

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 tesisin 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.

Destegini her zaman hissettiğim aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| <b>ÖZET</b> .....   | vi           |
| <b>SUMMARY</b> .....  | vii          |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....   | viii         |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....                                      | ix           |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....                                  | xi           |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....                                | xv           |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....                   | xx           |
| <b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....                                 | 1            |
| <b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....                         | 3            |
| <b>3. TERMODİNAMİK ANALİZ</b> .....                           | 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           |
| <b>4. HAM OMEPRAZOL VE ÜRETİM SÜRECİ</b> .....                | 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 HCl .....   | 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           |
| <b>5. HAM OMEPRAZOL SENTEZİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ</b> ..... | 41           |

## İÇİNDEKİLER (devam)

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 5.1. Yöntem.....   | 41           |
| 5.2. Aşamalarda Kullanılan Reaktörler.....   | 44           |
| 5.3. Ham Omeprazol Sentezinin Kütle Denkliği .....   | 46           |
| <b>6. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>   | <b>49</b>    |
| 6.1. Aşama 1: Merkaptto Çözeltilsinin Hazırlanması, Enerji ve Ekserji Analizi .....  | 49           |
| 6.2. Aşama 2: Piridin HCl Çözeltilsinin 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<br>.....  | 75           |
| 6.5. Aşama 5: Distile Su ile Metilen Klorür Fazının Yıkanması ve Metilen Klorür<br>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),<br>Enerji ve Ekserji Analizi.....                                      | 82           |
| 6.8. Diğer Aşamalar İçin Enerji ve Ekserji Analizi .....   | 90           |
| <b>7. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>  | <b>123</b>   |
| <b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>   | <b>126</b>   |
| <b>EK AÇIKLAMALAR .....</b>  | <b>133</b>   |
| 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<br>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

| <b><u>Sekil</u></b>  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--|---------------------|
| 4.1. Omeprazol molekül yapısı (Anonim, 2019 a).....                              | 18                  |
| 4.2. 2-merkpto-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)

| <b><u>Sekil</u></b>  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--|---------------------|
| 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)

| <b><u>Sekil</u></b>  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--|---------------------|
| 6.37. Ekserji veriminin aşamalara göre değişimi (%) .....                          | 121                 |
| B.1. Aşama 1: Kütle denklığı .....   | 139                 |
| B.2. Aşama 2: Kütle denklığı .....   | 140                 |
| B.3. Aşama 3-1: Kütle denklığı .....   | 141                 |
| B.4. Aşama 3-2: Kütle denklığı .....   | 142                 |
| B.5. Aşama 4: Kütle denklığı .....   | 143                 |
| B.6. Aşama 5: Kütle denklığı .....   | 144                 |
| B.7. Aşama 6: Kütle denklığı .....   | 145                 |
| B.8. Aşama 7: Kütle denklığı .....   | 147                 |
| B.9. Aşama 8: Kütle denklığı .....   | 148                 |
| B.10. Aşama 9: Kütle denklığı .....  | 149                 |
| B.11. Aşama 10-1: Kütle denklığı .....   | 149                 |
| B.12. Aşama 10-2: Kütle denklığı .....   | 151                 |
| B.13. Aşama 11: Kütle denklığı .....   | 152                 |
| B.14. Aşama 12: Kütle denklığı .....   | 154                 |
| B.15. Aşama 13: Kütle denklığı .....   | 155                 |
| B.16. Aşama 14: Kütle denklığı .....   | 156                 |
| B.17. Aşama 15: Kütle denklığı .....   | 158                 |
| B.18. Aşama 16: Kütle denklığı .....   | 159                 |
| B.19. Aşama 17: Kütle denklığı .....   | 160                 |
| C.1. n-bütanol Cp değerleri (BASF Petronas Chemicals, 2006).....                   | 181                 |
| C.2. Metilen klorür Cp değerleri (gaz hali) (Btu/lb°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 NaCl 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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> için yoğunluk değerleri (Perry, 1999) ..... | 209                 |
| D.5. Farklı yüzdelerdeki sodyum tiyosülfat yoğunlukları (Perry, 1999).....         | 210                 |
| D.6. NaCl için farklı yüzdelerde ve sıcaklıklarda yoğunluklar (Perry, 1999).....   | 213                 |
| D.7. Etil asetat için yoğunluk değerleri (Anonim, 2019 j) .....                    | 218                 |

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

| <b><u>Sekil</u></b>   | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---|---------------------|
| G.1. $C_9H_{13}Cl_2NO$ '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

| <b><u>Çizelge</u></b>  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--|---------------------|
| 3.1. Enerji ve ekserji kavramlarının karşılaştırılması (Dinçer ve Rosen, 2012).....                        | 15                  |
| 4.1. Omeprazol fiziksel özellikleri (Anonim, 2005). .....  | 19                  |
| 4.2 2-merkaptol-5-metoksi benzimidazol özellikleri (Anonim, 2019 c). .....                                 | 21                  |
| 4.3. 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCl 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<br>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)

| <u>Cizelge</u>  | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 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)

| <b><u>Çizelge</u></b>  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--|---------------------|
| B.4. Aşama 3-1: Kütle denklği.....   | 141                 |
| B.5. Aşama 3-2: Kütle denklği.....   | 142                 |
| B.6. Aşama 4: Kütle denklği.....   | 143                 |
| B.7. Aşama 5: Kütle denklği.....   | 144                 |
| B.8. Aşama 6: Kütle denklği.....   | 145                 |
| B.9. Aşama 7: Kütle denklği.....   | 146                 |
| B.10. Aşama 8: Kütle denklği.....  | 147                 |
| B.11. Aşama 9: Kütle denklği.....  | 148                 |
| B.12. Aşama 10-1: Kütle denklği.....   | 150                 |
| B.13. Aşama 10-2: Kütle denklği.....   | 151                 |
| B.14. Aşama 11: Kütle denklği.....   | 152                 |
| B.15. Aşama 12: Kütle denklği.....   | 153                 |
| B.16. Aşama 13: Kütle denklği.....   | 155                 |
| B.17. Aşama 14: Kütle denklği.....   | 157                 |
| B.18. Aşama 15: Kütle denklği.....   | 157                 |
| B.19. Aşama 16: Kütle denklği.....   | 159                 |
| B.20. Aşama 17: Kütle denklği.....   | 160                 |
| C.1. Reaktörde ilk ve son hal sıcaklıkları.....  | 161                 |
| C.2. Elementlerin ısı kapasitesi (Sinnot ve Towler, 2013).....                                     | 162                 |
| C.3. C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS için ısı kapasitesi (katı).....               | 162                 |
| C.4. H <sub>2</sub> O 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 <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS 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 <sub>2</sub> O için Cp hesaplaması (Smith vd., 2001)..... | 166                 |
| C.11. C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO için ısı kapasitesi hesabı (katı).....     | 166                 |
| C.12. Aşama 2: Son halde H <sub>2</sub> O için Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).....               | 167                 |
| C.13. C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO için ısı kapasitesi hesabı (sıvı).....     | 167                 |
| C.14. Aşama 2: İlk ve son halde durumları için ortalama sıcaklıklarında Cp değerleri.....          | 168                 |
| C.15. H <sub>2</sub> O için ortalama ilk sıcaklıkta Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).....          | 169                 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

| <b><u>Çizelge</u></b>  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--|---------------------|
| C.16. H <sub>2</sub> O için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).....                         | 169                 |
| C.17. Metanol için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001) .....                                 | 170                 |
| C.18. NaCl için Ortalama Son Sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).....                                     | 170                 |
| C.19. C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S 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 <sub>2</sub> O için son halde Cp değeri (Smith vd., 2001).....                            | 173                 |
| C.22. Metanol için son halde Cp değeri (Smith vd., 2001) .....   | 173                 |
| C.23. NaCl 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: NaCl için Cp değeri (Smith vd., 2001).....  | 176                 |
| C.27. Aşama 5: H <sub>2</sub> O için 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 <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>3</sub> sıvı formu için Cp değeri.....                          | 180                 |
| C.31. Aşama 6: H <sub>2</sub> O için 292,15 K'de Cp değeri (Smith vd., 2001). .....                          | 181                 |
| C.32. Aşama 6: Ortalama sıcaklıktaki Cp değerleri.....   | 182                 |
| C.33. C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S 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. NaCl 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 <sub>3</sub> 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)

| <u>Cizelge</u>   | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 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 <sup>3</sup> ) .....                           | 202          |
| D.2. Aşama 2: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ) .....                           | 203          |
| D.3. Aşama 3-1: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ).....                          | 203          |
| D.4. Aşama 3-2: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ).....                          | 206          |
| D.5. Aşama 5: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ) .....                           | 206          |
| D.6. Aşama 6: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ) .....                           | 208          |
| D.7. Aşama 7: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ) .....                           | 209          |
| D.8. Aşama 10-1: İşlem sıcaklığında bileşenlerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ).....                   | 214          |
| D.9. Aşama 11: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ) .....                          | 215          |
| D.10. Aşama 13: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ) .....                         | 216          |
| D.11. Aşama 17 : Aşama 14: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ) .....              | 217          |
| D.12. Aşama 15: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ).....                          | 220          |
| D.13. Aşama 17: Kurutucuya giren maddelerin hacim hesabı (m <sup>3</sup> ) .....                       | 220          |
| E.1. Tepkime denklemindeki bileşiklerin oluşum entalpileri (Bruni ve Ferreira,<br>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 <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO için standart gibbs enerjisi.....               | 244          |
| G.3. C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS için standart gibbs enerjisi.....                 | 245          |
| G.4. C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S için standart gibbs enerjisi..... | 246          |
| G.5. Aşama 7: Tepkime denklemindeki bileşenlerin mol kesri .....                                       | 247          |
| G.6. C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S için standart gibbs enerjisi..... | 248          |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler</u> | <u>Açıklamalar</u>                                |
|-----------------|---|
| U               | Toplam iç enerji (kJ)                             |
| $\Delta U$      | Toplam iç enerji değişimi (kJ)                    |
| u               | Özgül iç enerji (kJ/st)                           |
| $\dot{u}$       | Birim zamandaki özgül iç enerji (kJ/st)           |
| H               | Toplam entalpi (kJ)                               |
| $\Delta H$      | 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)                          |
| $\Delta S$      | 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)                               |
| $\Delta H^0$    | Standart oluşum entalpisi (kJ/mol)                |
| $\Delta G^0$    | 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 ( $^{\circ}C$ veya K)             |
| $T_c$           | Kritik sıcaklık ( $^{\circ}C$ veya K)             |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

| <u>Simgeler</u> | <u>Açıklamalar</u>                           |
|-----------------|--|
| T               | Sıcaklık (°C veya K)                         |
| Q               | Isı miktarı (kJ)                             |
| t               | Zaman (st)                                   |
| R               | Evrensel gaz sabiti (kJ/kg.K)                |
| C <sub>p</sub>  | Sabit basınçtaki özgül ısı (kJ/kg.K)         |
| C <sub>v</sub>  | Sabit hacimdeki özgül ısı (kJ/kg.K)          |
| n               | Mol sayısı,(kmol)                            |
| x <sup>0</sup>  | Referans koşullardaki yüzde bileşimi (%)     |
| x               | Mol kesri (%)                                |
| d               | Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )                |
| v               | Ortalama Hız (m/s)                           |
| $\dot{m}$       | Kütleli debi (kg/st)                         |
| m               | Kütle (kg)                                   |
| E               | Enerji (kJ)                                  |
| e               | Özgül enerji (kJ/kg)                         |
| $\dot{E}$       | Birim zamanda enerji (kJ/st)                 |
| E <sub>x</sub>  | Ekserji (kJ)                                 |
| $\dot{E}_x$     | Birim zamanda ekserji (kJ/st)                |
| I               | Tersinmezliklerden dolayı ekserji kaybı (kJ) |
| $\eta_{II}$     | Ekserji verimi (%)                           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

| <u>Alt İndis</u> | <u>Açıklamalar</u>           |
|------------------|------------------------------|
| 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                     |
| <u>Üst İndis</u> | <u>Açıklamalar</u>           |
| nokta            | Birim zaman                  |
| bar              | Birim mol                    |
| top              | Toplam                       |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

| <b><u>Kısaltmalar</u></b> | <b><u>Açıklamalar</u></b>                        |
|---------------------------|--|
| API                       | Aktif farmasötik bileşen                         |
| m-CPBA                    | Meta-kloroperoksibenzoik asit                    |
| GMP                       | İyi üretim uygulamaları                          |
| HVAC                      | Isıtma, soğutma, havalandırma ve iklimlendirme   |
| KE                        | Kinetik enerji                                   |
| $\Delta KE$               | Kinetik enerji değişimi                          |
| PE                        | Potansiyel enerji                                |
| $\Delta PE$               | Potansiyel enerji değişimi                       |
| PPI                       | Proton pompa inhibitörleri                       |
| DCM                       | Diklorometan (metilen klorür)                    |
| THF                       | Tetrahidrofur                                    |
| $W_c$                     | 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)                            |
| $\dot{E}_{xfiz}$          | 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** $\dot{E}_{xkim}$ 

