ)					**-19800**
Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)					**-7729**

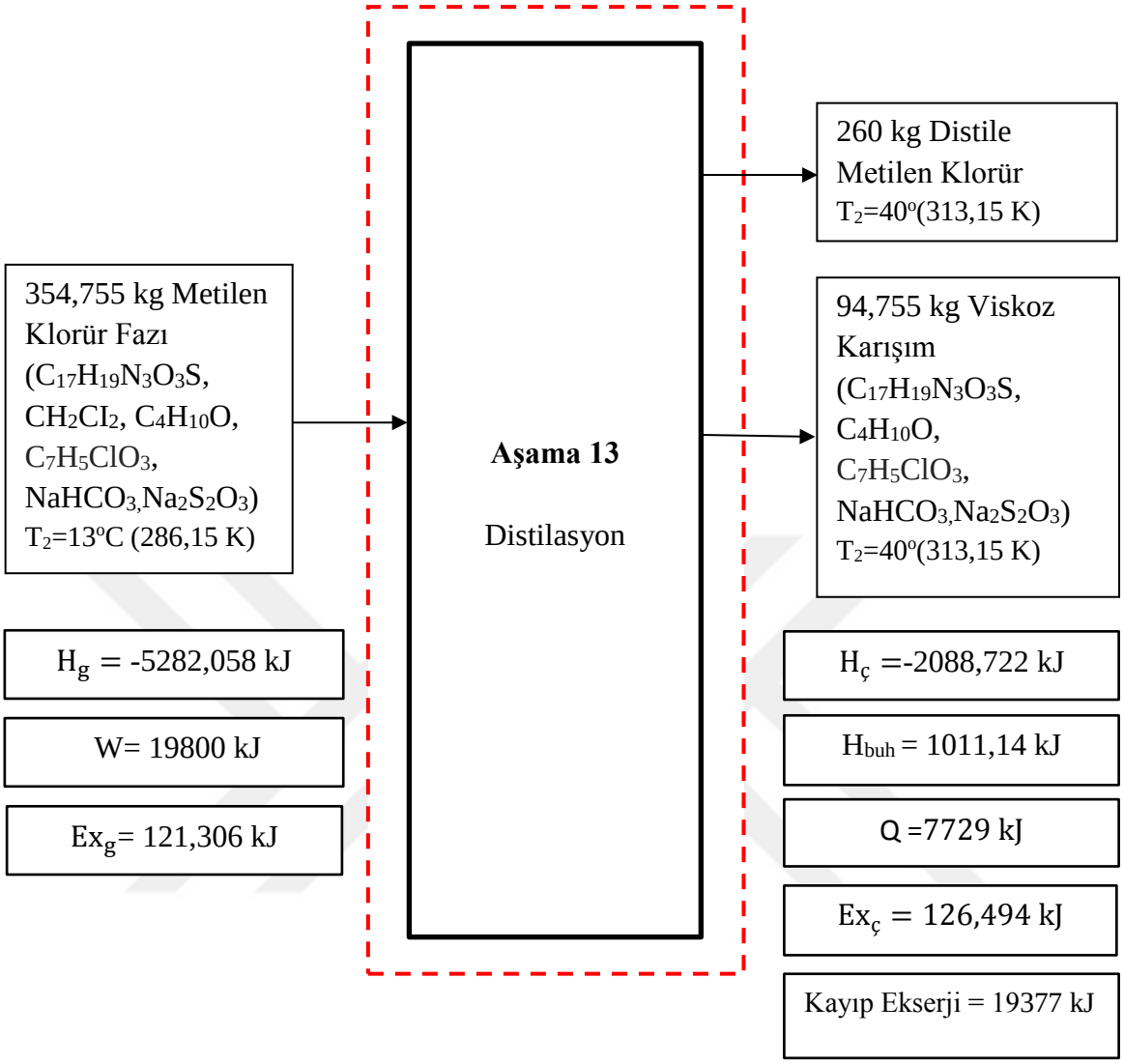
Çizelge 6.42. Aşama 13: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	$\mathbf{ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)}$	$\mathbf{S_1 - S_0}$ **(kJ/K)**
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	0,060	1,3400	-0,04108	-0,0033
	n-bütanol	60,150	2,3666	-0,04108	-5,848
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,2260	-0,04108	-1,419
	$NaHCO_3$	1,096	1,6488	-0,04108	-0,074
	$Na_2S_2O_3$	5,280	1,0131	-0,04108	-0,220
	CH_2CI_2	260,000	1,1707	-0,04108	-12,504
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	$\mathbf{ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)}$	$\mathbf{S_2 - S_0}$ **(kJ/K)**
Distile Metilen Klorür	CH_2CI_2	260,000	0,6075	0,0491	7,755
Viskoz Karışım	m-CPBA	0,060	1,3400	0,0491	0,004
	n-bütanol	60,150	2,4395	0,0491	7,205
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,2260	0,0491	1,696
	$NaHCO_3$	1,096	1,6488	0,0491	0,089
	$Na_2S_2O_3$	5,280	1,0229	0,0491	0,265

Çizelge 6.43. Aşama 13: Ekserji analizi

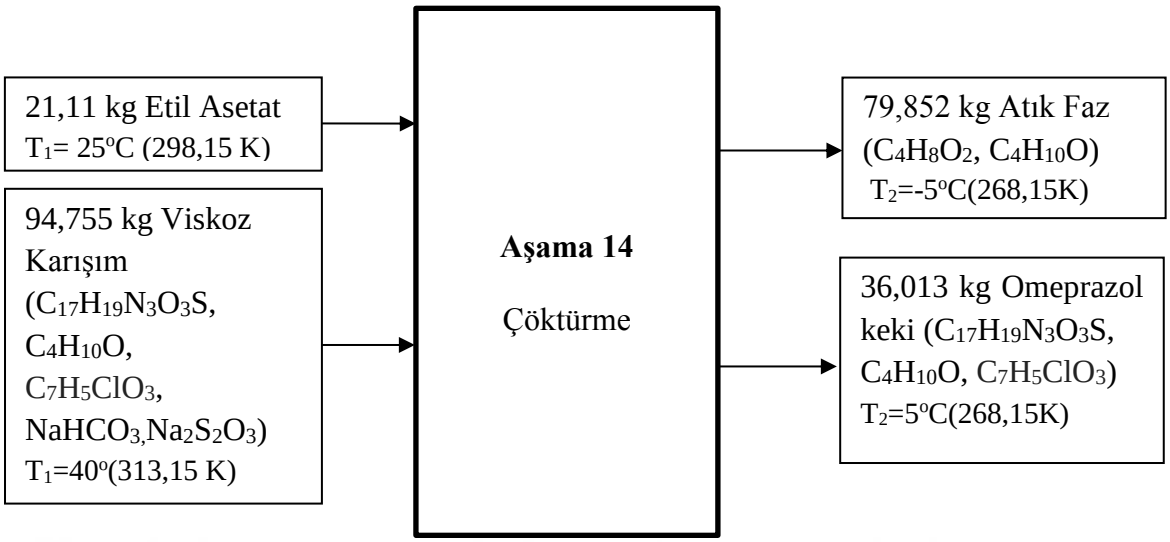
İlk Hal				
Madde		**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_1 (kJ)**
Metilen klorür fazı	m-CPBA	-0,965	-0,0033	0,0189
	n-bütanol	-1708,212	-5,8480	35,369
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	-414,422	-1,4190	8,653
	$NaHCO_3$	-21,685	-0,0740	0,378
	$Na_2S_2O_3$	-64,190	-0,2200	1,403
	CH_2CI_2	-3652,584	-12,5040	75,484
İlk Hal Toplam				**121,306**
Son Hal				
Madde		**H_2 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_2 (kJ)**
Distile Metilen Klorür	CH_2CI_2	2369,250	7,755	57,097
Viskoz Karışım	m-CPBA	1,206	0,004	0,013
	n-bütanol	2201,039	7,205	52,868
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	518,028	1,696	12,366
	$NaHCO_3$	27,106	0,089	0,571
	$Na_2S_2O_3$	81,014	0,265	2,004
Son Hal Toplam				**124,919**
Kayıp Ekserji (kJ)				**19377**
Ekserji Verimi (%)				**2,73**

Giren 19921 kJ ekserjinin 544 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 19377 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-2,73=97,27 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



Şekil 6.27. Ham omeprazol üretimi aşama 13: Enerji ve ekserji analizi

Aşama 14 (Çöktürme) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.28'da, entalpi değerleri Çizelge 6.44'de, entropi değişim değerleri Çizelge 6.45'de, ekserji analizi Çizelge 6.46'da ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.29'da verilmiştir.



Şekil 6.28. Aşama 14: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Çizelge 6.44. Aşama 14: İlk ve son halde entalpi değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**
Etil Asetat		21,110	-	0	0
Viskoz karışım	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,2260	15	518,028
	m-CPBA	0,060	1,3400	15	1,206
	n-Bütanol	60,150	2,4395	15	2201,039
	$NaHCO_3$	1,096	1,6488	15	27,106
	$Na_2S_2O_3$	5,280	1,0229	15	81,014
İlk Hal Toplam					**2828,393**
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
Atık Faz	Etil Asetat	21,110	1,7721	-30	-1122,271
	n-Bütanol	58,742	2,3180	-30	-4084,919
Omeprazol Keki	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$+nem	29,577	1,2260	-30	-1087,842
	m-CPBA	0,060	1,3400	-30	-2,412
	$NaHCO_3$	1,096	1,6488	-30	-54,213
	$Na_2S_2O_3$	5,280	1,0060	-30	-159,350
Son Hal Toplam					**-6511,007**
Karıştırma İşi (kJ)					**-642600**
Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)					**-651939**

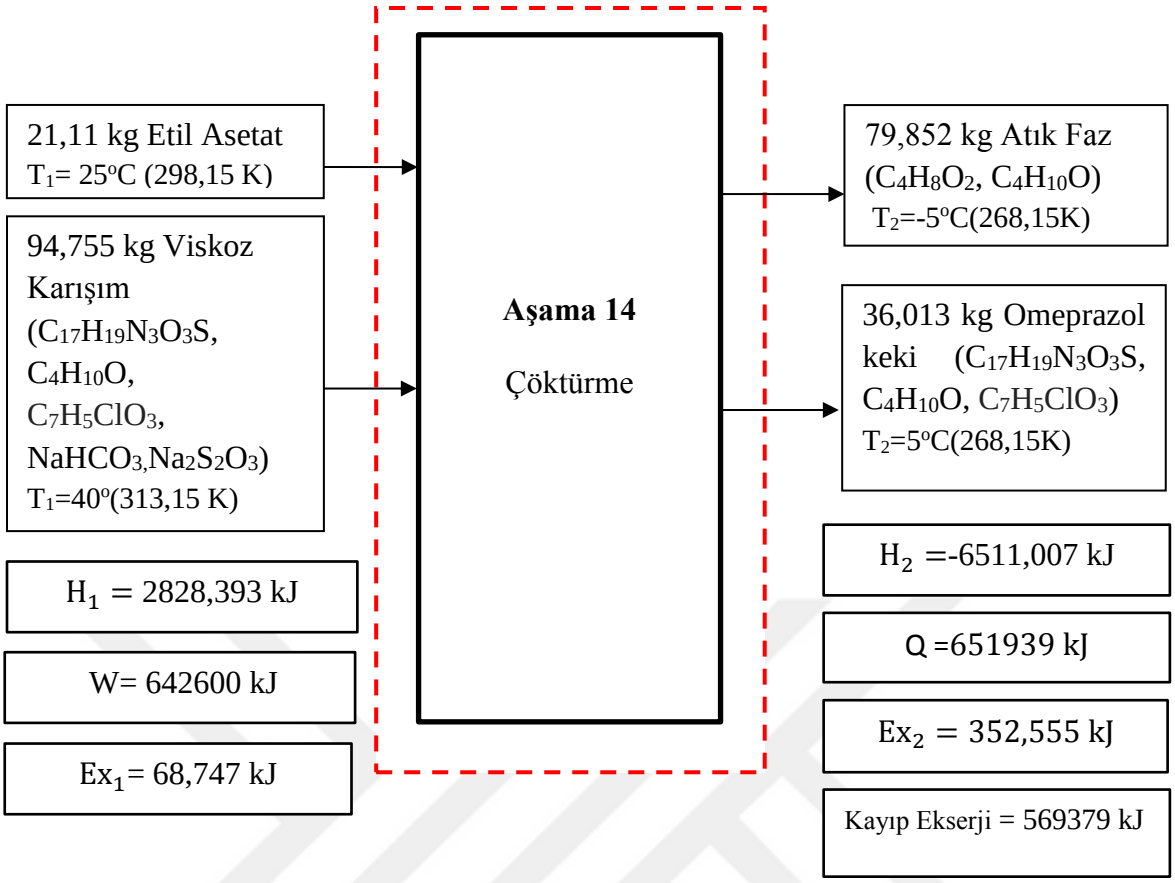
Çizelge 6.45. Aşama 14: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)$	$S_1 - S_0$ (kJ/K)
Etil Asetat		21,110	-	0	0
Viskoz Karışım	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,2260	0,0491	1,695
	m-CPBA	0,060	1,3400	0,0491	0,0039
	n-bütanol	60,150	2,4395	0,0491	7,203
	$NaHCO_3$	1,096	1,6488	0,0491	0,089
	$Na_2S_2O_3$	5,280	1,0229	0,0491	0,265
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)$	$S_2 - S_0$ (kJ/K)
Atık Faz	Etil Asetat	21,110	1,7721	-0,106	-3,967
	n-bütanol	58,742	2,3180	-0,106	-14,444
Omeprazol Keki	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$+nem	29,577	1,2260	-0,106	-3,846
	m-CPBA	0,060	1,3400	-0,106	-0,0085
	$NaHCO_3$	1,096	1,6488	-0,106	-0,192
	$Na_2S_2O_3$	5,280	1,0060	-0,106	-0,563

Giren 642669 kJ ekserjinin 73290 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 569379 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-11,40=88,60 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.

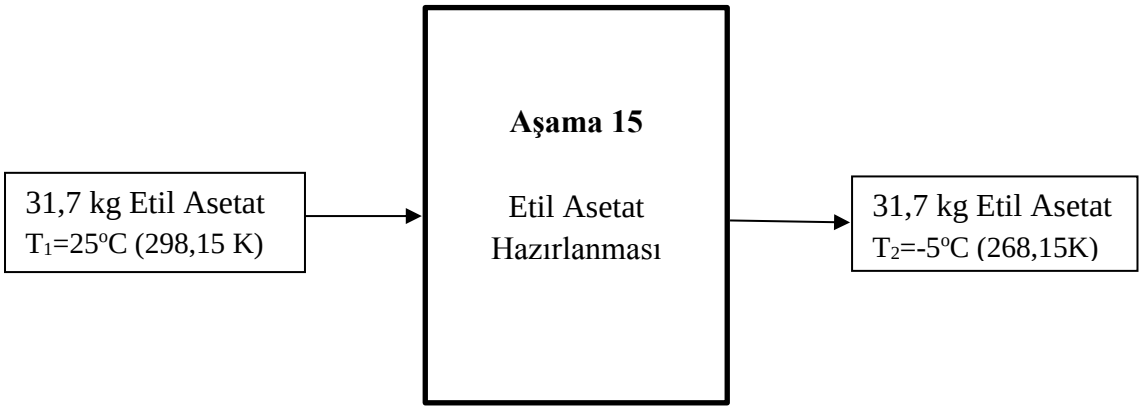
Çizelge 6.46. Aşama 14: Ekserji analizi

İlk Hal				
Madde		**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_1 (kJ)**
Etil Asetat		0	0	0
Viskoz Karışım	m-CPBA	1,2060	0,0039	0,043
	n-bütanol	2201,039	7,2030	53,465
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	518,028	1,6950	12,664
	$NaHCO_3$	27,106	0,0890	0,571
	$Na_2S_2O_3$	81,014	0,2650	2,004
İlk Hal Toplam				**68,747**
Son Hal				
Madde		**H_1 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_2 (kJ)**
Atık Faz	Etil Asetat	-1122,271	-3,9670	60,490
	n-bütanol	-4084,919	-14,4440	221,560
Omeprazol keki	m-CPBA	-2,412	-0,0085	0,122
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$+nem	-1087,842	-3,8460	58,843
	$NaHCO_3$	-54,213	-0,1920	3,032
	$Na_2S_2O_3$	-159,350	-0,5630	8,508
Son Hal Toplam				**352,555**
Kayıp Ekserji (kJ)				**569379**
Ekserji Verimi (%)				**11,40**



Şekil 6.29. Ham omeprazol üretimi aşama 14: Enerji ve ekserji analizi

Aşama 15 (Etil asetat hazırlanması) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.30'da, entalpi değerleri Çizelge 6.47'de, entropi değişim değerleri Çizelge 6.48'de, ekserji analizi Çizelge 6.49'da ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.31'de verilmiştir.



Şekil 6.30. Aşama 15: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Çizelge 6.47. Aşama 15: İlk ve son halde entalpi değerleri

İlk Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**
Etil Asetat	31,7	-	0	0
İlk Hal Toplam				**0**
Son Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
Etil Asetat	31,7	1,7721	-30	-1685,267
Son Hal Toplam				**-1685,267**
Karıştırıcı İşi (kJ)				**-3780**
Reaktöre Alınması Gereken Isı (kJ)				**-5465**

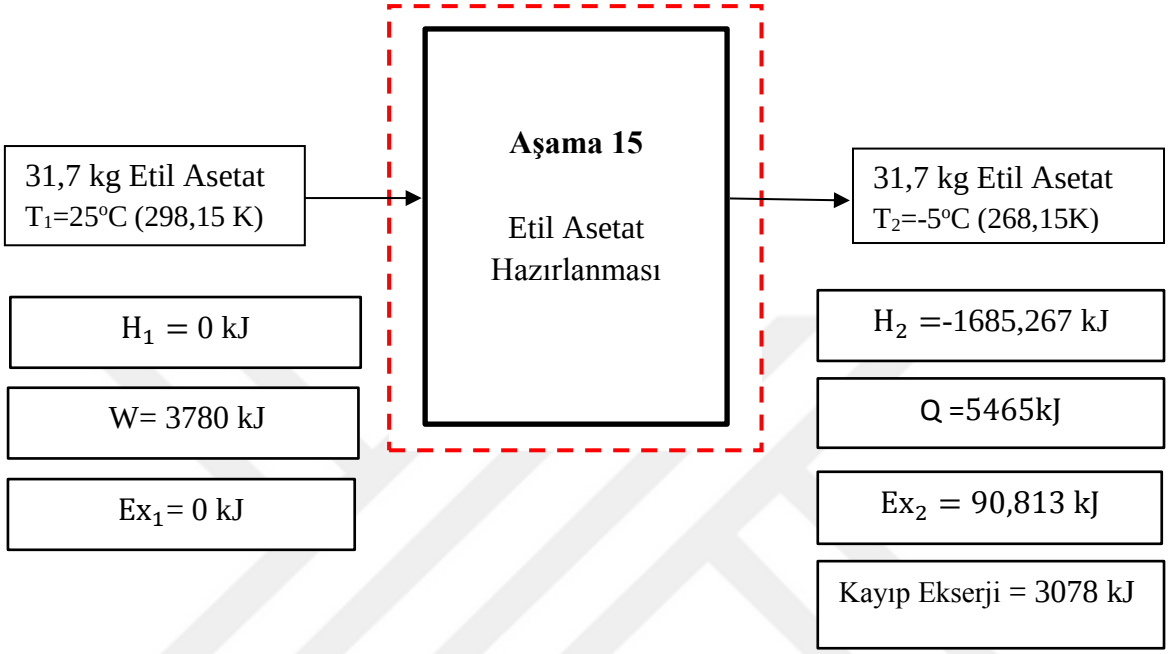
Çizelge 6.48. Aşama 15: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)$	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**
Etil Asetat	31,7	-	0	0
Son Hal				
Madde	**m (kg)**	**Cp_{ort} (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)$	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**
Etil Asetat	31,7	1,7721	-0,1061	-5,957

Çizelge 6.49. Aşama 15: Ekserji analizi

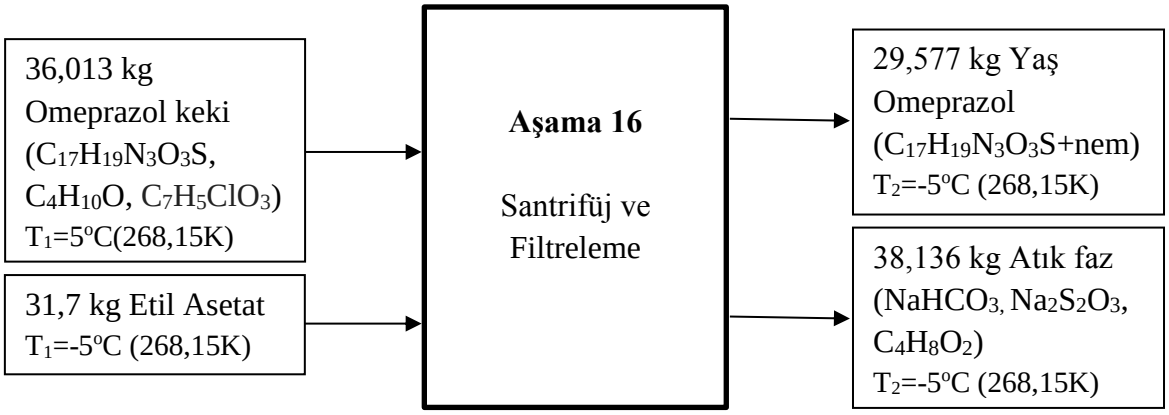
İlk Hal			
Madde	**H_1 (kJ)**	**$S_1 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_1 (kJ)**
Etil Asetat	298,15	0	0
İlk Hal Toplam			**0**
Son Hal			
Madde	**H_1 (kJ)**	**$S_2 - S_0$ (kJ/K)**	**Ex_2 (kJ)**
Etil Asetat	1685,267	-5,957	90,813
Son Hal Toplam			**90,813**
Kayıp Ekserji (kJ)			**3078**
Ekserji Verimi (%)			**18,58**

Giren 3780 kJ ekserjinin 702 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 3078 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-18,58=81,42 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



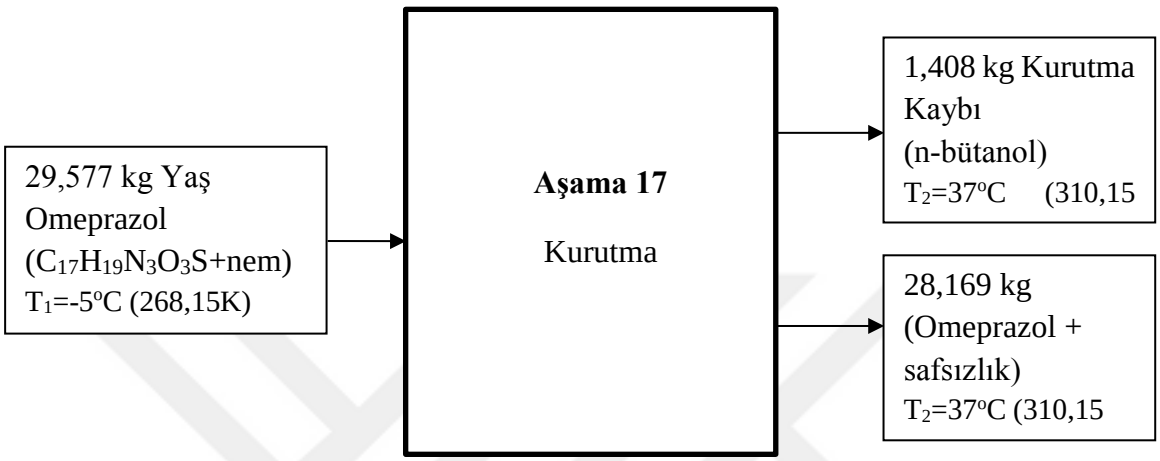
Şekil 6.31. Ham omeprazol üretimi aşama 15: Enerji ve ekserji analizi

Aşama 16 (Santrifüj ve filtreleme) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.32'de verilmiştir. Sıcaklık değişimi olmadığı için bu aşamada enerji ve ekserji analizi yapılmamıştır.



Şekil 6.30. Aşama 15: Madde miktarları ve sıcaklıkları

Aşama 17 (Kurutma) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.33'de, entalpi değerleri Çizelge 6.50'de, entropi değişim değerleri Çizelge 6.51'de, ekserji analizi Çizelge 6.52'de ve enerji ve ekserji analizi Şekil 6.34'de verilmiştir.



Şekil 6.33. Aşama 17: Madde miktarları ve sıcaklıklar

Çizelge 6.50. Aşama 17: İlk halde ve son halde maddelerin entalpi değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	**T_1-T_0 (K)**	**H_1 (kJ)**
Yaş Omeprazol	n-bütanol	1,408	2,318	-30	-97,912
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,226	-30	-1036,056
İlk Hal Toplam					**-1133,968**
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	**T_2-T_0 (K)**	**H_2 (kJ)**
n-bütanol		1,408	2,4314	12	41,081
Ham $C_{17}H_{19}N_3O_3S$		28,169	1,226	12	414,422
Son Hal Toplam					**455,503**
n-Bütanol Buharlaşma Entalpisi (kJ)					**50839**
Elektrik İşi (kJ)					**-21528**
Kurutucuya Verilmesi Gereken Isı (kJ)					**30901**

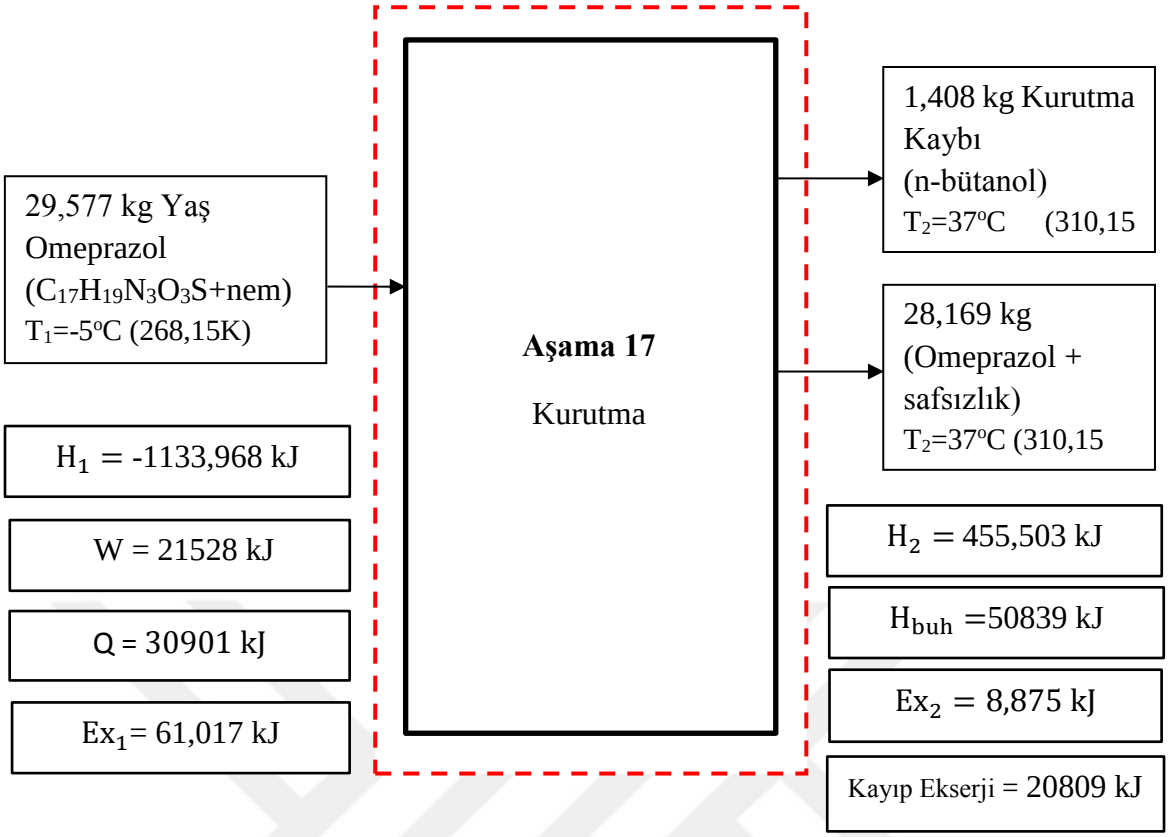
Çizelge 6.51. Aşama 17: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

İlk Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_1}{T_o}\right)$	$S_1 - S_0$ **(kJ/K)**
Yaş Omeprazol	n-bütanol	1,408	2,318	1,4084507	-0,346
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,226	28,169014	-3,662
Son Hal					
Madde		**m (kg)**	**Cp (kJ/kg.K)**	$\ln\left(\frac{T_2}{T_o}\right)$	$S_2 - S_0$ **(kJ/K)**
n-bütanol		1,408	2,4314	0,0395	0,135
$C_{17}H_{19}N_3O_3S$		28,169	1,226	0,0395	1,363

Çizelge 6.52. Aşama 17: Ekserji analizi

İlk Hal				
Madde		H_1 **(kJ)**	$S_1 - S_0$ **(kJ/K)**	Ex_1 **(kJ)**
Yaş Omeprazol	n-bütanol	-97,912	-0,346	5,248
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	-1036,056	-3,662	55,769
İlk Hal Toplam				**61,017**
Son Hal				
Madde		H_2 **(kJ)**	$S_2 - S_0$ **(kJ/K)**	Ex_2 **(kJ)**
n-bütanol		41,081	0,135	0,831
$C_{17}H_{19}N_3O_3S$		414,422	1,363	8,044
Son Hal Toplam				**8,875**
Ekserji Kaybı (kJ)				**20809**
Ekserji Verimi (%)				**8,67**

Giren 22785 kJ ekserjinin 1976 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 20809 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-8,67=91,33 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.

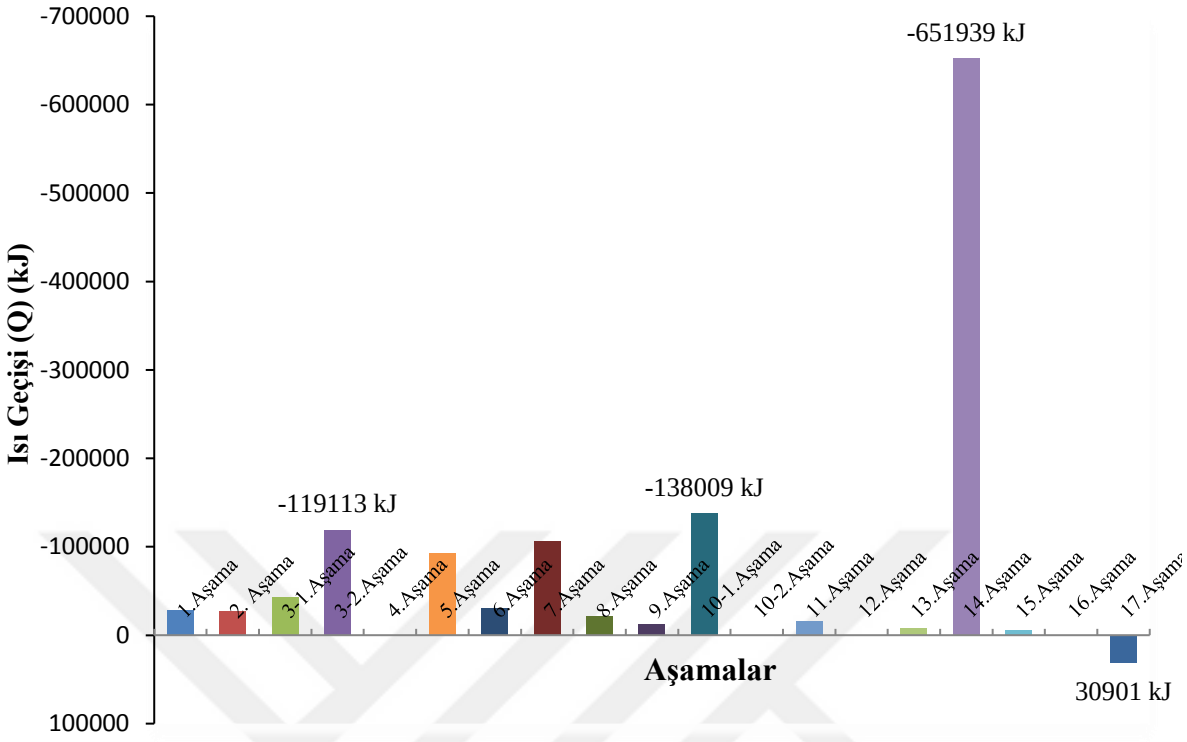


Şekil 6.34. Ham omeprazol üretimi aşama 17: Enerji ve ekserji analizi

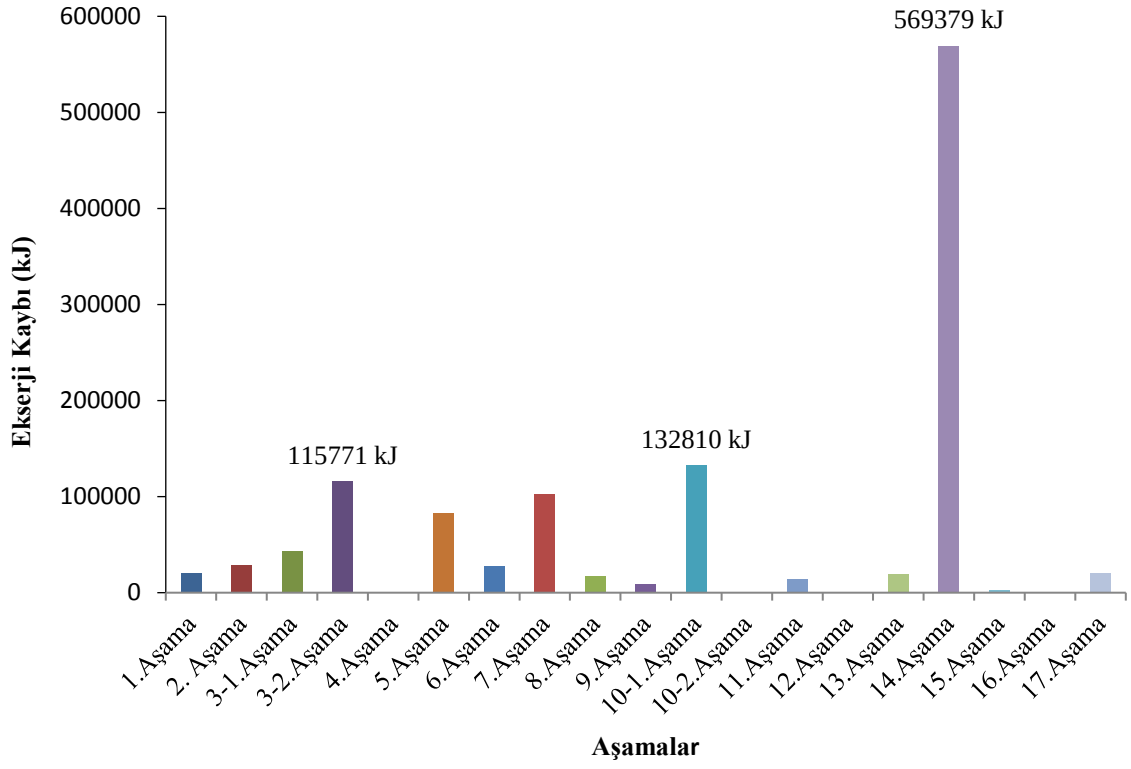
Tüm aşamaların enerji ve ekserji analiz sonuçları Çizelge 6.53'te verilmiştir. Ayrıca süreçten ısı geçişinin aşamalara göre değişimi Şekil 6.35'de, süreçten ekserji kaybının aşamalara göre değişimi Şekil 6.36'da ve ekserji verimi Şekil 6.37'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.53. Tüm aşamaların enerji ve ekserji analiz sonuçları