Birim zamanda kimyasal ekserji (kJ/st)

 $e_{xkim}$ 

Özgül kimyasal ekserji (kJ/kg)

 $\dot{E}_{xkim}$ 

Birim zamanda özgül kimyasal ekserji (kJ/st)

 $\dot{\sigma}$  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 tesisin 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 analiz 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]–1H benzimidazol ( $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ ) bileşiği ile tarif edilmektedir. Proton pompa inhibitörü (PPI) olan omeprazol H<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>/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 HCl 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 HCl ( $C_9H_{13}Cl_2NO$ ) 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 santralının 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 verimliliğinin artırılabilmesi adına sistem iyileştirmeleri hakkında öneriler vermişlerdir (Çamdali vd., 2004).

Tekel (2006), çalışmasında ekserji analizlerini tanımlamak için gerekli temel prensipler ve üç eş ölçülü linyit santralının ekserji analizleri yapmıştır. Bu çalışmada üç farklı elektrik enerjisi üretim santralının verimlilik analizleri yapılmış ve enerji ile ekserji denklilikleri 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 incelemiştir. 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 artırılması 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 (Sinnott 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 yasa 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 ısı dengede ise kendi aralarında da ısı dengede olduklarını ifade eder. Diğer bir deyişle sıcaklıkları aynı olan iki cisim birbirleri ile temas etmeseler de ısı 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.

$$Q - W = \Delta E \quad (3.1)$$

$Q$ , sistem sınırlarından net ısı geçişini (kJ);  $W$ , sistem sınırlarından net iş geçişini (kJ);  $\Delta E$ , 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.

$$\Delta E = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE \quad (3.2)$$

Yukarıdaki ifade Denklem (3.1)' de yerine konursa,

$$Q - W = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE \quad (3.3)$$

elde edilir.

$$\Delta U = m(u_2 - u_1) \quad (3.4)$$

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

$$\Delta PE = mg(z_2 - z_1) \quad (3.6)$$

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

$$Q - W = \Delta U \quad (3.7)$$

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

$$W = W_{\text{diğer}} + W_s \quad (3.8)$$

$$W_s = P\Delta V \quad (3.9)$$

Sabit basınçtaki hal değişimi için,



$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (3.10)$$

olur. Bu nedenle termodinamiğin birinci yasası aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$Q - W = \Delta H \quad (3.11)$$

İdeal gazlar için  $\Delta U$  ve  $\Delta H$  aşağıda verilen denklemlerden hesaplanabilir.

$$\Delta U = mC_v\Delta T \quad (3.12)$$

$$\Delta H = mC_p\Delta T \quad (3.13)$$

Sıvı ve katı gibi sıkıştırılmayan maddeler için sabit hacimde ve sabit basınçta özgül ısı kapasiteleri birbirine eşit olduğundan,

$$C_p = C_v = C \quad (3.14)$$

Sıkıştırılmayan maddeler için  $\Delta U$  ve  $\Delta H$  aşağıda verilen denklemlerden hesaplanabilir.

$$\Delta U = mC\Delta T \quad (3.15)$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta P \quad (3.16)$$

Katı ve sıvılar için genellikle  $V\Delta P$  terimi ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan

$$\Delta H = \Delta U \quad (3.17)$$

elde edilir.

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

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

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.

$$Q - W = \sum n_2 (h_f^o + h - h^o)_2 - \sum n_1 (h_f^o + h - h^o)_1 \quad (3.19)$$

### 3.3. Birinci Yasa Verimi

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

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

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

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

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

Sıkıştırılmayan maddeler için:

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

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 ilgilidir. Burada belirtilen 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 ‘‘Clausius eşitsizliği’’ ile ifade edilmektedir.

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

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

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

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

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

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

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} \quad (3.32)$$

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

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

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

Bir hal değişimi sırasında toplam entropi değişimi, hal değişimi tersinmez ise sıfırdan büyük, tersinir ise sıfır 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.

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

$$\Delta S_{\text{çevre}} = \frac{Q_{\text{çevre}}}{T_{\text{çevre}}} \quad (3.36)$$

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

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

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

### 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 ekserjisi 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 ( $W_{\text{çevre}}$ ). Bu durumda yararlı iş ( $W_y$ ), gerçek işten çevre işinin çıkarılması ile belirlenir.

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

İki hal arasındaki değişim sırasında bir sistemden elde edilebilecek en fazla yararlı iş tersinir iş ( $W_{\text{tr}}$ ) olarak tanımlanır. Tersinir iş, hal değişiminin tümünden 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 tersinmezliklerden ( $I$ ) oluşur. Tüm sistemler için tersinmezlik aşağıdaki ifade ile verilir.

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

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 ifadelerle 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 kullanımının artırılmasını 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).

| <b>Enerji</b>  | <b>Ekserji</b>   |
|--|--|
| Sadece madde ya da enerji akışı 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

$n$  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.

$$E_x(T_0, P_0) = n \left[ -\Delta G(T_0, P_0) + R T_0 \ln \left( \frac{\sum(x^0)_{giren}}{\sum(x^0)_{ürün}} \right) \right] \quad (3.46)$$

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.



$$\eta_{II} = \frac{W}{W_{tr}} \quad (3.47)$$

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

$$\eta_{II} = \frac{W_{tr}}{W} \quad (3.48)$$

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 yok edildiğinde ikinci yasa verimi sıfır değerini alacaktır. Ekserji tamamen korunduğunda ikinci yasa veriminin değeri bir olacaktır. Bu durumda ikinci yasa verimi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

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

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 yok edilen 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.

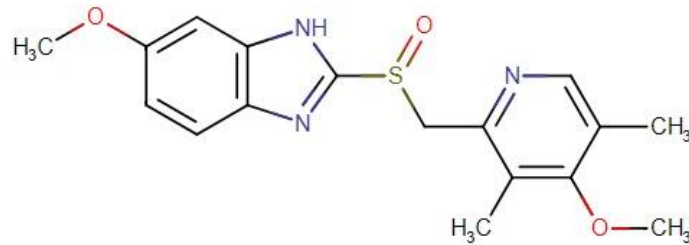
$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{Ex_2 + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W} \right) \right] \quad (3.50)$$

## 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]-1H 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 HCl ve 2-merkaptto-5metoksi-Benzimidazol'dur. 3,5-dimetil-4metoksi-2-klorometil pridin HCl ve 2-merkaptto-5metoksi-Benzimidazol NaOH varlığında birleşerek 5-metoksi-2-((4-metoksi-3,5-dimetilpiridinil-2)metiltiyo)-1H-benzimidazol'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).

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <b>Adı</b>              | Omeprazole  |
| <b>Kabul Numarası</b>   | DB00338 (APRD00446)   |
| <b>Sınıf</b>            | Küçük molekül   |
| <b>Grup</b>             | Onaylı, Araştırılan, Veteriner onaylı   |
| <b>Eş Anlamlıları</b>   | OMEPR, Omeprazol, Omeprazole, Omeprazolium                                      |
| <b>Kimyasal Formülü</b> | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S                 |
| <b>IUPAC Adı</b>        | 5-metoksi-2-[[4-metoksi-3,5-dimetil-2-piridinil)metil]sülfinil]-1H benzimidazol |
| <b>Ağırlık</b>          | Ortalama: 345.416 kg/mol<br>Monoizotopik pik: 345.114712179 kg/mol              |
| <b>Fiziksel Hali</b>    | Katı  |
| <b>Erime Noktası</b>    | 156 <sup>0</sup> C (312.8 <sup>0</sup> F)                                       |
| <b>Kaynama Noktası</b>  | Mevcut değil  |
| <b>Çözünürlük</b>       | 35.4 [µg/mL]  |
| <b>Buhar Basıncı</b>    | 9.2x10 <sup>-13</sup> mmHg-25 <sup>0</sup> C (Tahmini)                          |
| <b>pH</b>               | Zayıf Baz   |
| <b>Renk</b>             | Kırık beyaz- beyaz  |

#### 4.2. Farmakolojik Özellikleri

Omeprazol, gastrik asit salgılanmasını engelleyen ikame edilmiş bir benzimidazol grubundan bir üyedir. Omeprazol, anti-kolinerjik veya H<sub>2</sub> antihistaminik özellikleri sergilemeyen PPI adı verilen bir anti-çökeltici bileşik sınıfına aittir. Bu sınıftaki ilaçlar, gastrik parietal hücrenin salgı yüzeyinde H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, -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

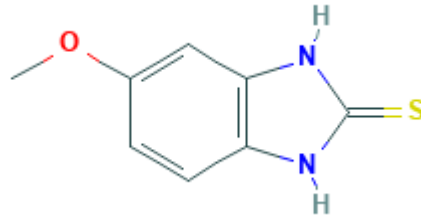
emilmeden önce düşük pH mide asidine maruz kalmaması önemlidir. Bu ilaçlar alkali pH ortamında kararlı olmasına rağmen, mide asidi gibi düşük pH ortamında hızla tahrip olurlar. Bu nedenle, mikro kapsül veya enterik kaplama bozulursa önceki tekniğin dozaj formları (film kaplı tabletler) mide içindeki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

Omeprazol'un 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.



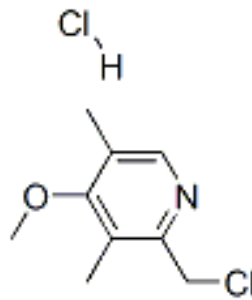
Şekil 4.2. 2-merkapto-5-metoksi benzimidazol molekül yapısı (Anonim, 2019 b).

Çizelge 4.2. 2-merkpto-5-metoksi benzimidazol özellikleri (Anonim, 2019 c).