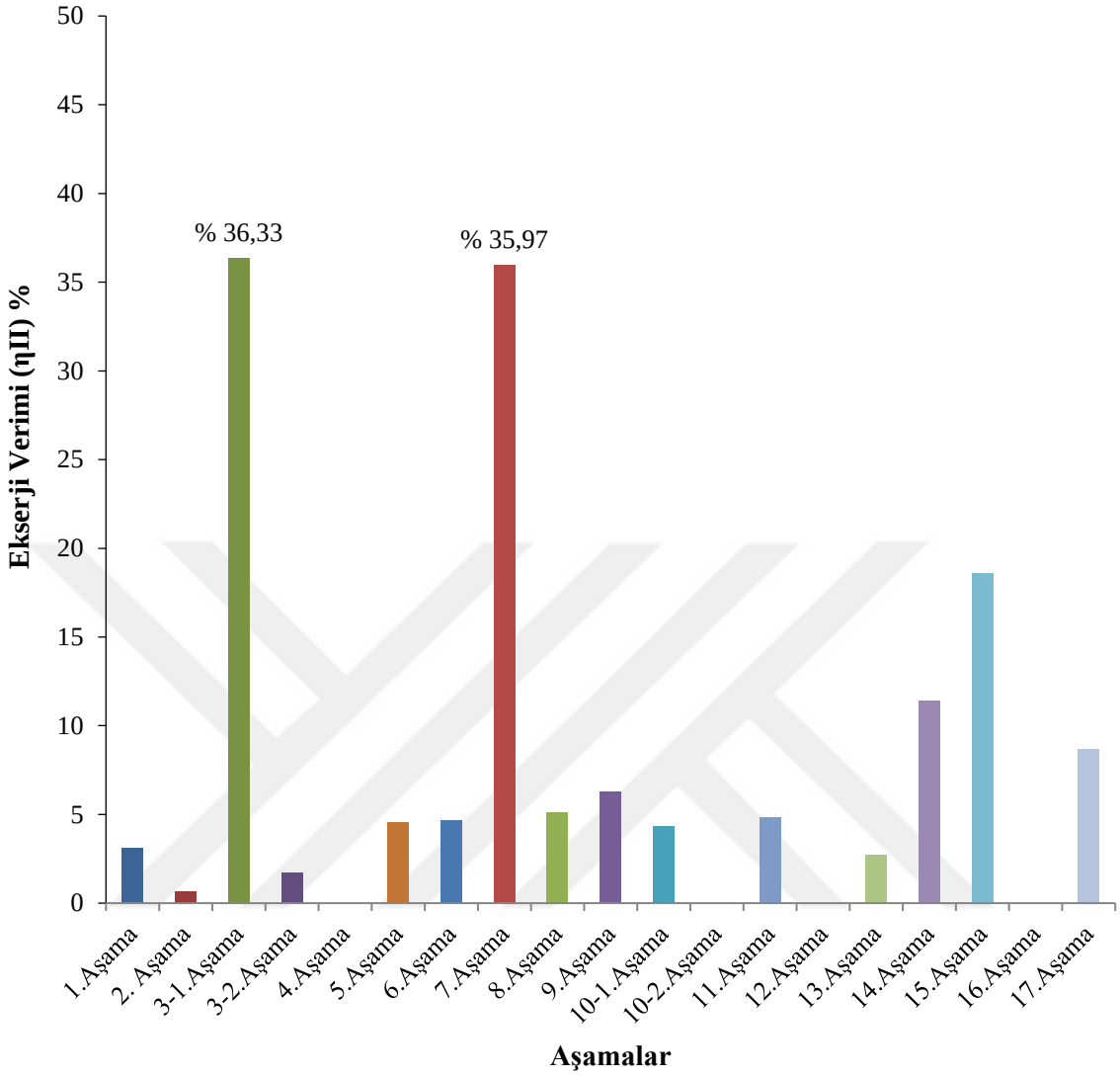
Aşamalar	**Süreçten/Sürece Isı Geçişi (Q) (kJ)**	**Sürece Sağlanan İş (kJ)**	**Ekserji Kaybı (kJ)**	**Ekserji Verimi (η_{II}) (%)**
1. Aşama (çözelti hazırlama)	-27638	20520	20043	3,12
2. Aşama (çözelti hazırlama)	-26808	28440	28271	0,63
3-1.Aşama (sentez)	-43321	49320	43626	36,33
3-2. Aşama (faz ayırma)	-119113	117720	115771	1,70
4. Aşama (yıkama)	0	-	0	-
5. Aşama (yıkama ve sıcaklık ayarlama)	-92115	86778	82832	4,55
6. Aşama (çözelti hazırlama)	-30692	28440	27129	4,66
7. Aşama (oksidasyon)	-106237	106920	102464	35,97
8. Aşama (çözelti hazırlama)	-21166	18360	17432	5,12
9. Aşama (sıcaklık ayarlama)	-12045	9504	8924	6,26
10-1. Aşama (yıkama)	-138009	138600	132810	4,33
10-2. Aşama (çözelti ile karıştırma)	0	-	0	-
11. Aşama (çözelti hazırlama)	-16120	15120	14399	4,82
12. Aşama (çözelti ile karıştırma)	0	-	0	-
13. Aşama (distilasyon)	-7729	19800	19377	2,73
14. Aşama (çöktürme)	-651939	642600	569379	11,40
15. Aşama (çözelti hazırlama)	-5465	3780	3078	18,58
16. Aşama (santrifüj-filtreleme)	0	-	0	-
17. Aşama (kurutma)	30901	21528	20809	8,67
Toplam	1267496	1307418	1206345	



Şekil 6.35. Süreçten ısı geçişinin aşamalara göre değişimi



Şekil 6.36. Süreçten ekserji kaybının aşamalara göre değişimi



Şekil 6.37. İkinci yasa veriminin aşamalara göre değişimi

Sentez tepkimesinden önce çözelti hazırlamak (1. ve 2. aşamalar) için 48960 kJ iş kullanılmış, 54446 kJ çevreye ısı aktarımı olmuş ve ekserji kaybı 48315 kJ ekserji kaybı hesaplanmıştır. Sentez tepkimesinin entalpisi yaklaşık 43 kJ/mol'dür ve ekserji kaybı 43626 kJ olarak belirlenmiştir. Sentez tepkimesinden sonra metilen klorür ilavesi ile faz ayırma, sodyum hidroksit çözeltisi ve distile su ile yıkama ve oksidasyon çözeltisi hazırlamak için (3.2,4,5 ve 6. aşamalar) 232920 kJ iş kullanılmış, 241920 kJ çevreye ısı aktarımı olmuş ve ekserji kaybı 225732 kJ ekserji kaybı hesaplanmıştır. Oksidasyon tepkimesinin entalpisi yaklaşık 8,82 kJ/mol'dür ve ekserji kaybı 102464 kJ saptanmıştır. Oksidasyon tepkimesi sonucu ele geçen tepkime karışımının; sodyum klorür çözeltisi, sodyum tiyosülfat çözeltisi

ve sodyum bikarbonat çözeltisi ile işlem görmesi ve arkasından distilasyon, etil asetat ile çöktürme, santrifüj-filtreleme ve kurutma işlemlerinin uygulanması ile omeprazol ürünü elde edilmektedir. Omeprazol bileşiğinin tepkime karışımından kazanımı ile ilgili bu aşamalar için 869292 kJ iş kullanılmış, 821572 kJ çevreye ısı aktarılmış ve 786208 kJ ekserji kaybı hesaplanmıştır. Omeprazol ürününün tepkime karışımından kazanımı için hesaplanan ekserji kaybı toplam ekserji kaybının % 65'ini oluşturmuştur (Çizelge 6.53, Şekil 6.35 ve Şekil 6.36). Yavuztürk ve arkadaşları (2018) tarafından biyofosfanatın sentezlendiği bir tesisin termodinamik analizinin yapıldığı çalışmada, en çok ekserji kaybının yaklaşık % 68 oranıyla ürünün tepkime karışımından kazanımı aşamasında olduğu belirlenmiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Omeprazol, bütün dünyada yaygın olarak kullanılan ve farmakolojik olarak çalışılan birçok alana konu olan bir ilaç hammaddesidir. Omeprazol üretim süreci çözünme, sentez, ekstraksiyon, yıkama, distilasyon, çöktürme, fitrasyon, santrifüj, kurutma gibi basamaklardan oluşur.

Bu tez çalışmasında ham omeprazol üretim sürecinin enerji ve ekserji analizini yapmak amacıyla ilk öncelikle on yedi (17) aşama için kütle denkliği kurulmuştur. Daha sonra her aşamada bir saatlik kesikli işlem gerçekleştirildiği gözönüne alınarak enerji ve ekserji analizi yapılmış ve ekserji verimi hesaplanmıştır.

Enerji analizine göre süreçten ısı geçişinin en fazla olduğu aşama 14. aşama olarak belirlenmiştir. Çöktürme işleminin yapıldığı bu aşamada sistemden çevreye 651939 kJ ısı geçişi gerçekleşmiştir. Bu aşamada 25°C'deki etil asetat ile 40°C'deki viskoz omeprazol karışımı karıştırılmakta ve çözelti son sıcaklığı -5°C'ye ayarlanmaktadır. Çözelti sıcaklığının düşük sıcaklığa ayarlanması için bu aşamada yüksek enerji tüketilmektedir. Enerji tüketimini azaltmak amacıyla sürekli işlem gören özel tasarımlı reaktörler kullanılarak bileşenlerin sürekli akışında işlemler gerçekleşebilir. Sistemlerde atık ısıların geri kullanılması ve geri dönüştürücü sistemlerin kullanılması önerilir.

Sıcaklık değişiminin olmadığı aşama 4, 10-2 ve 12 karıştırma ve yıkama işlemlerini içerir, bu aşamalar üretimde aşamaları azaltmak için farklı reaktör yerine aynı reaktörde kirliliğe sebep olmadan işletilebilir. Bunun sonucu olarak üretim maliyetlerinin azalması beklenir. Sıcaklık değişiminin olmadığı bir diğer aşama da 16. aşama olup, santrifüj ve filtre işlemlerini içermektedir. Sıcaklık değişiminin olmadığı bu aşamalar enerji tüketimi açısından avantajlı süreçlerdir.

Aşamalardaki ekserji kayıpları, temel olarak sonlu sıcaklık farkından ve tersinmez kimyasal reaksiyonlardan dolayı ısı transferindeki tersinmezliklerden kaynaklanır. Ani genleşme, ani sıkışma, kendiliğinden gerçekleşen kimyasal olaylar, karışma olayları, direnci sıfır olmayan ortamdan elektrik akışının geçişi tersinmezdir. Bu tersinmezliklerin tamamını

engellemek termodinamik açından mümkün değildir. En fazla ekserji kaybının sistemden çevreye ısı geçişinin en fazla olduğu 14. aşamada olduğu belirlenmiştir. Bu aşamada ekserji kaybı 569379 kJ olarak hesaplanmıştır. Sisteme sağlanan 642669 kJ ekserjiden 73290 kJ ekserji elde edilmiş ve kayıp ekserji 5693794 kJ olmuştur. Çöktürme işleminin gerçekleştiği bu aşamada yüksek karıştırma hızı/işi ihtiyacı büyük ekserji kayıplarına yol açmıştır. Büyük ekserji kayıplarının belirlendiği diğer aşamalar; yıkama işleminin olduğu 10.1, faz ayırma işleminin olduğu 3.2 ve oksidasyon sentezinin olduğu 7. aşamalar olup, sırasıyla 132810 kJ, 115771 kJ ve 102464 kJ ekserji kayıpları hesaplanmıştır.

Ekserji analizine göre en verimli aşama %36,33 ekserji verimi ile sentez işleminin gerçekleştiği 3. aşamanın ilk evresi olmuştur. Bu aşamada, ilk hal durumunun referans ölü hal ile aynı koşullarda olması ve yeterli düzeyde şaft işinin kullanılması nedeniyle diğerlerine göre daha yüksek ekserji verimi elde edilmiştir. İkinci yasa açısından en verimsiz aşama piridin hidroklorür çözeltisinin hazırlandığı 2. aşama olup, ekserji verimi %0,63 olarak hesaplanmıştır. Reaktörde 20^{o}C'de su ve 30^{o}C'deki pridin HCI karıştırılarak 27^{o}C çözelti elde edilmekte ve sistemden ısı çekilmektedir. Kesikli bir reaktörde faz değişiminin gerçeklemesi ve sistemden ısı çekilmesi ekserji veriminin düşük elde edilmesine sebep olmuştur.

Ham omeprazol üretim sürecinin termodinamik analizi ile enerji tüketiminin ve ekserji kaybının fazla olduğu aşamalar belirlenmiştir. Bu analiz düşük verimli üretim aşamalarının iyileştirilmesine olanak sağlayacaktır. Termodinamik kanunlarına göre ekserji kayıplarının yok edilerek tam verim ile çalışabilecek bir sürecin oluşturulabilmesi mümkün değildir. Ancak, sistem üzerinde yapılabilecek iyileştirmeler ile küçük ölçekte bir verim artışının, toplamda maliyet açısından önemli kazanç sağlayacağı öngörülmektedir.

Tüm süreç içerisinde genellikle kesikli reaktör kullanılmaktadır ve etrafındaki ceket ile sıcaklığı istenilen sıcaklık değerine getirilebilmektedir. İlaç hammaddesi üretiminde, genellikle kesikli reaktörler tercih edilmektedir. Kesikli reaktörler ayrıca daha yüksek saflık ve verimle küçük miktarlarda yeni ürün üretiminde tercih sebebidir. Kesikli reaktörler mükemmel karıştırıcı sistemlerini ve temizleme ünitelerini de içerir. En önemli dezavantajı işletim maliyetidir. Reaktörün doldurulması boşaltılması sırasında ve yeni bir besleme

yapılmadan önce temizleme işlemlerinde geçen zaman kaybı büyük bir işletim maliyeti sorunudur.

Süreçte reaksiyon gerçekleşirken sentez ve oksidasyon aşamalarında olduğu gibi reaktörün belirli bir sıcaklığa ısıtılması ve soğutulması gerekmektedir. Tüm bunları sağlamak için de ciddi miktarda enerji ve zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Başka bir dezavantaj ise ısı transferinin kontrolünün zorluğu ve ürün kalitesinin devamlılığını sağlayabilmenin güçlüğüdür. İlaç üretim süreci sıcaklık kontrollerinin sıkça olduğu kimyasal işlemleri içeren bir süreçtir. Arada geçen zaman ile ara ürünlerin bekletilmesi sonucu, süreç verimi düşmekte ve işletim maliyetleri artmaktadır.

Süreçlerde özel bir tasarımla konumlandırılmış sürekli reaktörler kullanıldığında daha verimli üretim gerçekleştirilebilecektir. Atık ısının değerlendirilme alternatifleri, enerjinin daha etkin olarak kullanılmasını sağlayabilecek sistemlerin modellenmesi gibi konular hakkındaki çalışmalar yürütülmelidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Afşar, H., 2011, Seramik Fabrikası Enerji ve Ekserji Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 65 s.

Anonim, 1999 a, NaCI Physical Properties, https://www.handymath.com/cgi-bin/nacltble.-cgi, erişim tarihi: 28.09.2018.

Anonim, 1999 b, Dichloromethane Material Safety Data Sheet, https://cameochemicals-.noaa.gov/chris/DCM.pdf, erişim tarihi: 05.10.2018.

Anonim, 2005, Omeprazol Fiziksel Özellikleri, https://s3-us-west-2.amazonaws.com-/drugbank/msds/DB00338.pdf?1265922750, erişim tarihi: 30.09.2018.

Anonim, 2006 a, Sodium thiosulfate Pyhsical And Chemical-Properties, http://www.ilo.-org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=1138, erişim tarihi: 30.09.2018.

Anonim 2006 b, Thermodynamic Values At Standard State, http://www.eagan.k12.-mn.us/dirksen/GoogleHonChem/Unit12/Entropy%20Enthaly%20Gibbs.html, erişim tarihi: 01.10.2018.

Anonim, 2013, Extraction-Part, http://www.chem.ucla.edu/~bacher/Specialtopics/extracti-on.htmli, erişim tarihi: 01.10.2018.

Anonim, 2015, $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ MSDS, https://www.chembk.com/en/chem/Ufiprazole, erişim tarihi: 01.10.2018.

Anonim, 2017, Omeprazol Üretim Prosesi, http://www.environmentclearance.nic.in/writer-eaddata/FormB/TOR/ConceptualPlan/16_Dec_2017_143708060FD4G8ST0 Anne-xure-AdditionalAttachementfile2.pdf, erişim tarihi: 26.09.2018.

Anonim, 2018 a, Omeprazol Özellikleri, https://www.trc-canada.com/productdetail/?-CatN-um=C369240, erişim tarihi: 15.10.2018.

Anonim, 2018 b, NaOH Physical And Chemical Product Properties, https://www.handymat-h.com/cgi-bin/naohtble3.cgi, erişim tarihi: 17.10.2018.

Anonim, 2018 c, 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole Product Description, https://www.c-hemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB9313620.aspx, erişim tarihi: 15.10.2018.

Anonim, 2019 a, Omeprazole, https://www.ncbi.nlm.nih.gov/compound/omeprazole#secti-on=Information-Sources, erişim tarihi: 03.12.2018.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Anonim, 2019 b, 5-Methoxy-2-mercaptobenzimidazole, https://pubchem. ncbi.nlm.nih.gov/ https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/37052-78-1#section=3D-, erişim tarihi :03.12.2018.

Anonim, 2019 c, Omeprazole-Impurity A, https://www.pharmaffiliates.com/en/pa1505010. html, erişim tarihi: 03.12.2018.

Anonim, 2019 d, Methanol, https://pubchem ncbi.nlm.nih.gov/compound/methanol#section =Top, erişim tarihi: 03.01.2019.

Anonim, 2019 e, Metanol Denstiy Calculater, http://ddbonline.ddbst.com/DIPPR105DensityCalculation/DIPPR105CalculationCGI.exe, erişim tarihi: 03.01.2019.

Anonim, 2019 f, NaCI Density, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodiumchloride, erişim tarihi: 03.01.2019.

Anonim, 2019 g, Water Density Database, http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/Database/ DofWater. htm, erişim tarihi: 03.01.2019.

Anonim, 2019 h, $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ Density, https://www.guidechem.com/dictionary/en/73590-58-6.html, erişim tarihi: 03.02.2019.

Anonim, 2019 ı, $NaHCO_3$ Density, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodiumbicarbonate#section=Density, erişim tarihi: 03.02.2019.

Anonim, 2019 i, Methylene Chloride Density, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ Dichloromethane, erişim tarihi: 03.02.2019.

Anonim, 2019 j, Saturated Liquid Density Etil Acetate, http://ddbonline.ddbst.de/DIPPR105 DensityCalculation/DIPPR105CalculationCGI.exe?component=Ethyl+acetate&tunit=K&punit=g%2Fcm3&TemperaturesEdit=268%2C15&calculate=Calculate, erişim tarihi: 08.03.2019.

Anonim, 2019 k, Molecule Structure, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/116942-58, erişim tarihi: 25.03.2019.

Anonim, 2019 l, Miksan motor pompa katalogu, http://www.megendustri.com.tr/img/katalog/pk_tr.pdf, erişim tarihi: 27.10.2019

Anonim, 2019 m, Molecule Structure, https://www.keyorganics.net/media/catalog/product/-cache/3/image/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/images300x200/AS11791.-png, erişim tarihi: 08.11.2019.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Anonim, 2019 n, Chemeo Industry, 3-Chloroperbenzoic Acid Chemical And Physical Data For The, Process Industry, https://www.chemeo.com/cid/53-907-6/3-Chloroperbenzoic%20acid.pdf, p. 1-2, erişim tarihi: 28.11.2019

Apak, E., 2007, Bir Seramik Fabrikasındaki Enerji Ve Ekserji Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 126 s.

Basf Petronas Chemicals, 2006, Technical Leaflet, n-Butanol, Material Safety Data Sheet, http://www.solvents.basf.com/portal/load/fid245442/n-BUTANOL, erişim tarihi: 09.03.2019.

Bhaleraou, D.S., Kondaiah, G., C., M., Dwivedi, N., Mylavarappu, R., K., Reddy, L., A., vd. 2010 Novel Approach to the Synthesis of Omeprazole: An Antipeptic Ulcer Agent, An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemisty, Volume:40, p. 2983-2987.

Bruni, A., T., Ferreira, M., C., 2007, Theoretical Study of Omeprazole Behavior: Racemization Barrier and Decomposition Reaction, International Journal Of Quantum Chemistry, p. 1097-1106.

Садовых, Е., Г.,, 2003, Method for preparing 5-methoxy-2-(4-methoxy-3,5-dimethyl-2-pyridylmethylthio)-benzimidazole, Patent Number: RU2215739C1, Russian Agency For Patents And Trademarks p:1-4.

Çamdanlı, Ü., Erişan, A., Çelen, F., 2004, Energy Conversion and Management, Energy And Exergy Analyses In A Rotary Burner With Pre-Calcinations In Cement Production, Volume 45, Issues 18-19, p. 3017-3031.

Çengel, A.,Y., Boles, M., A., 1994, Mühendislik Yaklaşımıyla, (Çev.T.Derbentli), Mc Graw Hill Inc., 6.Basım, s. 107,113,385,386,674,675.

Dazlak, S., 2006, Bir Doğalgaz Santralinde Atık Isı Kazanım Tesisinin Enerji ve Ekserji Analizi, Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi Anabilim Dalı, 66 s.

Dinçer, I., M.A. Rosen, 2012, Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development, Newnes.

Dwivedi, S. D., Chitnas V.S., Verdia, J., Daya, R., Kalpesh, A.,2010, One Pot Process For Preparing Omeprazole And Related Compounds, Patent Number: WO 2010/134099 A1, The International Patent System, p. 1-20.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Erduranlı, P., 1997, Enerji Santraline Ekserji Analizinin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 85 s.

Ergün, A., 2010, 80.000 m^2'lik Isıtma Soğutma İhtiyacı Olan Bir Alışveriş Merkezinin Enerji ve Ekserji Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi, 104 s.

Etemoğlu, A., B., İşman, M., K., Can, M., 2006, Bursa ve Çevresinde Jeotermal Enerjisinin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakülsi Dergisi, s. 1-10.

Fadare, D., A., Nkpubre, D., O., Oni, A., O., Falana, A., Waheed, M., A., vd., 2010, Energy and Exergy Analysis Of Malt Drink Production In Nigeria, Energy, Volume 35, Issue 12, p. 5336-5346.

Geredelioğlu, Ç., Coşkun, A., Bolattürk, A., Gökaslan, M., Y ., 2013, Çayırhan Termik Santralinin Enerji ve Ekserji Analizi, 11. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 17/20, İzmir.

Guidechem, 2019, Cas No 73590-58-6 / $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ / Omeprazole, https://www.guidechem.com/dictionary/en/73590-58-6.html, erişim tarihi: 05.01.2019.

Gustavsson, A., 2004, Method For The Synthesis Of A Benzimidazole Compound, Patent Number: WO2004035565, The International Patent System, p. 1-15.

Güven, A.,2012, Makine Mühendisleri Odası Uygulamalı Eğitim Merkezi Sunumu, TMMOB, http://blog.yalova.edu.tr/umitunver/wp-content/uploads/sites/19/2018/05/3-Bas%C4%B1n%C3%A7l%C4%B1-Hava-Sistemi-E%C4%9Fitim-%C3%Cunitei-Alp-aslan-G%C3%BCven.pdf, s:8, erişim tarihi: 29.05.2019.

Hepbaslı, A., 2008, A Key Review On Exergetic Analysis And Assessment Of Renewable Energy Resources For A Sustainable Future, Renewable & Sustainable Energy Reviews, p. 591-663.

Karagöz, F., 2011, Kombine Çevrimli Bir Güç Satralinin Enerji Ve Ekserji Analizinin Yapılması, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 82 s.

Kaya, M., 2008, Buharlı Güç Çevrim Veriminin Ekserji Analiziyle Belirlenmesi, CBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, 1, 9.

Kocaekiz, B., 2010, Bir Termik Santralin Enerji ve Verim Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Anabilim Dalı, 98 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Madlool, N., A., Saidur, R., Rahim, N., A., Islam, M., R., Hossian, M., S., 2012, An Exergy Analysis For Cement Industries: An Overview, Renewable And Sustainable Energy Reviews, V16, (1), p. 921-932.

Mahajan, S., Nandre, G., 2006, Studies In The Synthesis Of 2-Mercapto-5-Methoxybenzimidazole, Indian Journel of Chemistry, Vol: 45B, p. 1756-1758.

Mcmanus, J.W, Anousis, N., Banks, B. N., Liu H., 2001, Improved Omeprazole Process and Compositions Thereof, International Patent Number: WO 01/44231 A1, s:1-31.

Moran, M., J., 1982, Availability Analysis: A Guide to Efficient Energy Use, Prentice-Hall, Vol 7, p.154.

Neuman, M., Churcill, 2001, A General Process Model of Sustainability, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, p. 8901–8904.

Nikulshin, V., Wu, C., Nikulshina, V., 2002, Exergy Efficiency Calculation Of Energy Intensive Systems, Exergy, An International Journal, p. 78-86.

Parker, V., B., 1965, Thermal Of Univalent Electrolytes, Natl. Stand. Ref. Data Series, Nat . Bur. Stand., US, No.2.

Patel, D., J., Patel, M., S., Dwivedi, S., D., 2009, Process For Preparation Of Omeprazole, International Publication Number WO 2009/066309 A2, s. 1-22.

Patrick, G., L., 2013, An Introduction To Medicinal Chemistry, Oxford University Press, Fifth Edition, p. 686.

Perry, H., 1999, Perry's Chemical Engineering Handbook, Heats of Solution of Inorganic Compounds in Water, Table 2-59, 2-88, 2-97, 2-190, 2-194, 2-224, 2-273, McGraw Hill Companies, Seventh Edition, p. 2/105-2/246.

Phillips, J. O. , 2010, Omeprazole Dosage Forms And Their Use, European Patent Application, EP2201952A1, p. 2-8.

Rahim, M., A., Gündüz, D., 2013, Gaz Türbinli Bir Isıl-Güç (Kojenerasyon) Çevrim Santralinin Enerji ve Ekserji Analizi: Ankara Şartlarında Uygulama, Dergipark, 6, 2, s. 19-27.

Sarıkaya, Y., 2006, Fizikokimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fiziikokimya Anabilim Dalı, ISBN:975-7313-11-4, s. 80-81,93-94.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Smith, J., M., Van Ness, H., C., Abbott M., M., 2001, Introductıon To Chemical Engineering Thermodynamics, Appendix C. Heat Capacities and Property Changes of Formulation, Table C3-C4.Heat Capacities of Liquids, McGraw-Hill Education, s. 658.

Sinnot, R., Towler, G., 2013, Kimya Mühendisliği Tasarımı, Madde Denkliği Problemlerinde Uygulanan İşlemler, Bölüm 2, Nobel Yayıncılık, 5.basım, s. 55-56, 76-77, 95, 441, 434-435, 653, 1130.

Sonntag, R., E, Borgnakke, C., Wylen, G., J., V., 1997, Fundamentals of Thermodynamics, John Wiley&Sons, Sixth Edition, p. 116-119.

Söğüt M.Z., 2009, Çimento Sektöründe Döner Fırın Prosesinin Eksergonomik Optimizasyonu, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s.240.

Stephanopoulos, G., N., Nielsen, J., 1998, In Metabolic Engineering, Standard Gibbs Free Energy, Determination Of ΔG From Group Contributions, https://www.sciencedirect com/topics/engineering/standard-gibbs-free-energy, erişim tarihi: 12.04.2019.

Tekel, E., 2006, Termik Santrallerin Enerji ve Ekserji Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 112 s.

The Chemical Company Company, 2019, Methylene Chloride Physical Properties, http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0035/0901b8038003527d.pdf?filepath=gco/pdfs/noreg/100-06358.pdf&fromPage=GetDoc, Form No: 10006-358, p: 1-2, erişim tarihi: 03.04.2019.

Thermofischer Scientific, 2019, m-CPBA Material Safety Data Sheet, Revision Number 6, https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC255790250&productDescription=3CHLOROPEROXYBENZOIC+AC+25GR&vendorId=VN00032119&countryCode=US&language=en, p. 1-8, erişim tarihi: 28.02.2019.

Uysal, O., 2010, Ekzotermik (Isı Yayan) Kimyasal Reaktörü Simüle Eden Bir Isıl Sistemin Dinamik Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 125 s.

Wang, J., Dai, Y., Gao, L., Exergy Analysis And Parametric Optimizations For Different Cogeneration Power Plants In Cement Industry, Applied Energy, Volume 86, Issue 6, p. 941-948.

Watson, K., M., 1943, Industrial & Engineering Chemistry,Thermodynamics of The Liquid State, Generalized Prediction of Properties, University of Wisconsin, Madison, v35, (4). p. 398-406.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wark, K. (1995), Advanced Thermodynamics for Engineers, McGraw-Hill, USA.

Yavuztürk, B., Bucak, S., Özilgen, M., 2018, Waste Generation Product Yield Evaluation and Exergy Analysis During Bisphosphonate Synthesis And Medical Drug Production Processes, Journal Of Clear Production, p. 242-257.

Xuebao, S., Y., D., 2002, The Journal Of Labelled Compounds And Radiopharmaceuticals, vol 34, p. 330-332.

EK AÇIKLAMALAR

EK **Sayfa**

Ek Açıklama–A: Ham Omeprazol Sentezi Üretim Miktarı Hesaplamaları….....134
Ek Açıklama–B: Ham Omeprazol Sentezi Kütle Denkliği…….....138
Ek Açıklama–C: Aşamalar İçin Cp Değeri Hesabı…….....162
Ek Açıklama–D: Yoğunluk Değerlerinin, Reaktör Hacminin Hesaplanması ve Şaft İşinin Hesaplanması.....202
Ek Açıklama–E: Entalpi Değeri ve Enerji Denkliği Hesaplamaları……..223
Ek Açıklama–F: Çözünme Isıları…….....238
Ek Açıklama–G: Sentez Tepkimelerinde Ekserji Analizi İçin Hesaplamalar…….....243
Ek Açıklama H: Ekserji Verimi Hesaplamaları…….....250

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklama–A: Ham Omeprazol Sentezi Üretim Miktarı Hesaplamaları

Reaktöre Girmesi Gereken 2-Merkapto-5- Metoksi Benzimidazol ($C_8H_8N_2OS$)

Temel olarak alınan % 99,9 safliktaki ham omeprazol, safsızlık miktarı çıkarıldıktan sonra da hesaba katılarak $0{,}0815\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ C_{17}H_{19}N_3O_3S$ bulunmuş idi. Stokiyometrik olarak denk olan sentez basamakları dikkate alınarak reaktöre girmesi gereken 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol miktarı şu şekilde hesaplanmıştır. 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol saflığı %99'dur.

$$0{,}0815\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ C_{17}H_{19}N_3O_3S \text{ x} \frac{1\ \text{kmol}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S}{1\ \text{kmol}\ \ C_{17}H_{19}N_3O_3S} \text{ x } \frac{1\ \text{kmol}\ C_8H_8N_2OS}{1\ \text{kmol}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S}$$

$$= 0{,}0815\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ C_8H_8N_2OS$$

$$0{,}0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ C_8H_8N_2OS \text{ x } \frac{180{,}23\ \text{kg}}{1\ \text{kmol}\ C_8H_8N_2OS} = 14{,}688\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}$$

$$14{,}688 \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ C_8H_8N_2OS\ \text{x} \frac{100}{99}$$

$$=\ 14{,}836\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ (2-\text{Merkapto}-5-\text{Metoksi Benzimidazol}\ +\text{Safsızlık})$$

Reaktöre 2-Merkapto-5-Metoksi Benzimidazol ile giren safsızlık:

$$14{,}836\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ C_8H_8N_2OS\ -14{,}688\ \frac{\text{kg}}{\text{st}} C_8H_8N_2OS$$

$= 0{,}148 \frac{\text{kg}}{\text{st}}$ safsızlık

Reaktöre Giren %50'lik NaOH miktarı

$$0{,}0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \ C_8H_8N_2OS \text{ x } \frac{2 \text{ kmol NaOH}}{1 \text{ kmol } C_8H_8N_2OS} \text{x} \frac{40 \text{ kg}}{1 \text{ kmol NaOH}}$$

$$= 6{,}52 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}} \ \text{NaOH}$$

$$6{,}52 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}} \ \text{NaOH x } \frac{100}{50} = 13{,}04 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \ \text{NaOH x (\%50'lik NaOH miktarı)}$$

Reaktöre NaOH ile giren su miktarı

$$13{,}04 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \ \text{NaOH} - 6{,}52 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}} \ \text{NaOH} = 6{,}52$$

Reaktöre Giren 3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCI ($C_9H_{13}CI_2NO$) Miktarı

$$0{,}0815 \ \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \ C_8H_8N_2OS \text{ x } \frac{1\text{kmol } C_9H_{13}CI_2NO}{1 \text{ kmol } C_8H_8N_2OS} \text{x} \frac{222{,}11 \text{ kg } C_9H_{13}CI_2NO}{1\text{kmol } C_9H_{13}CI_2NO}$$

$$= 18{,}102 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}} \ C_9H_{13}CI_2NO$$

3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCI saflığı %99 idi .

$$18{,}102 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}} \ C_9H_{13}CI_2NO \text{ x} \frac{100}{99} = 18{,}285 \ \frac{\text{kg}}{\text{st}} \ (C_9H_{13}CI_2NO + \text{safsızlık})$$

Reaktöre 3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCI ile giren safsızlık

$$18{,}285\ \frac{\text{kg}}{\text{st}} - 18{,}102\ \frac{\text{kg}}{\text{st}} = 0{,}183\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ \text{safsızlık}$$

Reaktöre Giren Hidrojen Peroksit Miktarı (H_2O_2)

$$0{,}0815\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ C_8H_8N_2OS\ \text{x}\frac{1\text{kmol}\ H_2O_2}{1\ \text{kmol}\ C_8H_8N_2OS}\text{x}\frac{34{,}02\text{kg}\ \ H_2O_2}{1\text{kmol}\ H_2O_2}$$

$$= 2{,}772\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ \ H_2O_2$$

$$2{,}772\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ \ H_2O_2\ \text{x}\ \frac{100}{50} = 5{,}544\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ (\ H_2O_2 + \text{su})$$

Reaktöre H_2O_2 ile giren su:

$$5{,}544\frac{\text{kg}}{\text{st}} - 2{,}772\frac{\text{kg}}{\text{st}} = 2{,}772\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ \text{su}$$

Reaktörde Oluşan 5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Di Metil Pridin) Metiltiyo]-1H-Benzimidazol Miktarı ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$)

$$0{,}0815\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ C_8H_8N_2OS\ \text{x}\frac{1\ \text{kmol}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S}{1\ \text{kmol}\ C_8H_8N_2OS}\text{x}\frac{329{,}42\ \text{kg}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S}{1\ \text{kmol}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S}$$

$$= 26{,}848\frac{\text{kg}}{\text{st}}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S$$

Reaktörden Çıkan NaCI Miktarı

$$0{,}0815\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ C_8H_8N_2OS\ \text{x}\frac{1\ \text{kmol}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S}{1\ \text{kmol}\ C_8H_8N_2OS}\text{x}\frac{2\ \text{kmol NaCI}}{1\ \text{kmol}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S}$$

$$\text{x}\frac{58{,}44\ \text{kg NaCI}}{1\ \text{kmol NaCI}} = 9{,}526\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\text{NaCI}$$

Reaktöreden Çıkan H_2O Miktarı

İlk tepkimede oluşan su:

$$0{,}0815\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ C_8H_8N_2OS\ \text{x}\frac{2\ \text{kmol}\ H_2O}{1\ \text{kmol}\ C_8H_8N_2OS}\text{x}\frac{18{,}02\ \text{kg}\ H_2O}{1\ \text{kmol}\ H_2O}$$

$$= 2{,}937\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ H_2O$$

İkici tepkimede oluşan su:

$$0{,}0815\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ C_{17}H_{19}N_3O_3S\ \text{x}\ \frac{1\ \text{kmol}\ H_2O}{1\ \text{kmol}\ \ C_{17}H_{19}N_3O_3S}\text{x}\frac{18{,}02\ \text{kg}\ H_2O}{1\ \text{kmol}\ H_2O}$$

$$= 1{,}469\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\ H_2O$$

Toplam Su Miktarı

= reaktöre giren su miktarı + oluşan su miktarı

= $NaOH/H_2O_2$ çözeltisiyle giren su miktarı + oluşan su miktarı

$$6{,}52 + 2{,}772 + 2{,}937 + 1{,}469 = 13{,}698\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}$$

Ek Açıklama–B: Ham Omeprazol Sentezi Kütle Denkliği

Aşama 1: Kütle Denkliği

Bu aşama sentezde kullanılacak olan, katı formda bulunan 2-Merkapto-5 Metoksi-Benzimidazol ile bir çözelti oluşturabilmesi için bir hazırlık aşamasıdır. Yılda 240 ton ham omeprazol üretimi için önce mol başına hesaplama yapılmış daha sonra kg/st biriminde hesaplanmıştır. 1 mol omeprazol için 11 mol metanol çözücü olarak sisteme girmektedir. Metanolün kimyasal formülü ve molekül ağırlığı ile ilgili bilgiler çizelge B.1'de verilmiştir. Çizelge B.2'de ve şekil B.1.'de yapılan hesaplamalar ile aşama 1 için ilk halde ve son haldeki kütleler verilmiştir.

Reaktöre girmesi gereken metanol miktarı şu şekildedir.

Çizelge B.1. Metanol bilgileri (Anonim, 2019 d).

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (kg/kmol)
Metanol	CH_3OH veya CH_4O	32,042

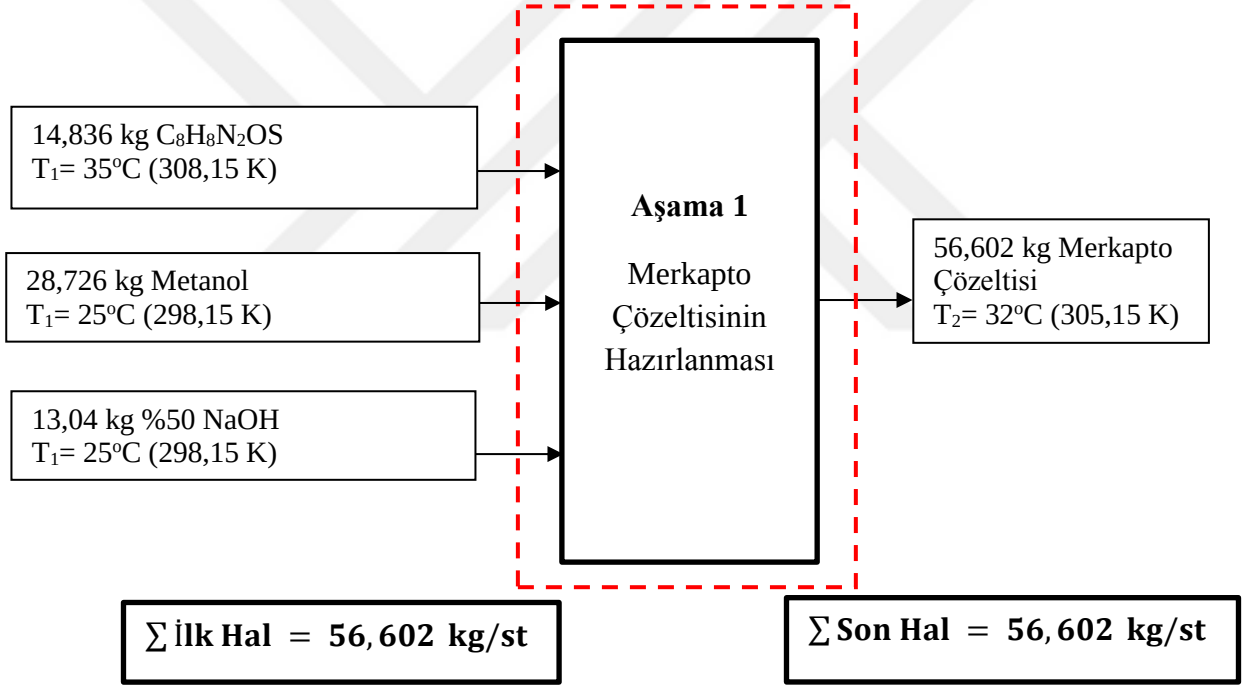
$$0{,}0815\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ \ C_{17}H_{19}N_3O_3S \text{ x } \frac{1\ \text{kmol}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S}{1\ \text{kmol}\ \ C_{17}H_{19}N_3O_3S} \text{x} \frac{11\ \text{kmol}\ CH_3OH}{1\ \text{kmol}\ C_{17}H_{19}N_3O_2S}$$

$$\text{x}\frac{32{,}042\ \text{kg}\ CH_3OH}{1\ \text{kmol}\ CH_3OH} = 28{,}726\ \text{kg/st}\ CH_3OH$$

$$\dot{m}_{2-\text{Merkapto}-5\ \text{Metoksi Benzimidazol}} + \dot{m}_{2-\text{Merkapto}-5\ \text{Metoksi Benzimidazol ile giren safsızlık}} + \dot{m}_{\%50'\text{lik NaOH}} + \dot{m}_{H_2O} + \dot{m}_{\text{Metanol}} = \dot{m}_{\text{Merkapto çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{safsızlık}}$$

Çizelge B.2. Aşama 1: Kütle denkliği

İlk Hal		**Miktar (kg/st)**
%50 NaOH	NaOH	6,52
	H_2O	6,52
2-Merkapto-5 Metoksi Benzimidazol +safsızlığı		14,836
CH_3OH		28,726
Toplam		56,602
Son Hal		**Miktar (kg/st)**
Merkapto Çözeltisi		56,602
Toplam		56,602



Şekil B.1. Aşama 1: Kütle denkliği

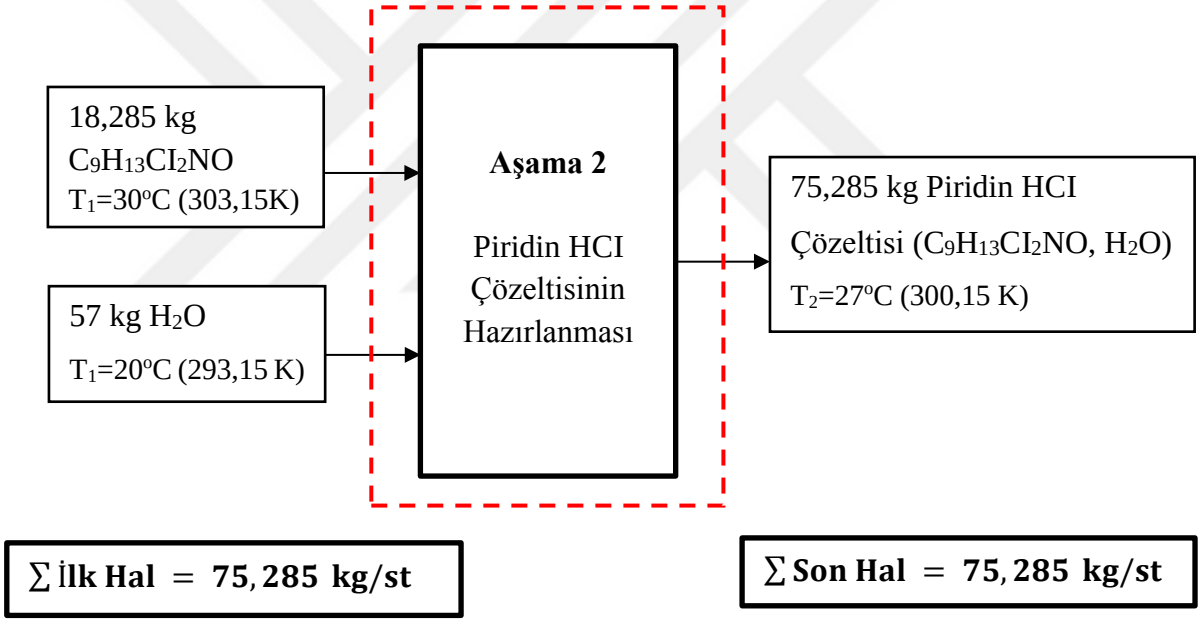
Aşama 2: Kütle Denkliği

Çizelge B.3'te bu aşama için ilk hal ve son hal kütleleri verilmiştir. Şekil B.2'de kütle denkliği gösterilmiştir.

$$\dot{m}_{H_2O} + \dot{m}_{C_9H_{13}Cl_2NO} = \dot{m}_{\text{Pridin HCl Çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{safsızlık}}$$

Çizelge B.3. Aşama 2: Kütle denkliği

İlk Hal	**Miktar (kg/st)**
3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCI	18,285
H_2O	57
Toplam	75,285
Son Hal	**Miktar (kg/st)**
Pridin HCI Çözeltisi	75,285
Toplam	75,285



Şekil B.2. Aşama 2: Kütle denkliği

Aşama 3: Kütle Denkliği

Aşama 3-1: Kütle Denkliği

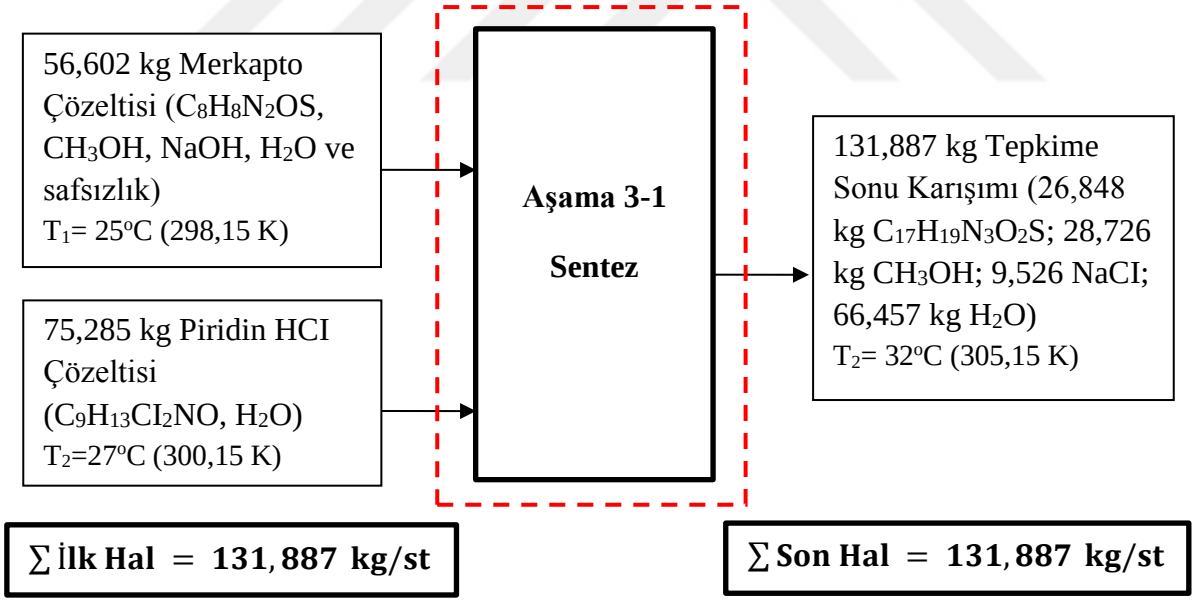
Çizelge B.4'de ve Şekil B.3'de kütle denkliği hesabı verilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{Pridin HCI Çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{Merkapto Çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{Pridin HCI Çözeltisi safsızlığı}} + \dot{m}_{\text{Merkapto Çözeltisi safsızlığı}} = \dot{m}_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} + \dot{m}_{\text{NaCI}} + \dot{m}_{\text{oluşan } H_2O} +$$

$+\dot{m}_{\text{çıkan } H_2O+\text{Metanol}} + \dot{m}_{\text{safsızlık}}$

Çizelge B.4. Aşama 3-1: Kütle denkliği

İlk Hal	**Miktar (kg/st)**
Merkapto Çözeltisi	56,602
Pridin HCI Çözeltisi	75,285
Toplam	131,887
Son Hal	**Miktar (kg/st)**
Safsızlık	0,331
Oluşan H_2O	2,937
NaCI	9,526
5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Di Metil Pridin) Metiltiyo]-1H-Benzimidazol	26,848
Çıkan H_20 + Metanol	92,245
Toplam	131,887



Şekil B.3. Aşama 3-1: Kütle denkliği

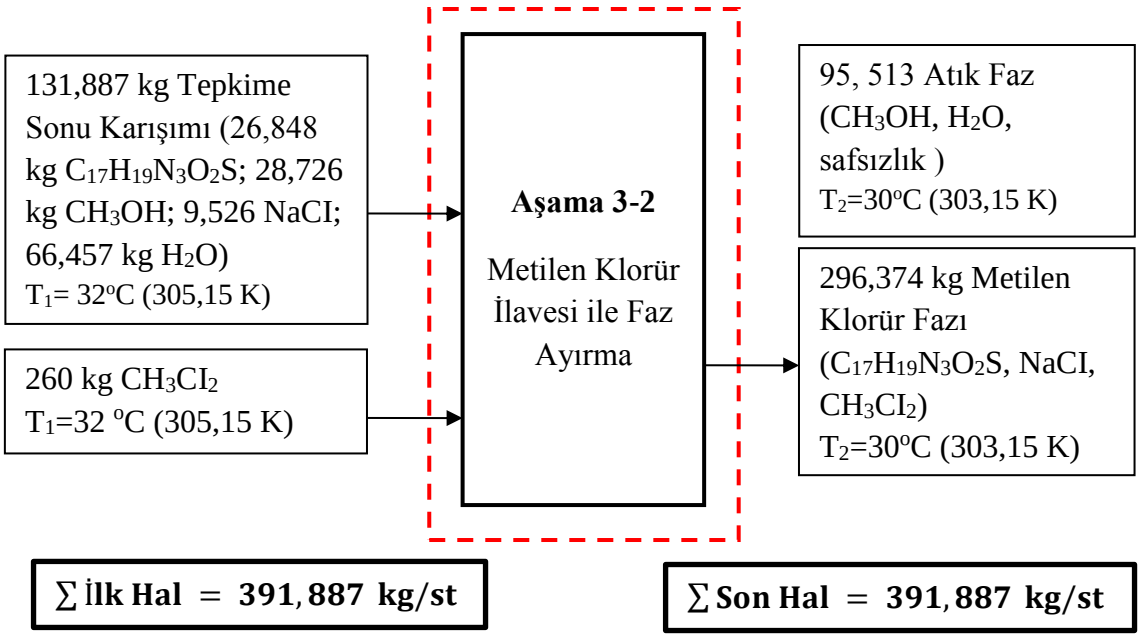
Aşama 3-2: Kütle Denkliği

Çizelge B.5'de ve Şekil B.4'te kütle denkliği hesabı verilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{Metilen Klorür}} + \dot{m}_{\text{5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Di Metil Pridin) Metiltiyo]-1H-Benzimidazol}} + \dot{m}_{\text{NaCI}} + \dot{m}_{\text{çıkan } H_2O\text{+Metanol}} + \dot{m}_{\text{safsızlık}} = \dot{m}_{\text{Metilen klorür fazı}} + \dot{m}_{H_2O\text{+Metanol Atık su fazı}} + \dot{m}_{\text{safsızlık atık}} + \dot{m}_{\text{Atık su fazı}}$$

Çizelge B.5. Aşama 3-2: Kütle denkliği

İlk Hal Madde Miktarı (kg/st)	**Son Hal Madde Miktarı (kg/st)**
0,331 kg/st safsızlık	0,331 kg/st safsızlık(Atık)
2,937 kg/st H_2O	2,937 kg/st H_2O(Atık)
9,526 kg/st NaCI	92,245 kg/st H_2O+Metanol (Atık)
26,848 kg/st 5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Di Metil Pridin) Metiltiyo]-1H-Benzimidazol	296,374 kg/st Metilen klorür fazı (260 kg/st Metilen klorür + 26,848 kg/st 5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Di Metil Pridin) Metiltiyo]-1H-Benzimidazol + 9,526 kg/st NaCI)
92,245 kg/st çıkan H_2O+Metanol	
100 kg/st Metilen Klorür	
160 kg/st Metilen Klorür	
Toplam 391,887 kg/st	**Toplam 391,887 kg/st**



Şekil B.4. Aşama 3-2: Kütle denkliği

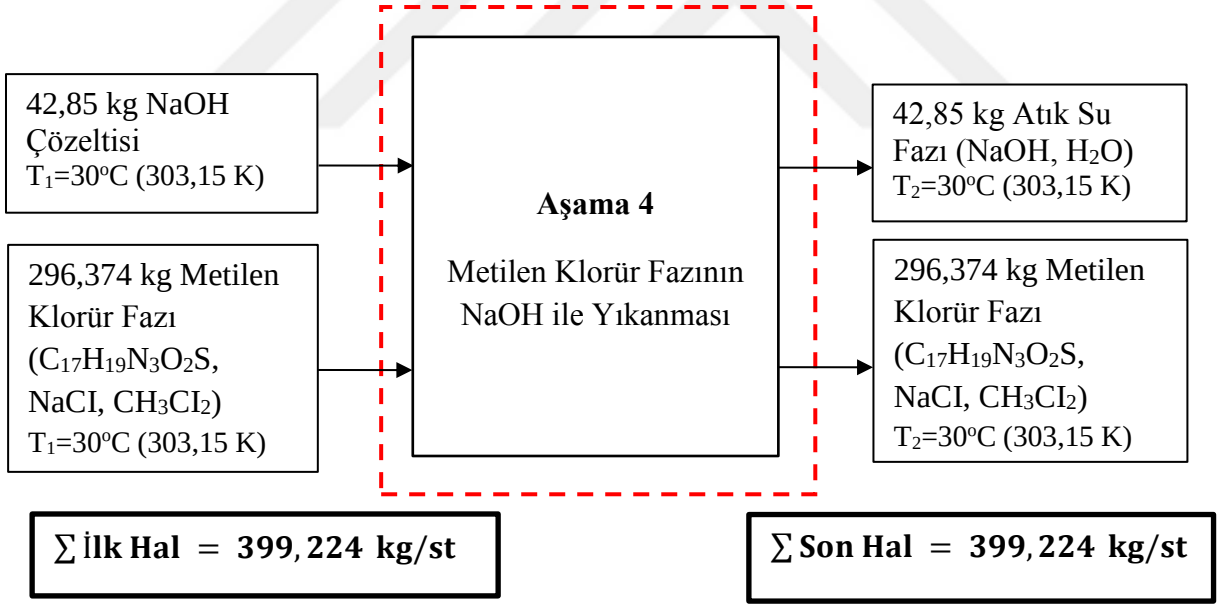
Aşama 4: Metilen Klorür Fazının NaOH ile Yıkanması Kütle Denkliği

Çizelge B.6'te ve Şekil B.5'te kütle denkliği hesabı gösterilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{Metilen Klorür Fazı}} + \dot{m}_{NaOH} + \dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{\text{Metilen Klorür Fazı}} + \dot{m}_{\text{Atık su fazı}}$$

Çizelge B.6. Aşama 4: Kütle denkliği

İlk Hal	**Son Hal**
0,85 kg/st NaOH	42,85 Atık Su Fazı
42 kg/st H_2O	296,374 kg/st Metilen klorür fazı
296,374 kg/st Metilen klorür fazı	
Toplam: 339,224 kg/st	**Toplam: 339,224 kg/st**



Şekil B.5. Aşama 4: Kütle denkliği

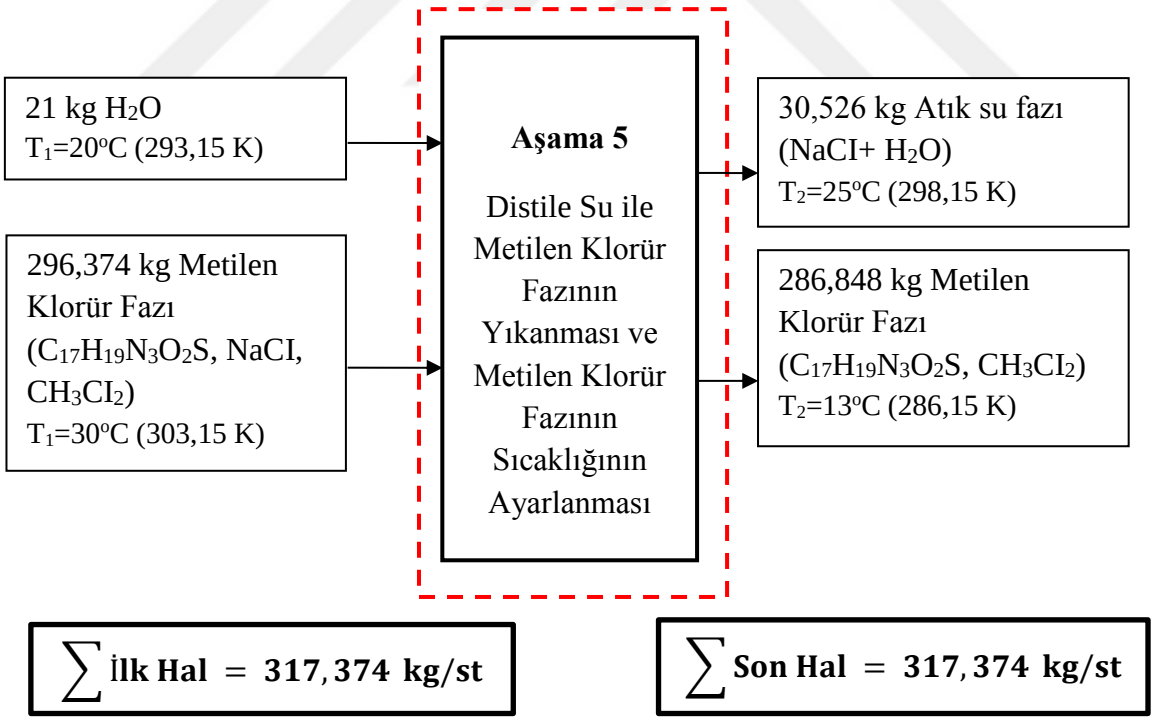
Aşama 5: Kütle Denkliği

Bu aşamaya ait kütle denkliği hesabı Çizelge B.7'de ve Şekil B.6'da verilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{Metilen Klorür Fazı}} + \dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{\text{Metilen Klorür Fazı}} + \dot{m}_{\text{Atık}}$$

Çizelge B.7. Aşama 5: Kütle denkliği

İlk Hal	**Miktar (kg/st)**
Reaktöre aktarılan Metilen klorür fazı	296,374 kg/st (260 kg/st Metilen klorür + 26,848 kg/st 5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Di Metil Pridin) Metiltiyo]-1H-Benzimidazol + 9,526 kg/st NaCI)
H_2O	21
Toplam	**317, 374 kg/st**
Son Hal	**Miktar (kg/st)**
Reaktöre aktarılan Metilen klorür fazı	286,848 kg/st (260 kg/st Metilen klorür + 26,848 kg/st 5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Di Metil Pridin) Metiltiyo]-1H-Benzimidazol)
H_2O + NaCI (Atık)	30,526
Toplam	**317, 374 kg/st**



Şekil B.6. Aşama 5: Kütle denkliği

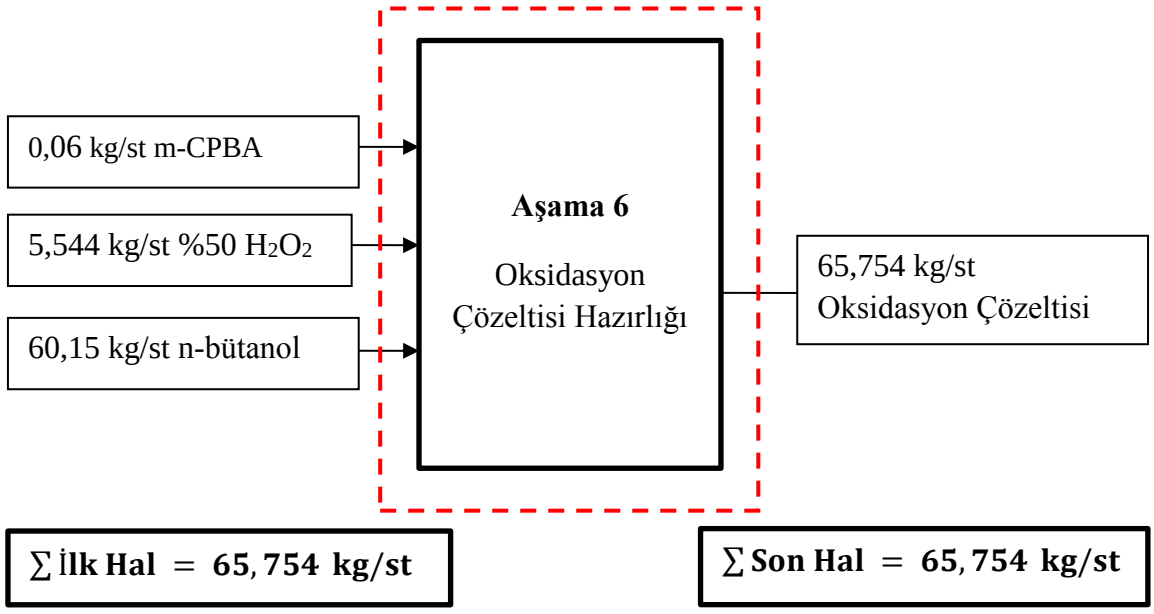
Aşama 6: Kütle Denkliği

Bu aşamaya ait kütle denkliği hesabı Çizelge B.8'de ve Şekil B.7'de verilmiştir. Reaktörden çıkan 65,754 kg/st oksidasyon çözeltisi; 0,06 kg/st m-CPBA; 2,772 kg/st H_2O_2; 2,772 kg/st H_2O_2; 60,15 kg/st n-bütanol içerir.

$$\dot{m}_{n-butanol} + \dot{m}_{m-CPBA} + \dot{m}_{H_2O_2} + \dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{\text{Oksidasyon Çözeltisi}}$$

Çizelge B.8. Aşama 6: Kütle denkliği

İlk Hal	**Miktar (kg/st)**
m-CPBA	0,06
H_2O_2	2,772
H_2O_2 ile giren H_2O	2,772
n-bütanol	60,15
Toplam	**65,754**
Son Hal	**Miktar (kg/st)**
Oksidasyon Çözeltisi	65,754
Toplam	**65,754**



Şekil B.7. Aşama 6: Kütle denkliği

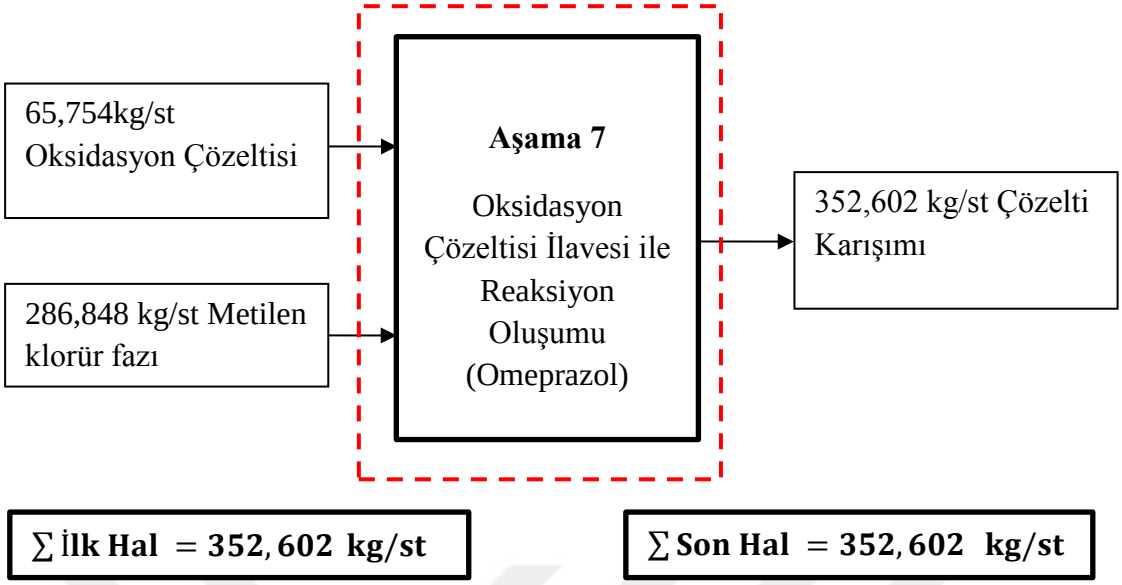
Aşama 7: Kütle Denkliği

Oksidasyon çözeltisi ilavesi ile 5-metoksi-2-[(4-metoksi-3,5-dimetil piridin)metiltiyo]-1H-benzimidazol, omeprazole dönüşür. Bileşik formülü m-CPBA katalizörü varlığında % 50 hidrojen peroksit ile oksitlenir. 286,848 kg/st metilen klorür fazı 26,848 kg/st 5-metoksi-2-[(4-metoksi-3,5-dimetil piridin)metiltiyo]-1H-benzimidazol içerir. Çizelge B.9'da ve Şekil B.8'de bu aşama için kütle denkliği hesabı verilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{Oksidasyon Çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{Metilen klorür fazı}} = \dot{m}_{\text{Çözelti karışımı}}$$

Çizelge B.9. Aşama 7: Kütle denkliği

İlk Hal		**Miktar (kg/st)**
Oksidasyon Çözeltisi		65,754
Metilen Klorür fazı (Metilen Klorür fazı kg/st 260 kg/st metilen klorür ve 26,848 kg/st 5-metoksi-2-[(4-metoksi-3,5-dimetil piridin)metiltiyo]-1H-benzimidazol içerir.)		286,848
Toplam		**352,602**
Son Hal		**Miktar (kg/st)**
Çözelti Karışımı	Omeprazol	28,141
	Oluşan H_2O	1,469
	Omeprazol safsızlığı	0,028
	Metilen klorür	260
	n-bütanol	60,15
	H2O+safsızlıklar	2,754
	m-CPBA	0,06
Toplam		**352,602**



Şekil B.8. Aşama 7: Kütle denkliği

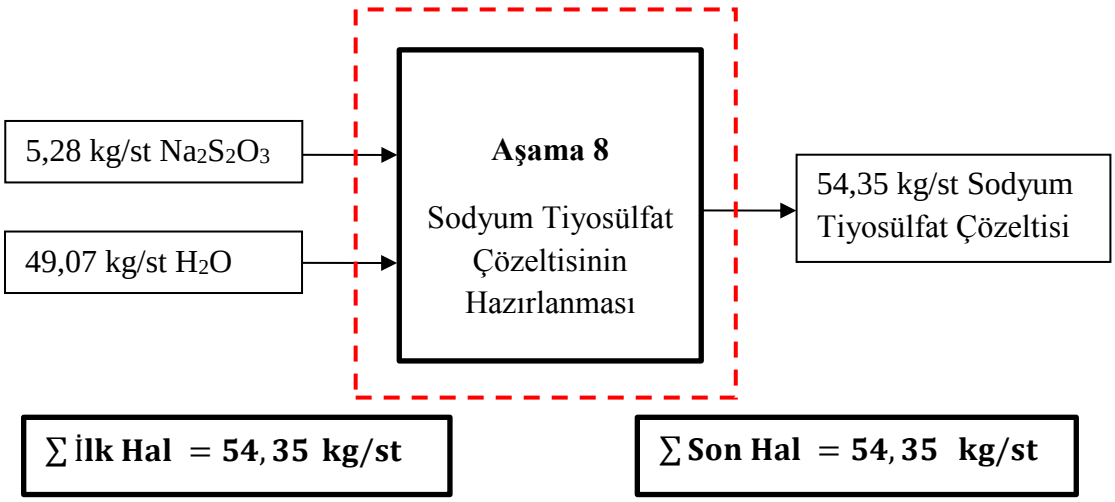
Aşama 8: Kütle Denkliği

Bu aşamaya ait kütle denkliği hesabı Çizelge B.10'da ve Şekil B.9'da verilmiştir.

$$\dot{m}_{H_2O} + \dot{m}_{Na_2S_2O_3} = \dot{m}_{\text{Sodyum tiyosülfat çözeltisi}}$$

Çizelge B.10. Aşama 8: Kütle denkliği

İlk Hal	**Miktar (kg/st)**
$Na_2S_2O_3$	5,28 kg/st
H_2O	49,07 kg/st
Toplam	**54,35 kg/st**
Son Hal	**Miktar (kg/st)**
Sodyum tiyosülfat çözeltisi	54,35 kg/st
Toplam	**54,35 kg/st**



Şekil B.9. Aşama 8: Kütle denkliği

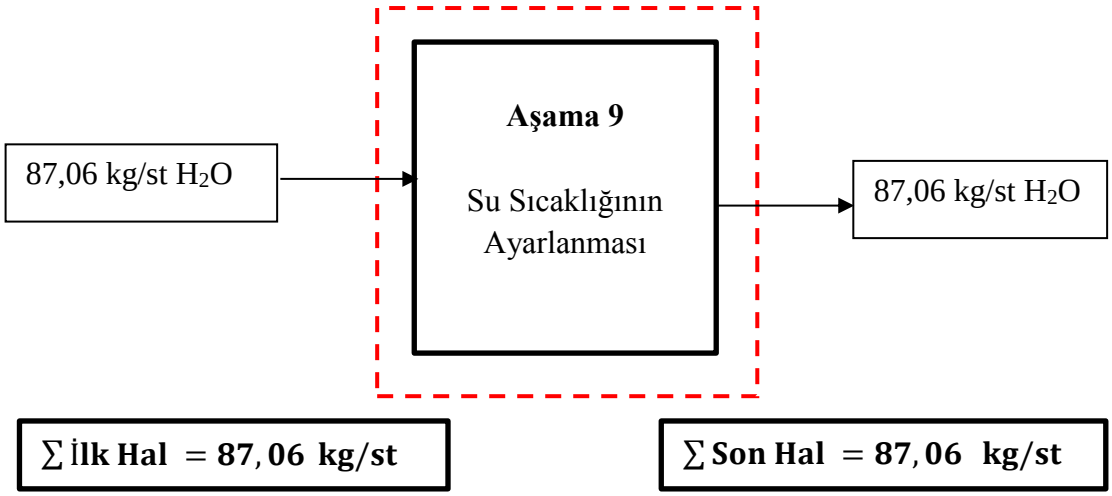
Aşama 9: Kütle Denkliği

Bu aşamaya ait kütle denkliği hesabı Çizelge B.11'de ve Şekil B.10'da verilmiştir.