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>IUPAC Adı</b>          | 2-Merkpto-5-Metoksi Benzimidazol<br>5-methoxy-1,3-dihydrobenzimidazole-2-thione |
| <b>Molekül Formülü</b>    | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS                                 |
| <b>Molekül Ağırlığı</b>   | 180.225 g/mol   |
| <b>Birim Boyutu</b>       | 20 mg- 50 mg  |
| <b>Depolama Koşulları</b> | Buzdolabı, inert atmosfer altında   |
| <b>Nakliye Sıcaklığı</b>  | 0-5°C   |
| <b>Görünüm</b>            | Kırık beyaz katı  |

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

Omeprazol'un yapısına katılan diğer bir bileşen 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCl (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO)'dir. Katı şekilde bulunduğu için suda çözüldükten sonra işleme alınır. Şekil 4.3'te 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCl'in molekül yapısı ve Çizelge 4.3'te 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCl'in bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.



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

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

|                           |  |
|---------------------------|--|
| <b>UIPAC Adı</b>          | 2-(chloromethyl)-4-methoxy-3,5-dimethylpyridine hydrochloride  |
| <b>Birim Boyutu</b>       | 20 mg – 50 mg  |
| <b>Molekül Ağırlığı</b>   | 222,11 kg/kmol   |
| <b>Yoğunluğu</b>          | 0,859 kg/m <sup>3</sup>  |
| <b>Molekül Formülü</b>    | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO  |
| <b>Depolama Koşulları</b> | Buzdolabı, inert atmofer altında   |
| <b>Nakliye Sıcaklığı</b>  | 0-5°C  |
| <b>Görünüm</b>            | Beyaz katı   |
| <b>Diğer adları</b>       | 2-(Chloromethyl)-4-methoxy-3,5-dimethyl-pyridine Hydrochloride;<br>2-(Chloromethyl)-3,5-dimethyl-4-methoxypyridine Hydrochloride |
| <b>Erime Noktası</b>      | 125-132°C  |

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

#### 4.4. Teorik Üretim Prosesi

3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCl ve 2-merkaptio-5-metoksi benzimidazol, omepraol sülfür (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S) bileşiği elde etmek için sulu metanolde bir baz olarak sodyum hidroksitin varlığında yoğunlaştırılır (Şekil 4.4).

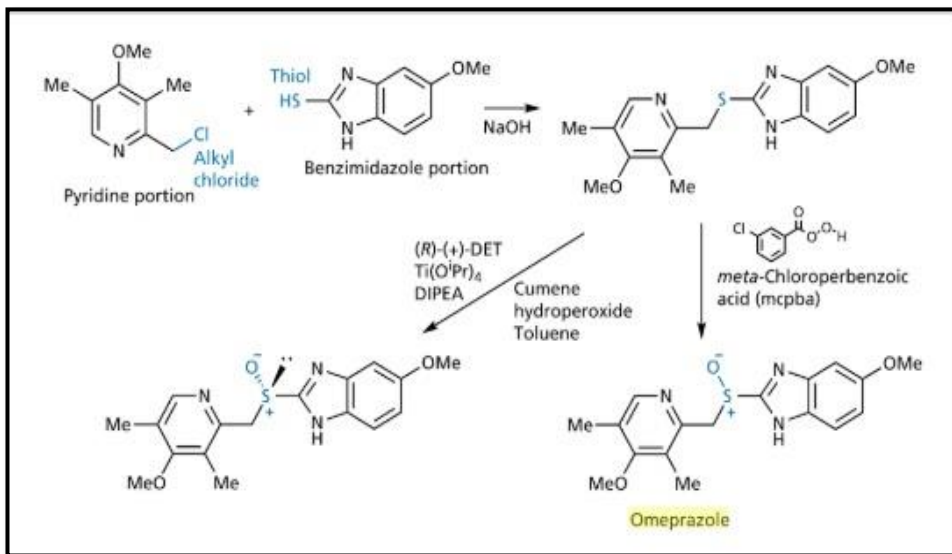
Omeprazol sülfür (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S) bileşiği ham omeprazol (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S) elde etmek için katalizör olarak meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile oksitlenir. Ham omeprazol, 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 katları ayırmak için süzülür. Bu süzüntüye, omeprazolü izole etmek için sulu etil asetat çözeltisi damla damla ilave edilir (Anonim, 2017).

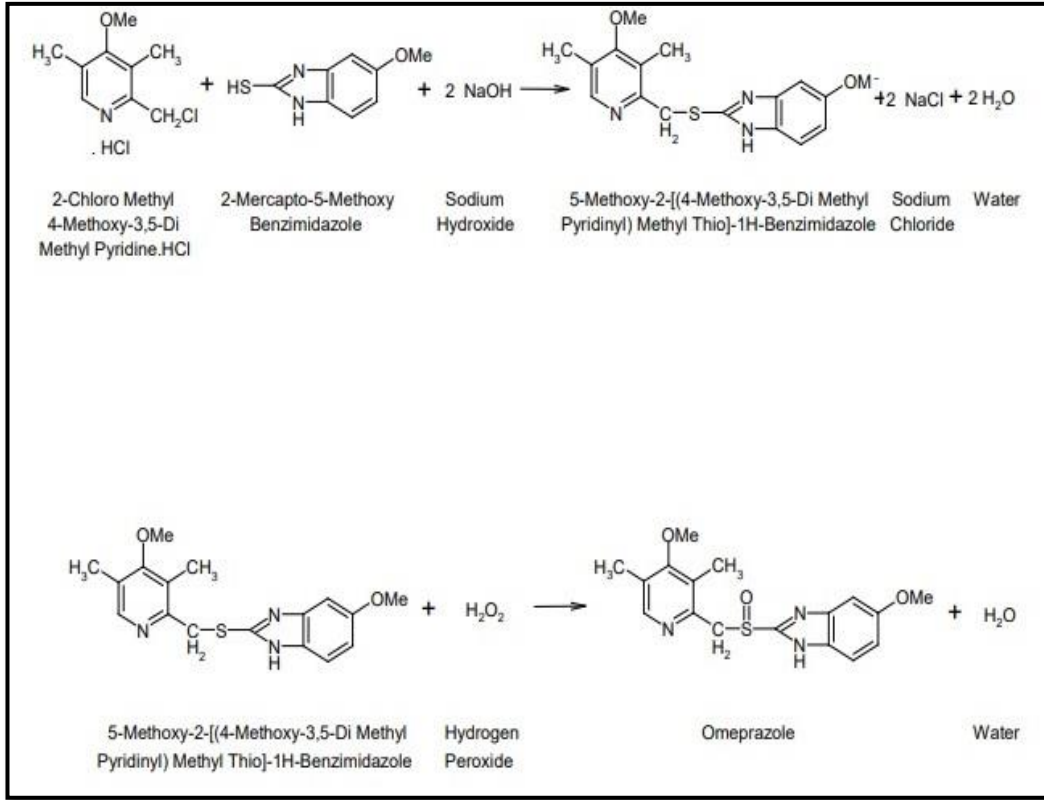
Geliştirilen sürecin düzenlemesinde oksitleyici madde olarak meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) kullanılır. Tercihen oksidasyon baz reaksiyonu; metanol, etanol, izopropanol, n-propanol, n-bütanol, izobutanol, toluen; seçilen hidrokarbon, ksilen, dietil eter seçilen eter, diizopropil eter, tetrahidrofuran, 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,  $-10^{\circ}C$  ile  $50^{\circ}C$ 'lik bir sıcaklıkta veya yaklaşık  $-5^{\circ}C$  ila  $10^{\circ}C$ '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 HCl 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 NaCl 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

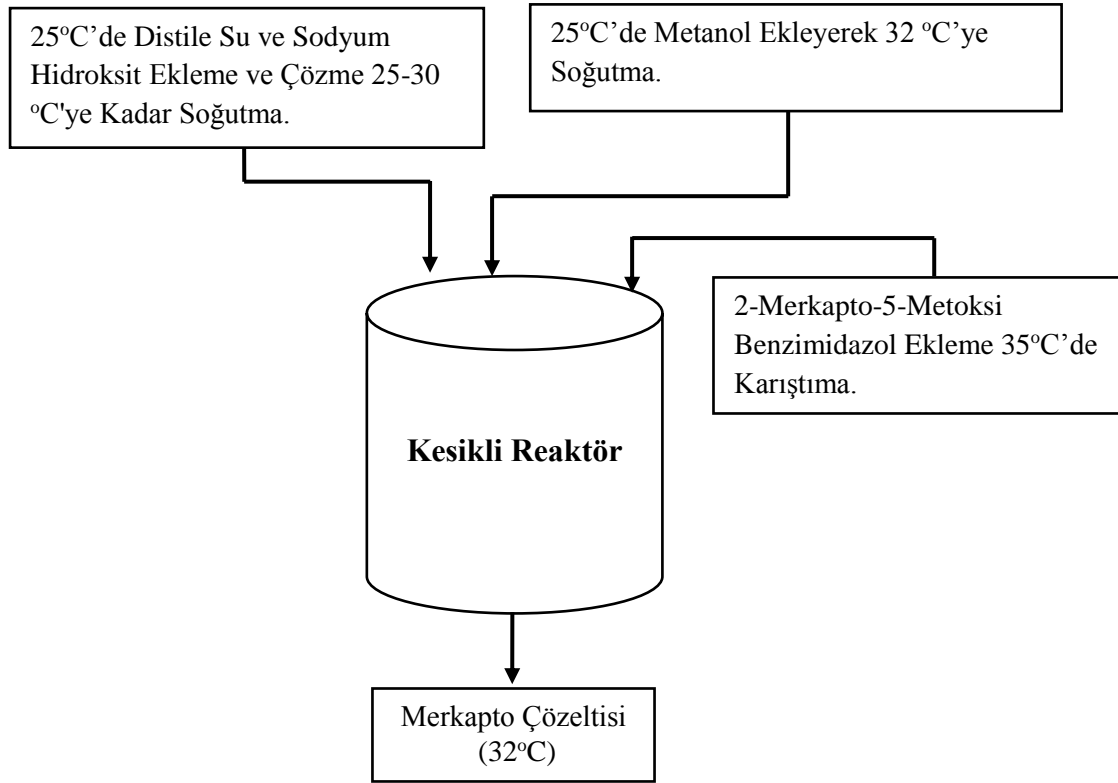
| No | Bileşen  |
|----|--|
| 1  | Sodyum Hidroksit (NaOH)  |
| 2  | Distile Su (H <sub>2</sub> O)  |
| 3  | Metanol (CH <sub>3</sub> OH)   |
| 4  | 2-Merkapto-5-Metoksi Benzimidazol (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS)                |
| 5  | 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCl (C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO) |
| 6  | Metilen Klorür (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )  |
| 7  | n-Bütanol (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)   |
| 8  | Sodyum Bikarbonat (NaHCO <sub>3</sub> )  |
| 9  | Etil Asetat (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )  |
| 10 | Sodyum Tiyosülfat (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                                 |
| 11 | Hidrojen Peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )   |
| 12 | Meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA)   |
| 13 | Sodyum klorür (NaCl)   |

#### 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 Çözeltilisinin 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°C'ye ayarlanır. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra NaOH çözeltisi 25-30°C'ye soğutulur. Bu işlem reaktör ceketine soğutma suyu bağlanılarak yapılır. Daha sonra reaktöre metanol ilave edilir.

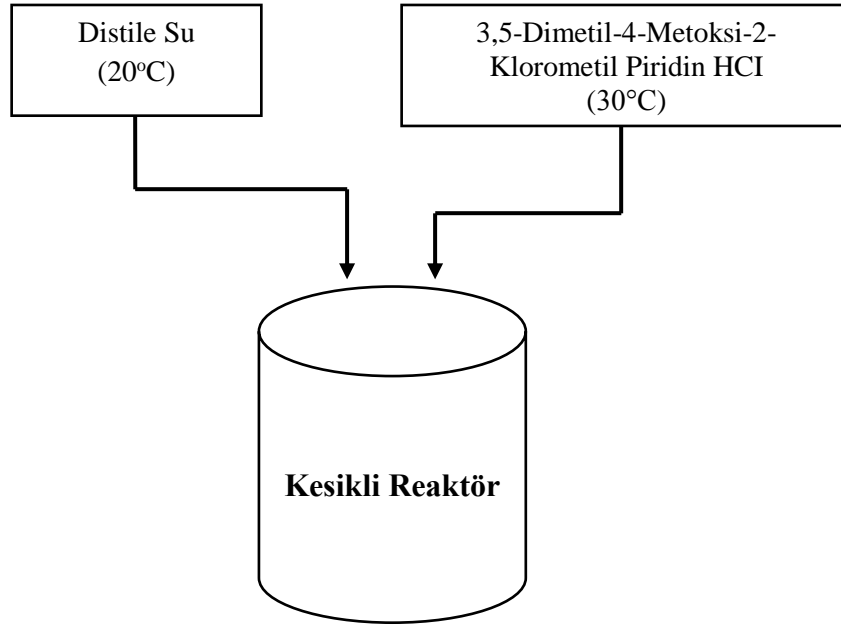


Şekil 4.6. Aşama 1'in akış şeması

Reaktör sıcaklığı kendiliğinden 45-55°C'ye yükselir. Reaktör sıcaklığı reaktör ceketine soğutma suyu bağlanarak 30-35°C'ye soğutulur. Reaktöre 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol çözeltisi eklenir. Daha sonra 35°C'de 30-45 dakika 30-40 Hertz devirde karıştırarak merkapto çözünür. Karışım sıcaklığı 32°C'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 HCl Çözeltisinin Hazırlanması**

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



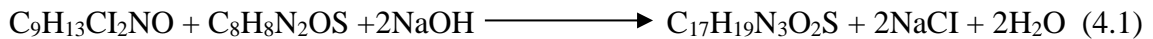
Şekil 4.7. Aşama 2'nin akış şeması

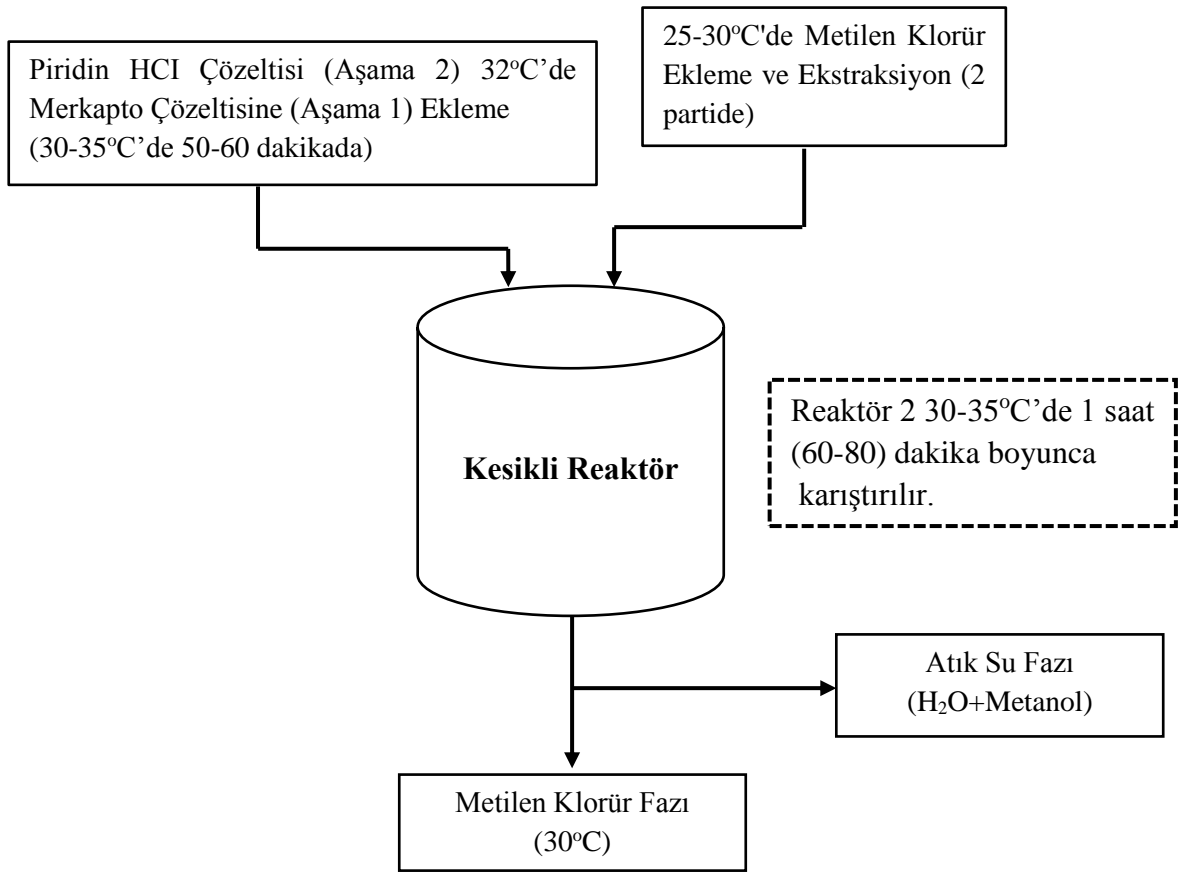
### **3. Aşama: Sentez ve Metilen klorürle Faz Ayırma Aşaması**

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 ( $C_9H_{13}Cl_2NO$ ) çözeltisi 50-60 dakika süre ile aşama 1'de elde edilen merkapto ( $C_8H_8N_2OS$ ) çözeltisine  $30-35^{\circ}C$ '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  $25-30^{\circ}C$ '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.



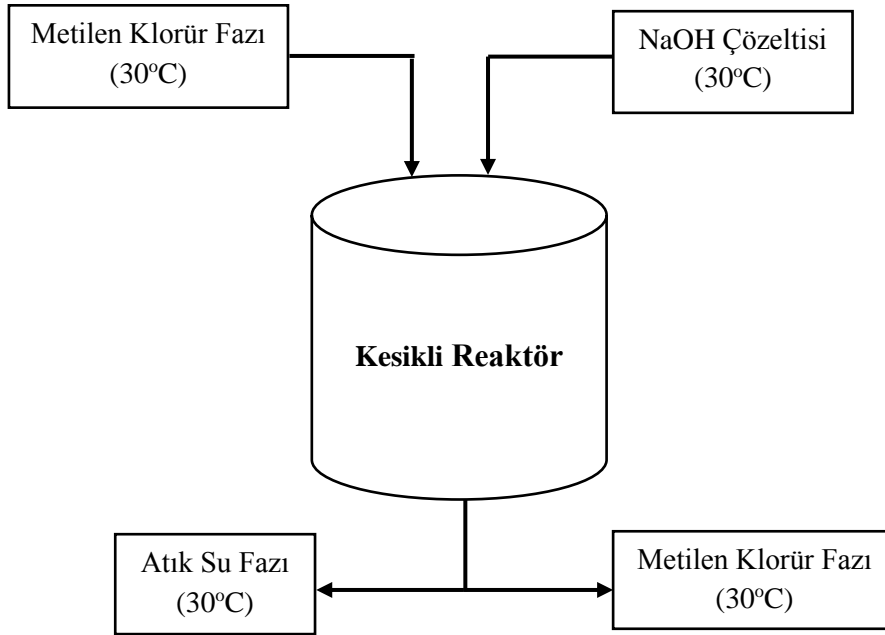


Şekil 4.8. Aşama 3-1 ve 3-2'nin akış şeması

#### **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, NaCl 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.

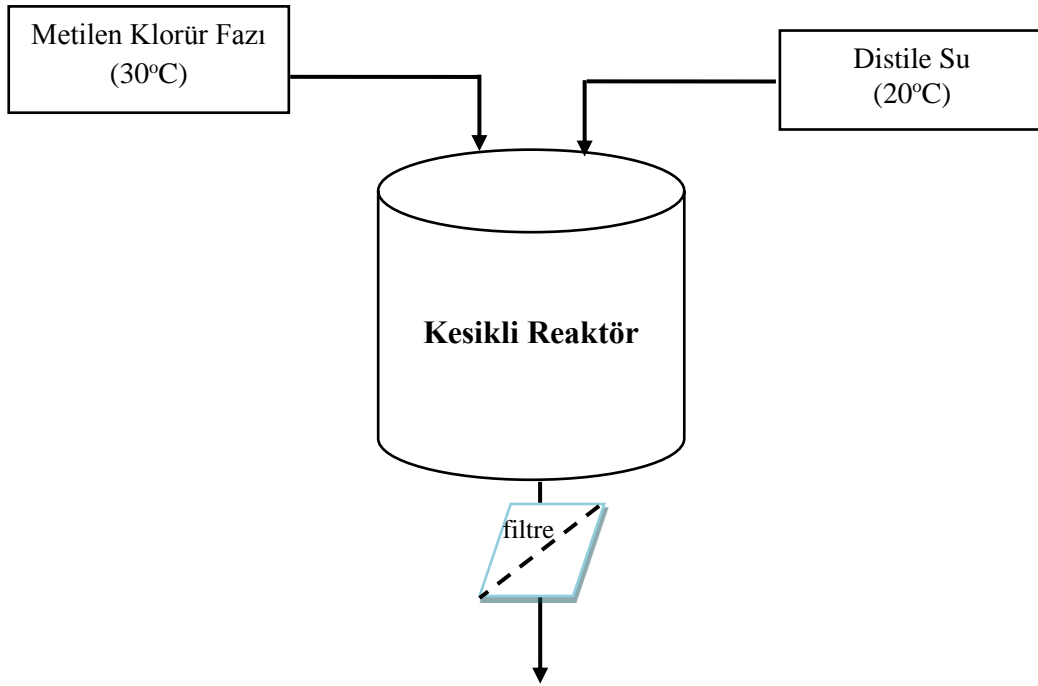


Şekil 4.9. Aşama 4'ün akış şeması

#### **5.Aşama: Distile Su ile Metilen Klorür Fazının Yıkama 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.

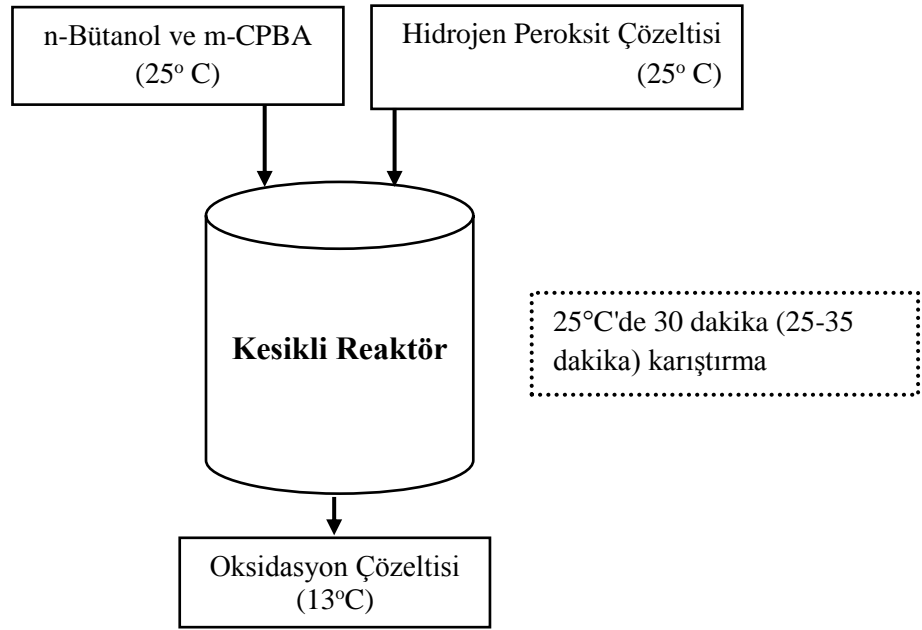
Metilen klorür fazı sıcaklığının  $13^{\circ}\text{C}$ 'de olması için çözelti soğutulur. Metilen klorür fazı gözle görünür kirlilik kalmayınca kadar reaktör içinde deiyonize su ile yıkanır. Bu şekilde metilen klorür fazı deiyonize su ile yıkanmış olur. Başlangıçta metilen klorür,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  ve  $\text{NaCl}$  içeren metilen klorür fazı yıkama işleminden sonra sadece metilen klorür ve  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  kapsar. Bu aşamadan sonra çıkan atık su fazı ise  $\text{NaCl}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  içerir.