$\dot{m}_{1H_2O} = \dot{m}_{2H_2O}$

Çizelge B.11. Aşama 9: Kütle denkliği

İlk Hal	**Miktar (kg/st)**
H_2O	87,06 kg/st
Toplam	**87,06 kg/st**
Son Hal	**Miktar (kg/st)**
H_2O	87,06 kg/st
Toplam	**87,06 kg/st**



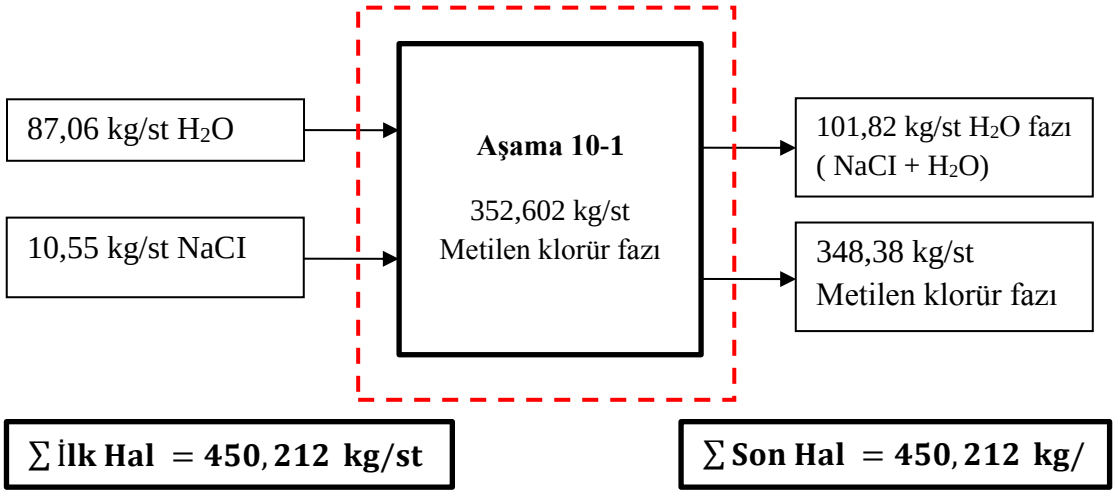
Şekil B.10. Aşama 9: Kütle denkliği

Aşama 10: Kütle Denkliği

Aşama 10-1: Kütle Denkliği

Şekil B.11'de gösterilen kütle denkliği Çizelge B.12'de daha detaylı olarak verilmiştir.

$$\dot{m}_{H_2O} + \dot{m}_{NaCl} + \dot{m}_{\text{Metilen klorür}} = \dot{m}_{\text{Su fazı}} + \dot{m}_{\text{Metilen klorür fazı}}$$



Şekil B.11. Aşama 10-1: Kütle denkliği

Çizelge B.12. Aşama 10-1: Kütle denkliği

İlk Hal		**Miktar (kg/st)**	
NaCI		10,55	
H_2O		87,06	
Reaktörde önceden bulunan Metilen klorür fazı	Omeprazol	28,141	352,602
	Oluşan H_2O	1,469	
	Omeprazol safsızlığı	0,028	
	Metilen klorür	260	
	n-bütanol	60,15	
	H2O+safsızlıklar	2,754	
	m-CPBA	0,06	
Toplam		**450,212**	
Son Hal		**Miktar (kg/st)**	
Su fazı	NaCI	10,55	101,833
	H_2O	87,06	
	Metilen klorür fazından gelen Oluşan H_2O	1,469	
	Metilen klorür fazından gelen H2O+safsızlıklar	2,754	
Metilen klorür fazı	Omeprazol	28,141	348,379
	Omeprazol safsızlığı	0,028	
	Metilen klorür	260	
	n-bütanol	60,15	
	m-CPBA	0,06	
Toplam		**450,212**	

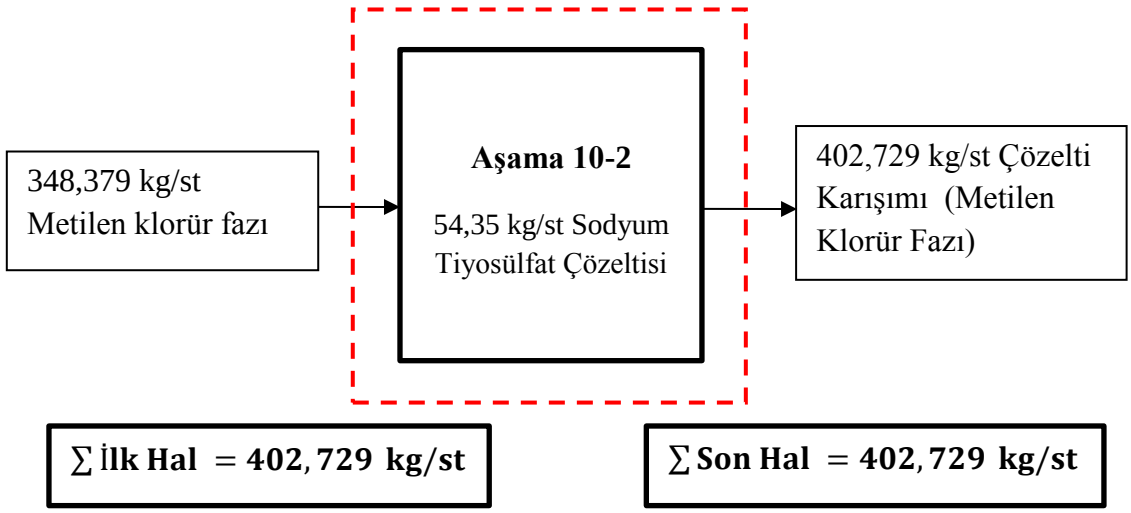
Aşama 10-2: Kütle Denkliği

Çizelge B.13'de ve Şekil B.12'de bu aşama için kütle denkliği hesabı verilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{Sodyum tiyosülfat}} + \dot{m}_{\text{Metilen klorür}} = \dot{m}_{\text{Reaksiyon karışımı}}$$

Çizelge B.13. Aşama 10-2: Kütle denkliği

İlk Hal		**Miktar (kg/st)**	
Reaktörde önceden bulunan Sodyum tiyosülfat çözeltisi	$Na_2S_2O_3$	5,28	54,35
	H_2O	49,07	
Metilen klorür	Omeprazol	28,141	348,379
	Omeprazol safsızlığı	0,028	
	Metilen klorür	260	
	n-bütanol	60,15	
	m-CPBA	0,06	
Toplam		**402,729**	
Son Hal		**Miktar (kg/st)**	
Reaksiyon karışımı (Alt metilen klorür fazı)	Omeprazol safsızlığı	0,028	402,729
	m-CPBA	0,06	
	$Na_2S_2O_3$	5,28	
	Omeprazol	28,141	
	H_2O	49,07	
	n-bütanol	60,15	
	Metilen klorür	260	
Toplam		**402,729**	



Şekil B.12. Aşama 10-2: Kütle denkliği

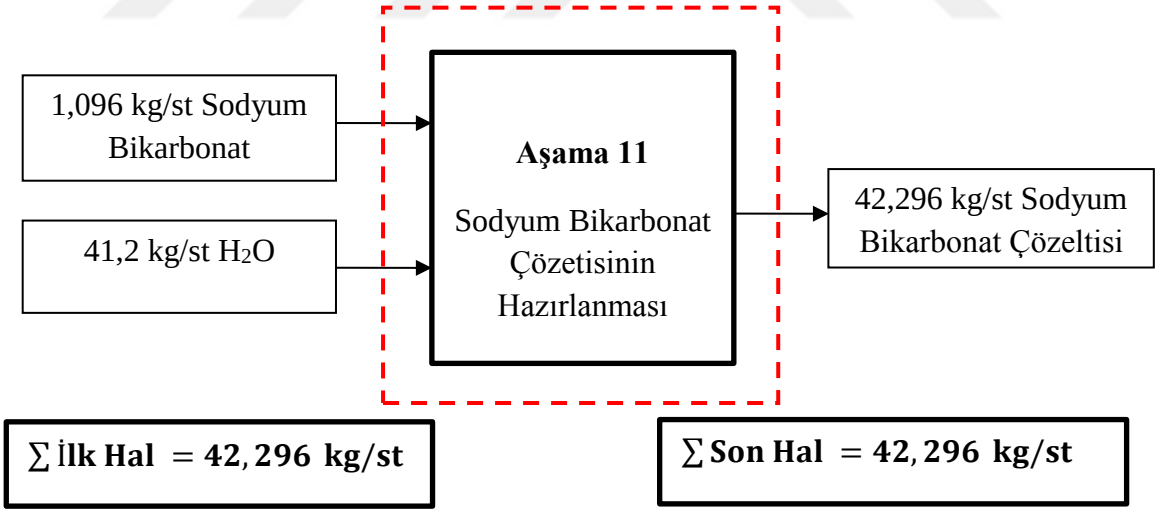
Aşama 11: Kütle Denkliği

Bu aşamaya ait kütle hesabı Çizelge B.14.'te ve Şekil B.13.'te verilmiştir.

$$\dot{m}_{H_2O} + \dot{m}_{\text{Sodyum bikarbonat}} = \dot{m}_{\text{Sodyum bikarbonat çözeltisi}}$$

Çizelge B.14. Aşama 11: Kütle denkliği

İlk Hal	**Miktar (kg/st)**
Sodyum bikarbonat	1,096
H_2O	41,2
Toplam	**42,296**
Son Hal	**Miktar (kg/st)**
Sodyum bikarbonat çözeltisi	42,296
Toplam	**42,296**



Şekil B.13. Aşama 11: Kütle denkliği

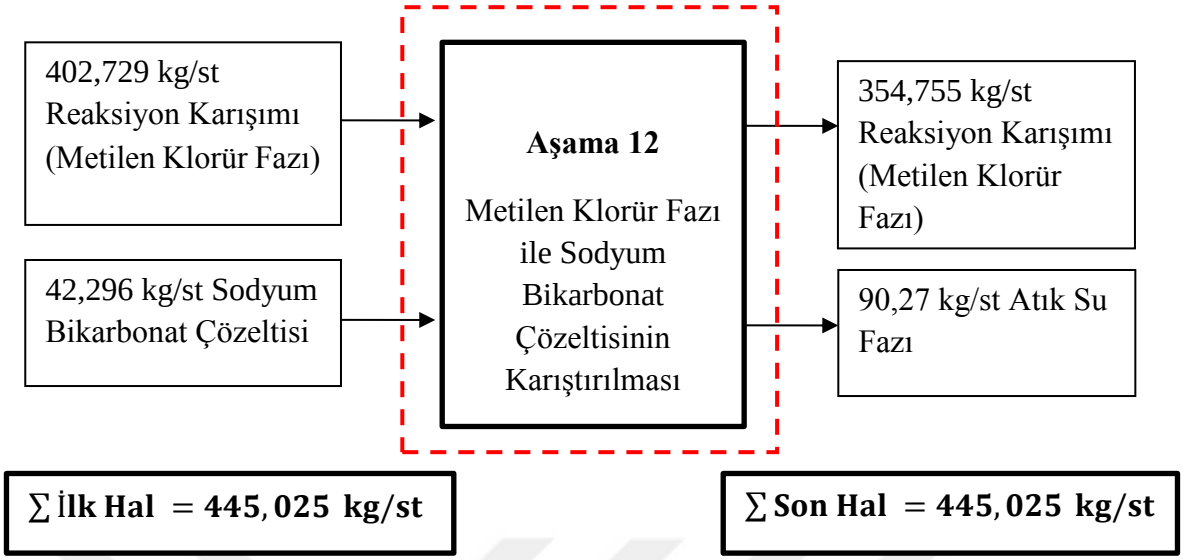
Aşama 12: Kütle Denkliği

Bu aşama için kütle denkliği Çizelge B.15'da ve Şekil B.14'te verilmiştir..

$$\dot{m}_{\text{Metilen klorür fazı}} + \dot{m}_{NaHCO_3} = \dot{m}_{\text{Sodyum bikarbonat çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{Atık su fazı}}$$

Çizelge B.15. Aşama 12: Kütle denkliği

İlk Hal		**Miktar (kg/st)**	
Metilen klorür fazı	Omeprazol safsızlığı	0,028	402,729
	m-CPBA	0,06	
	$Na_2S_2O_3$	5,28	
	Omeprazol	28,141	
	H_2O	49,07	
	n-bütanol	60,15	
	Metilen klorür	260	
Sodyum bikarbonat çözeltisi	$NaHCO_3$	1,096	42,296
	H_2O	41,2	
Toplam		**445,025**	
Son Hal		**Miktar (kg/st)**	
Metilen klorür fazı (reaksiyon karışımı)	Omeprazol safsızlığı	0,028	354,755
	m-CPBA	0,06	
	$NaHCO_3$	1,096	
	$Na_2S_2O_3$	5,28	
	Omeprazol	28,141	
	n-bütanol	60,15	
	Metilen klorür	260	
Atık su fazı	$Na_2S_2O_3$'ten gelen H_2O	49,07	90,27
	$NaHCO_3$'ten gelen H_2O	41,2	
Toplam		**445,025014**	



Şekil B.14. Aşama 12: Kütle denkliği

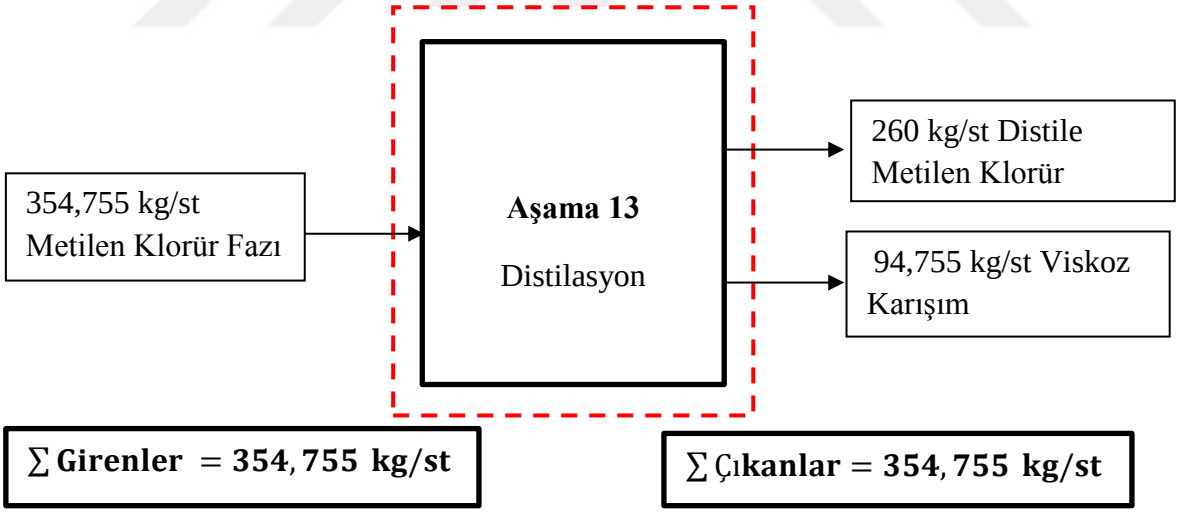
Aşama 13: Kütle Denkliği

Bu aşama distilasyon işlemlerini içerir. Bu aşama için kütle denkliği Çizelge B.16'da ve Şekil B.15'te verilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{Metilen klorür fazı}} = \dot{m}_{\text{Distile metilen klorür}} + \dot{m}_{\text{Omeprazol keki}}$$

Çizelge B.16**.** Aşama 13: Kütle denkliği

Girenler			
Madde		**Kütle ṁ (kg/st)**	
Metilen klorür Fazı	m-CPBA	0,06	354,755
	n-Bütanol	60,15	
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ (safsızlıkla birlikte)	28,169	
	Sodyum bikarbonat	1,096	
	Sodyum tiyosülfat	5,28	
	Metilen klorür	260	
Toplam			**354,755**
Çıkanlar			
Madde		**Kütle ṁ (kg/st)**	
Distile Metilen Klorür		260	
Viskoz karışım	m-CPBA	0,06	94,755
	n-Bütanol	60,15	
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$(safsızlıkla birlikte)	28,169	
	Sodyum bikarbonat	1,096	
	Sodyum tiyosülfat	5,28	
Toplam			**354,755**



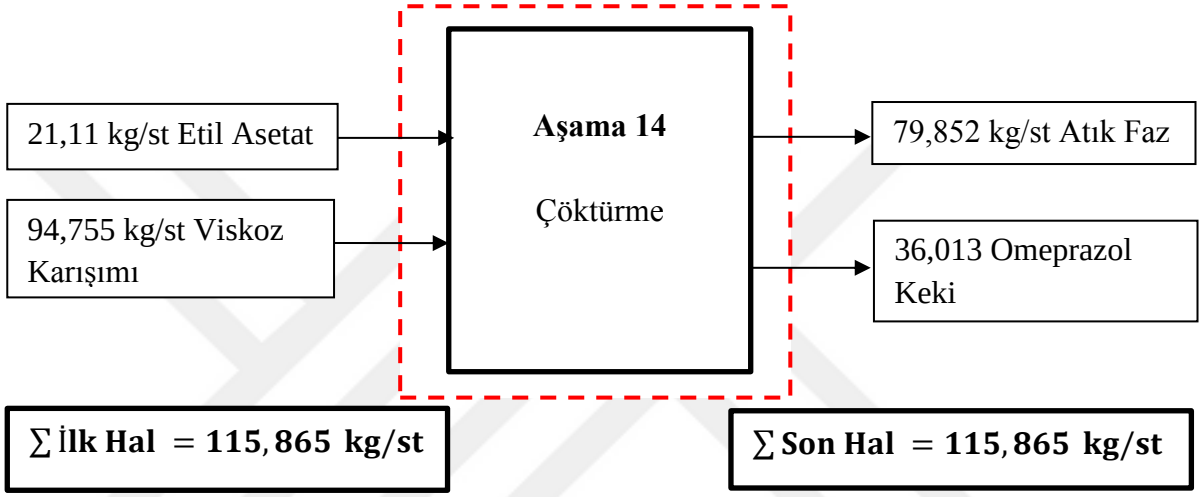
Şekil B.15. Aşama 13: Kütle denkliği

Aşama 14: Kütle Denkliği

Viskoz karışım vakum ile çektirilerek 21,11 kg/st Etil asetat ilavesi yapılır ve reaktör karıştırılır sonra reaktör soğutulur.

$$\dot{m}_{\text{Etil Asetat}} + \dot{m}_{\text{Viskoz karışım}} = \dot{m}_{\text{Atık Faz}} + \dot{m}_{\text{Omeprazol keki}}$$

Etil asetat çöktürmeyi sağlayan bir maddedir. Bir miktar n-bütanol omeprazolde nem olarak bulunur. Çizelge B.17'de bu aşama için kütle denkliği hesabı ayrıntılı olarak, şekil B.16'da daha yalın olarak verilmiştir.



Şekil B.16. Aşama 14: Kütle denkliği

Çizelge B.17. Aşama 14: Kütle denkliği

İlk Hal			
Madde		$\dot{m}\left(\frac{kg}{st}\right)$	
Etil Asetat		21,11	21,11
Viskoz karışım	m-CPBA	0,06	94,755
	n-Bütanol	60,15	
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	
	$NaHCO_3$	1,096	
	$Na_2S_2O_3$	5,28	
Toplam			**115,865**
Son Hal			
Madde		$\dot{m}\left(\frac{kg}{st}\right)$	
Atık Faz	Etil Asetat	21,11	79,852
	n-Bütanol	58,742	
Omeprazol Keki	m-CPBA	0,06	36,013
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$+nem	29,577	
	$NaHCO_3$	1,096	
	$Na_2S_2O_3$	5,28	
Toplam			**115,865**

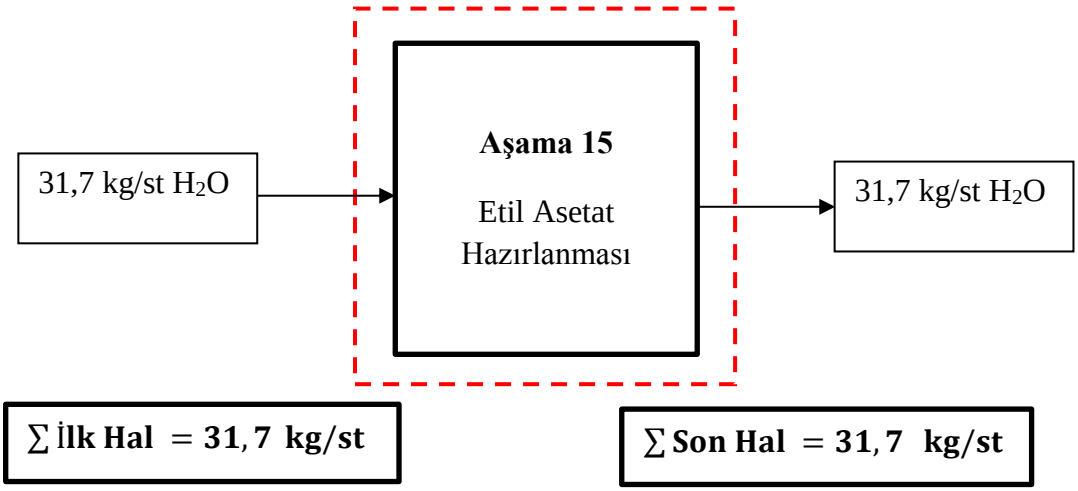
<u>Aşama 15: Kütle Denkliği</u>

Santrifüj aşamasında kullanılmak üzere; 31,7 kg/st etil asetat reaktöre yüklenir ve etrafı soğuk su çevrilerek (ceket ile) sıcaklığı ayarlanır. Çizelge B.18'de ve şekil B.17'de bu aşama için kütle denkliği hesabı verilmiştir.

$$\dot{m}_{1\text{Etil Asetat}} = \dot{m}_{2\text{Etil Asetat}}$$

Çizelge B.18. Aşama 15: Kütle Denkliği

İlk Hal	**Miktar (kg/st)**
$C_4H_8O_2$	31,7
Toplam	**31,7**
Son Hal	**Miktar (kg/st)**
$C_4H_8O_2$	31,7
Toplam	**31,7**



Şekil B.17. Aşama 15: Kütle denkliği

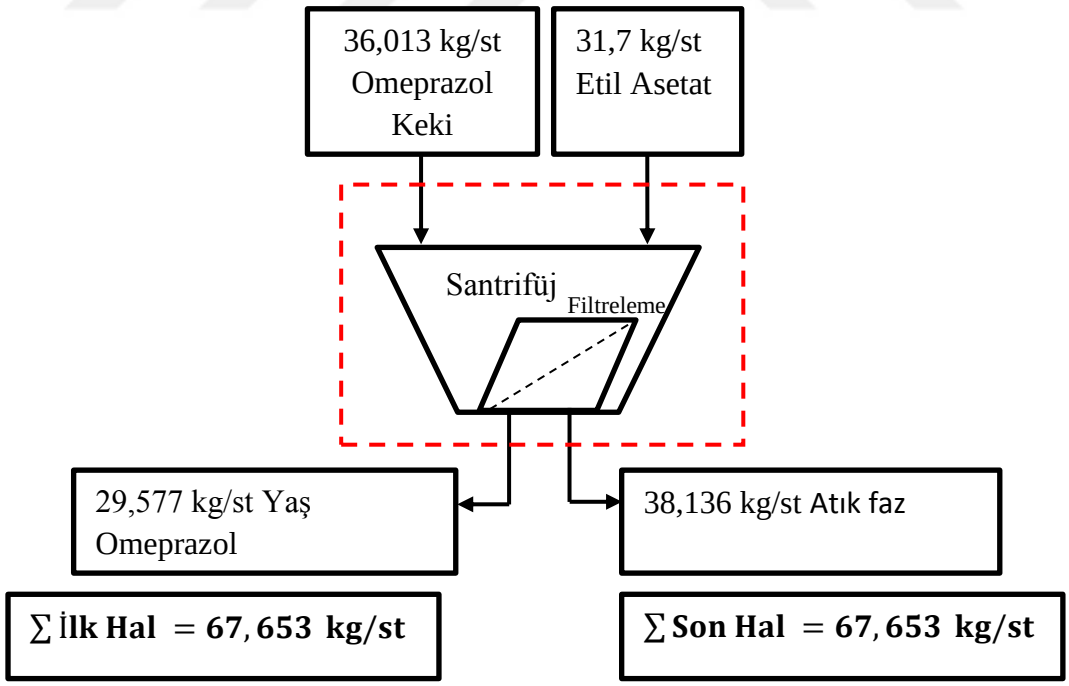
Aşama 16: Kütle Denkliği

Santrifüj ve filtrasyondan oluşan bu aşamanın sonunda yaş omeprazol elde edilir. Santrifüje bu ürüne özel filtre takılmıştır. Yaş omeprazol elde etmek için santrifüj tankına 36,013 kg/st omeprazol keki beslenir sonra yıkama amaçlı 31,7 kg/s etil asetat beslenir. Santrifüj/filtrasyon işlemlerinden sonra 29,577 kg/st yaş ham omeprazol elde edilir. Çizelge B.19'da bu aşama için kütle denkliği hesabı ve Şekil B.18'de hesabın daha yalın gösterimi bulunmaktadır.

$$\dot{m}_{\text{Omeprazol keki}} + \dot{m}_{\text{Etil Asetat}} = \dot{m}_{\text{Atık Etil Asetat}} + \dot{m}_{\text{Yaş Omeprazol keki}} + \dot{m}_{\text{Atık faz}}$$

Çizelge B.19. Aşama 16: Kütle denkliği

İlk Hal			
Madde		$\dot{m}\ \left(\frac{kg}{st}\right)$	
Omeprazol keki	n-bütanol	1,408	35,953
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	
	$NaHCO_3$	1,096	
	$Na_2S_2O_3$	5,28	
$C_4H_8O_2$		31,7	
Toplam		**67,653**	
Son Hal			
Madde		$\dot{m}\ \left(\frac{kg}{st}\right)$	
Atık Faz	$NaHCO_3$	1,096	38,136
	$Na_2S_2O_3$	5,28	
	$C_4H_8O_2$	31,7	
Yaş $C_{17}H_{19}N_3O_3S$		29,577	
Toplam		**67,653**	



Şekil B.18. Aşama 16: Kütle denkliği

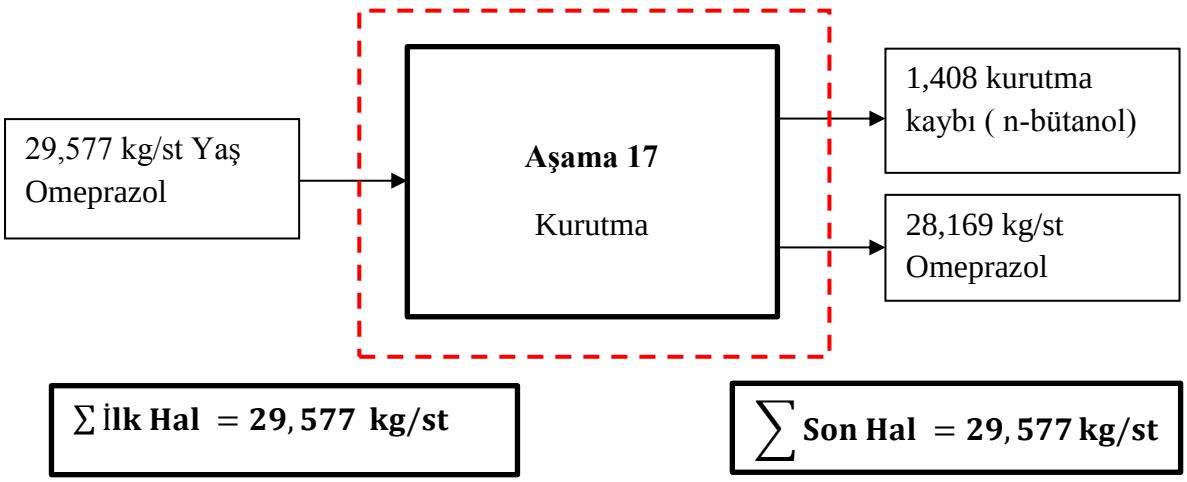
Aşama 17: Kütle Denkliği

Kurutucuya 29,577 kg/st Yaş Omeprazol girmektedir. Yaş Omeprazol, 1,408 kg/st n-bütanolden kaynaklanan nem içerir. Çizelge B.20'de ve şekil B.19'da bu aşama için kütle denkliği hesabı verilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{Yaş Omeprazol keki}} = \dot{m}_{\text{Ham Omeprazol}} + \dot{m}_{\text{Atık kurutma kaybı}}$$

Çizelge B.20. Aşama 17: Kütle denkliği

İlk Hal	**Miktar (kg/st)**
Yaş Ham Omeprazol	29,577
Toplam	**29,577**
Son Hal	**Miktar (kg/st)**
Ham Omeprazol	28,169
Kurutma kaybı atık	1,408
Toplam	**29,577**



Şekil B.19. Aşama 17: Kütle denkliği

Ek Açıklama–C: Aşamalar İçin Cp Değeri Hesabı

Aşama 1: İlk ve Son Hal Durumları İçin Cp Değerleri

Bu aşamada reaktöre giren maddelerin referans sıcaklığı, ilk hal ve son hal sıcaklıkları Çizelge C.1.'de verilmiştir. Referans sıcaklık ile verilen sıcakların ortalaması alınarak spesifik ısı kapasiteleri bulunmuştur.

Çizelge C.1. Reaktörde ilk ve son hal sıcaklıkları

Madde	**T_0 (K)**	**T_1(K)**	**T_2 (K)**	**T_{1ort} (K)**	**T_{2ort} (K)**
NaOH	298,15	298,15	305,15	298,15	301,65
Metanol	298,15	298,15	305,15	298,15	301,65
Distile Su	298,15	298,15	305,15	298,15	301,65
$C_8H_8N_2OS$	298,15	308,15	305,15	303,15	301,65
Merkapto Çözeltisi	298,15	-	305,15	-	301,65

Aşama 1: İlk Hal Sıcaklığında Cp Hesaplaması

Reaktöre giren akımlar; NaOH, H_2O ve metanol için ilk hal sıcaklığı 25^{o}C T_0= 25 ^{o}C olduğu için Cp hesaplanmasına gerek yoktur. 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol ($C_8H_8N_2OS$) ilk halde Cp hesaplaması için ortalama sıcaklık:

$$\frac{298{,}15\ \mathrm{K} + 308{,}15\ \mathrm{K}}{2} = 303{,}15\ \mathrm{K}$$

2-Merkapto-5-Metoksi-Benzimidazol için Cp hesaplaması:

2-Merkapto-5-Metoksi-Benzimidazol'un kimyasal formülü $C_8H_8N_2OS$'dür. $C_8H_8N_2OS$ bileşiğinin formu katıdır. Literatürde bu molekül için ısı kapasitesi değeri bulunmamaktadır. Bu sebeple $C_8H_8N_2OS$ için Cp değeri hesaplanmıştır. $C_8H_8N_2OS$ bileşiğinin Cp'si kendisini oluşturan elementin ısı kapasitelerinin toplamı olarak alınır.

Çizelge C.2.'de elemetlerin ısı kapasiteleri verilmiştir. Buradaki verilere göre çizelge C.3.'te $C_8H_8N_2OS$ Cp değeri için hesaplama yapılmıştır.

Çizelge C.2. Elementlerin ısı kapasitesi (Sinnot ve Towler, 2013).

Element	Katılar	Sıvılar
C	7,5	11,7
H	9,6	18,0
B	11,3	19,7
Si	15,9	24,3
O	16,7	25,1
F	20,9	29,3
P ve S	22,6	31,0
Tüm Diğerleri	26,0	33,5

Çizelge C.3. $C_8H_8N_2OS$ için ısı kapasitesi (katı)

Element	Molekül kütlesi	Toplam molekül kütlesi	Isı Kapasitesi
C	12	$C_8 \longrightarrow$ 12x8 =96	8 x 7,5 = 60
H	1	$H_8 \longrightarrow$ 8x1=8	8 x 9,6= 76,8
N	14	$N_2 \longrightarrow$ 14x2=28	2 x 26 = 52
O	16	O $\longrightarrow$ 16	16,7
S	32	S $\longrightarrow$ 32	22,6
$C_8H_8N_2OS$	-	180	228,1 J/mol^{o}C

$$\text{Cp} = \frac{228{,}1}{180} = 1{,}2672 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.°C}}$$

Aşama 1: Son Hal Sıcaklığında Cp Hesaplaması

Reaktöre giren akımlar bir karışım oluşturarak merkapto çözeltisini oluştururlar. Merkapto çözeltisi NaOH, distile su, metanol ve 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol içerir. Bu maddeler için belirlenen ortalama sıcaklıkta Cp değeri bulunmuştur.

Reaktörden çıkan akımlar için son sıcaklıkta Cp değeri hesaplanmıştır. Cp değeri hesabı çizelge C.4'te verilmiştir.

H_2O İçin $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T: 273,15 K -373,15 K için)

Çizelge C.4. H_2O için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
H_2O		8,712	1,25	-0,18	8,314	18,02
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
301,65	9,07268381	75,4302932			4,1859	

Metanol İçin Cp Hesaplaması $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T 273,15-373,15K için)

Çizelge C.5'de Cp değeri hesabı verilmiştir ve 2,567 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Çizelge C.5. Metanol için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kmol/kg)**
Metanol		13,431	-51,28	131,13	8,314	32,042
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
301,65	9,894263701	82,26090841			2,567	

NaOH İçin Cp Hesaplaması:

%50 NaOH 301,65 K sıcaklıkta ısı kapasitesi, ilgili fiziksel özelliklerin bulunduğu çizelgesinden elde edilen veriler ile çizelge C.6'da interpolayon yöntemi ile bulunmuştur (Anonim, 2018 b).

Çizelge C.6**.** %50 NaOH için Cp değeri (Anonim, 2018 b).