Şekil 4.10. Aşama 5'in akış şeması

#### **Aşama 6: Oksidasyon Çözeltisinin Hazırlanması**

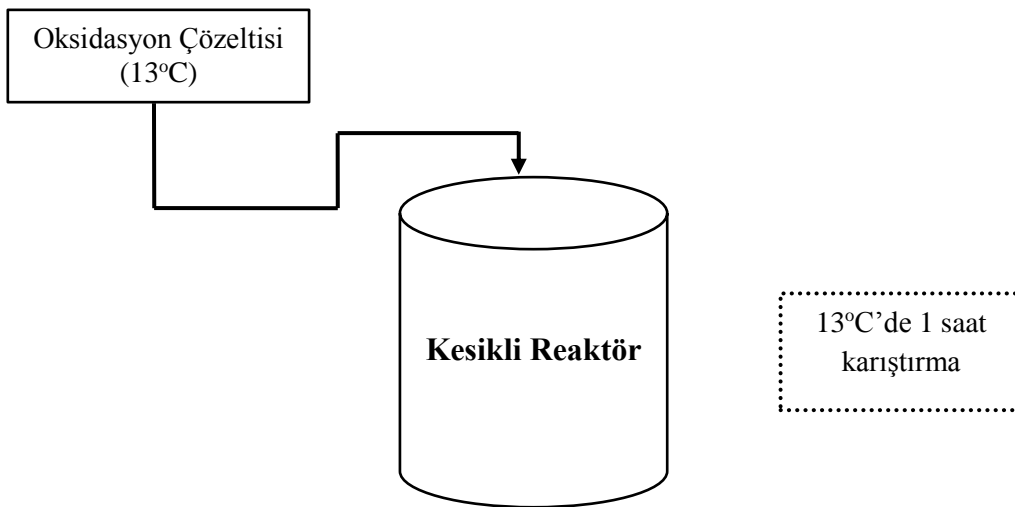
Başka bir reaktöre önce n-bütanol sonra meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) eklenir. Karışımın sıcaklığı 25°C'ye ayarlanır. Su ve aynı miktarda hidrojen peroksit ilave edilir. Hidrojen peroksit ilavesinden sonra 20-25°C'de 25-35 dakika süre ile reaktör karıştırılır. Çözelti 10-14 °C (13°C)'ye soğutulur.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



Şekil 4.11. Aşama 6'nın akış şeması

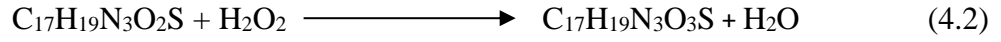
### **Aşama 7: Oksidasyon Çözeltisi İlavesi ile Reaksiyon Oluşumu (Omeprazol)**

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  $13^\circ C$  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.



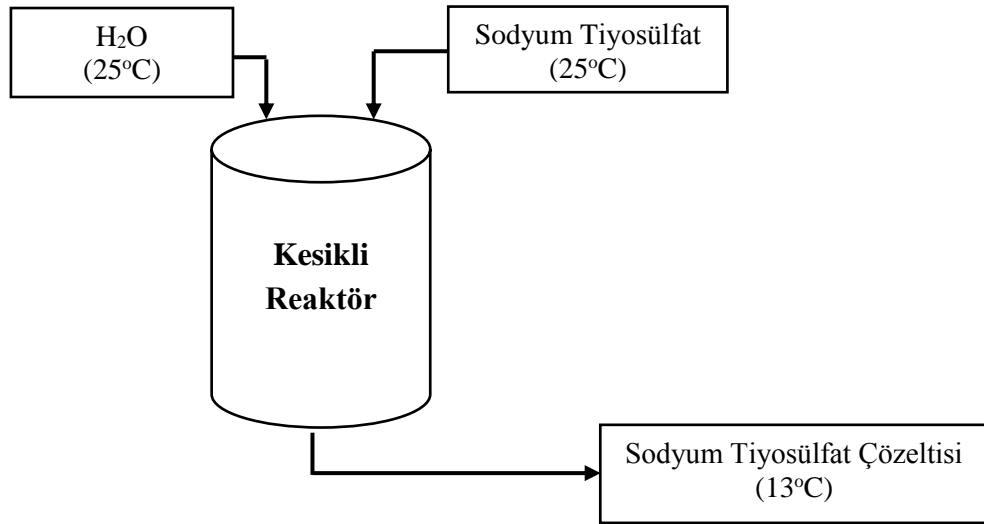
Şekil 4.12. Aşama 7'nin akış şeması





### 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<sub>2</sub>O'nun sıcaklığı 13°C'ye ayarlanır. Bunun için başka bir ceketli reaktöre önce 20°C sıcaklıkta H<sub>2</sub>O yüklenir daha sonra sıcaklığı 13°C'ye ayarlanır. Bu aşamaya ait akış şeması Şekil 4.14'te verilmiştir.



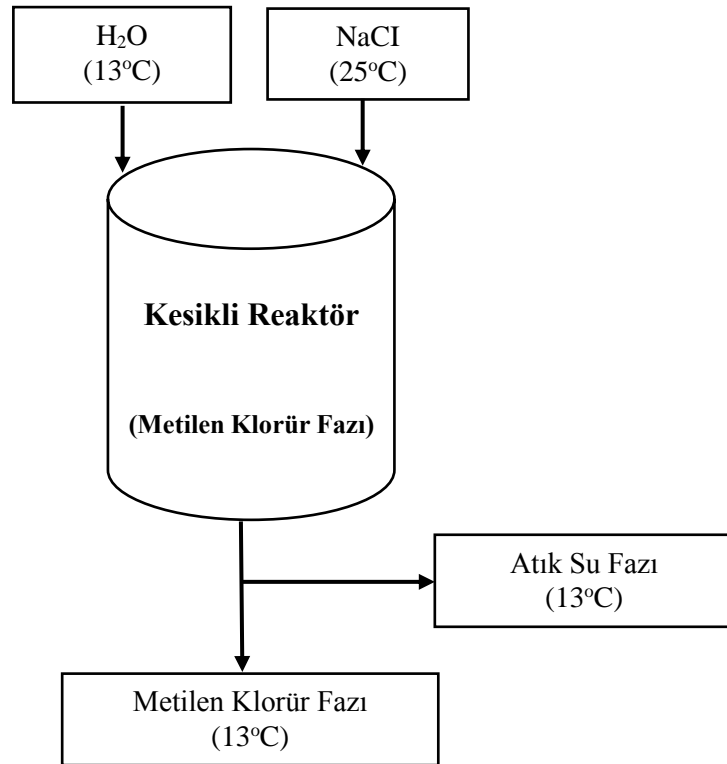
Şekil 4.14. Aşama 9'un akış şeması

### **Aşama 10: Metilen Klorür Fazının NaCl ile Yıkanması ve Metilen Klorür Fazının Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi ile Karıştırılması**

Bu aşama, metilen klorür fazının NaCl 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 NaCl Çözeltisi ile Yıkanması**

Aşama 10'nun ilk basamağında, aşama 9' da hazırlanan 13°C'deki H<sub>2</sub>O, aynı sıcaklıktaki metilen klorür fazının bulunduğu reaktöre ilave edilir. Üzerine 25°C sıcaklıkta NaCl 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<sub>2</sub>O ve NaCl eklenir ve karıştırılır. Yıkama sonunda NaCl ve safsızlık içeren su atık su fazı olarak ayrılır. Atık su fazı tesis arıtmasına gönderilir.