Madde	**Konsantrasyon**	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (K)**	**Cp** $\left(\frac{\mathbf{kJ}}{\mathbf{kg.^{\circ}C}}\right)$
NaOH	0,50	30	303,15	3,225
NaOH	0,50	28,5	301,65	y $\longrightarrow$ $3{,}2268\frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}}$
NaOH	0,50	25	298,15	3,231

Yapılan interpolasyon hesabı:

$$\frac{(25-30)^{\circ}\text{C}}{(25-28{,}5)^{\circ}\text{C}} = \frac{(3{,}231-3{,}225)\frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}}}{3{,}231\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}} - \text{y}}$$

$$\%50\ \text{NaOH için Cp} = 3{,}2268\frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}}$$

2-Merkapto-5-Metoksi-Benzimidazol İçin Cp Hesaplaması:

Çizelge C.2'de elementler için katı ve sıvı formda ısı kapasiteleri verilmiştir. İkinci halde $C_8H_8N_2OS$ sıvı forma ulaşmıştır. Buna göre ısı kapasitesi değeri çizelge C.7'de hesaplanmıştır.

Çizelge C.7. $C_8H_8N_2OS$ için ısı kapasitesi (sıvı)

Element	**Molekül kütlesi**	**Toplam molekül kütlesi**	**Isı Kapasitesi**
C	12	C_8 $\longrightarrow$ 12x8 =96	8 x 11,7 = 93,6
H	1	H_8 $\longrightarrow$ 8x1=8	8 x 18= 144
N	14	N_2 $\longrightarrow$ 14x2=28	2 x 33,5= 67
O	16	O $\longrightarrow$ 16	25,1
S	32	S $\longrightarrow$ 32	31,0
$C_8H_8N_2OS$	-	180	360,7 J/mol^{o}C

$$\text{Cp} = \frac{360{,}7}{180} = 2{,}0039\frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}}$$

Merkapto Çözeltisi İçin Ortalama Son Sıcaklıkta Cp Hesaplaması:

Merkapto çözeltisi; NaOH, distile su, H_2O ve 2-Merkapto-5-Metoksi Benzimidazol içerir. Bu bileşenler için yukarıda bulunan Cp değerleri belirtildiği gibi ortalama son sıcaklıktaki Cp değerleridir, tüm değerler çizelge C.8'de belirtilmiştir. Hesaplama yapılırken safsızlıklar ihmal edilmiştir.

Çizelge C.8. Aşama 1: İlk ve son hal için ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri

Madde	**T_{ref} (K)**	**T_{1ort} (K)**	**T_{2ort} (K)**	**İlk hal Cp'si (kJ/kg.K)**	**Son hal Cp'si (kJ/kg.K)**
NaOH	298,15	298,15	301,65	-	3,2268
Distile Su	298,15	298,15	301,65	-	4,1859
Metanol	298,15	298,15	301,65	-	2,56728
2-Merkapto-5-Metoksi Benzimidazol	298,15	303,15	301,65	1,2672	2,0039

Aşama 2: İlk ve Son Hal İçin Ortalama Sıcaklıkta Cp Değerleri

Bu aşamada reaktöre giren maddelerin referans sıcaklığı, ilk hal ve son sıcaklıkları Çizelge C.9'da verilmiştir. Referans sıcaklık ile verilen sıcakların ortalaması alınarak spesifik ısı kapasiteleri bulunmuştur. Çizelge C.20'de ilk halde ve son halde hesaplanan Cp değerleri verilmiştir.

Çizelge C.9. Aşama 2: İlk ve son hal sıcaklıkları

Madde	**T_0 (K)**	**T_1(K)**	**T_2 (K)**	**T_{1ort} (K)**	**T_{2ort} (K)**
H_2O	298,15	293,15	300,15	295,65	299,15
$C_9H_{13}CI_2NO$	298,15	303,15	300,15	300,65	299,15

Reaktöre 20^{o}C (293,15 K) sıcaklıkta su ve 30^{o}C (303,15 K) sıcaklıkta 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCI girmektedir. Karışım sonucu oluşan çözelti 27^{o}C (300K) sıcaklıkta reaktörü terk etmektedir.

Aşama 2: İlk Halde Ortalama Sıcaklıkta Cp Hesaplaması

H_2O İçin $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T 273,15-373,15K için) işlemi kullanılarak Çizelge C.10'de bu aşama için ilk halde H_2O için Cp değeri hesabı verilmiştir.

Çizelge C.10. Aşama 2: İlk halde H_2O için Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
H_2O		8,712	1,25	-0,18	8,314	18,02
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
295,65	9,097296106	75,63491983			4,1973	

3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCI ($C_9H_{13}CI_2NO$) İçin Cp:

Literatürde bu molekül için ısı kapasitesi değeri bulunmamaktadır. Bu sebeple $C_9H_{13}CI_2NO$ için Cp değeri hesaplanmıştır. Bu molekülün Cp değeri aşağıdaki gini hesaplanmıştır. $C_9H_{13}CI_2NO$ bileşiği ilk halde katı formdadır. Katı ve sıvıların özgül ısı kapasitesi farkı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Çizelge C.2'de elementler için belirlenen formlarda ısı kapasiteleri mevcuttur. Buna göre $C_9H_{13}CI_2NO$ için Çizelge C.11'de ısı kapasitesi hesabı yapılmıştır.

Çizelge C.11. $C_9H_{13}CI_2NO$ için ısı kapasitesi hesabı (katı)

Element	**Molekül kütlesi**	**Toplam molekül kütlesi**	**Isı Kapasitesi**
C	12	$C_9 \longrightarrow$ 12x9 =108	9 x 7,5 = 67,5
H	1	$H_{13} \longrightarrow$ 13x1=13	13 x9,6= 124,8
CI	35,5	$CI_2 \longrightarrow$ 35,5x2=71	2 x 26,0= 52
N	14	N $\longrightarrow$ 14	26,0
O	16	O $\longrightarrow$ 16	16,7
$C_9H_{13}CI_2NO$	-	222	287 J/mol^{o}C

$$\text{Cp} = \frac{287}{222} = 1{,}2928 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^\circ\text{C}}$$

Aşama 2: Son Halde Ortalama Sıcaklıkta Cp Hesaplaması

H_2O için $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T 273,15-373,15K)

Çizelge C.12. Aşama 2: Son halde H_2O için Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
H_2O		8,712	1,25	-0,18	8,314	18,02
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
299,15	9,06982917	75,40655972			4,1846	

Çizelge C.12'deki hesaplamasına göre aşama 2 için son halde Cp değeri 4,18466 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCI ($C_9H_{13}CI_2NO$) İçin Cp:

3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCI ikinci halde sıvı formdadır. Sıvılar için elementlerin ısı kapasitelerinden hesaplanacaktır. Sıvı ve katılar için özgül ısı kapasitenin değişimi ihmal edilebilecek kadar çok küçüktür. Çizelge C.13'te $C_9H_{13}CI_2NO$ için son halde ısı kapasitesi hesabı verilmiştir. Çizelge C.2'de elementler için belirlenen formlarda ısı kapasiteleri mevcuttur.

Çizelge C.13. $C_9H_{13}CI_2NO$ için ısı kapasitesi hesabı (sıvı)

Element	**Molekül kütlesi**	**Toplam molekül kütlesi**	**Isı Kapasitesi**
C	12	C_9 ⟶ 12x9 =108	9 x11,7= 105,3
H	1	H_{13} ⟶ 13x1=13	13 x 18,0=234
CI	35,5	CI_2 ⟶ 35,5x2=71	2 x 33,5=67
N	14	N ⟶ 14	33,5
O	16	O ⟶ 16	25,1
$C_9H_{13}CI_2NO$	-	222	464,9 J/mol^{o}C

$$Cp = \frac{464,9}{222} = 2,0941 \frac{kJ}{kg.°C}$$

Çizelge C.14. Aşama 2: İlk ve son hal durumları için ortalama sıcaklıklarında Cp değerleri

Madde	**To (K)**	**T_1 (K)**	**T_2 (K)**	**İlk Hal Ortalama Sıcaklığında Cp (kJ/kg.K)**	**Son Hal Ortalama Sıcaklığında Cp (kJ/kg.K)**
H_2O	298,15	293,15	300,15	4,1973	4,1846
$C_9H_{13}CI_2NO$	298,15	303,15	300,15	1,2928	2,0941

Aşama 3-1: İlk ve Son Halde Ortalama Sıcaklıkta Cp Değerleri

Referans sıcaklık ile verilen sıcakların ortalaması alınarak spesifik ısı kapasiteleri bulunmuştur. Çizelge C.21'de ilk halde ve son halde bulunan Cp değerleri verilmiştir.

İlk Hal:

Reaktöre girenler; merkapto çözeltisi (NaOH, H_2O, Metanol ve $C_8H_8N_2OS$) için ilk sıcaklık 25 ^oC (298,15 K) ve T_{ref}= 25^oC (298,15 K) olduğu için (T_{ort}=25^oC) Cp hesaplanmasına gerek yoktur.

Piridin HCI çözeltisi (H_2O ve $C_9H_{13}CI_2NO$) için:

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 300{,}15\ \text{K}}{2} = 299{,}15\ \text{K}$$

H_2O İçin $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T 273,15-373,15K için):

Çizelge C.15'de hesaplaması sonucu 4,1846 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.

Çizelge C.15. H_2O için ortalama ilk sıcaklıkta Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
H_2O		8,712	1,25	-0,18	8,314	18,02
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
299,15	9,06982917	75,40655972			4,1846	

3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil pridin HCI ($C_9H_{13}CI_2NO$) için Cp:

Literatürde bu molekül için ısı kapasitesi değeri bulunmamaktadır. Bu sebeple $C_9H_{13}CI_2NO$ için Cp değeri hesaplanmıştır. Bu molekülün Cp değeri bileşiğin kendisini oluşturan elementlerin Cp değerleri hesaba katılarak sıvı form için hesaplanmıştır. Bu aşamada $C_9H_{13}CI_2NO$ sıvı formdadır. Bu bileşik için spesifik ısı değerinin sıcaklıkla değişimi ihmal edilmiştir. 2.aşamada sıvı form için $C_9H_{13}CI_2NO$ spesifik ısı kapasitesi 2,0941 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Son Hal:

Ortalama son sıcaklık olan 301,65 K'de son halde Cp değerleri bulunmuştur. H_2O İçin $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T için 273,15 - 373,15 K) formülü kullanılarak Çizelge C.16'da hesaplatması verilmiştir.

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 305{,}15\ \text{K}}{2} = 301{,}65\ \text{K}$$

Çizelge C.16. H_2O için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
H_2O		8,712	1,25	-0,18	8,314	18,02
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
301,65	9,07268381	75,4302932			4,1859	

Metanol için Cp Hesaplaması $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T 273,15-373,15K için)

Çizelge C.17'de Cp değeri hesaplaması verilmiştir.~2,567 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge C.17. Metanol için ortalama son sıcaklıklta Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kJ/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
Metanol		13,431	-51,28	131,13	8,314	32,042
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
301,65	9,894263701	82,26090841			2,56728 = ~2,567	

NaCI için Cp Hesaplaması $Cp/R=A+BT+DT^2$ (T 273,15-373,15K için) :

Çizelge C.18'de Cp değeri hesaplaması verilmiştir.

Çizelge C.18. NaCI için Ortalama Son Sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**D**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
NaCI		5,526	1,963	-	8,314	58,44
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
301,65	6,11813895	50,86620723			0,8704	

5-Metoksi-2[(4-Metoksi-3,5 Dimetil piridin)Metiltiyo]-1H Benzimidazol ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) İçin:

$C_{17}H_{19}N_3O_2S$ bileşiğinin literatürde Cp değeri bulunmamaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan katı formda $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için Cp değeri elementlerin Cp değerleri ayrı ayrı bulunarak yüzdesine göre tüm bileşiğin hesaplanmıştır. Veriler çizelge C.2'den alınmıştır. Hesaplama çizelge C.19'da verilmiştir.

Çizelge C.19. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için Cp değeri (Katı)

Element	Molekül kütlesi	Toplam molekül kütlesi	Isı Kapasitesi
C	12	C_{17} ⟶ 12x17 =204	12 x 7,5 = 90
H	1	H_{19} ⟶ 19x1=19	19x 9,6= 182,4
N	14	N_3 ⟶ 14x3=42	3 x 26 = 78
O	16	O_2 ⟶ 16x2=32	2x16,7=33,4
S	32	S ⟶ 32	22,6
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	-	329	406,4 J /mol^oC

$$\text{Cp} = \frac{406,4}{329} = 1,235 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^\circ\text{C}}$$

Çizelge C.20. Aşama 3-1: Sentez, ilk ve son halde bulunan Cp değerleri

Madde		T_o (K)	T_1 (K)	T_2 (K)	Ort. İlk Sıcaklıkta Cp (kJ/kg.K)	Ort. Son Sıcaklıkta Cp (kJ/kg.K)
Merkapto Çözeltisi	NaOH	298,15	298,15	305,15	-	-
	Metanol	298,15	298,15	305,15	-	2,567
	H_2O	298,15	298,15	305,15	-	4,1859
	$C_8H_8N_2OS$	298,15	298,15	305,15	-	-
Pridin HCI Çözeltisi	H_2O	298,15	300,15	305,15	4,1846	-
	$C_9H_{13}CI_2NO$	298,15	300,15	305,15	2,0941	-
Oluşan H_2O		298,15	-	305,15	-	4,1859
NaCI		298,15	-	305,15	-	0,8704
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$		298,15	-	305,15	-	1,235

Aşama 3-2: İlk ve Son Halde Ortalama Sıcaklıkta Cp Değerleri

Çizelge C.24'te ilk halde ve son halde ortalama sıcaklıklarda hesaplanan Cp değerleri verilmiştir.

<u>İlk Hal:</u>

$$\frac{298,15\ \text{K} + 305,15\ \text{K}}{2} = 301,65\ \text{K}$$

5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Dimetil Piridin)Metiltiyo]-1H-Benzimidazol ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) Cp değeri hesaplaması:

Safsızlıklar hesaplamalarda ihmal edilmiştir. Bu molekülün Cp değeri hesabı bir önceki aşamada: 1,235 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır ve sıcaklıkla değişimi ihmal edilmiştir.

NaCI için Cp değeri hesaplaması:

301,65 K'de bir önceki aşamada (sentez aşaması çıkış ortalama sıcaklığı enerji denkliği için) Cp değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan değer 0,8704 kJ/kg.K'dir.

H_2O için Cp değeri hesaplaması:

301,65 K'de bir önceki aşamada (sentez aşaması çıkış ortalama sıcaklığı enerji denkliği için) Cp değer hesaplanmıştır. Hesaplanan değer 4,1859 kJ/kg.K'dir.

Metanol için Cp değeri hesaplaması:

301,65 K'de bir önceki aşamada (sentez aşaması çıkış ortalama sıcaklığı enerji denkliği için) hesaplanan Cp değeri: 2,567 kJ/kg.K.

Metilen klorür (CH_2CI_2) için 301,65 K'de Cp değeri hesaplaması:

İlgili termodinamik tablolardan yakın değerleri bulunarak interpolasyon yapılarak $1{,}1834\ \frac{kJ}{kg.K}$ olarak hesaplanmıştır (Anonim, 1999 b).

301,65 K 83,3 ^oF'tır.

80 ^oF ⟶ 0,282 Btu/lb ^oF

83,3 ^oF ⟶ x

85 ^oF ⟶ 0,283 Btu/lb ^oF

x = 0,28266 Btu/lb ^{o}F

$$0{,}28266\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb }^{\circ}\text{F}}\ \text{x}\ \frac{4{,}1868\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg. K}}}{1\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb }^{\circ}\text{F}}} = 1{,}1834\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg. K}}$$

Son Hal:

Son halde ortalama sıcaklık: 300,65 K

Su fazı için 300,65 K'de Cp değeri hesaplaması: H_2O İçin $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T 273,15-373,15K için) Çizelge C.21'de H_2O için son halde Cp hesaplaması verilmiştir.

Çizelge C.21**.** Aşama 3-2: H_2O için son halde Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
H_2O		8,712	1,25	-0,18	8,314	18,02
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
300,65	9,071542224	75,42080205			4,1854	

<u>300,65 K'de Metanol için Cp değeri hesaplaması:</u>

Çizelge C.22'de son halde metanol için Cp hesaplaması verilmiştir.

$Cp/R=A+BT+CT^2$ (T 273,15-373,15K için)

Çizelge C.22. Metanol için son halde Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
Metanol		13,431	-51,28	131,13	8,314	32,042
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
300,65	9,866564102	82,03061395			2,5601	

$C_{17}H_{19}N_3O_2S$'nin sıcaklıkla değişimi ihmal edilmiş ve sentez aşamasında 1,235 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır. Metilen klorür (CH_2CI_2) için 300,65 K'de Cp değeri hesaplaması: 300,65 K 81,5 ^oF'tır (Anonim, 1999 b).

80 ^oF ⟶ 0,282 Btu/lb ^oF

81,5 ^oF ⟶ x

85 ^oF ⟶ 0,283 Btu/lb ^oF

x = 0,2823 Btu/lb ^oF

$$0{,}2823\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb }^\circ\text{F}}\ \text{x}\ \frac{4{,}1868\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg. K}}}{1\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb }^\circ\text{F}}} = 1{,}1819\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg. K}}$$

300,15 K'de NaCI için Cp değeri hesaplaması çizelge C.23'de verilmiştir.

Çizelge C.23. NaCI için Cp değeri $Cp/R=A+BT+DT^{-2}$ (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**D**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
NaCI		5,526	1,963	-	8,314	58,44
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
300,65	6,11617595	50,84988685			0,8701	

Çizelge C.24**.** Aşama 3-2: İlk ve son halde hesaplanan Cp değerleri

İlk Hal		**T_0(K)**	**İlk Hal T_1 (K)**	**T_{1ort} (K)**	**Cp Değeri (kj/kg.K)**
Sentez karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	298,15	305,15	301,65	1,235
	safsızlık	-	-	-	-
	NaCI	298,15	305,15	301,65	0,8704
	H_2O	298,15	305,15	301,65	4,1859
	Metanol	298,15	305,15	301,65	2,567
Metilen klorür		298,15	305,15	301,65	1,1834
Son Hal		**T_0(K)**	**Son Hal T_2 (K)**	**T_{2ort} (K)**	**Cp Değeri (kj/kg.K)**
Safsızlık Atık		-	-	-	-
Atık Su Fazı		298,15	303,15	300,65	4,1854
H_2O + Metanol Fazı	Metanol	298,15	303,15	300,65	2,5601
	Su	298,15	303,15	300,65	4,1854
Metilen Klorür Fazı	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	298,15	303,15	300,65	1,235
	Metilen klorür	298,15	303,15	300,65	1,1819
	NaCI	298,15	303,15	300,65	0,8701

Aşama 5: İlk ve Son Halde Ortalama Sıcaklıkta Cp Değerleri

Aşama 5 için ilk halde ve son halde hesaplamada kullanılacak olan sıcaklıklar çizelge C.25'de verilmiştir. C.28'de hesaplanan Cp değerleri ve kütle akıları verilmiştir.

Çizelge C.25. Aşama 5: İlk ve son hal sıcaklıkları

İlk Hal		**T_0 (K)**	**T_1 (K)**	**T_{1ort} (K)**
Reaktöre aktarılan Metilen klorür fazı	Metilen klorür	298,15	303,15	300,65
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	298,15	303,15	300,65
	NaCI	298,15	303,15	300,65
H_2O		298,15	293,15	295,65
Son Hal		**T_0 (K)**	**T_2 (K)**	**T_{2ort} (K)**
Atık su fazı	H_2O	298,15	298,15	298,15
	NaCI	298,15	298,15	298,15
Metilen klorür fazı	Metilen klorür	298,15	286,15	292,15
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	298,15	286,15	292,15

Aşama 5: İlk Halde Cp Değerleri Hesabı

Metilen klorür fazı için ilk halde:

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 303{,}15\ \text{K}}{2} = 300{,}65\ \text{K}$$

Reaktöre giren metilen klorür fazı; metilen klorür, $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ ve NaCI içerir.

Metilen Klorür için 300,65 K'de Cp Değeri:

Bir önceki aşamada Cp=1,1819 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) İçin Cp Değeri:

$C_{17}H_{19}N_3O_2S$ bileşiğinin literatürde Cp değeri bulunmamaktadır, 3.aşama da hesaplanan değeri kullanılacaktır. Sıvı ve katılarda Cp değerinin sıcaklığının değişimi ihmal edilecek kadar küçüktür. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için Cp değeri: 1,235 kJ/kg.K'dir.

NaCI için 300,65 K'de Cp Değeri:

$Cp/R=A+BT+DT^{-2}$ (298-1073 K için) işlemine göre çizelge C.26'da verilmiştir.

Çizelge C.26. Aşama 5: NaCI için Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**D**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kmol/kg)**
NaCI		5,526	1,963	-	8,314	58,44
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
300,65	6,11617595	50,84988685			0,8701	

H_2O için ilk halde:

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 293{,}15\ \text{K}}{2} = 295{,}65\ \text{K}$$

H_2O için, $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T 273,15-373,15K için) işlemine göre çizelge C.27'de verilmiştir.

Çizelge C.27. Aşama 5: H_2O İçin Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
H_2O		8,712	1,25	-0,18	8,314	18,02
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
295,65	9,065828894	75,37330142			4,1828	

Aşama 5: Son Halde Cp Değerleri Hesabı

Atık su fazı için son halde:

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 298{,}15\ \text{K}}{2} = 298{,}15\ \text{K}$$

Atık su fazı; su ve tuz içerir. $T_{ref}=T_2=T_{2ort}$=298,15 K olduğu için Cp hesaplanmasına gerek yoktur. Metilen klorür fazı son halde, metilen klorür ve $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ içerir.

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 286{,}15\ \text{K}}{2} = 292{,}15\ \text{K}$$

<u>292,15 K'de Metilen klorür için Cp hesaplaması:</u>

292,15 K; 66,25 ^oF'tır.

60^oF ⟶ 0,282 Btu/lb ^oF

66,2 ^oF ⟶ x

70 ^oF ⟶ 0,280 Btu/lb ^oF

x = 0,27962 Btu/lb ^oF

$$0{,}27962\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb}\ ^\circ\text{F}}\ \text{x}\ \frac{4{,}1868\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}}{1\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb}\ ^\circ\text{F}}} = 1{,}1707\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

$C_{17}H_{19}N_3O_2S$ İçin Cp Değeri

$C_{17}H_{19}N_3O_2S$ bileşiğinin literatürde Cp değeri bulunmamaktadır, aşama 3'te hesaplanan değeri kullanılacaktır. Sıvı ve katılarda Cp değerinin sıcaklığının değişimi ihmal edilecek kadar küçüktür. Hesaplanan Cp değeri: 1,235 kJ/kg.K

Çizelge C.28. Aşama 5: İlk ve son halde Cp değerleri

İlk Hal		**T_{1ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Reaktöre aktarılan metilen klorür fazı	Metilen klorür	300,65	1,1819
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	300,65	1,235
	NaCI	300,65	0,8701
H_2O		300,65	4,1828
Son Hal		**T_{2ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Atık su fazı	H_2O	298,25	-
	NaCI	298,25	-
Metilen klorür fazı	Metilen klorür	292,15	1,1707
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	292,15	1,235

Aşama 6: İlk ve Son Hal İçin Ortalama Sıcaklıkta Cp Değerleri

Çizelge C.29'da aşama 6 için ilgili ortalama sıcaklık değerleri verilmiştir. Çizelge C.33'de hesaplanan Cp değerleri verilmiştir.

Çizelge C.29. Aşama 6: İlk ve son hal sıcaklıkları

Madde		**T_{ref} (K)**	**T_1 (K)**	**T_{1ort} (K)**
Giren Akımlar				
m-CPBA ($C_7H_5ClO_3$)		298,15	298,15	298,15
H_2O_2		298,15	298,15	298,15
H_2O_2 ile giren H_2O		298,15	298,15	298,15
n-bütanol		298,15	298,15	298,15
Çıkan Akımlar				
Madde		**T_{ref} (K)**	**T_2 (K)**	**T_{2ort} (K)**
Oksidasyon Çözeltisi	m-CPBA	298,15	286,15	292,15
	H_2O_2	298,15	286,15	292,15
	H_2O	298,15	286,15	292,15
	n-Bütanol	298,15	286,15	292,15

İlk Hal İçin:

$T_{ref}=T_1=T_{1ort}$= 298,15 K olduğu için Cp hesaplanmasına gerek yoktur. Enerji denkliğinde sıcaklık değişimi 0 olacağı için tüm eşitlik 0 olur.

Son Hal İçin:

Son halde ortalama sıcaklık:

$$T_{ort} = \frac{298{,}15\ \text{K} + 286{,}15\ \text{K}}{2} = 292{,}15\ \text{K}$$

292,15 K'de m-CPBA ($C_7H_5ClO_3$) için Cp değeri:

$C_7H_5ClO_3$ için literatürde ısı kapasitesi bulunamamıştır. Son halde sıvı formda bulunduğu için, katı formda bileşenlerin Cp değerleri tablodan bulunarak yüzdeleri ile toplam bileşiğin Cp değerleri hesaplanmıştır. Cp değeri hesaplaması için Çizelge C.2'deki değerler kullanılmıştır. Çizelge C.30'da ilgili hesaplama yapılmıştır.

Çizelge C.30. $C_7H_5ClO_3$ sıvı formu için Cp değeri

Element	Sıvılar için Cp (kJ/kmol.^oC)	Mol Kütlesi (kg/kmol)	Isı kapasitesi (kJ/kg.^oC)
C	11,7	7x12=84	11,7x7=81,9
H	18,0	5x1=5	5x18,0=90
CI	33,5	1x35,453=35,453	1x33,5=33,5
O	25,1	3x16=48	1x25,1=25,1
Bileşik			
$C_7H_5ClO_3$	230,5/172,453=1,34	172,453	230,5

- H_2O_2 için 292,15 K'de Cp hesaplaması:

H_2O_2 için tablolardan 273 K'de 1,45 kJ/kg.K ve 300 K 'de 1,48 kJ/kg.K bulunmuştur (Perry, 1999).

İnterpolasyon yapılarak;

273 K ⟶ 1,45 kJ/kg.K

292,15 K ⟶ x

300 K ⟶ 1,48 kJ/kg.K

$$\frac{300-273}{300-292,15}=\frac{1,48-1,45}{1,48,-x}$$

x=1,47 kJ/kg.K olarak bulunur.

H_2O İçin 292,15 K'de $Cp/R=A+BT+CT^2$ (T 273,15-373,15K için) işlemine göre çizelge C.31'de hesaplaması verilmiştir.

Çizelge C.31. Aşama 6: H_2O için 292,15 K'de Cp değeri (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**10^6C**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
H_2O		8,712	1,25	-0,18	8,314	18,02
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
292,15	9,061824208	75,34000646			4,1809	

n-bütanol ($C_4H_{10}O$) için 19ºC (292,15 K) sıcaklıkta Cp bulunan değerlerden interpolasyon ile Şekil C.1'den veriler alınarak 2,3666 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Yapılan interpolayon ile;

$$\frac{20-10}{20-19}=\frac{2{,}372-2{,}318}{2{,}372-\mathrm{x}}$$

$$\mathrm{x}=2{,}3666\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg.\,K}}$$

T [°C]	Specific heat C_p [kJ/(kg · K)]
0	2.264
10	2.318
20	2.372
30	2.426
40	2.480
50	2.534
60	2.589
80	2.698
100	2.808
110	
117.7	

Şekil C.1. n-bütanol Cp değerleri (Basf Petronas Chemicals, 2006).

Çizelge C.32. Aşama 6: Ortalama sıcaklıktaki Cp değerleri

İlk Hal		**T_{1ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
m-CPBA		298,15	-
H_2O_2		298,15	-
H_2O		298,15	-
n-bütanol		298,15	-
Son Hal		**T_{2ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Oksidasyon Çözeltisi	m-CPBA	292,15	1,34
	H_2O_2	292,15	1,47
	H_2O	292,15	4,1809
	n-Bütanol	292,15	2,3666

Aşama 7: İlk ve Son Halde Cp Değerleri

Çizelge C.34'de ilk halde ve son halde hesaplanan Cp değerleri verilmiştir.

İlk Hal İçin:

Şekil 7.15'de ilgili sıcaklıklar verilmiştir.

$$T_{ort} = \frac{298{,}15\ \text{K} + 286{,}15\ \text{K}}{2} = 292{,}15\ \text{K}$$

- 292,15 K'de Metilen klorür için Cp değeri: 1,1707 kJ/kg.K olarak daha önceki aşamalarda hesaplamıştır.
- 292,15 K'de $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için Cp değeri: 1,235 kJ/kg.K olarak daha önceki aşamalarda hesaplamıştır.
- 292,15 K'de m-CPBA için Cp değeri: 1,34 kJ/kg.K olarak daha önceki aşamalarda hesaplanmıştır.
- 292,15 K'de H_2O_2 için Cp değeri: 1,47 kJ/kg.K olarak daha önceki aşamalarda hesaplanmıştır.
- 292,15 K'de H_2O için Cp değeri: 4,1809 kJ/kg.K olarak daha önceki aşamalarda hesaplanmıştır.
- 292,15 K'de n-bütanol için Cp değeri: 2,3666 kJ/kg.K olarak daha önceki aşamalarda hesaplanmıştır.

Son Hal İçin:

Çizelge C.32'de ilgili sıcaklıklar verilmiştir.

$$T_{ort} = \frac{298{,}15\ K + 286{,}15\ K}{2} = 292{,}15\ K$$

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ (Omeprazol) için 292,15 K'de Cp Hesaplaması:

Çizelge C.2'deki değerlere göre çizelge C.33'de hesaplaması yapılmıştır.

$$Cp = \frac{423{,}1}{345} = 1{,}226 \frac{kJ}{kg.\,°C}$$

Çizelge C.33. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için ısı kapasitesi hesabı (katı)

Element	**Molekül kütlesi**	**Toplam molekül kütlesi**	**Isı Kapasitesi**
C	12	C_{17} ⟶ 12x17 =204	12 x 7,5 = 90
H	1	H_{19} ⟶ 19x1=19	19x 9,6= 182,4
N	14	N_3 ⟶ 14x3=42	3 x 26 = 78
O	16	O_3 ⟶ 16x3=48	3x16,7=50,1
S	32	S ⟶ 32	22,6
$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	-	345	423,1 J/mol^oC

- 6.aşamada 292,15 K'de H_2O için Cp=4,1809 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 6.aşamada 292,15 K'de n-bütanol için Cp = 2,3666 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 6.aşamada 292,15 K'de m-CPBA için Cp=1,34 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 5.aşamada 292,15 K'de metilen klorür için Cp=1,1707 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.

Çizelge C.34. Aşama 7: Ortalama sıcaklıktaki Cp değerleri

İlk Hal		**T_{1ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Metilen klorür fazı	Metilen klorür	292,15	1,1707
	$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	292,15	1,235
Oksidayon Çözeltisi	m-CPBA	292,15	1,34
	H_2O_2	292,15	1,47
	H_2O	292,15	4,1809
	n-Bütanol	292,15	2,3666
Son Hal		**T_{2ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Çözelti Karışımı	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ (Omeprazol)	292,15	1,226
	H_2O + safsızlıklar	292,15	4,1809
	Metilen klorür	292,15	1,1707
	m-CPBA	292,15	1,34
	n-Bütanol	292,15	2,3666

Aşama 8: İlk ve Son Halde Cp Değerleri

Bu aşama için ilk halde ve son halde ortalama sıcaklıklar ile kütle akıları çizelge C.35'de verilmiştir. Hesaplanan Cp değerleri çizelge C.36'de verilmiştir.

Çizelge C.35. Aşama 8: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

İlk Hal					
Madde		**T_0 (K)**	**T_1 (K)**	**T_{1ort} (K)**	**Kütle ṁ (kg/st)**
Sodyum Tiyosülfat		298,15	298,15	298,15	5,28
H_2O		298,15	298,15	298,15	49,07
Son Hal					
Madde		**T_0 (K)**	**T_2 (K)**	**T_{2ort} (K)**	**Kütle ṁ (kg/st)**
Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi	Sodyum Tiyosülfat	298,15	286,15	292,15	5,28
	H_2O	298,15	286,15	292,15	49,07

İlk Halde:

$T_1=T_0=T_{1ort}$=298,15 K olduğu için ilk durum için Cp hesaplanmasına gerek yoktur.

Son Halde:

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 286{,}15\ \text{K}}{2} = 292{,}15\ \text{K}$$

- 292,15 K de H_2O için daha önceki aşamalarda Cp değeri 4,1809 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

- $Na_2S_2O_3$ için 292,15 K'de Cp değeri: $34{,}9+0{,}01768T-154000/T^2$ (273-307 K) denkleminden 38,26 cal/mol.K olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$38{,}26\ \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}\ \text{x}\ \frac{1\ \text{kJ}}{238.85\ \text{cal}}\ \text{x}\ \frac{\text{mol}}{158{,}11\ \text{g}}\ \text{x}\ \frac{1000\ \text{g}}{1\ \text{kg}} = 1{,}0131\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

Çizelge C.36. Aşama 8: Ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri

İlk Hal			
Madde		**T_{1ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Sodyum Tiyosülfat		298,15	-
H_2O		298,15	-
Son Hal			
Madde		**T_{2ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi	Sodyum Tiyosülfat	292,15	1,0131
	H_2O	292,15	4,1809

Aşama 9: İlk ve Son Halde Ortalama Sıcaklıkta Cp Değerleri

Çizelge C.37'de bu aşama için ilgili sıcaklıklar ile kütle akıları ve Çizelge C.38'de hesaplanan Cp değerleri verilmiştir.

Çizelge C.37. Aşama 9: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

İlk Hal				
Madde	**T_0 (K)**	**T_1 (K)**	**T_{1ort} (K)**	**$\dot{m}$ (kg/st)**
H_2O	298,15	293,15	295,65	87,06
Son Hal				
Madde	**T_0 (K)**	**T_2 (K)**	**T_{2ort} (K)**	**$\dot{m}$ (kg/st)**
H_2O	298,15	286,15	292,15	87,06

İlk Halde:

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 293{,}15\ \text{K}}{2} = 295{,}65\ \text{K}$$

295,65 K de H_2O için daha önceki aşamalarda Cp değeri 4,1973 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Son Halde:

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 286{,}15\ \text{K}}{2} = 292{,}15\ \text{K}$$

292,15 K de H_2O için daha önceki aşamalarda Cp değeri 4,1809 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Çizelge C.38**.** Aşama 9: Ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri

İlk Hal		
Madde	**T_{1ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
H_2O	295,65	4,1973
Son Hal		
Madde	**T_{2ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
H_2O	292,15	4,1809

Aşama 10-1: İlk ve Son Halde Cp Değerleri

Çizelge C.39'da aşama 10-1 için ilk halde ve son halde ortalama sıcaklıklar ve kütle akıları verilmiştir. Çizelge C.40'da ilk halde hesaplanan Cp değerleri, çizelge C.42'de son halde hesaplanan Cp değerleri verilmiştir.