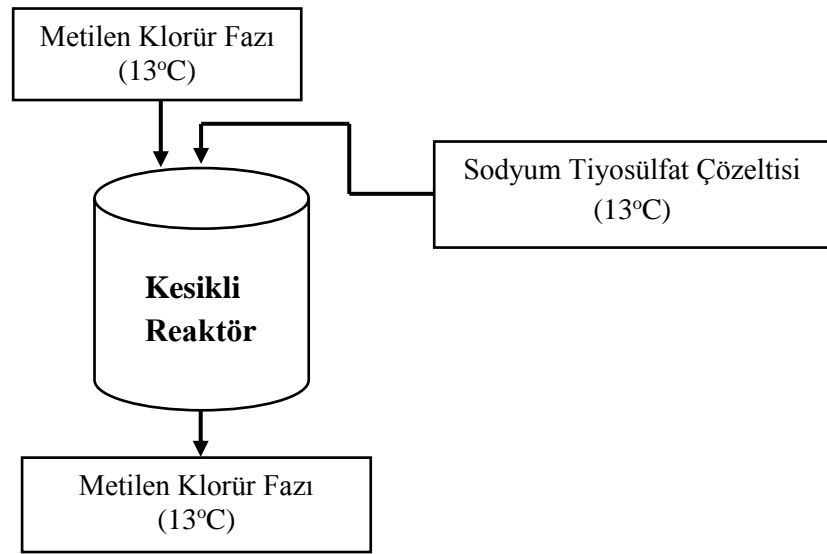


Şekil 4.15. Aşama 10-1'in akış şeması

### **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.

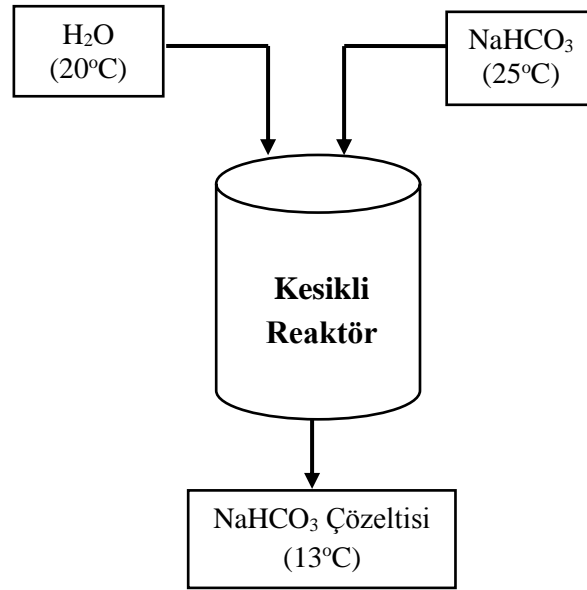


Şekil 4.16. Aşama 10-2'nin akış şeması

### **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.

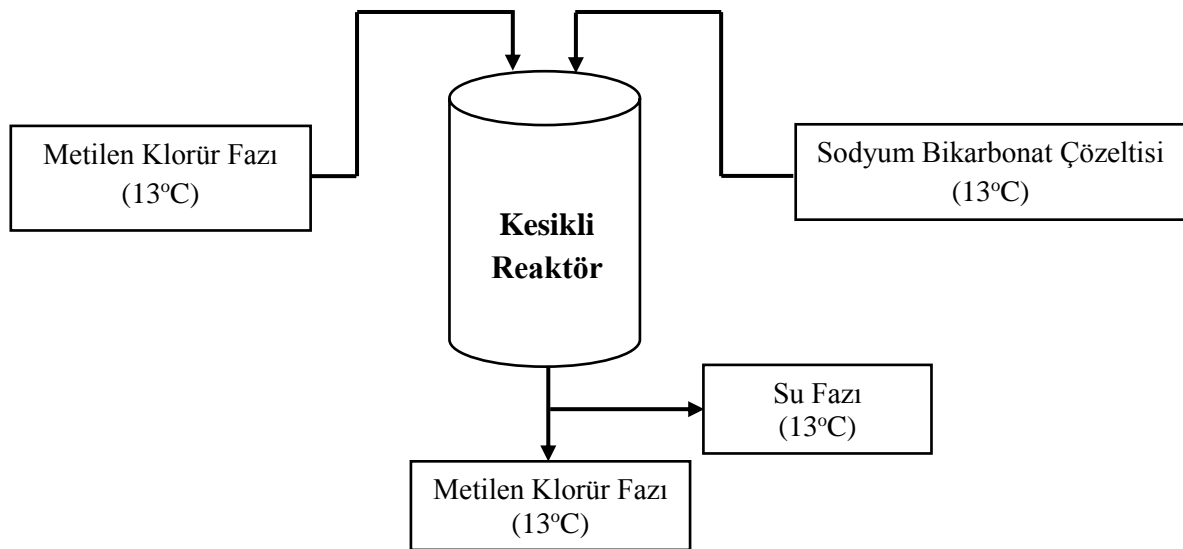


Şekil 4.17. Aşama 11'in akış şeması

### **Aşama 12: Metilen Klorür Fazı ile Sodyum Bikarbonat Çözeltisinin Karıştırılması**

Bu aşamada 13°C 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<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (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.

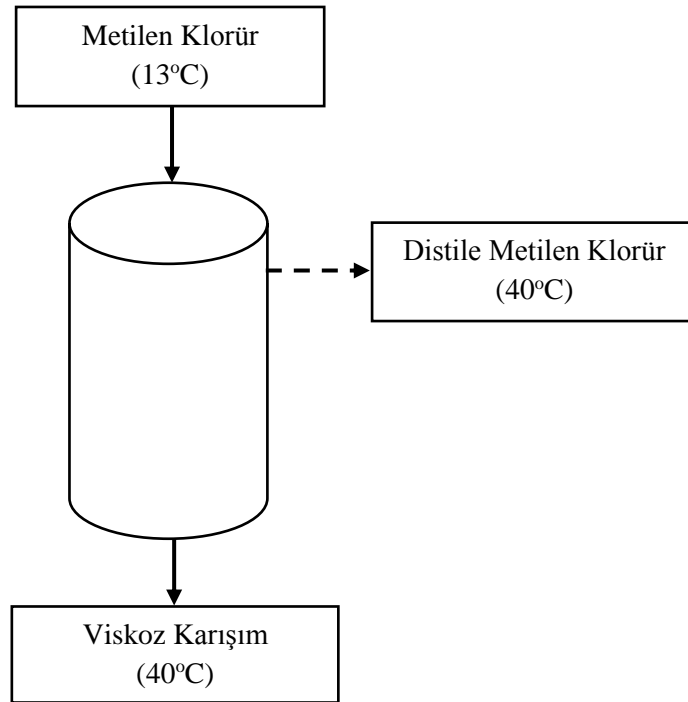


Şekil 4.18. Aşama 12'nin akış şeması

### Aşama 13: Distilasyon

Bu aşamada; metilen klorür fazındaki metilen klorürü ayırmak için metilen klorür fazına 13°C sıcaklıkta distilasyon işlemi uygulanır. Reaktör sıcaklığı 40°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.

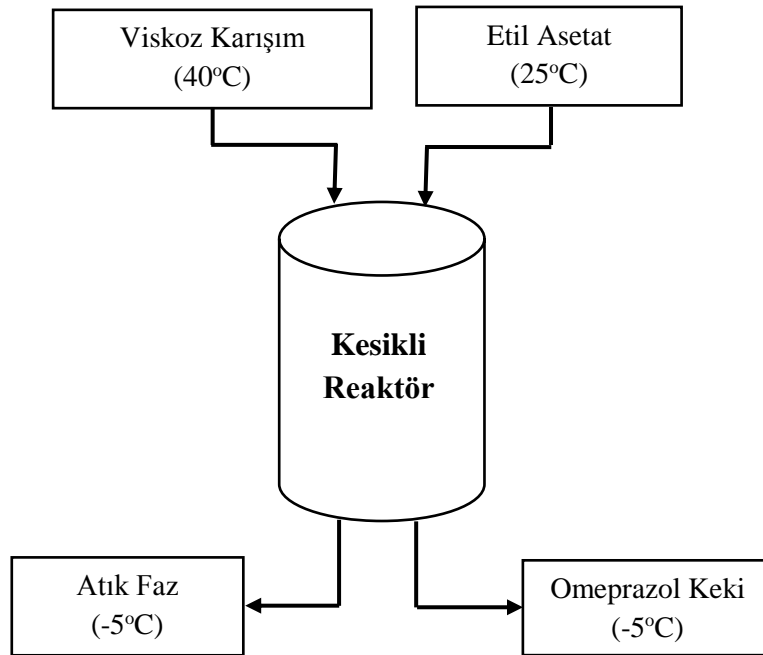


Şekil 4.19. Aşama 13'ün akış şeması

### **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  $-5^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa soğutulur ve tekrar karıştırılır. İşlem kapalı bir sistemde kesikli bir reaktörde gerçekleşir. Bir miktar n-bütanol omeprazolde nem olarak bulunur.

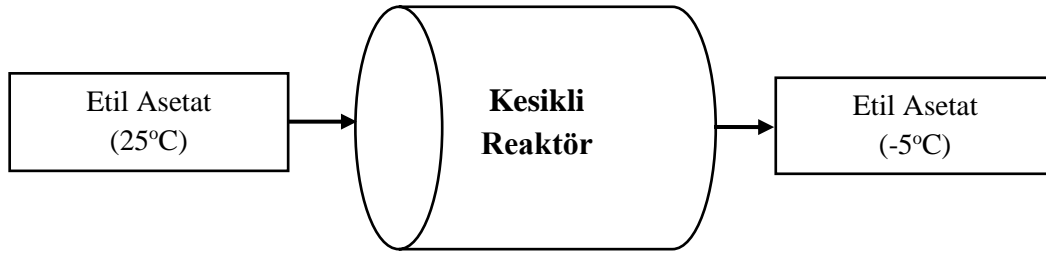
Başlanıçtaki viskoz omeprazol karışımı; omeprazol, n-bütanol, m-CPBA, sodyum tiyosülfat ve sodyum bikarbonat içerir. Karıştırma ve çöktürme işlemleri sonrasında reaktörden çıkan atık faz, etil asetat ve bir miktar n-bütanol içerir. Omeprazol keki ise; omeprazol, m-CPBA, sodyum tiyosülfat ve sodyum bikarbonat 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  $25^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktan  $-5^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa ayarlanır. Süreç akışı Şekil 4.21’de gösterilmektedir.

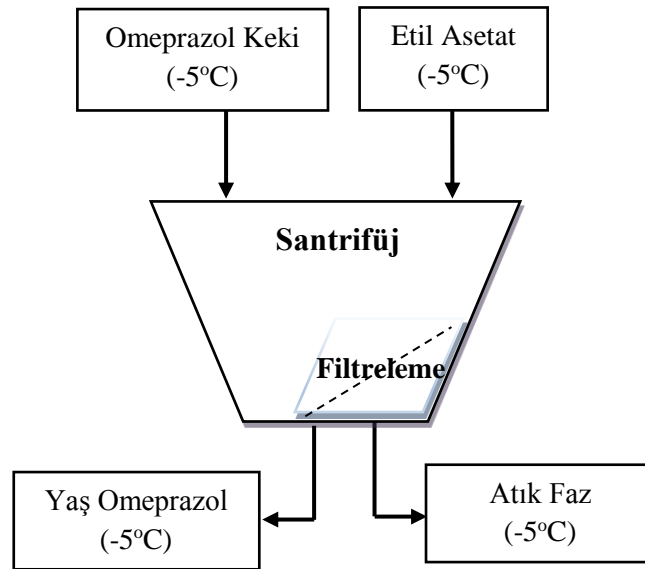


Şekil 4.21. Aşama 15'in akış şeması

### **Aşama 16: Santrifüj-Filtreleme**

Bu aşama santrifüj ve filtreleme işlemini içerir. Santrifüje süzme filtresi takılır. İşlem sonunda yaş omeprazol elde edilir. Santrifüj tankına  $-5^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta omeprazol keki beslenir ve etil asetat santrifüje yıkama amaçlı beslenir.

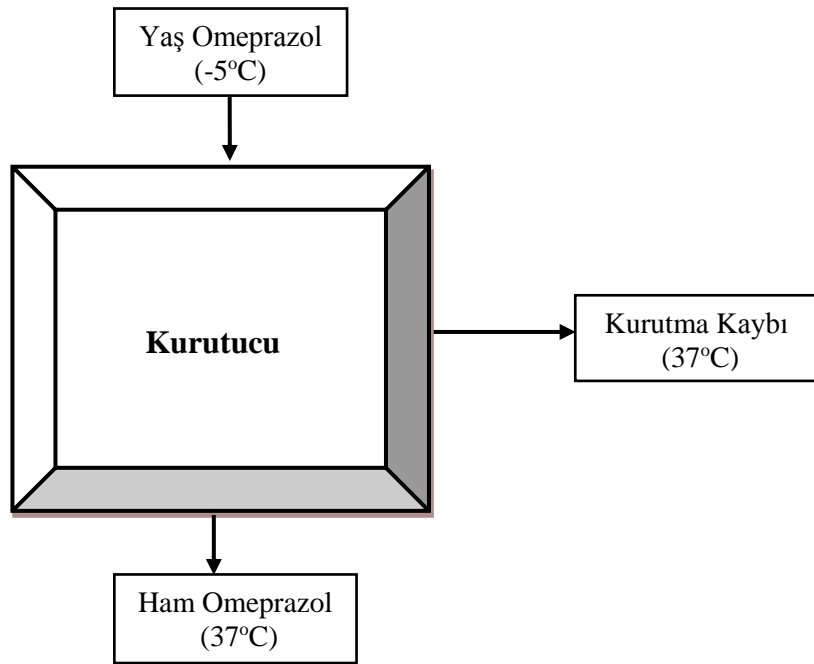
Omeprazol keki ve etil asetat  $-5^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta beslenir ve aynı sıcaklıktaki bu işlemden sonra yaş omeprazol elde edilir. Yaş ürün paslanmaz fiçilerde depolanır. Şekil 4.22'de akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Aşama 16'nın akış şeması

### Aşama 17: Kurutma

Kurutucuya  $-5^{\circ}\text{C}$ '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  $13^{\circ}\text{C}$  iken son halde  $37^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bu aşamaya ait akış şeması Şekil 4.23'de verilmiştir.