İlk Halde: Metilen klorür fazı ve H_2O için ortalama sıcaklık,

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 286{,}15\ \text{K}}{2} = 292{,}15\ \text{K}$$

292,15 K'de metilen klorür fazı için:

- 6.aşamada 292,15 K'de H_2O için Cp=4,1809 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 6.aşamada 292,15 K'de n-bütanol için Cp = 2,3666 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 6.aşamada 292,15 K'de m-CPBA için Cp=1,34 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 5.aşamada 292,15 K'de metilen klorür için Cp=1,1707 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 7.aşamada 292,15 K'de $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için Cp=1,226 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- NaCI için $T_1=T_o=T_{1ort}$=298,15 K verildiği için Cp hesaplamasına gerek yoktur.

Çizelge C.39. Aşama 10-1: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

İlk Hal				
Madde		**Kütle ṁ** $\frac{kg}{st}$	**İlk Sıcaklık T_1 (K)**	**Ortalama İlk Sıcaklık T_{1ort} (K)**
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	0,06	286,15	292,15
	H_2O	4,223	286,15	292,15
	n-Bütanol	60,15	286,15	292,15
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	286,15	292,15
	Metilen Klorür	260	286,15	292,15
H_2O		87,06	286,15	292,15
NaCI		10,55	298,15	298,15
Son Hal				
Madde		**Kütle ṁ** $\frac{kg}{st}$	**Son Sıcaklık T_2 (K)**	**Ortalama Son Sıcaklık T_{2ort} (K)**
Su Fazı	NaCI	10,55	286,15	292,15
	H_2O	91,283	286,15	292,15
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	0,06	286,15	292,15
	n-Bütanol	60,15	286,15	292,15
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	286,15	292,15
	Metilen Klorür	260	286,15	292,15

Çizelge C.40**.** Aşama 10-1: İlk halde Cp değerleri

İlk Hal			
Madde		**T_{1ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	292,15	1,34
	H_2O	292,15	4,1809
	n-Bütanol	292,15	2,3666
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	292,15	1,226
	Metilen Klorür	292,15	1,1707
H_2O		292,15	4,1809
NaCI		298,15	-

<u>Son Halde:</u>

Su fazı için ortalama sıcaklık:

$$\frac{298{,}15\ \text{K} + 286{,}15\ \text{K}}{2} = 292{,}15\ \text{K}$$

292,15 K'de NaCI için Cp değeri: $Cp/R=A+BT+DT^{-2}$ işlemine göre, Çizelge C.41'de hesaplanmıştır.

Çizelge C.41. NaCI için ortalama ilk sıcaklıkta Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).

Madde		**A**	**10^3B**	**D**	**R (kj/kmol.K)**	**Molekül ağırlığı (kg/kmol)**
NaCI		5,526	1,963	-	8,314	58,44
T (K)	**Cp/R**	**Cp (kJ/kmol.K)**			**Cp (kJ/kg.K)**	
292,15	6,09949045	50,7111636			0,8678	

- 6.aşamada 292,15 K'de H_2O için Cp=4,1809 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.

<u>292,15 K'de metilen klorür fazı için:</u>

- 6.aşamada 292,15 K'de n-bütanol için Cp = 2,3666 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 6.aşamada 292,15 K'de m-CPBA için Cp=1,34 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 5.aşamada 292,15 K'de metilen klorür için Cp=1,1707 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 7.aşamada 292,15 K'de $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için Cp=1,226 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.

Çizelge C.42. Aşama 10-1, Son halde Cp değerleri

Son Hal			
Madde		**T_{2ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Su Fazı	NaCI	292,15	0,8678
	H_2O	292,15	4,1809
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	292,15	1,34
	n-Bütanol	292,15	2,3666
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	292,15	1,226
	Metilen Klorür	292,15	1,1707

Aşama 11: İlk ve Son Halde Cp Değerleri

Çizelge C.43'de bu aşamada ilk halde, son halde ve ortalama sıcaklıkları verilmiştir. Çizelge C.45'da ilk halde ve son halde hesaplanan Cp değerleri verilmiştir.

Çizelge C.43. Aşama 11: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

İlk Hal			
Madde		**T_1 (K)**	**T_{1ort} (K)**
$NaHCO_3$		298,15	298,15
H_2O		293,15	295,65
Son Hal			
Madde		**T_2(K)**	**T_{2ort} (K)**
Sodyum Bikarbonat Çözeltisi	$NaHCO_3$	286,15	292,15
	H_2O	286,15	292,15

İlk Halde:

$$T_{1ort} = \frac{298,15 + 293,15}{2} = 295,65 \text{ K}$$

- $NaHCO_3$ için $T_1=T_0=T_{1ort}$=298,15 K olduğundan ilk durum için Cp hesaplanmasına gerek yoktur.
- H_2O için 295,65 K'de Cp değeri aşama 2 de 4,1973 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Son Halde:

$$T_{2ort} = \frac{298,15 \text{ K} + 286,15 \text{ K}}{2} = 292,15 \text{ K}$$

- 292,15 K'de $NaHCO_3$'ın Cp değeri:

$NaHCO_3$ son halde sıvı formdadır, sıvı formdaki Cp değeri, elementlerinden yola çıkarak tüm bileşik için hesaplanmıştır. Elementlerin sıvı form için spesifik ısı değerleri çizelge C.2'den ediniliştir. Çizelge C.44'de Cp hesabı gösterilmiştir.

Çizelge C.44. $NaHCO_3$ Cp değeri (sıvı)

Element	**Molekül kütlesi**	**Toplam molekül kütlesi**	**Isı Kapasitesi**
Na	23	Na ⟶ 1x23 = 23	1 x 33,5 = 33,5
H	1	H ⟶ 1x1=1	1 x 18,0= 18,0
C	12	C ⟶ 1x12=12	1 x 11,7 = 11,7
O	16	O_3 ⟶ 3x16=48	3 x 25,1 = 75,3
$NaHCO_3$	-	$NaHCO_3$ ⟶ 84	138,5 J/mol°C

$$\mathrm{Cp} = \frac{138{,}5}{84} = 1{,}6488 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg.°C}}$$

- 292,15 K'de H_2O için 6.aşamada Cp=4,1809 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.

Çizelge C.45. Aşama 11: Ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri

İlk Hal			
Madde		**T_{1ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
$NaHCO_3$		298,15	-
H_2O		295,65	4,1973
Son Hal			
Madde		**T_{2ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Sodyum Bikarbonat Çözeltisi	$NaHCO_3$	292,15	1,6488
	H_2O	292,15	4,1809

Aşama 13: İlk ve Son Halde Cp Değerleri

Çizelge C.46'da giren ve çıkan maddelerin sıcaklıkları verilmiştir.

$$\mathrm{T_{gort}} = \frac{298{,}15\ \mathrm{K} + 286{,}15\ \mathrm{K}}{2} = 292{,}15\ \mathrm{K}$$

$$\mathrm{T_{çort}} = \frac{298{,}15\ \mathrm{K} + 313{,}15\ \mathrm{K}}{2} = 305{,}65\ \mathrm{K}$$

Çizelge C.46. Aşama 13: İlk ve son halde kütle akısı ve sıcaklıkları

Girenler			
Madde		**T_g(K)**	**T_{gort} (K)**
Metilen klorür Fazı	m-CPBA	286,15	292,15
	n-Bütanol	286,15	292,15
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	286,15	292,15
	Sodyum bikarbonat	286,15	292,15
	Sodyum tiyosülfat	286,15	292,15
	Metilen klorür	286,15	292,15
Çıkanlar			
Madde		**$T_ç$ (K)**	**$T_{çort}$ (K)**
Distile Metilen Klorür		313,15	305,65
Viskoz karışım	m-CPBA	313,15	305,65
	n-Bütanol	313,15	305,65
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	313,15	305,65
	Sodyum bikarbonat	313,15	305,65
	Sodyum tiyosülfat	313,15	305,65

<u>İlk Hal:</u>

Çizelge C.47'de verilen 292,15 K'deki Cp değerleri daha önceki aşamalarda hesaplanmıştır.

Çizelge C.47. Aşama 13: İlk hal için Cp değerleri

Girenler		**T_{gort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Metilen Klorür Fazı	m-CPBA	292,15	1,34
	$NaHCO_3$	292,15	1,6488
	$Na_2S_2O_3$	292,15	1,0131
	n-Bütanol	292,15	2,3666
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	292,15	1,226
	Metilen Klorür	292,15	1,1707

<u>Son Hal:</u>

- $Na_2S_2O_3$ için 305,65 K'de Cp değeri: 34,9+0,01768T-154000/T^2 denkleminden 38,63 cal/mol.K olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$38{,}63\ \frac{\text{cal}}{\text{mol. K}}\ \text{x}\ \frac{1\ \text{kJ}}{238.85\ \text{cal}}\ \text{x}\ \frac{\text{mol}}{158{,}11\ \text{g}}\ \text{x}\ \frac{1000\ \text{g}}{1\ \text{kg}} = 1{,}0229\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg. K}}$$

- 305, 65 K'de $NaHCO_3$'ün Cp değeri

$NaHCO_3$ için Cp değeri 11. Aşamada sıvı form için 1,6488 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

- 305,65 K'de Metilen klorür için Cp hesaplaması: Metilen klorür bu halde gaz formdadır. Gaz hali için Cp değerlerinden (Bkz. Şekil C.2) interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır.

305,65 K= 90,5 ^oF

Temperature (degrees F)	British thermal unit per pound-F
0	0.126
10	0.129
20	0.131
30	0.133
40	0.135
50	0.137
60	0.139
70	0.142
80	0.144
90	0.145
100	0.147

Şekil C.2. Metilen klorür Cp değerleri (gaz hali) (Btu/lb ^oF) (Anonim, 1999 b)

$$\frac{100-90}{100-90,5}=\frac{0,147-0,145}{0,147-x}$$

x = 0,1451 Btu/lb ^oF

$$0,1451\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb}\ ^\circ\text{F}}\ \text{x}\ \frac{4,1868\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}}{1\ \frac{\text{Btu}}{\text{lb}\ ^\circ\text{F}}}=0,6075\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

- 305,65 K'de m-CPBA ($C_7H_5ClO_3$) için Cp değeri :

6.aşamada m-CPBA için sıvı formdaki Cp değeri 1,34 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

- n-bütanol ($C_4H_{10}O$) için 305,65 Kde Cp değeri hesaplaması:

Şekil C.3'te verilen değerler arasında interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır.

T [°C]	Specific heat C_p [kJ/(kg · K)]
0	2.264
10	2.318
20	2.372
30	2.426
40	2.480
50	2.534
60	2.589
80	2.698
100	2.808

Şekil C.3. n-Bütanol Cp değerleri (Basf Petronas Chemicals, 2006)

Yapılan interpolayon ile;

$$\frac{40-30}{40-32{,}5}=\frac{2{,}480-2{,}426}{2{,}480-\mathrm{x}}$$

$$\mathrm{x}=2{,}4395\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg.K}}$$

- Aşama 7'de $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için Cp değeri 1,226 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır. Çizelge C.48'de çıkanlar için Cp değerleri verilmiştir.

Çizelge C.48**.** Aşama 13: Son hal için ortalama sıcaklık değerinde Cp değerleri

Son Hal			
Madde		**Ortalama Çıkış Sıcaklığı $T_{çort}$ (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Distile Metilen Klorür		305,65	0,6075
Viskoz karışım	m-CPBA	305,65	1,34
	n-Bütanol	305,65	2,4395
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	305,65	1,226
	Sodyum bikarbonat	305,65	1,6488
	Sodyum tiyosülfat	305,65	1,0229

Aşama 14: İlk ve Son Halde Cp Değerleri

Çizelge C.49'da hesaplama için sıcaklıklar verilmiştir.

Viskoz karışım için:

$$T_{1ort} = \frac{298{,}15\ K + 313{,}15\ K}{2} = 305{,}65$$

Etil asetat için : $T_1=T_{1ort}=T_0=298{,}15$ K

$$T_{2ort} = \frac{298{,}15\ K + 268{,}15\ K}{2} = 283{,}15\ K$$

Çizelge C.49. Aşama 14: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

İlk Hal			
Madde		**T_1 (K)**	**Ortalama İlk Sıcaklık T_{1ort} (K)**
Etil Asetat		298,15	298,15
Viskoz karışım	m-CPBA	313,15	305,65
	n-Bütanol	313,15	305,65
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	313,15	305,65
	Sodyum bikarbonat	313,15	305,65
	Sodyum tiyosülfat	313,15	305,65
Son Hal			
Madde		**T_2 (K)**	**Ortalama Son Sıcaklık T_{2ort} (K)**
Atık Faz	Etil Asetat	268,15	283,15
	n-Bütanol	268,15	283,15
Omeprazol Keki	m-CPBA	268,15	283,15
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$+nem	268,15	283,15
	Sodyum bikarbonat	268,15	283,15
	Sodyum tiyosülfat	268,15	283,15

İlk Halde:

Ortalama sıcaklıkta ilk halde ve son haldeki Cp değerleri, Çizelge C.50'de ve Çizelge C.52'de verilmiştir.

- Etil Asetat için $T_1=T_{1ort}=T_0=298,15$ K olduğu için ilk halde Cp hesaplamaya gerek yoktur.
- Viskoz karışım için Cp değerleri bir önceki aşamada hesaplanmıştır.

Çizelge C.50. Aşama 14: Ortalama ilk sıcaklıkta viskoz karışımın Cp değerleri

İlk Hal			
Madde		**T_{1ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Viskoz karışım	m-CPBA	305,65	1,34
	n-Bütanol	305,65	2,4395
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	305,65	1,226
	$NaHCO_3$	305,65	1,6488
	$Na_2S_2O_3$	305,65	1,0229

Son Halde:

- Etil Asetat ($C_4H_8O_2$) (sıvı halde) için Çizelge C.2'den elde edilen verilerle Cp değeri Çizelge C.51'de verilmiştir.

Çizelge C.51. 283,15 K'de etil asetat için Cp değeri hesabı (sıvı)

Element	**Molekül kütlesi**	**Toplam molekül kütlesi**	**Isı Kapasitesi**
C	12	C_4 ⟶ 4 x 12 =96	4 x 11,7 = 46,8
H	1	H_8 ⟶ 8x1=8	8 x 18,0= 144
O	16	O_2 ⟶ 2 x 16 = 32	2 x 25,1 = 50,2
$C_4H_8O_2$	-	136	241 J/mol^oC

$$Cp = \frac{241}{136} = 1,7721 \frac{kJ}{kg.°C}$$

- 283,15 K'de n-bütanol için Cp değeri ilgili termodinamik tablolardan 2,318 kJ/kg.K olarak bulunmuştur (Bkz. Şekil C.4).

T [°C]	Specific heat C_p [kJ/(kg · K)]
0	2.264
10	2.318
20	2.372
30	2.426
40	2.480
50	2.534
60	2.589
80	2.698
100	2.808

Şekil C.4. n-bütanol için 283,15 K'de Cp değerleri (Basf Petronas Chemicals, 2006)

- 283,15 K'de $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için Cp değeri 7.aşamada 1,226 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.
- 283,15 K'de m-CPBA ($C_7H_5ClO_3$) için Cp değeri 6. Aşamada 1,34 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.
- $Na_2S_2O_3$ için 283,15 K'de Cp değeri: $34,9+0,01768T-154000/T^2$ denkleminden 37,99 cal/mol.K olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

Çizelge C.52. Aşama 14: Ortalama son hal sıcaklığında Cp değerleri

Son Hal			
Madde		**T_{2ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Atık Faz	Etil Asetat	283,15	1,7721
	n-Bütanol	283,15	2,318
Omeprazol Keki	m-CPBA	283,15	1,34
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$+nem	283,15	1,226
	$NaHCO_3$	283,15	1,6488
	$Na_2S_2O_3$	283,15	1,006

$$37{,}99\ \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}\ \text{x}\ \frac{1\ \text{kJ}}{238.85\ \text{cal}}\ \text{x}\ \frac{\text{mol}}{158{,}11\ \text{g}}\ \text{x}\ \frac{1000\ \text{g}}{1\ \text{kg}} = 1{,}006\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

- 283,15 K'de $NaHCO_3$'ün Cp değeri Aşama 11'de sıvı halde için 1,6488 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Aşama 15: İlk Hal ve Son Halde Cp Değerleri

Çizelge C.53'te ilk halde ve son halde sıcaklıklar verilmiştir.

Çizelge C.53**.** Aşama 15: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

İlk Hal		
Madde	**T_1 (K)**	**T_{1ort} (K)**
$C_4H_8O_2$	298,15	298,15
Son Hal		
Madde	**T_2 (K)**	**T_{2ort} (K)**
$C_4H_8O_2$	268,15	283,15

<u>İlk Halde:</u>

- Etil Asetat için $T_1=T_{1ort}=T_0=298,15$ K olduğu için ilk halde Cp hesaplamaya gerek yoktur.

<u>Son Halde:</u>

$$T_{2ort} = \frac{298,15\ K + 268,15\ K}{2} = 283,15\ K$$

- 14.aşamada 283,15 K'de etil asetat için Cp değeri: 1,7721 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Aşama 17: İlk Hal ve Son Halde Cp Değerleri

Çizelge C.54'te ilk halde ve son halde ortalama sıcaklıklar verilmiştir. Çizelge C.55'te bu aşama için hesaplanan Cp değerleri verilmiştir.

Çizelge C.54. Aşama 17: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

İlk Hal			
Madde		**T_1 (K)**	**T_{1ort} (K)**
Yaş $C_{17}H_{19}N_3O_3S$	n-Bütanol	268,15	283,15
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	268,15	283,15
Son Hal			
Madde		**T_2 (K)**	**T_{2ort} (K)**
n-Bütanol		310,15	304,15
Ham $C_{17}H_{19}N_3O_3S$		310,15	304,15

<u>İlk Halde:</u>

$$T_{1ort} = \frac{298{,}15\ \text{K} + 268{,}15\ \text{K}}{2} = 283{,}15\ \text{K}$$

Yaş Omeprazol için ilk sıcaklıkta Cp değerleri:

- 14.aşamada 283,15 K'de n-bütanol için Cp değeri 2,318 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.
- 14.aşamada 283,15 K'de Omeprazol için Cp değeri 1,226 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

<u>Son Halde:</u>

$$T_{2ort} = \frac{298{,}15\ \text{K} + 310{,}15\ \text{K}}{2} = 304{,}15\ \text{K}$$

- 304,15 K'de (31^{o}C) n-bütanol için Cp değeri hesabı (Bkz. Şekil C.4).

T [°C]	Specific heat C_p [kJ/(kg · K)]
0	2.264
10	2.318
20	2.372
30	2.426
40	2.480
50	2.534
60	2.589
80	2.698
100	2.808

Şekil C.5. n-Bütanol Cp değerleri (Basf Petronas Chemicals, 2006).

$$\frac{40-30}{40-31}=\frac{2{,}480-2{,}426}{2{,}480-x}$$

$$x = 2{,}4314\ \frac{kJ}{kg.K}$$

- Omeprazol için Cp değeri:

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için Cp değeri 7.aşamada 1,226 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Çizelge C.55. Aşama 17, İlk halde ve son halde Cp değerleri

İlk Hal			
Madde		**T_{1ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
Yaş $C_{17}H_{19}N_3O_3S$	n-Bütanol	283,15	2,318
	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	283,15	1,226
Son Hal			
Madde		**T_{2ort} (K)**	**Cp (kJ/kg.K)**
n-Bütanol		304,15	2,4314
Ham $C_{17}H_{19}N_3O_3S$		304,15	1,226

Ek Açıklama–D: Yoğunluk Değerlerinin, Reaktör Hacminin Hesaplanması ve Şaft İşinin Hesaplanması

Aşama-1

- %50'lik NaOH için 305,15 K de yoğunluğu ilgili termodinamik tablolardan otomatik olarak hesaplatılmıştır. Şekil D.1'de hesaplatmanın ekran görüntüsü verilmektedir. Yaklaşık olarak 1,517 kg/m^3 olarak alınmıştır.

Temperature (°C)	Density (kg/L)	Concentration (% Weight)
32	1.51666	50

Table values generated for a Temperature of 32 °C

Concentration (% Weight)	1	2	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	50
Density (kg/L)	1.00578	1.01662	1.03824	1.08156	1.12496	1.16874	1.21238	1.25588	1.29908	1.34132	1.38208	1.42184	1.46010	1.49792	1.51666

Şekil D.1. %50 NaOH için yoğunluk hesaplatması (Anonim, 2018 b).

- Metanol için 305,15 K'de yoğunluk ilgili termodinamik tablolardan interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır (Anonim, 2019 e).

300 K ⟶ 0,7845 kg/m^3

305,15 K ⟶ x

330 K ⟶ 0,7558 kg/m^3

$$\frac{330-300}{330-305,15}=\frac{0,7558-0,7845}{0,7558-x}$$

x =0,7796 kg/m^3

- $C_8H_8N_2OS$ için literatürde sıcaklıklara bağlı yoğunluklar yer almamaktadır. Bu sebeple güvenlik bilgi formlarında yer alan yoğunluklar kullanılmıştır. $C_8H_8N_2OS$ için yoğunluk: 1,2425 kg/m^3 tür (Anonim, 2018 c).

İşlem sıcaklığında bileşenlerin yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir. Bu aşama için işlem sıcaklığı 305,15 K'dir. d=m/V den V=m/d dir. Burada d

yoğunluk **(**kg/m^3); m kütle (kg); V hacim (m^3)'dir. Bu aşama için hacim hesabı çizelge D.1'de verilmiştir.

Çizelge D.1. Aşama 1: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
%50 NaOH	13,04(6,52x2)	1,517	8,596
Metanol	28,726	0,7796	36,847
$C_8H_8N_2OS$	14,836	1,2425	11,404
Toplam			**56,847**

Bu verilerle Bölüm 6.2'de şaft işi hesaplanmıştır.

Aşama 2

- H_2O için 305,15 K'de yoğunluk ilgili termodinamik tablolardan interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır (Anonim, 2013).

298,15 K ⟶ 0,9970470 kg/m^3

300,15 K ⟶ x

303,15 K ⟶ 0,9956488 kg/m^3

$$\frac{303{,}15-298{,}15}{303{,}15-300{,}15}=\frac{0{,}9956488-\ 0{,}9970470}{0{,}9956488-\mathrm{x}}$$

x=0,99648772 kg/m^3~0,9965 kg/m^3

- $C_9H_{13}CI_2NO$ için literatürde sıcaklıklara bağlı yoğunluklar yer almamaktadır. Çizelge 4.3'te yer alan yoğunluk değeri kullanılmıştır. $C_9H_{13}CI_2NO$ için yoğunluk 0,859 kg/m^3 tür.

d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3) ; m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Çizelge D.2'de reaktöre giren maddelerin hacim hesabı yapılmıştır.

Bu verilerle Bölüm 6.2'de şaft işi hesaplanmıştır.

Çizelge D.2**.** Aşama 2: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
H_2O	57	0,9965	57,200
$C_9H_{13}CI_2NO$	18,285	0,859	21,286
Toplam			78,486

Aşama 3-1

- H_2O için 305,15 K'de yoğunluk ilgili termodinamik tablolardan interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır (Anonim, 2013).

303,15 K ⟶ 0,9956488 kg/m^3

305,15 K ⟶ x

308,15 K ⟶ 0,9940326 kg/m^3

$$\frac{308{,}15 - 303{,}15}{308{,}15 - 305{,}15} = \frac{0{,}9940326 - 0{,}9956488}{0{,}9940326 - x}$$

x=0,99306288 kg/m^3~ 0,9931 kg/m^3

H_2O dışındaki diğer bileşenlerin yoğunlukları önceki aşamalarda hesaplatılmıştır. d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3); m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Çizelge D.3'de reaktöre giren maddelerin hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.3. Aşama 3-1: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
H_2O	57	0,9931	57,396
%50 NaOH	13,04(6,52x2)	1,517	8,596
Metanol	28,726	0,7796	36,847
$C_8H_8N_2OS$	14,836	1,2425	11,940
$C_9H_{13}CI_2NO$	18,285	0,859	21,286
Toplam			**136,065**

Aşama 3-2: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Reaktöre giren akımların yoğunlukları hesaba katılarak belirlenen hacim ~$327 m^3$ tür (Bkz. Ek Açıklama–D). Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,10 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0{,}10\ \frac{kW}{m^3} \text{x}\ 327\ m^3 \text{x} \frac{3600\ kj}{1\ kW.st}\ \text{x}\ 1st = 117720\ kJ$$

Aşama 3-2

- $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için yoğunluk değeri 1,28 kg/m^3 olarak bulunmuştur. Bu bileşiğe ait farklı sıcaklıklarda yoğunluk değerleri bulunmamaktadır bu sebeple güvenlik bilgi formunda yazan yoğunluk değeri kullanılmıştır (Anonim, 2015).

- 303,15 K'de (işlem sıcaklığında) NaCI için yoğunluk 1,08898 kg/m^3 olarak hesaplatılmıştır. NaCI su içerisinde çözünmüş halde bulunur ve yüzdesi %13'tür. Şekil D.2'de hesaplatması verilmiştir.

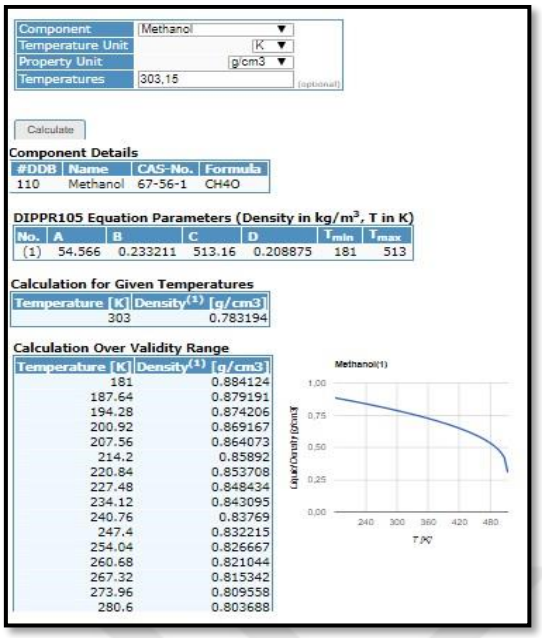
Temperature (°C)	Density (kg/L)	Concentration (% Weight)
30	1.08898	13

Table values generated for a Temperature of 30 °C

Concentration (% Weight)	1	2	4	8	12	16	20	24	26
Density (kg/L)	1.00242	1.00939	1.02346	1.05207	1.08143	1.11163	1.14280	1.17508	1.19167

Şekil D.2. %13 NaCI için yoğunluk hesaplatması (Anonim, 1999 a)

- 303,15 K'de (işlem sıcaklığında) metanol için yoğunluk otomatik olarak hesaplatılmıştır ve ekran görüntüsü Şekil D.3'de verilmiştir. d=~0,783 kg/m^3



Şekil D.3. Metanol için 303,15 K sıcaklıkta yoğunluk değeri (Anonim, 2019 e).

Metilen klorür için 303,15 K'de yoğunluğu ilgili termodinamik tablolardan interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır (Anonim, 1999 b).

303,15 K 86°F'tır.

80 °F ⟶ 81,959 lb/ft^3

86 °F ⟶ x

90 °F ⟶ 81,341 lb/ft^3

x = 81,5882 lb/ft^3

$$81{,}5882\ \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}\ \text{x}\ \frac{1\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{62.427961\ \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}} = 1{,}3069\ \text{kg/m}^3$$

d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3) m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Çizelge D.4'te reaktöre giren maddelerin hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.4. Aşama 3-2: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	Kütlesi (m)	Yoğunluğu (d)	Hacmi (V)
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,28	20,975
%13 NaCI	9,526 + 66,457	1,08898	69,774
Metanol	28,726	0,783	36,687
CH_2CI_2	260	1,3069	198,944
Toplam			326,38

Aşama 5

d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3) ; m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Çizelge D.5.'de reaktöre giren maddelerin hacim hesabı yapılmıştır. Yaklaşık 241 m^3 olarak hesaplanmıştır. Reaktör işlem sıcaklığı atık su fazı (H_2O ve NaCI) için 298,15 K ve metilen klorür fazı (CH_2CI_2 ve $C_{17}H_{19}N_3O_2S$) için 286,15 K'dir

Çizelge D.5**.** Aşama 5: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	Kütlesi (m)	Yoğunluğu (d)	Hacmi (V)
H_2O	21	0,99707	21,062
NaCI	9,526	2,17	4,390
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,28	20,975
CH_2CI_2	260	1,3375	194,393
Toplam			**240,82**

Bileşiklerin işlem sıcaklığındaki yoğunlukları aşağıdaki şekildedir.

- 298,15 K'de sıvı halde NaCI için d= 2,17 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 f).
- 298,15 K'de H_2O için d=0,99707 kg/m^3 (Anonim, 2019 g).

- Metilen klorür için 286,15 K'de yoğunluğu ilgili termodinamik tablolardan interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır. d=1,3375 kg/m^3

286,15 K 55,4ºF'tır.

$50\ ^{o}F \longrightarrow 83{,}830\ lb/ft^3$

$55{,}4\ ^{o}F \longrightarrow x$

$60\ ^{o}F \longrightarrow 83{,}209\ lb/ft^3$

$x = 83{,}49466\ lb/ft^3$

$$83{,}49466\ \frac{lb}{ft^3}\ x\ \frac{1\ \frac{kg}{m^3}}{62.427961\ \frac{lb}{ft^3}} = 1{,}3375\ \frac{kJ}{kg.K}$$

- $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için yoğunluk değeri 1,28 kg/m^3 olarak bulunmuştur. Bu bileşiğe ait farklı sıcaklıklarda yoğunluk değerleri bulunmamaktadır bu sebeple güvenlik bilgi formunda yazan yoğunluk değeri kullanılmıştır (Anonim, 2015).

Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve kullanım alanına göre karıştırıcının güç gereksinimi 0,10 kW/m^3 olarak belirlenmiştir (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0{,}10\ \frac{kW}{m^3}\ x\ 241\ m^3\ x\ \frac{3600\ kj}{1\ kW.st}\ x\ 1\ st = 86760\ kJ$$

Aşama 6

d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk **(kg/m^3)**; m kütle **(kg)**; V hacim **(m^3)**'dir. Çizelge D.6'da reaktöre giren maddeerin hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.6. Aşama 6: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
%50 H_2O_2	2,772x2	1,1966	4,633
n-bütanol	60,15	0,81511	73,794
m-CPBA	0,06	0,56	0,107
Toplam			78,534

n-bütanol için yoğunluk hesaplaması:

Bileşenler için işlem sıcaklığı 286,15 K (13^{o}C)'dir. 10^{o}C için yoğuunluk 0,8173 kg/m^3 ve 20^{o}C için 0,8100 kg/m^3 olarak verilmiştir (Basf Petronas Chemicals, 2006). Bu iki değer arasında interpolasyon yapılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\frac{20-10}{20-7}=\frac{0{,}8100-0{,}8173}{0{,}8100-\mathrm{x}}$$

$$\mathrm{x}=0{,}81511\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$$

m-CPBA için yoğunluk hesaplaması:

m-CPBA için literatürde farklı sıcaklıklardaki yoğunluk değerleri bulunamamıştır. Bu sebeple güvenlik bilgi formunda yer alan yoğunluğu 0,56 kg/m^3 olarak kullanılmıştır (Thermofischer Scientific, 2019).

%50 H_2O_2 için yoğunluk hesaplaması:

%50' H_2O_2 için yoğunluk ilgili termodinamik tablolardan 1,1966 kg/m^3 olarak bulunmuştur. Şekil D.4'te ilgili kaynağın ekran görüntüsü verilmiştir.

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1.0022	26	1.0959
2	1.0058	28	1.1040
4	1.0131	30	1.1122
6	1.0204	35	1.1327
8	1.0277	40	1.1536
10	1.0351	45	1.1749
12	1.0425	50	1.1966
14	1.0499	55	1.2188
16	1.0574	60	1.2416
18	1.0649	70	1.2897
20	1.0725	80	1.3406
22	1.0802	90	1.3931
24	1.0880	100	1.4465

Şekil D.4. %50 H_2O_2 için yoğunluk değerleri (Perry, 1999).

Aşama 6: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,10 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0{,}10\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}\text{x}\ 79\ \text{m}^3\text{x}\frac{3600\ \text{kj}}{1\ \text{kW.st}}\text{x}\ 1\ \text{st}\ = 28440\ \text{kJ}$$

Aşama 7

d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3) ; m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Çizelge D.7'de reaktöre giren maddelerin hacim hesabı yapılmıştır. İşlem sıcaklığında reaktördeki maddelerin yoğunlukları daha önceki aşamalarda hesaplanmıştır. Aşama 7 için reaktör hacmi yaklaşık 297 m^3 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge D.7. Aşama 7: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	Kütlesi (m)	Yoğunluğu (d)	Hacmi (V)
%50 H_2O_2	2,772x2	1,1966	4,633
n-bütanol	60,15	0,81511	73,794
m-CPBA	0,06	0,56	0,107
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848	1,28	23,319
CH_2CI_2	260	1,3375	194,393
Toplam			296,246

Aşama 7: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,10 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0{,}10\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}\text{x}\ 297\ \text{m}^3\text{x}\frac{3600\ \text{kj}}{1\ \text{kW.st}}\ \text{x}\ 1\text{st} = 106920\ \text{kJ}$$

Aşama 8

d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3) ; m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Su içerisinde sodyum tiyosülfat çözünerek bir çözelti oluştururlar. İşlem bu iki maddenin çözelti oluşturmasıyla gerçekleşir. Fiziksel tablolardan farklı yüzdelerde sodyum tiyosülfat çözeltisi için yoğunluk değerleri elde edinilmiştir (Bkz. Şekil D.7).

$$\%\ \text{sodyum tiyosülfat} = \frac{5{,}28\ \text{kg/st}}{(5{,}28 + 49{,}07)\text{kg/st}} = 0{,}097\ (\ \%9{,}7)$$

%	d_4^{20}
1	1.0065
2	1.0148
4	1.0315
8	1.0654
12	1.1003
16	1.1365
20	1.1740
24	1.2128
28	1.2532
30	1.2739
35	1.3273
40	1.3827

Şekil D.5. Farklı yüzdelerdeki sodyum tiyosülfat yoğunlukları (Perry, 1999).

Şekil D.5'de sodyum tiyosülfatın farklı yüzdelerindeki yoğunluk değerleri verilmiştir. Yüzde 9,7 için çizgiler içerisindeki değerler arasında interpolasyon yapılarak yoğunluk değeri elde edilmiştir.

% 8 ⟶ 1,0654 kg/m^3

% 9,7 ⟶ x ⟶ 1,0802 $\frac{kg}{m^3}$

% 12 ⟶ 1,1003 kg/m^3

$$\frac{12-8}{12-9,7}=\frac{1,1003-1,0654}{1,1003-x}$$

$$x = 1,0802\ \frac{kg}{m^3}$$

Hacim için:

$$V=\frac{m}{d}=\frac{(5,28+49,07)}{1,0802}=50,32\ m^3$$

Aşama 8: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,10 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0,10\ \frac{kW}{m^3}\ x\ 51\ m^3 x\frac{3600\ kj}{1\ kW.st}\ x\ 1st = 18360\ kJ$$

Aşama 9

d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3); m kütle (kg); V hacim (m^3)'dir. İşlem sıcaklığı olan 13ºC'de (286,15 K) yoğunluk değeri fiziksel tablolardan elde edilen yoğunluk değerleri ile interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır (Anonim, 2019 g).

10ºC ⟶ 0,99973

13ºC ⟶ x

15ºC ⟶ 0,99913

$$\frac{15-10}{15-13}=\frac{0{,}99913-0{,}99973}{0{,}99913-\mathrm{x}}$$

$$\mathrm{x}=0{,}99937\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$$

Hacim için:

$$\mathrm{V}=\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{d}}=\frac{87{,}06}{0{,}99937}=87{,}12\ \mathrm{m}^3$$

Aşama 9: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,03 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013). Reaktörde soğuma işlemi gerçekleşirken reaktör düşük hızda karıştırılmaktadır.

$$0{,}03\ \frac{\mathrm{kW}}{\mathrm{m}^3}\mathrm{x}\ 88\ \mathrm{m}^3\mathrm{x}\frac{3600\ \mathrm{kj}}{1\ \mathrm{kW.st}}\ \mathrm{x}\ 1\ \mathrm{st}\ =9504\ \mathrm{kJ}$$

Aşama 10-1

İşlem sıcaklığında reaktöre giren bileşenlerin yoğunlukları hesaplanmış oradan da işlem hacmine geçilmiştir. d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3); m kütle (kg); V hacim (m^3)'dir. İşlem sıcaklığı 286,15 (13ºC)'dir. 286,15 K'de bileşenlerin yoğunlukları aşağıdaki gibidir. NaCI çözeltisi ve $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ hariç diğer bileşenlerin yoğunlukları önceki aşamalarda elde edilmiştir. Çizelge D.8'de yoğunluk değerlerinden yapılan hacim hesabı verilmiştir. Reaktör hacmi yaklaşık 385 m^3 olarak hesaplanmıştır.

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için farklı sıcaklıklarda yoğunluklar bulunamamıştır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu çizelgeden 1,37 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Guidechem, 2019).

NaCI ve H_2O için yoğunluk hesabı:

$$\frac{10,55}{91,283 + 10,55} = 10,36\ \%$$

%	0°C	10°C	25°C	40°C	60°C	80°C	100°C
1	1.00747	1.00707	1.00409	0.99908	0.9900	0.9785	0.9651
2	1.01509	1.01442	1.01112	1.00593	.9967	.9852	.9719
4	1.03038	1.02920	1.02530	1.01977	1.0103	.9988	.9855
8	1.06121	1.05907	1.05412	1.04798	1.0381	1.0264	1.0134
12	1.09244	1.08946	1.08365	1.07699	1.0667	1.0549	1.0420
16	1.12419	1.12056	1.11401	1.10688	1.0962	1.0842	1.0713
20	1.15663	1.15254	1.14533	1.13774	1.1268	1.1146	1.1017
24	1.18999	1.18557	1.17776	1.16971	1.1584	1.1463	1.1331
26	1.20709	1.20254	1.19443	1.18614	1.1747	1.1626	1.1492

Şekil D.6. NaCI için farklı yüzdelerde ve sıcaklıklarda yoğunluklar (Perry, 1999).

Şekil D.6'da NaCI çözeltisi için farklı sıcaklıklarda ve farklı yüzdelerde yoğunluk değerleri verilmiştir. İki değişken olduğu için iki değişken için interpolayon yapılarak %10,36 yüzde bileşiminde ve 13ºC'de hesaplama yapılmıştır.

%10,36 yüzde bileşiminde 10ºC için yoğunluk değeri hesabı:

%8 ⟶ 1,05907 kg/m^3

%10,36 ⟶ x kg/m^3

% 12 ⟶ 1,08946 kg/m^3

$$\frac{12 - 8}{12 - 10,36} = \frac{1,08946 - 1,05907}{1,08946 - x}$$

$$x = 1,0770001\ \text{kg/m}^3$$

%10,36 yüzde bileşiminde 25ºC için yoğunluk değeri hesabı:

%8 ⟶ 1,05412 kg/m^3

%10,36 ⟶ y kg/m^3

% 12 ⟶ 1,08365 kg/m^3

$$\frac{12-8}{12-10{,}36}=\frac{1{,}08365-1{,}05412}{1{,}08365-y}$$

$$y = 1{,}0715427\ kg/m^3$$

Sırası ile %10,36'da 10ºC ve 25ºC de yoğunluğu bulunan çözeltinin, 13ºC'de yoğunluğu interpolasyon yöntemi ile hesaplanmıştır.

10ºC ⟶ 1,0770001 kg/m^3
13ºC ⟶ z kg/m^3
25ºC ⟶ 1,0715427 kg/m^3

$$\frac{25-10}{25-13}=\frac{1{,}0715427-1{,}0770001}{1{,}0715427-z}$$

$$z = 1{,}076\ kg/m^3$$

Çizelge D.8. Aşama 10-1: İşlem sıcaklığında bileşenlerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
%10,36 NaCI	(91,283 + 10,55)	1,076	94,640
CH_2CI_2	260	1,3375	194,393
n-bütanol	60,15	0,81511	73,794
MCPBA	0,06	0,56	1,107
$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,37	20,561
Toplam			**384,495**

Aşama 10-1: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,10 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0{,}10\ \frac{kW}{m^3}\ x\ 385\ m^3\ x\ \frac{3600\ kj}{1\ kW.st}\ x\ 1st\ = 138600\ kJ$$

Aşama 11

İşlem sıcaklığında bileşenlerin yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir. d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3) ; m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Çizelge D.9'da reaktör hacmi yaklaşık 42 m^3 olarak belirlenmiştir. İşlem sıcaklığı olan 286,15 K'de suyun yoğunluğu 9.aşamada 0,99937 kg/m^3 olarak hesaplanmıştır. $NaHCO_3$ için yoğunluk değeri güvenlik bilgi formundan 2,2 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 ı).

$$d_{H_2O} = 0{,}99937\ \frac{kg}{m^3}$$

Çizelge D.9. Aşama 11: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
H_2O	41,2	0,99937	41,226
$NaHCO_3$	1,096	2,2	0,498
Toplam			**41,724**

Aşama 11: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi çizelgeden 0,10 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0{,}10\ \frac{kW}{m^3} \text{x}\ 42\ m^3 \text{x} \frac{3600\ kj}{1\ kW.st}\ \text{x}\ 1\ st = 15120\ kJ$$

Aşama 13

İşlem sıcaklığında bileşenlerin yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir. Bu aşama için işlem sıcaklığı 313,15 K'dir.d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3) ; m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Çizelge D.10'da işlem sıcaklıklarında bulunan yoğunluklardan, toplam hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.10. Aşama 13: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,37	20,561
CH_2CI_2	260	2,9	89,655
n-bütanol	60,15	0,7947	75,689
m-CPBA	0,06	0,56	0,107
Sodyum tiyosülfat	5,28	1,7	3,106
Sodyum bikarbonat	1,096	2,2	0,498
Toplam			**189,616**

313,15 K'de metilen klorür için yoğunluk değeri:

Metilen klorür işlem sıcaklığında distillenmiştir. Buhar halinde metilen klorürün yoğunluğu ilgili kaynaklardan 2,9 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 i).

313,15 K'de m-CPBA için yoğunluk değeri:

m-CPBA için literatürde farklı sıcaklıklardaki yoğunluk değerleri bulunamamıştır Bu sebeple güvenlik bilgi formunda yer alan yoğunluğu kullanılmıştır, d=0,56 kg/m^3 (Thermofischer Scientific, 2019)

313,15 K'de n-bütanol için yoğunluk değeri:

İlgili fiziksel tablolardan 40ºC (313,15 K) için 0,7947 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Basf Petronas Chemicals, 2006).

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için yoğunluk değeri:

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için farklı sıcaklıklarda yoğunluklar bulunamamıştır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan 1,37 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Guidechem, 2019).

Sodyum tiyosülfat için yoğunluk değeri:

Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan 1,7 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Anonim, 2006)

Sodyum bikarbonat için yoğunluk değeri:

$NaHCO_3$ için güvenlik bilgi formundan 2,2 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 ı).

Aşama 13: Vakum Pompası Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Kapasiteye göre elektrik ihtiyacı bilinen vakum pompasında motor gücü 5,5 kW olarak belirlenmiştir (Anonim, 2019 l).

$$5{,}5 \ \text{kW x} \ \frac{3600 \ \text{kj}}{1 \ \text{kW.st}} \ \text{x} \ 1 \ \text{st} = 19800 \ \text{kJ}$$

Aşama 14

İşlem sıcaklığında bileşenlerin yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir. Bu aşama için işlem sıcaklığı 268,15 K'dir. d=m/V den V=m/d'dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3) ; m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Çizelge D.12'de hesaplaması yapılmıştır ve ~119 m^3 olarak bulunmuştur.

Çizelge D.11. Aşama 14: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
Etil Asetat	21,11	0,928848	22,727
$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	29,577	1,37	21,589
n-bütanol	58,742	0,8277	70,970
m-CPBA	0,06	0,56	0,107
Sodyum tiyosülfat	5,28	1,7	3,106
Sodyum bikarbonat	1,096	2,2	0,498
Toplam			**118,997**

268,15 K'de etil asetat için yoğunluk değeri:

Sıcaklık	Yoğunluk
253	0.945578
258.38	0.939685
263.76	0.933741
269.14	0.927745
274.52	0.921694
279.9	0.915587
285.28	0.909422
290.66	0.903196
296.04	0.896907
301.42	0.890553
306.8	0.884131
312.18	0.877639
317.56	0.871073
322.94	0.86443

Şekil D.7. Etil asetat için yoğunluk değerleri (Anonim, 2019 j)

Şekil D.7'de gösterilen iki değer arasında interpolayon yapılarak hesaplanan yoğunluk:

$$\frac{269{,}14 - 263{,}76}{269{,}14 - 268{,}15} = \frac{0{,}927745 - 0{,}933741}{0{,}927745 - x}$$

$$x = 0{,}928848 \ \frac{kg}{m^3}$$

268,15 K'de n-bütanol için yoğunluk değeri:

İlgili fiziksel tablolardan bulunan değerler arasında interpolasyon yapılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Basf Petronas Chemicals, 2006).

$$\frac{0 - (-30)}{0 - (-5)} = \frac{0{,}8244 - 0{,}8442}{0{,}8244 - x}$$

$$x = 0{,}8277 \ \frac{kg}{m^3}$$

Sodyum tiyosülfat için yoğunluk değeri:

Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan 1,7 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Anonim, 2006 a).

Sodyum bikarbonat için yoğunluk değeri:

$NaHCO_3$ için güvenlik bilgi formundan 2,2 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 ı).

268,15 K'de m-CPBA için yoğunluk değeri:

m-CPBA için literatürde farklı sıcaklıklardaki yoğunluk değerleri bulunamamıştır. Bu sebeple güvenlik bilgi formunda yer alan yoğunluğu kullanılmıştır, d=0,56 kg/m^3 (Thermofischer Scientific, 2019).

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için yoğunluk değeri:

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için farklı sıcaklıklarda yoğunluklar bulunamamıştır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan 1,37 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Guidechem, 2019).

Aşama 14: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 1,5 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$1{,}5\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}\text{x}\ 119\ \text{m}^3\text{x}\frac{3600\ \text{kj}}{1\ \text{kW.st}}\text{x}\ 1\text{st} = 642600\ \text{kJ}$$

Aşama 15

İşlem sıcaklığında etil asetatın yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir. Bu aşama için işlem sıcaklığı 268,15 K'dir. d=m/V den V=m/d dir. Burada d

yoğunluk (kg/m^3) ; m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Bir önceki aşamada 268,15'de etil asetat için yoğunluk değeri 0,928848 kg/m^3 olarak belirlenmiştir. Çizelge D.12'de etil asetatın yoğunluğundan hacim hesabı yapılmıştır (Anonim, 2019 j).

Çizelge D.12. Aşama 15: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
Etil Asetat	31,7	0,928848	34,128
Toplam			34,128

Aşama 15: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi çizelgeden 0,03 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0{,}03\ \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}\text{x}\ 35\ \text{m}^3\text{x}\frac{3600\ \text{kj}}{1\ \text{kW.st}}\text{x}\ 1\text{st} = 3780\ \text{kJ}$$

Aşama 17

İşlem sıcaklığında bileşenlerin yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir. Bu aşama için işlem sıcaklığı 37^{o}C (310,15 K)'dir.d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m^3) ; m kütle (kg) ; V hacim (m^3)'dir. Çizelge D.13'te kurutucuya giren maddeleri hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.13. Aşama 17: Kurutucuya giren maddelerin hacim hesabı (m^3)

Madde	**Kütlesi (m)**	**Yoğunluğu (d)**	**Hacmi (V)**
$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	28,169	1,37	20,561
n-bütanol	1,408	0,79704	1,767
Toplam			22,328

n-bütanol için yoğunluk hesabı:

Fiziksel özelliklerinin verildiği tablodan aşağıdaki gibi iki değer arasında interpolasyon yapılarak 0,79705 kg/m^3 olarak hesaplanmıştır (Basf Petronas Chemicals, 2006).

$$\frac{40-(30)}{40-(37)}=\frac{0{,}7947-0{,}8025}{0{,}7947-\mathrm{x}}$$

$$\mathrm{x}=0{,}79704\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$$

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için yoğunluk değeri:

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için farklı sıcaklıklarda yoğunluklar bulunamamıştır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan 1,37 kg/m^3 olarak bulunmuştur (Guidechem, 2019).

Aşama 17: Kurutucu Motor Gücü

Kapasite özelliklerine bağlı olrak ilgili kaynaklardan kurutucu motor gücü 0,26 kW/m^3 olarak bulunmuştur (Güven, 2012).

$$0{,}26\ \frac{\mathrm{kW}}{\mathrm{m}^3}\mathrm{x}\ 23\ \mathrm{m}^3\mathrm{x}\ \frac{3600\ \mathrm{kj}}{1\ \mathrm{kW.st}}\mathrm{x}\ 1\ \mathrm{st}=21528\ \mathrm{kJ}$$

Ek Açıklama–E: Entalpi Değeri ve Enerji Denkliği Hesaplamaları

Aşama-1: Entalpi Değerleri Hesabı

Sıkıştırılamayan maddeler için ΔU ve ΔH aşağıda verilen denklemlerden hesaplanabilir. Denklem 3.14, Denklem 3.15, Denklem 3.16 ve Denklem 3.17'ye göre kimyasal tepkimenin olmadığı bu aşama için ilk halde ve son halde entalpi Denklem E.1 ve Denklem E.2'deki gibi elde edilir.

$$Cp = Cv = C \tag{3.14}$$

$$\Delta U = mC\Delta T \tag{3.15}$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta P \tag{3.16}$$

$$\Delta H = \Delta U \tag{3.17}$$

$$H_1 = m.Cp.(T_1 - T_0) \tag{E.1}$$

$$H_2 = m.Cp.(T_2 - T_0) \tag{E.2}$$

Aşama 1: İlk Halde Entalpi Değeri Hesabı

Ek Açıklama-C' de verilen özgül ısı kapasiteleri kullanılarak Denklem E.1'e göre aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$H_{1_{C_8H_8N_2OS}} = m_{C_8H_8N_2OS} \text{ x } Cp_{C_8H_8N_2OS} \text{ x } (T_1 - T_0)$$

$$H_{1_{NaOH}} = m_{NaOH} \text{ x } Cp_{NaOH} \text{ x } \cancel{(T_1 - T_0)} = 0$$

$$H_{1_{H_2O}} = m_{H_2O} \text{ x } Cp_{H_2O} \text{ x } \cancel{(T_1 - T_0)} = 0$$

$$H_{1_{Metanol}} = m_{Metanol} \text{ x } Cp_{Metanol} \text{ x } (T_1 - T_0) = 0$$

$$H_{1_{C_8H_8N_2OS}} = 14{,}836 \text{ kg x } 1{,}2672 \frac{kJ}{kg.K} \text{ x } (308{,}15 - 298{,}15)K$$

$$H_{1_{C_8H_8N_2OS}} = 188{,}002 \text{ kJ}$$

$$\sum H_1 = H_{1_{C_8H_8N_2OS}} + H_{1_{NaOH}} + H_{1_{H_2O}} + H_{1_{Metanol}}$$

$$\sum H_1 = 188{,}002 \text{ kJ}$$

Aşama 1: Son Halde Entalpi Değeri Hesabı

Merkapto çözeltisi NaOH, distile su, metanol ve 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol içerir. Ek Açıklama-C' de verilen özgül ısı kapasiteleri kullanılarak Denklem E.2'e göre aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\sum H_2 = H_{2_{Merkapto\ Çözeltisi}} + H_{2_{safsızlık}}$$

$$H_{2_{C_8H_8N_2OS}} = H_{2_{C_8H_8N_2OS}} \text{ x } Cp_{C_8H_8N_2OS} \text{ x } (T_2 - T_0)$$

$$H_{2_{C_8H_8N_2OS}} = 14{,}836 \text{ kg x } 2{,}0039 \frac{kJ}{kg.K} \text{ x } (305{,}15 - 298{,}15)K$$

$$H_{2_{C_8H_8N_2OS}} = 208{,}109 \text{ kJ}$$

$$H_{2_{NaOH}} = m_{NaOH} \text{ x } Cp_{NaOH} \text{ x } (T_2 - T_0)$$

$$H_{2_{NaOH}} = 6{,}52 \text{ kg x } 3{,}2268 \frac{kJ}{kg.^\circ C} \text{x } (32 - 25)^\circ C$$

$$H_{2_{NaOH}} = 147{,}271\ \text{kJ}$$

$$H_{2_{H_2O}} = m_{H_2O}\ \text{x}\ Cp_{H_2O}\ \text{x}\ (T_2 - T_0)$$

$$H_{2_{H_2O}} = 6{,}52\ \text{kg}\ \text{x}\ 4{,}1859\frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}\ \text{x}\ (305{,}15 - 298{,}15)\text{K}$$

$$H_{2_{H_2O}} = 191{,}044\ \text{kJ}$$

$$H_{2_{Metanol}} = m_{Metanol}\ \text{x}\ Cp_{Metanol}\ \text{x}\ (T_2 - T_0)$$

$$H_{2_{Metanol}} = 28{,}726\ \text{kg}\ \text{x}\ 2{,}567\frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}\ \text{x}\ (305{,}15 - 298{,}15)\text{K}$$

$$H_{2_{Metanol}} = 516{,}177\ \text{kJ}$$

$$\sum H_2 = 1062{,}601\ \text{kJ}$$

Aşama-3.1: Entalpi Değerleri Hesabı

Kimyasal tepkimenin olduğu sistemler için enerji denkliği Denklem 3.19'da verilmiştir. Bu denklemde eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim son halde entalpi değeridir (Denklem E.4) ve ikinci terim ilk halde entalpi değeri hesabı (Denklem E.3) vermektedir.

$$Q - W = \sum n_2\ ({h_f}^o + h - h^o)_2 - \sum n_1\ ({h_f}^o + h - h^o)_1 \qquad (3.19)$$

$$(H_1 + {H^0}_1) = n_1\ ({h_f}^o + h - h^o)_1 \qquad (E.3)$$

$$(H_2 + {H^0}_2) = n_2\ ({h_f}^o + h - h^o)_2 \qquad (E.4)$$

İlk Halde Entalpi Değerler,

Ek Açıklama-C'de bulunan ilgili Cp değerleri ile Denklem E.3'e göre aşağıdaki gibi hesaplama yapılmıştır. Reaktöre giren Merkapto çözeltisinde yer alan maddeler için entalpi hesaplaması görüldüğü gibi T_0=T_1 olduğundan dolayı 0'dır.

$$H_{1_{C_8H_8N_2OS}} = m_{C_8H_8N_2OS} \text{ x } Cp_{C_8H_8N_2OS} \text{ x } (T_1 - T_0)$$

$$H_{1_{NaOH}} = m_{NaOH} \text{ x } Cp_{NaOH} \text{ x } (T_1 - T_0) = 0$$

$$H_{1_{H_2O}} = m_{H_2O} \text{ x } Cp_{H_2O} \text{ x } (T_1 - T_0) = 0$$

$$H_{1_{Metanol}} = m_{Metanol} \text{ x } Cp_{Metanol} \text{ x } (T_1 - T_0) = 0$$

Reaktöre giren Piridin HCI çözeltisindeki maddeler için entalpi hesabında Tref=298,15 K T_1=300,15 K'dir.

$$H_{1_{H_2O}} = m_{H_2O} \text{ x } Cp_{H_2O} \text{ x } (T_1 - T_0)$$

$$H_{1_{H_2O}} = 57 \text{ kJ x } 4{,}1846 \frac{kJ}{kg.K} x(300{,}15 - 298{,}15)K = 477{,}044 \text{ kJ}$$

$$H_{1_{C_9H_{13}CI_2NO}} = m_{C_9H_{13}CI_2NO} \text{ x } Cp_{C_9H_{13}CI_2NO} \text{ x } (T_1 - T_0)$$

$$H_{1_{C_9H_{13}CI_2NO}} = 18{,}285 \text{ kg x } 2{,}0941 \frac{kJ}{kg.K} x(300{,}15 - 298{,}15)K$$

$$H_{1_{C_9H_{13}CI_2NO}} = 76{,}581 \text{ kJ}$$

$$\sum H_1 = H_{1_{C_9H_{13}CI_2NO}} + H_{1_{H_2O}}$$

$$\sum H_1 = 553{,}625 \text{ kJ}$$

Tepkimeye giren bileşiklerin oluşum entalpileri de ilave edildiğinde,

$$H^0{}_{1_{C_9H_{13}CI_2NO}} = 18{,}285 \text{ kg x} - 265{,}3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ x } \frac{\text{mol}}{222{,}11 \text{ g}} \text{x } \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -21840{,}577 \text{ kJ}$$

$$H^0{}_{1_{C_9H_{13}CI_2NO}} + H_{1_{C_9H_{13}CI_2NO}} = -21840{,}577 \text{ kJ} + 76{,}581 \text{ kJ} = -21763{,}996 \text{ kJ}$$

$$H^0{}_{1_{C_8H_8N_2OS}} = 14{,}836 \text{ kg x} - 98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ x } \frac{\text{mol}}{180{,}23 \text{ g}} \text{ x } \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -8067{,}070 \text{ kJ}$$

$$H^0{}_{1_{C_8H_8N_2OS}} + H^0{}_{1_{C_8H_8N_2OS}} = -8067{,}070 \text{ kJ} + 0 = -8067{,}070 \text{ kJ}$$

$$H^0{}_{1_{NaOH}} = 6{,}52 \text{ kg x} - 426{,}1928 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{x } \frac{\text{mol}}{40 \text{ g}} \text{ x } \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -69469{,}426 \text{ kJ}$$

$$H^0{}_{1_{NaOH}} + H_{1_{NaOH}} = -69469{,}426 \text{ kJ}$$

$$\sum(H_1 + H^0{}_1) = -21763{,}996 - 8067{,}070 - 69469{,}426 + 477{,}044 = -98823{,}448 \text{ kJ}$$

<u>Aşama 3-1: Son Halde Entalpi Değerleri</u>

Ek Açıklama-C'de bulunan ilgili Cp değerleri ile Denklem E.4'e göre aşağıdaki gibi hesaplama yapılmıştır. Çıkan NaCI için son halde entalpi değeri hesabı:

$$H_{2_{NaCI}} = m_{NaCI} \text{ x } Cp_{NaCI} \text{ x } (T_2 - T_0)$$

$$H_{2_{NaCI}} = 9{,}52 \text{ kg x } 0{,}8704 \frac{\text{kJ}}{\text{kg. K}} \text{x } (305{,}15 - 298{,}15)\text{K} = 58{,}003 \text{ kJ}$$

92,245 kg çıkan H_2O+Metanol karışımında daha önceki reaktörden gelen 57+6,52 kg H_2O; 28,726 kg Metanol ve küçük bir kısım bulaşan safsızlık vardır. Reaktörden çıkan ayrıca 2,937 kg oluşan H_2O çıkmaktadır.

Reaktörden çıkan toplam su miktarı: 57+6,52+2,937=66,457 kg H_2O

$$H_{H_2O} = m_{H_2O} \text{ x } Cp_{H_2O} \text{ x } (T_2 - T_0)$$

$$H_{2_{H_2O}} = 66{,}457 \text{ kg x } 4{,}1859 \text{ x} (305{,}15 - 298{,}15)\text{K} = 1947{,}276 \text{ kJ}$$

$$H_{2_{Metanol}} = m_{Metanol} \text{ x } Cp_{Metanol} \text{ x } (T_2 - T_0)$$

$$H_{2_{Metanol}} = 28{,}726 \text{ kg x } 2{,}567 \frac{\text{kJ}}{\text{kg. K}} \text{ x } (305{,}15 - 298{,}15)\text{K}$$

$$H_{2_{Metanol}} = 516{,}177 \text{ kJ}$$

5-metoksi-2-[(4-metoksi-3,5-dimetil pridin)metiltiyo]-1H-benzimidazol ($C_{17}H_{19}N_3O_2S$) için:

$$H_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} = m_{C_{17}H_{19}N_3O_2S} \text{ x } Cp_{C_{17}H_{19}N_3O_2S} \text{ x } (T_2 - T_0)$$

$$H_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} = 26{,}848 \text{ kg x } 1{,}235 \frac{\text{kJ}}{\text{kg. K}} \text{ x } (305{,}15 - 298{,}15)\text{K}$$

$$H_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} = 232{,}101 \text{ kJ}$$

Tepkime denkleminde çıkan bileşikler için oluşum entalpileri ilave edildiğinde,

$$H^0{}_{2_{NaCl}} = 9{,}526 \text{ kg x } -411{,}153 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ x } \frac{\text{mol}}{58{,}44 \text{ g}} \text{ x } \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -67019{,}909 \text{ kJ}$$

$$H^0{}_{2_{NaCl}} + H_{2_{NaCl}} = -67019{,}909\ \text{kJ} + 58{,}003\ \text{kJ} = -66961{,}906\ \text{kJ}$$

$$H^0{}_{2_{H_2O}} = 2{,}937\ \text{kg x} -285{,}830\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\ \text{x}\ \frac{\text{mol}}{18{,}02\ \text{g}}\ \text{x}\ \frac{1000\ \text{g}}{1\ \text{kg}} = -46586{,}166\ \text{kJ}$$

$$H^0{}_{2_{H_2O}} + H_{2_{H_2O}} = -46586{,}166\ \text{kJ} + 1947{,}276\ \text{kJ} = -44638{,}89\ \text{kJ}$$

$$H^0{}_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} = 26{,}848\ \text{kg x}\ 221{,}202\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\ \text{x}\ \frac{\text{mol}}{329{,}42\ \text{g}}\text{x}\frac{1000\ \text{g}}{1\ \text{kg}} = 18028{,}144\ \text{kJ}$$

$$H^0{}_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} + H_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} = 18028{,}144\ \text{kJ} + 232{,}101\ \text{kJ} = 18260{,}245\ \text{kJ}$$

$$\sum(H_2 + H^0{}_2) = -21763{,}996 - 8067{,}070 - 69469{,}426 + 477{,}044 = -93340{,}551\ \text{kJ}$$

Aşama 7 İçin Entalpi Değerleri Hesabı

<u>İlk Halde Entalpi Değeri:</u>

Ek Açıklama-C'de bulunan ilgili Cp değerleri ile Denklem E.3'e göre aşağıdaki gibi hesaplama yapılmıştır.

İlk hal için T_0=298,15 K ve T_1=286,15 K idi.

$$H_{1_{C_7H_5ClO_3}} = m_{C_7H_5ClO_3}\ \text{x}\ Cp_{C_7H_5ClO_3}\ \text{x}\ (T_1 - T_0) = -0{,}965\ \text{kJ}$$

$$H_{1_{H_2O_2}} = m_{H_2O_2}\ \text{x}\ Cp_{H_2O_2}\ \text{x}\ (T_1 - T_0) = -48{,}898\ \text{kJ}$$

$$H_{1_{H_2O}} = m_{H_2O}\ \text{x}\ Cp_{H_2O}\ \text{x}\ (T_1 - T_0) = -139{,}073\ \text{kJ}$$

$$H_{1_{C_4H_{10}O}} = m_{C_4H_{10}O}\ \text{x}\ Cp_{C_4H_{10}O}\ \text{x}\ (T_1 - T_0) = -1708{,}212\ \text{kJ}$$

$$H_{1_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} = m_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}\ \text{x}\ Cp_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}\ \text{x}\ (T_1 - T_0) = -397{,}887\ \text{kJ}$$

$$H_{CH_2CI_2} = m_{CH_2CI_2} \text{ x } Cp_{CH_2CI_2} \text{ x } (T_1 - T_0) = -3652{,}584 \text{ kJ}$$

$$\sum H_1 = H_{1_{C_7H_5ClO_3}} + H_{1_{H_2O_2}} + H_{1_{H_2O}} + H_{1_{C_4H_{10}O}} + H_{1_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} + H_{1_{CH_2CI_2}}$$

$$\sum H_1 = -5947{,}619 \text{ kJ}$$

Tepkime denkleminde tepkimeye giren bileşiklerin oluşum entalpileri de ilave edildiğinde hesaplama aşağıdaki şekildedir, değerler çizelge E.1'den alınmıştır.

Çizelge E.1. Tepkime denklemindeki bileşiklerin oluşum entalpileri (Bruni ve Ferreira, 2008).

Madde	**ΔH°** **(kJ/mol)**	**Molekül Ağırlığı** **(g/mol)**	**Kütle m** **(kg)**
$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	229,830	345,42	28,141
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	221,202	329.42	26,837
H_2O_2	-286,026	34,02	2,772
H_2O	-285,830	18,02	1,468

$$H^0{}_{1_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} = 221{,}202 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ x } \frac{\text{mol}}{329{,}42 \text{ g}} \text{ x } \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \text{ x } 26{,}837 \text{ kg} = 18020{,}758 \text{ kJ}$$

$$H_{1_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} + H^0{}_{1_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} = -397{,}887 \text{ kJ} + 18020{,}758 \text{ kJ} = 17622{,}871 \text{ kJ}$$

$$H^0{}_{1_{H_2O_2}} = -286{,}026 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ x } \frac{\text{mol}}{34{,}02 \text{ g}} \text{ x } \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \text{ x } 2{,}772 \text{ kg} = -23305{,}822 \text{ kJ}$$

$$H^0{}_{1_{H_2O_2}} + H_{1_{H_2O_2}} = -48{,}898 \text{ kJ} - 23305{,}822 \text{ kJ} = -23354{,}72 \text{ kJ}$$

$$\sum H_1 + H^0{}_1 = -5947{,}619 + 18020{,}758 - 23305{,}822 = -11232{,}683 \text{ kJ}$$

Son Halde:

Ek Açıklama-C'de bulunan ilgili Cp değerleri ile Denklem E.4'e göre aşağıdaki gibi hesaplama yapılmıştır. Son halde belirtildiği gibi T_0=298,15 K ve T_2=286,15 K idi.

$$H_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}} = m_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} \text{ x } Cp_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} \text{ x } (T_2 - T_0) = -414{,}422 \text{ kJ}$$

$$H_{2_{C_7H_5ClO_3}} = m_{C_7H_5ClO_3} \text{ x } Cp_{C_7H_5ClO_3} \text{ x } (T_2 - T_0) = -0{,}965 \text{ kJ}$$

$$H_{2_{H_2O}} = m_{H_2O} \text{ x } Cp_{H_2O} \text{ x } (T_2 - T_0) = -211{,}871 \text{ kJ}$$

$$H_{2_{C_4H_{10}O}} = m_{C_4H_{10}O} \text{ x } Cp_{C_4H_{10}O} \text{ x } (T_2 - T_0) = -1708{,}212 \text{ kJ}$$

$$H_{2_{CH_2CI_2}} = m_{CH_2CI_2} \text{ x } Cp_{CH_2CI_2} \text{ x } (T_2 - T_0) = -3652{,}584 \text{ kJ}$$

$$\sum H_2 = H_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}} + H_{2_{C_7H_5ClO_3}} + H_{2_{H_2O}} + H_{2_{C_4H_{10}O}} + H_{2_{CH_2CI_2}}$$

$$\sum H_2 = -5988{,}054 \text{ kJ}$$

Tepkime denkleminde tepkimeden çıkan bileşiklerin oluşum entalpileri de ilave edildiğinde hesaplama aşağıdaki şekildedir. Değerler çizelge E.1'den alınmıştır.

$$H^0{}_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}} = 229{,}830 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ x } \frac{\text{mol}}{345{,}42 \text{ g}} \text{ x } \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \text{ x } 28{,}141 \text{ kg} = 18724{,}006 \text{ kJ}$$

$$H_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}} + H^0{}_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}} = -414{,}422 \text{ kJ} + 18724{,}006 \text{ kJ} = 18309{,}584 \text{ kJ}$$

$$H^0{}_{2_{H_2O}} = -285{,}830 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ x } \frac{\text{mol}}{18{,}02 \text{ g}} \text{ x } \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \text{ x } 1{,}468 \text{ kg} = -23285{,}152 \text{ kJ}$$

$$H_{2_{H_2O}} + H^0{}_{2_{H_2O}} = -211{,}871 \text{ kJ} - 23285{,}152 \text{ kJ} = -23497{,}023 \text{ kJ}$$

$$\sum H_2 + H^0{}_2 = -5988{,}054\ \text{kJ} + 18724{,}006\ \text{kJ} - 23285{,}152\ \text{kJ} = -10549{,}2\ \text{kJ}$$

Aşama 13 İçin Entalpi Değerleri Hesabı

İlk Hal İçin:

$$H_{1_{C_7H_5ClO_3}} = m_{C_7H_5ClO_3}\ x\ Cp_{C_7H_5ClO_3}\ x\ (T_1 - T_0) = -0{,}965\ \text{kJ}$$

$$H_{1_{NaHCO_3}} = m_{NaHCO_3}\ x\ Cp_{NaHCO_3}\ x\ (T_1 - T_0) = -21{,}685\ \text{kJ}$$

$$H_{1_{Na_2S_2O_3}} = m_{Na_2S_2O_3}\ x\ Cp_{Na_2S_2O_3}\ x\ (T_1 - T_0) = -64{,}190\ \text{kJ}$$

$$H_{1_{C_4H_{10}O}} = m_{C_4H_{10}O}\ x\ Cp_{C_4H_{10}O}\ x\ (T_1 - T_0) = -1708{,}212\ \text{kJ}$$

$$H_{1_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}} = m_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}\ x\ Cp_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}\ x\ (T_1 - T_0) = -414{,}422\ \text{kJ}$$

$$H_{1_{CH_2Cl_2}} = m_{CH_2Cl_2}\ x\ Cp_{CH_2Cl_2}\ x\ (T_1 - T_0) = -3652{,}584\ \text{kJ}$$

$$\sum H_1 = H_{1_{C_7H_5ClO_3}} + H_{1_{NaHCO_3}} + H_{1_{Na_2S_2O_3}} + H_{1_{C_4H_{10}O}} + H_{1_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}} + H_{1_{CH_2Cl_2}}$$

$$\sum H_1 = -5862{,}058\ \text{kJ}$$

Son Hal İçin:

$$H_{2_{CH_2Cl_2}} = m_{CH_2Cl_2}\ x\ Cp_{CH_2Cl_2}\ x\ (T_2 - T_0) = 2369{,}25\ \text{kJ}$$