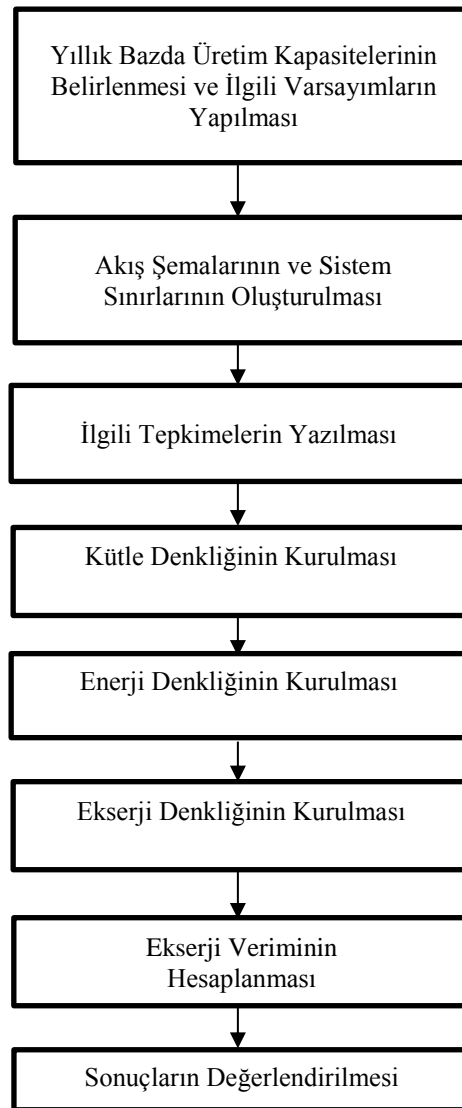
Şekil 4.23. Aşama 17'nin akış şeması



## 5. HAM OMEPRAZOL SENTEZİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ

### 5.1. Yöntem

Ham omeprazol sentezinin termodinamik analizi, aşağıda verilen akış 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.

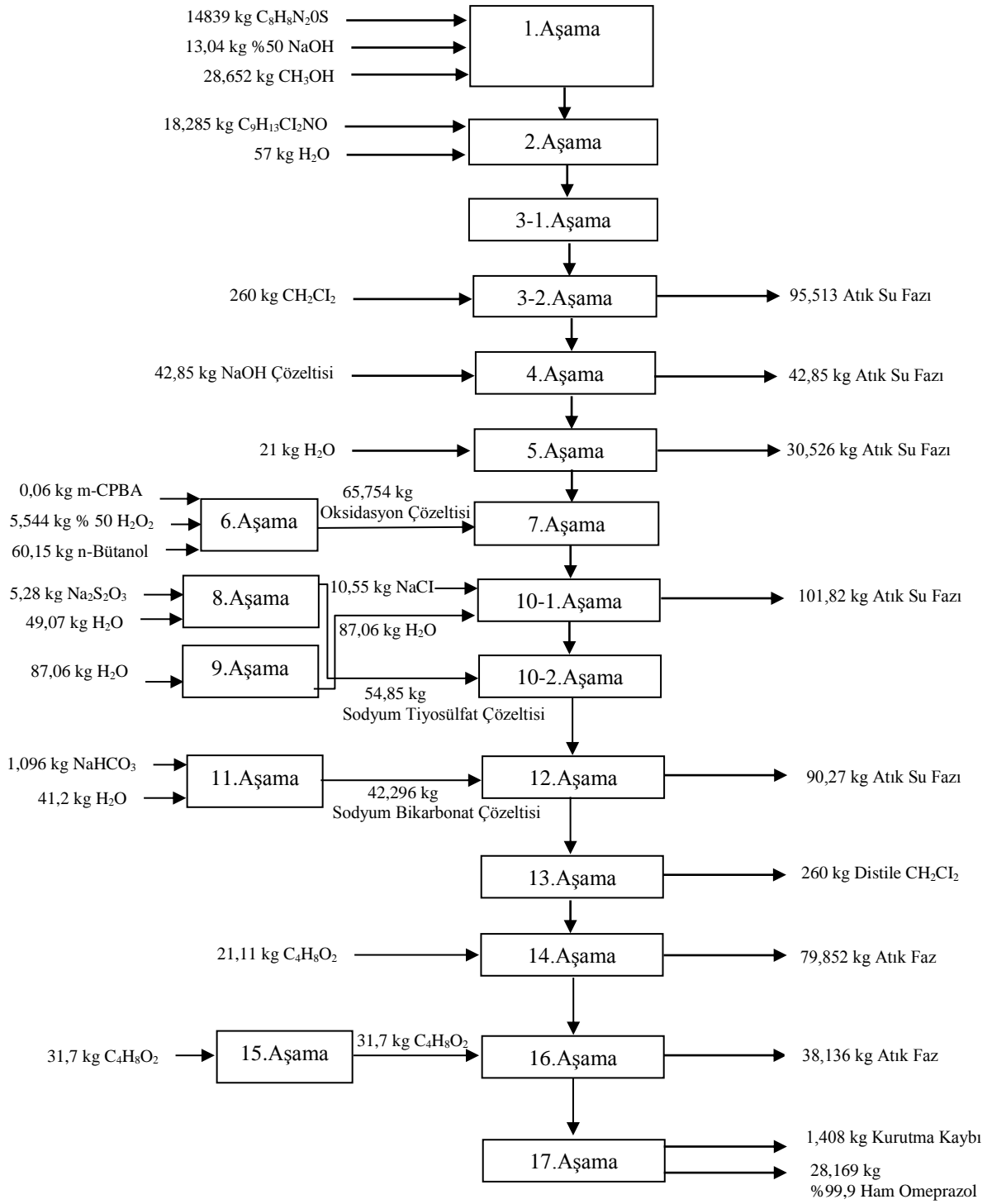


Şekil 5.1. Çalışma yönteminin akış şeması

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.

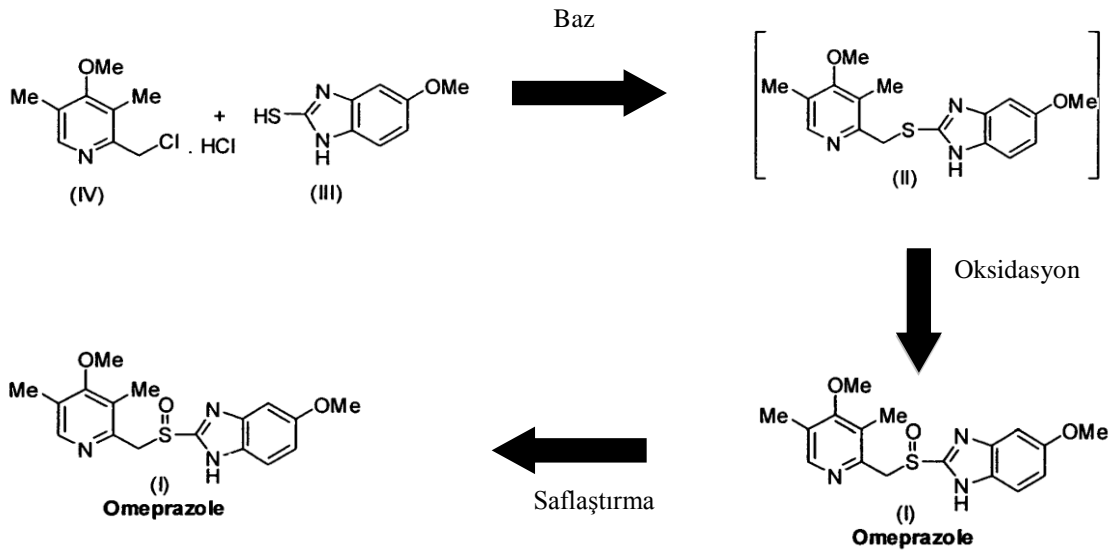
Ham omeprazol iki basamaklı tepkime ile sentezlenir. 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCl ( $C_9H_{13}Cl_2NO$ ) (IV) ile 2-merkapt-5-metoksi-benzimidazol ( $C_8H_8N_2OS$ ) (III) çözücü baz varlığında tepkimeye sokularak 5-metoksi-2-(4-metoksi-3,5-dimetilpiridin)metiltiyo)-1H-benzimidazol ( $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ ) (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

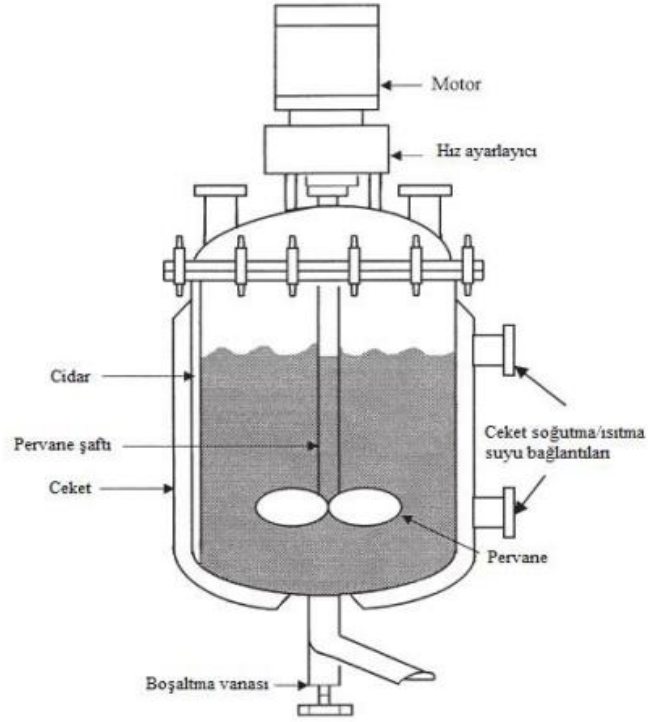
Kesikli reaktörler, daha ziyade hassas kimyasal maddelerin üretiminde, ilaç üretim endüstrisinde, biyokimya endüstrisinde kullanılan açık veya kapalı tank biçiminde reaktörlerdir. Genellikle sabit hacim şartlarında, bazı özel durumlarda ise sabit basınç altında çalışabilirler. Özellikle çok büyük reaksiyon süresi gerektiren sıvı faz reaksiyonlar için uygundur. Bir üretim sürecinin geliştirilmesinde, pahalı maddelerin üretiminde, az miktarda ürün eldeğinde ideal reaktörlerdir (Neuman ve Churchill, 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 değerdedir.
2. Karışımın yoğunluğu sabittir.
3. Ceket soğutma suyunun giriş sıcaklığı sabittir.
4. Çok iyi bir yalıtım sonucu, sistemin çevreye ısı kayıpları ihmal edilebilir düzeydedir.