Viskoz karışım için:

$$H_{2_{C_7H_5ClO_3}} = m_{C_7H_5ClO_3}\ x\ Cp_{C_7H_5ClO_3}\ x\ (T_2 - T_0) = 1{,}206\ \text{kJ}$$

$$H_{2_{C_4H_{10}O}} = m_{C_4H_{10}O} \text{ x } Cp_{C_4H_{10}O} \text{ x } (T_2 - T_0) = 2201{,}039 \text{ kJ}$$

$$H_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} = m_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} \text{ x } Cp_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} \text{ x } (T_2 - T_0) = 518{,}028 \text{ kJ}$$

$$H_{2_{NaHCO_3}} = m_{NaHCO_3} \text{ x } Cp_{NaHCO_3} \text{ x } (T_2 - T_0) = 27{,}106 \text{ kJ}$$

$$H_{C_{Na_2S_2O_3}} = m_{Na_2S_2O_3} \text{ x } Cp_{Na_2S_2O_3} \text{ x } (T_2 - T_0) = 81{,}014 \text{ kJ}$$

$$\sum H_2 = H_{2_{C_7H_5ClO_3}} + H_{2_{NaHCO_3}} + H_{2_{Na_2S_2O_3}} + H_{2_{C_4H_{10}O}} + H_{2_{C_{17}H_{19}N_3O_3S}} + H_{2_{CH_2Cl_2}}$$

$$\sum H_2 = 5197{,}643 \text{ kJ}$$

Buharlaşma Entalpisi (Gizli Isı)

Termodinamik tablolardan metilen klorürün gizli ısısı 78,9 cal/gmol olarak bulunmuştur (The Chemical Company Company, 2019).

$$78{,}9 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \text{x} \frac{1000\text{gmol}}{1 \text{ kmol}} \text{x} \frac{\text{kmol}}{84{,}93 \text{ kg}} \text{x} \frac{0{,}0041858 \text{ kJ}}{\text{cal}} = 3{,}889 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$3{,}889 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \text{x } 260 \text{ kg} = 1011{,}14 \text{ kJ}$$

Aşama 17 İçin Buharlaşma Entalpisi Hesabı

İlgili termodinamik tablolardan 298,15 K için 592 kJ/kg olarak bulunmuştur (Basf Petronas Chemicals, 2006).

$$592 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \text{x } 74{,}2 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 43926{,}4 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

Kaynama noktasında buharlaşma entalpisinin bilinen deneysel bir değeri ile diğer bir sıcaklıktaki buharlaşma entalpisinin kestirimde Watson eşitiliği (Watson, 1943) kullanılabilir (Sinnot ve Towler, 2013). Watson eşitliği Denklem E.5'de verilmiştir.

$$L_v = L_{v,b}\left[\frac{T_c - T}{T_c - T_b}\right]^{0,38} \qquad (E.5)$$

L_v= T sıcaklığındaki gizli ısı, kJ/kmol

$L_{v,b}$= normal kaynama sıcaklığındaki gizli ısı, kJ/kmol = 43926,4

T_b= kaynama noktası, K = 117,7 ºC = 390,85 K (Sinnot ve Towler, 2013)

T_c= kritik sıcaklık, K =562,9 K (Sinnot ve Towler, 2013)

T= sıcaklık, K= 37 ºC = 310,15 K

$$L_v = 43926,4\left[\frac{562,9 - 310,15}{562,9 - 390,85}\right]^{0,38} = 50839,29 \text{ kJ/kmol}$$

$$50839,29 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \text{x} \frac{\text{kmol}}{74,2 \text{ kg}} \text{x } 1,408 \text{ kJ} = 964,713 \text{ kJ}$$

Enerji Denkliği Hesaplamaları

Aşama 3-2: Enerji Denkliği Hesaplaması

$$Q = 3514{,}481\ \text{kJ} - 4907{,}382\ \text{kJ} + (-117720\ \text{kJ})$$

$$Q = -119112{,}901\ \text{kJ}$$

Aşama 5: Enerji Denkliği Hesaplaması

$$Q = (-4050{,}471\ \text{kJ}) - (1304{,}505\ \text{kJ}) + (-86760\ \text{kJ})$$

$$Q = -92114{,}976\ \text{kJ}$$

Aşama 6: Enerji Denkliği Hesaplaması

$$Q = H_2 - H_1 - H_{\text{çözünme}} + W_{\text{şaft}} \qquad (E.6)$$

Aşama 6 için enerji denkliği hesabında daha önceden saptanan veriler Denklem E.6'da yerine konularak hesaplanmıştır.

$$Q = -1897{,}148\ \text{kJ} - (0\ \text{kJ} + 354{,}689\ \text{kJ}) + (-28440\ \text{kJ})$$

$$Q = -30691{,}837\ \text{kJ}$$

Aşama 8: Enerji Denkliği Hesaplaması

$$Q = -2526{,}071\ \text{kJ} - (0\ \text{kJ} + 279{,}491\ \text{kJ}) + (-18360\ \text{kJ})$$

$$Q = -21165{,}562\ \text{kJ}$$

Aşama 9: Enerji Denkliği Hesaplaması

$$Q = (-4367{,}870\ \text{kJ}) - (-1827{,}085\ \text{kJ}) + (-9504\ \text{kJ})$$

$$Q = -12044{,}785\ \text{kJ}$$

Aşama 10-1: Enerji Denkliği Hesaplaması

$$Q = (-10465{,}787\ \text{kJ} + 700{,}445\ \text{kJ}) - (-10355{,}924)\ \text{kJ}) + (-138600\ \text{kJ})$$

$$Q = -138009{,}418\ \text{kJ}$$

Aşama 11: Enerji Denkliği Hesaplaması

$$Q = (-2088{,}722\ \text{kJ} + 223{,}800\ \text{kJ}) - (-864{,}644)\ \text{kJ} + (-15120\ \ \text{kJ})$$

$$Q = -16120{,}278\ \text{kJ}$$

Aşama 13: Enerji Denkliği Hesaplaması

Denklem 3.11, sürekli akışta gerçekleşen bu aşama için düzenlenirse Denklem E.7'deki halini alır.

$$Q = H_{ç} - H_{g} + H_{\text{buh.entalpisi}} + W_{şaft} \qquad (E.7)$$

$$Q = (5197{,}643\ \text{kJ} + 1011{,}14\ \text{kJ}) - (-5862{,}058\ \text{kJ}) + (-19800\ \text{kJ})$$

$$Q = -7729{,}159\ \text{kJ}$$

Aşama 14: Enerji Denkliği Hesaplaması

$$Q = (-6511{,}007\ \text{kJ}) - (2828{,}393\ \text{kJ}) + (-642600\ \text{kJ})$$

$$Q = -651939{,}4\ \text{kJ}$$

Aşama 15: Enerji Denkliği Hesaplaması

$$Q = (-1685{,}267\ \text{kJ}) - 0 + (-3780\ \text{kJ})$$

$$Q = -5465{,}267\ \text{kJ}$$

Aşama 17: Enerji Denkliği

Denklem 3.11 bu aşama için düzenlenirse Denklem E.8 elde edilir.

$$Q = H_2 - H_1 + H_{buh} + W_{şaft} \qquad (E.8)$$

$$Q = (455{,}503\ \text{kJ} + 50839{,}29\ \text{kJ}) - (-1133{,}968\ \text{kJ}) + (-21528\ \text{kJ})$$

$$Q = 30900{,}761\ \text{kJ}$$

Ek Açıklama–F: Çözünme Isıları

Aşama 1 İçin Çözünme Isıları

- NaOH için çözünme ısısı termodinamik tablolardan $10{,}18\ \frac{\text{kcal}}{\text{g}-\text{mol}}$ olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$10{,}18\frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} = 42593\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$6{,}52\ \frac{\text{kg}}{\text{st}}\text{NaOH}\ \text{x}\ \frac{1\ \text{kmol NaOH}}{39{,}997\ \text{kg NaOH}} = 0{,}163\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}}\ \text{NaOH}$$

$$42593\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}\ \text{x}\ 0{,}163\ \frac{\text{kmol}}{\text{st}} = 6942{,}659\ \frac{\text{kJ}}{\text{st}}\ \text{x}\ 1\ \text{st} =\ 6942{,}659\ \text{kJ}$$

çözünme ısısı açığa çıkar.

- Metanol ilavesi ile çözeltide açığa çıkan ısı

Çizelge F.1'de metanolun NaOH çözeltisini çözmesiyle ilgili sıcaklıklık bilgileri verilmiştir.

Çizelge F.1. Metanol ilavesi ile çözünme sıcaklıkları

Madde	**Başlangıç Sıcaklığı**	**Çözelti Sıcaklığı**
NaOH-H_2O	25ºC (298,15 K)	50ºC (323,15)

%50 NaOH-H_2O karışımı soğutma suyu reaktöre bağlanarak 25ºCye ayarlanmıştır. Üzerine metanol ilavesi yapılmıştır. Metanol ilavesi 25ºC'de gerçekleşmiştir. Metanol ilavesinden sonra sıcaklık 45-55 ºC'ye (50ºC) yükselmiştir. Çizelge F.2'de %50'lik NaOH için bulunan Cp değerleri ve 37,5ºC deki Cp değeri verilmiştir.

%50 NaOH çözeltisinin ortalama sıcaklıktaki Cp değeri:

$$\frac{25+50}{2} = 37{,}5°\text{C}\ (310{,}65\ \text{K})$$

Çizelge F.2. %50 NaOH için Cp hesaplaması (McCabe ve Wilson, 1942).

Madde	**Konsantrasyon**	**Sıcaklık °C**	**Cp** $\left(\frac{\mathbf{kJ}}{\mathbf{kg.^{\circ}C}}\right)$
NaOH	0,50	30	3,225
NaOH	0,50	37,5	y $\longrightarrow$ $3{,}221\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}}$
NaOH	0,50	40	3,220

Yapılan interpolasyon ile

$$\frac{(40-30)^{\circ}\text{C}}{(40-37{,}5)^{\circ}\text{C}} = \frac{(3{,}220-3{,}225)\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}}}{3{,}220\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}} - \text{y}}$$

$$37{,}5^{\circ}\text{C de \%50 NaOH için Cp} = 3{,}221\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}}$$

NaOH çözeltisinin kazandığı ısı :

$Q_{NaOH\ (aq)}$= NaOH çözeltisinin kazandığı ısı

$m_{NaOH\ (aq)}$= NaOH çözeltisinin kütlesi

$Cp_{NaOH\ (aq)}$ = NaOH çözeltisinin spesifik ısı kapasitesi

ΔT= son sıcaklık ile başlangıç sıcaklığı arasındaki fark

$$Q_{NaOH\ (aq)} = m_{NaOH\ (aq)} x Cp_{NaOH\ (aq)} x \Delta T$$

$$m_{NaOH\ (aq)} = 6{,}52\ \text{kg NaOH} + 6{,}52\ \text{kg}\ H_2O$$

$$m_{NaOH\ (aq)} = 13{,}04\ \text{kg NaOH (aq)}$$

$$Q_{NaOH\ (aq)} = 13{,}04\ \text{kg NaOH (aq)}\ \text{x}\ 3{,}221\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^{\circ}\text{C}}\ \text{x}\ (50-25)^{\circ}\text{C}$$

$Q_{NaOH\ (aq)} = 1050{,}046\ \text{kJ}$

Metanolun NaOH çözeltisini çözmesiyle ilgili çözünme işlemi sırasında NaOH çözeltisi tarafından 1050,046 kJ enerji verilmiştir. Çözelti 1050,046 kJ enerji (ısı) almıştır, çözelti sıcaklığı 50˚C' ye artar.

Aşama 6 İçin Çözünme Isıları Hesabı

Hidrojen peroksit, n-bütanol ve m-CPBA için çözünme ısıları aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

Hidrojen Peroksit Çözünme Isısı

H_2O_2 suda hızla çözünür. H_2O_2 için çözünme ısısı termodinamik tablolardan $2{,}520\ \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ olarak bulundu (Perry, 1999).

$$2{,}520\frac{\text{cal}}{\text{mol}}\text{x}\ \frac{4{,}1868\ \text{J}}{1\ \text{cal}}\ \text{x}\ \frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}}\ \text{x}\frac{1000\ \text{mol}}{1\ \text{kmol}} = 10{,}551\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$2{,}772\ \text{kg x}\ \frac{1\ \text{kmol}\ H_2O_2}{34{,}0147\ \text{kg}} = 0{,}0815\ \text{kmol}\ H_2O_2$$

$$10{,}551\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}\ \text{x}\ 0{,}0815\ \text{kmol}\ H_2O_2 = 0{,}8566\ \text{kJ}\ \ H_2O_2$$

n-Bütanol İçin Çözünme Isısı

$C_4H_{10}O$ için çözünme ısısı termodinamik tablolardan 29,93 cal/g olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$29{,}93\frac{\text{cal}}{\text{g}}\text{x}\ \frac{4{,}1868\ \text{J}}{1\ \text{cal}}\ \text{x}\ \frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}}\text{x}\frac{1000\text{g}}{1\ \text{kg}} = 125{,}311\ \frac{\text{kj}}{\text{kg}}$$

$$125{,}311\ \frac{\text{kj}}{\text{kg}}\text{x}\ 2{,}772\ \text{kg} = 347{,}362\ \text{kJ}$$

m-CPBA için Çözünme Isısı

$C_7H_5ClO_3$ için çözünme ısısı termodinamik tablolardan 18,61 kJ/mol olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 n)

$$18{,}61\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\ \text{x}\ \frac{1\ \text{mol}}{172{,}57\ \text{g}}\text{x}\frac{1000\ \text{g}}{1\ \text{kg}} = 107{,}840\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$107{,}840\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\ \text{x}\ 0{,}06\ \text{kg} = 6{,}4704\ \text{kJ}$$

$$\sum \text{H}_{\text{çözünme}} = 0{,}8566\ \text{kJ} + 347{,}362\ \text{kJ} + 6{,}4704\ \text{kJ} = 354{,}689\ \text{kJ}$$

Aşama 8 İçin Çözünme Isıları Hesabı

Sodyum Tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) İçin Çözünme Entalpisi:

İlgili termodinamik tablolardan $+2\ \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$ olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$2\ \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} = 8368\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$5{,}28\ \text{kg}\ Na_2S_2O_3\ \text{x}\ \frac{\text{kmol}}{158{,}11\ \text{kg}} = 0{,}0334\ \text{kmol}\ Na_2S_2O_3$$

$$0{,}0334\ \text{kmol}\ \ Na_2S_2O_3\ \text{x}\ 8368\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} = 279{,}491\ \text{kJ}$$

$Na_2S_2O_3$ ‘ün çözünme entalpisi yukarıdaki işlemde görüldüğü gibi 279,491 kJ olarak hesaplanmıştır.

Aşama 10-1 İçin Çözünme Isıları Hesabı

NaCI İçin Çözünme Entalpisi:

NaCI için çözünme entalpisi, termodinamik tablolardan -3,88 kJ/mol olarak bulunmuştur (Parker, 1965).

$$3{,}88\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{x} \frac{\text{mol}}{58{,}44\ \text{g}} \text{x} \frac{1000\ \text{g}}{1\ \text{kg}}\ \text{x}\ 10{,}55\ \text{kg} = -700{,}445\ \text{kJ}$$

Aşama 11 İçin Çözünme Isıları Hesabı

$NaHCO_3$ için çözünme entalpisi:

$NaHCO_3$ için çözünme ısısı termodinamik tablolardan $-4{,}1\frac{\text{kcal}}{\text{g}-\text{mol}}$ olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$-4{,}1\frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} = -17154\ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

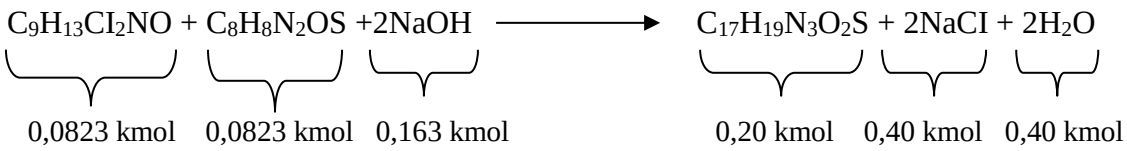
$$-17154\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}\ \text{x}\ \frac{\text{kmol}}{84{,}007\ \text{kg}} = -204{,}197\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$-204{,}197\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \text{x}\ 1{,}096\ \text{kg} = -223{,}800\ \text{kJ}$$

Ek Açıklama–G: Sentez Tepkimelerinde Ekserji Analizi İçin Hesaplamalar

Aşama 3-1: Ekserji Analizi Hesaplamaları

Aşama 3-1: Mol Kesri Hesabı



Çizelge G.1. Aşama 3-1: Reaksiyona giren ve çıkan bileşiklerin mol kesri

Madde	**kmol**	**x (mol kesri)**
Tepkimeye Girenler		
$C_9H_{13}CI_2NO$	18,285/222,11=0,0823	0,0823/0,3276=0,25
$C_8H_8N_2OS$	14,836/180,23=0,0823	0,0823/0,3276=0,25
NaOH	6,52/40=0,163	0,163/0,3276=0,50
Toplam	0,3276	1
Tepkimeden Çıkanlar		
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,848/329,42=0,0815	0,0815/0,4075=0,20
NaCI	9,526/58,44=0,163	0,163/0,4075=0,40
H_2O	2,937/18,02=0,163	0,163/0,4075=0,40
Toplam	0,4075	1

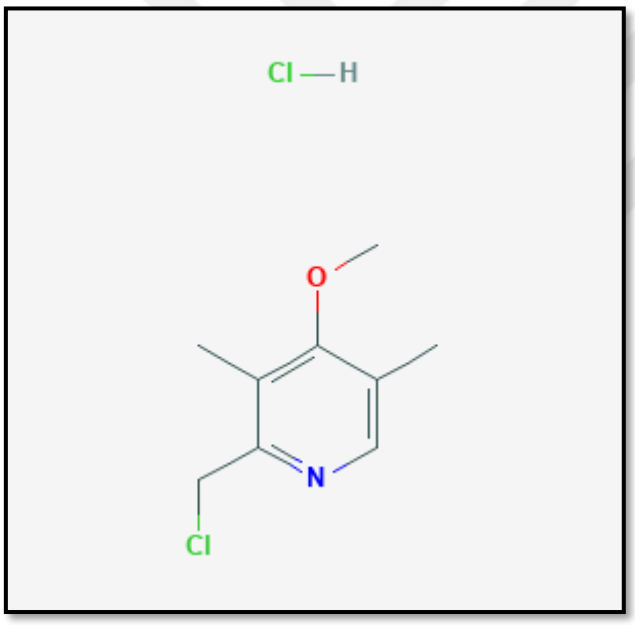
Aşama 3-1: Standart Koşullardaki Gibbs Enerjisi:

$C_9H_{13}CI_2NO$, $C_8H_8N_2OS$, $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ bileşiklerinin standart koşullardaki gibbs enerjisi kaynaklardan elde edilememiştir. Bu sebeple bileşik bağ moleküllerine ayrılıp, ayrı ayrı gibbs enerjileri elde edilip toplam bileşiğin gibbs enerjisi çizelgelerde hesaplanmıştır. (Stephanopoulos vd., 1998)

NaCI(aq) için standart gibbs enerjisi: -393,133 kJ/mol (Anonim, 2006 b)
H2O için standart gibbs enerjisi: -237,12 kJ/mol (Sarıkaya, 2006)
NaOH(aq) için standart gibbs enerjisi: -418,09 kJ/mol (Anonim, 2006 b)

$C_9H_{13}CI_2NO$ İçin Standart Koşullardaki Gibbs Enerjisi:

Molekül yapısı şekil G.1'de gösterilmektedir. Buna göre molekül yapısının içerisinde bulunan bağlar ve bağlarla birlikte molekül katılımının gibbs enerjisi çizelge G.2'de verilmektedir.

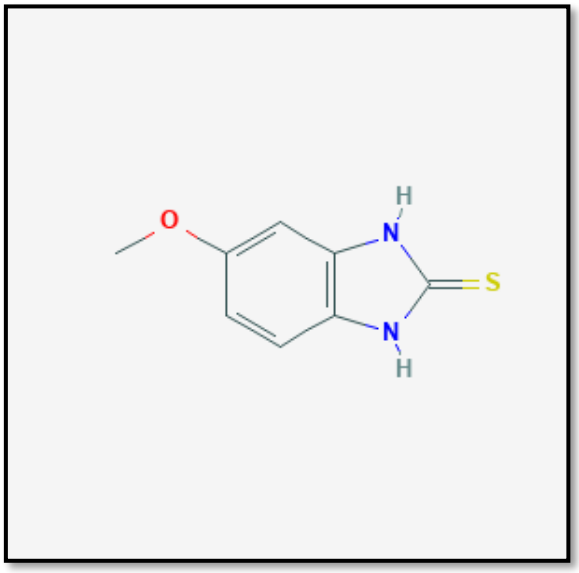


Şekil G.1. $C_9H_{13}CI_2NO$'nun molekül yapısı (Anonim, 2019 k).

Çizelge G.2. $C_9H_{13}CI_2NO$ için standart gibbs enerjisi

Grup	Oluşum Sayısı	Gibbs Enerjisi Katkısı (kJ/mol)	Kaynak	Toplam (kJ/mol)
Temel	1	-103,3	Stephanopoulos vd., 1998	-103,3
Her Heteroaromatik Halka (azot, kükürt veya oksijen içeren)	1	-24,7	Stephanopoulos vd., 1998	-24,7
$-CH_3$	2	35,6	Stephanopoulos vd., 1998	71,2
$H_2C=C-CH=NC=CH_2$ (piridin)	1	116,3	Stephanopoulos vd., 1998	116,3
-O-	1	-100,8	Stephanopoulos vd., 1998	-100,8
-CH	1	-22,6	Stephanopoulos vd., 1998	-22,6
H-CI	1	-131,23	Sarıkaya, 2006	-131,23
C-	1	9,6	Stephanopoulos vd., 1998	9,6
CI-	1	0	Stephanopoulos vd., 1998	0
$C_9H_{13}CI_2NO$				-185,53

$C_8H_8N_2OS$ İçin Standart Koşullardaki Gibbs Enerjisi:



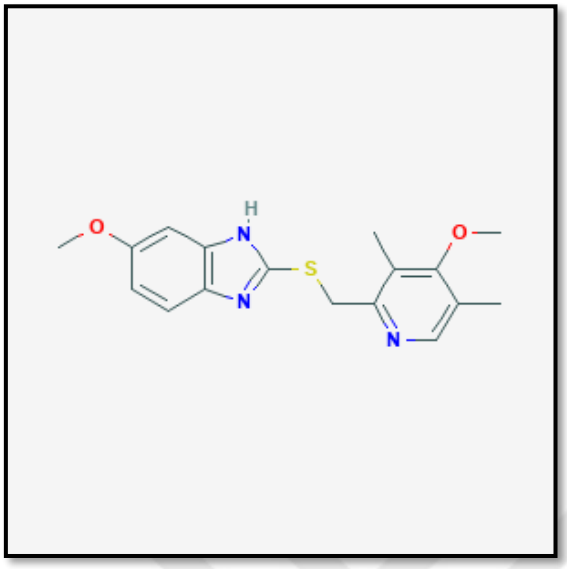
Şekil G.2. $C_8H_8N_2OS$'nun molekül yapısı (Anonim, 2019 k).

Çizelge G.3. $C_8H_8N_2OS$ için standart gibbs enerjisi

Grup	**Oluşum Sayısı**	**Gibbs Enerjisi Katkısı (kJ/mol)**	**Kaynak**	**Toplam (kJ/mol)**
Temel	1	-103,3	Stephanopoulos vd., 1998	-103,3
Her Aromatik Halka (sadece C ve H içeren)	1	-25,1	Stephanopoulos vd., 1998	-25,1
Her Heteroaromatik Halka (N,S veya O içeren)	1	-24,7	Stephanopoulos vd., 1998	-24,7
$-CH_3$	1	35,6	Stephanopoulos vd., 1998	35,6
H+	2	-39,7	Stephanopoulos vd., 1998	-79,4
-O-	1	-100,8	Stephanopoulos vd., 1998	-100,8
Halka -N&	2	31,0	Stephanopoulos vd., 1998	62
-NH-	2	41,7	Stephanopoulos vd., 1998	83,4
Halkada ikili bağ C=	3	70,7	Sarıkaya, 2006	212,3
Halkada -CH	3	-10,8	Stephanopoulos vd., 1998	-32,4
C-	2	9,6	Stephanopoulos vd., 1998	19,2
S=	1	79,4	Stephanopoulos vd., 1998	79,4
$C_8H_8N_2OS$				126,2

Şekil G.2'de molekül yapısı verilen $C_8H_8N_2OS$'un için standart gibbs enerjisi Çizelge G.3'te 126,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Şekil G.3'te molekül yapısı verilen $C_{17}H_{19}N_3O_2S$'in standart koşullardaki gibbs enerjisi Çizelge G.4'te 303,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

$C_{17}H_{19}N_3O_2S$ İçin Standart Koşullardaki Gibbs Enerjisi:



Şekil G.3. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$'in molekül yapısı (Anonim, 2019 k).

Çizelge G.4. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için standart gibbs enerjisi

Grup	Oluşum Sayısı	Gibbs Enerjisi Katkısı (kJ/mol)	Kaynak	Toplam (kJ/mol)
Temel	1	-103,3	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	-103,3
Her Aromatik Halka (sadece C ve H içeren)	1	-25,1	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	-25,1
Her Heteroaromatik Halka (azot, kükürt veya oksijen içeren)	2	-24,7	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	-49,4
$-CH_3$	3	35,6	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	106,8
-O-	2	-100,8	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	-201,6
Halka -N &	2	31,0	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	62
-NH-	1	41,7	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	41,7
Halkada =N-	1	43,9	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	43,9
Halkada ikili bağ C=	5	70,7	Sarıkaya, 2006	353,5
Halkada -CH	6	-10,8	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	-64,8
≡C-	1	100,4	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	100,4
-S-	1	39,7	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	39,7
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$				303,8

Aşama 7: Ekserji Analizi Hesaplamaları

Aşama 7: Mol Kesri Hesabı

Çizelge G.5'te 7. Aşama için tepkime denkleminde yer alan bileşenlerin mol kesirleri hesabı verilmiştir.



Çizelge G.5. Aşama 7: Tepkime denklemindeki bileşenlerin mol kesri

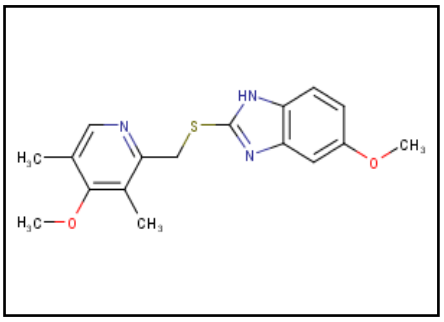
Madde	**n (kmol)**	**x (mol kesri)**
Tepkimeye Girenler		
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	26,837/329,42=0,0815	0,0815/0,163=0,5
H_2O_2	2,772/34,02=0,0815	0,0815/0,163=0,5
Toplam	0,0815+0,0815=0,163	1
Tepkimeden Çıkanlar		
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$	28,169/345,42=0,0815	0,0815/0,163=0,5
H_2O	1,468/18,02=0,0815	0,0815/0,163=0,5
Toplam	0,0815+0,0815=0,163	1

Aşama 7: Standart Koşullardaki Gibbs Enerjisi:

$C_{17}H_{19}N_3O_2S$ ve $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ bileşiklerinin standart koşullardaki gibbs enerjisi kaynaklardan elde edilememiştir. Bu sebeple bileşik bağ moleküllerine ayrılıp, ayrı ayrı gibbs enerjileri elde edilip toplam bileşiğin gibbs enerjisi çizelgelerde hesaplanmıştır. (Stephanopoulos vd., 1998)

- H_2O için standart gibbs enerjisi: -237,12 kJ/mol (Sarıkaya, 2006)
- $H_2O_{2\,(aq)}$ için standart gibbs enerjisi: -120,35 kJ/mol (Sarıkaya, 2006)
- $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için stadart koşullardaki gibbs enerjisi 3.aşamada 515,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ için standart koşullardaki gibbs enerjisi: Şekil G.4'te molekül yapısı verilen $C_{17}H_{19}N_3O_2S$'in standart koşullardaki gibbs enerjisi Çizelge G.6'da 350,9 kJ/mol olarak hesaplamıştır.



Şekil G.4. Omeprazol molekül yapısı (Anonim, 2019 m).

Çizelge G.6. $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ için standart gibbs enerjisi

Grup	**Oluşum Sayısı**	**Gibbs Enerjisi Katkısı (kJ/mol)**	**Kaynak**	**Toplam (kJ/mol)**
Temel	1	-103,3	Stephanopoulos ve Nielsen., 1998	-103,3
Her Aromatik Halka (sadece C ve H içeren)	1	-25,1	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	-25,1
Her Heteroaromatik Halka (N,S veya O içeren)	2	-24,7	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	-49,4
$-CH_3$	4	35,6	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	142,4
-O-	2	-100,8	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	-201,6
Halka -N &	2	31,0	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	62
-NH-	1	41,7	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	41,7
Halkada =N-	2	43,9	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	87,8
Halkada ikili bağ C=	5	70,7	Sarıkaya, 2006	353,5
Halkada -CH	9	-10,8	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	-97,2
≡C-	1	100,4	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	100,4
-S-	1	39,7	Stephanopoulos ve Nielsen, 1998	39,7
$C_{17}H_{19}N_3O_2S$				350,9

Ek Açıklama H: Ekserji Verimi Hesaplamaları

Aşama 3-2 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1-\frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] x\ 100 = \left(\frac{41{,}331 + 119112{,}901\left(1-\frac{298{,}15}{303{,}15}\right)}{57{,}078 + 117720}\right) x100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{2005{,}918}{117777{,}078}\right) = \%\ 1{,}70$$

Kayıp ekserji = 117777,08 kJ – 2005,92 kJ = 115771,16 kJ

Aşama 5 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1-\frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] x\ 100 = \left(\frac{83{,}677 + |92114{,}976\ \left(1-\frac{298{,}15}{286{,}15}\right)|}{18{,}285 + 86760}\right) x100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{3946{,}615}{86778{,}285}\right) = \%\ 4{,}55$$

Kayıp ekserji = 86778,285 kJ – 3946,615 kJ = 82831,67 kJ

Aşama 6 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1-\frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W + Q_{çözünme}\,(1-\frac{T_0}{T})}\right)\right] = \left(\frac{39{,}127 + |30691{,}837\left(1-\frac{298{,}15}{286{,}15}\right)|}{0 + 28440 + |354{,}689\left(1-\frac{298{,}15}{286{,}15}\right)|}\right) x100$$

$$= \left(\frac{39{,}127 + 30691{,}837\left(1-\frac{298{,}15}{286{,}15}\right)}{0 + 28440 + 354{,}689\left(1-\frac{298{,}15}{286{,}15}\right)}\right) x100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{1326,221}{28454,874}\right) = \% 4,66$$

Kayıp ekserji = 28454,874 kJ – 1326,221 kJ = 27128,653 kJ

Aşama 8 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{E_{x_2} + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{E_{x_1} + W + Q_{\text{çözünme}}\,(1 - \frac{T_0}{T})}\right)\right] = \left(\frac{52,33 + |21165,562\,(1 - \frac{298,15}{286,15})|}{0 + 18360 + |279,491(1 - \frac{298,15}{286,15})|}\right) x100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{939,930}{18371,721}\right) \text{ x } 100 = \% 5,12$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 18372 kJ – 940 kJ = 17432 kJ

Aşama 9 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] x\ 100 = \left(\frac{90,367 + |12044,785\,(1 - \frac{298,15}{286,15})|}{15,482 + 9504}\right) x100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{595,478}{9519,482}\right) \text{ x } 100 = \% 6,26$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 9519 kJ – 595 kJ = 8924 kJ

Aşama 10-1 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] x\ 100 = \left(\frac{216,421 + |138009,418\,(1 - \frac{298,15}{286,15})|}{214,180 + 138600}\right) x100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{6003,991}{138814,18}\right) \text{ x } 100 = \% \ 4,33$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 138814 kJ – 6004 kJ = 132810 kJ

Aşama 11 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + Q_{\text{çözünme}}\,(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] \text{ x } 100$$

$$= \left(\frac{43,05 + \left|16120\left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)\right| + |233\ (1 - \frac{298,15}{286,15})|}{7,445 + 15120}\right) \text{x} 100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{728}{15127}\right) \text{ x } 100 = \% \ 4,82$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 15127 kJ – 728 kJ = 14399 kJ

Aşama 13 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + H_{\text{buharlaşma}}\,(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] \text{ x } 100$$

$$= \left(\frac{124,919 + 7729,159\ \left(1 - \frac{298,15}{313,15}\right) + 1011,14\ (1 - \frac{298,15}{313,15})}{121,306 + 19800}\right) \text{ x } 100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{544}{19921}\right) \text{ x } 100 = \% \ 2,73$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 19921 – 544 = 19377 kJ

Aşama 14 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] x\ 100 = \left(\frac{352{,}555 + |651939{,}4\ \ (1 - \frac{298{,}15}{268{,}15})|}{68{,}747 + 642600}\right) x\ 100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{73290{,}023}{642668{,}747}\right)\ x\ 100 = \%\ 11{,}40$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 642669 kJ – 73290 kJ = 569379 kJ

Aşama 15 için ekserji verimi,

Bulunan değerler Denklem 3.48, Denklem 3.49 ve Denklem 3.50'de sırası ile yerlerine yazılmıştır. Giren her 100 birim ekserjinin 86,227 (86,227=100-13,773) birimi bu aşama sürecindeki tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.

$$\eta_{II} = \left[\left(\frac{Ex_2 + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W}\right)\right] x\ 100 = \left(\frac{90{,}813 + |5465{,}267\ \ (1 - \frac{298{,}15}{268{,}15})|}{0 + 3780}\right) x\ 100$$

$$\eta_{II} = \left(\frac{702{,}254}{3780}\right)\ x\ 100 = \%\ 18{,}58$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 3780 kJ – 702 kJ= 3078 kJ

Aşama 17 için ekserji verimi,

Bu aşamada ekserji verimi için girenler; ilk hal ekserjisi, sisteme verilen şaft işi ve kurutucuya verilmesi gereken ısıdan kaynaklanan tersinmezliktir. Çıkanlar ise ikinci hal ekserjisi ve buharlaşma entalpisinden kaynaklanan tersinmezliktir. Bu bilgilerle ekserji verimi ve kayıp ekserji aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\eta_{II} = \left(\frac{8{,}875 + 50839\ \left(1 - \frac{298{,}15}{310{,}15}\right)}{61{,}017 + 21528 + 30900{,}8\ \left(1 - \frac{298{,}15}{310{,}15}\right)} \right) \text{x } 100 = \left(\frac{1975{,}885}{22784{,}60}\right) \text{x } 100$$

$$\eta_{II} = \%\ 8{,}67$$

Kayıp Ekserji = Giren ekserji-Çıkan Ekserji = 22785 kJ – 1976 kJ = 20809 kJ