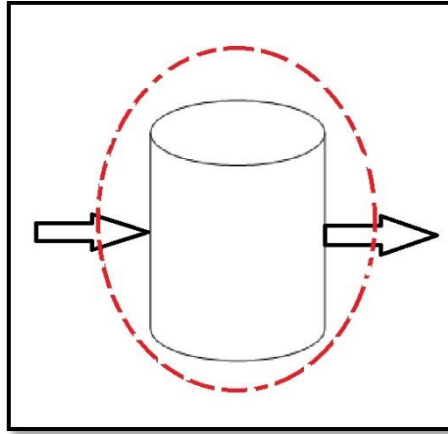
5. Safsızlıklar küçük bir miktar olduğu için hesaplama dahil edilmiştir.
6. Genellikle kullanılan tipik kesikli ceketli reaktör Şekil 5.4’de verilmiştir.



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 ( $C_p$ ) 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 denklilikleri kurulmuştur.



Şekil 5.5. Reaktör etrafında çizilen sınırlar

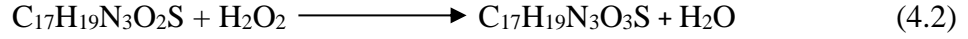
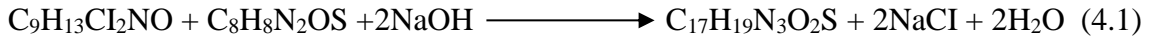
### 5.3. Ham Omeprazol Sentezinin Kütle Denkliği

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 HCl ( $C_9H_{13}Cl_2NO$ ) saflığı %99'dur.
- 6) 2-merkaptto-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:

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 piridin HCl                          | $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$            | 222,11                     |
| 2-merkapt-5-metoksi-benzimidazol  | $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$                | 180,23                     |
| Sodyum Hidroksit  | $\text{NaOH}$  | 40                         |
| Sodyum Klorür   | $\text{NaCl}$  | 58,44                      |
| Su  | $\text{H}_2\text{O}$                                     | 18,02                      |
| Omeprazol   | $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ | 345,42                     |
| 5-metoksi-2-[(4-metoksi-3,5-dimetil piridin) metiltiyo]-1H-benzimidazol | $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ | 329,42                     |
| Hidrojen Peroksit   | $\text{H}_2\text{O}_2$                                   | 34,02                      |

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

$$\text{Temel} = 240 \frac{\text{ton}}{\text{yıl}} \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} \times \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} \times \frac{1 \text{ yıl}}{8520 \text{ st}} = 28,169 \text{ kg/st } \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$$

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

$$= 28,141 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{ C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} \times \frac{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}}{345,42 \text{ kg C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}}$$

$$= 0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{ C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} \quad (\text{Ham Omeprazol})$$

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

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

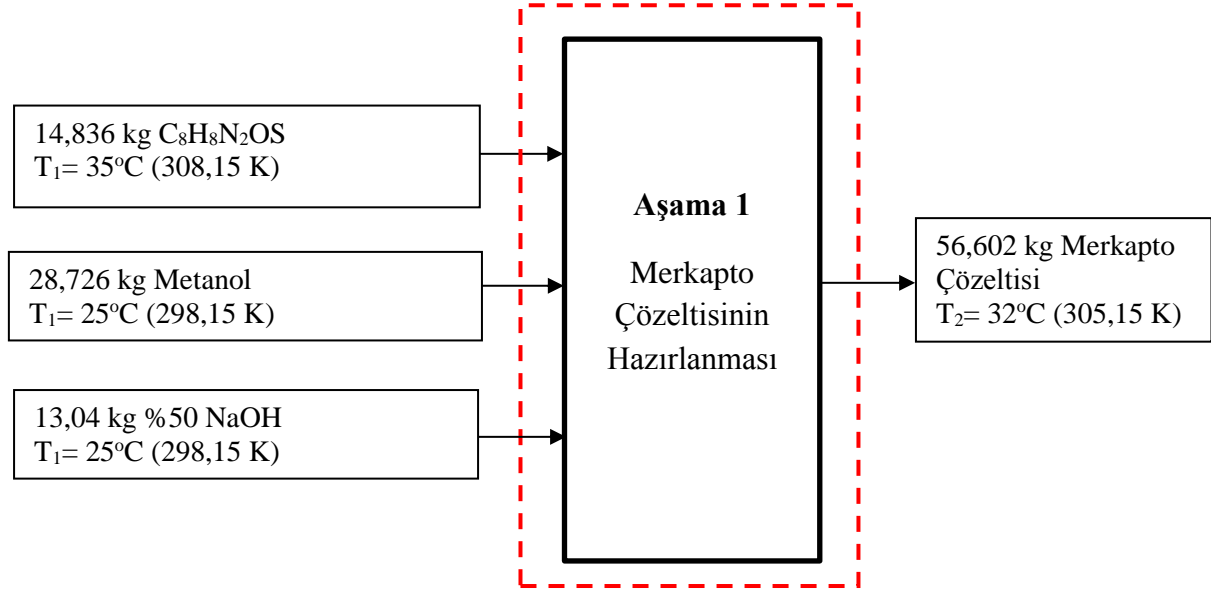
Ham omeprazol üretiminde enerji ve ekserji analizi için belirli sınırlar çizilmiş ve bu sınırlar aşamalar olarak adlandırılmıştır. Kütle, enerji ve ekserji analizleri, her aşama için yıllık bazda alınan temelle ilgili hesaplamalar ışığında operasyonel faaliyet verileri kullanılarak yapılmıştır. Her bir 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  $T_0 = T_{ref} = 25^{\circ}\text{C}$  (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  $60-80^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselir. Belli bir süre bekledikten sonra çözünme de tamamlandıktan sonra reaktör ceketine soğutma suyu bağlanarak çözelti  $25-30^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulur. Reaktöre 28,726 kg Metanol ilave edilmekte ve sıcaklık  $45-55^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselmektedir. Reaktör sıcaklığı reaktör ceketine soğutma suyu bağlanılarak  $30-35^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulur. Reaktöre  $35^{\circ}\text{C}$ 'de 14,836 kg (safsızlıkla birlikte) 2-merkapto-5-metoksi-benzimidazol ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$ ) girmekte ve  $30-35^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılarak çözünmektedir. Reaktördeki karışım sonra  $32^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulmaktadır. Reaktörden çıkış sıcaklıkları (son hal)  $32^{\circ}\text{C}$  (305,15 K)'dir. İşlem kesiklidir ve işlem süresi yaklaşık 1 saattir.

Reaktöre yukarıda belirtildiği gibi NaOH, distile su, metanol, 2-merkaptto-5-metoksi-benzimidazol girmektedir. Reaktörden merkaptto 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

| <b>İlk Hal</b>                                  |               |                                   |  |                           |
|---|---------------|-----------------------------------|--|---------------------------|
| <b>Madde</b>                                    | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub> – T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> |
| NaOH  | 6,520         | -                                 | 0  | 0                         |
| Metanol   | 28,726        | -                                 | 0  | 0                         |
| Distile Su                                      | 6,520         | -                                 | 0  | 0                         |
| C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS | 14,836        | 1,2672                            | 10                                       | 188,002                   |
| <b>Toplam</b>                                   |               |                                   |  | <b>188,002</b>            |
| <b>Son Hal</b>                                  |               |                                   |  |                           |
| <b>Madde</b>                                    | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub> – T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> |
| 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 <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS | 14,836        | 2,0039                            | 7  | 208,109                   |
| <b>Toplam</b>                                   |               |                                   |  | <b>1062,601</b>           |

### Tümleşik İntegral Çözünme Isıları

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

Bu çözünme ısıları literatürde birçok kaynakta 25°C için verilmektedir. Farklı sıcaklıklardaki çözünme entalpileri için, (derişime bağı olduğundan) çözüdüğü madde ile ilişki kurularak kazanılan veya kaybedilen enerji üzerinden hesaplanabilir. Çözeltiyeye NaOH eklendiğinde çözünme sonucu ısı açığa çıktığından NaOH çözünme entalpisi hesaplanmıştır. Ayrıca metanol ilave ile NaOH çözeltilisinin 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 (Saft İşi)**

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

Bir saatlik karıştırma için;

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

### **Aşama 1 İçin Enerji Denkliği**

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

$$Q = H_2 - (H_1 + H_{\text{çözünme}}) + W_{\text{saft}} \quad (6.1)$$

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

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

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

Sodyum hidroksitin çözünmesi nedeniyle sistem içerisinde verilen ısı reaktör içerisinde sıcaklık artışına neden olur. Sıcaklığı 32°C’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             |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı</b> | <b>-27638,106</b> |

### 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.

$$E_{x1} = m[(h_1 - h_o) - T_o(s_1 - s_o)] \quad (6.2)$$

$$E_{x2} = m[(h_2 - h_o) - T_o(s_2 - s_o)] \quad (6.3)$$

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.

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

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

| <b>İlk Hal</b>                                  |                   |                                       |   |  |
|---|-------------------|---------------------------------------|---|--|
| <b>Madde</b>                                    | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b>  |
| NaOH  | 6,520             | -                                     | -   | -  |
| Metanol   | 28,726            | -                                     | -   | -  |
| Distile Su                                      | 6,520             | -                                     | -   | -  |
| C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS | 14,836            | 1,2672                                | 0,0329  | 0,620  |
| <b>Son Hal</b>                                  |                   |                                       |   |  |
| <b>Madde</b>                                    | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/ K)</b> |
| 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 <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS | 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<sub>2</sub>O sıcaklıkları referans (ölü hal) sıcaklıkları ile aynı olduğundan (25°C)  $E_{x1NaOH} = 0$ ,  $E_{x1Metanol} = 0$ ,  $E_{x1H_2O} = 0$  olur.

$$E_{x1C_8H_8N_2OS} = (188,002)kJ - 298,15 K \cdot (0,620 \frac{kJ}{K})$$

$$E_{x1C_8H_8N_2OS} = 3,149 kJ$$

$$E_{x1} = E_{x1NaOH} + E_{x1H_2O} + E_{x1Metanol} + E_{x1C_8H_8N_2OS}$$

$$E_{x1} = 3,149 kJ$$

$$E_{x_2\text{NaOH}} = (147,271)\text{kJ} - 298,15 \text{ K} \times (0,488) \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$E_{x_2\text{NaOH}} = 1,774 \text{ kJ}$$

$$E_{x_2\text{Metanol}} = (516,177)\text{kJ} - 298,15 \text{ K} \times (1,711) \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$E_{x_2\text{Metanol}} = 6,042 \text{ kJ}$$

$$E_{x_2\text{H}_2\text{O}} = (191,044)\text{kJ} - 298,15 \text{ K} \times (0,633) \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$E_{x_2\text{H}_2\text{O}} = 2,315 \text{ kJ}$$

$$E_{x_2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} = (208,109)\text{kJ} - 298,15 \text{ K} \times (0,690) \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$E_{x_2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} = 2,386 \text{ kJ}$$

$$E_{x_2} = E_{x_2\text{NaOH}} + E_{x_2\text{H}_2\text{O}} + E_{x_2\text{Metanol}} + E_{x_2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}}$$

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

Çizelge 6.4. Aşama 1: Ekserji analizi

| Madde   | H <sub>1</sub> (kJ) | S <sub>1</sub> – S <sub>0</sub> (kJ/K) | E <sub>x1</sub> (kJ) |
|---|---------------------|--|----------------------|
| NaOH  | 0                   | -                                      | -                    |
| Metanol   | 0                   | -                                      | -                    |
| Distile Su                                      | 0                   | -                                      | -                    |
| C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS | 188,002             | 0,620                                  | 3,149                |
| <b>Toplam</b>                                   |                     |  | <b>3,149</b>         |
| Madde   | H <sub>2</sub> (kJ) | S <sub>2</sub> – S <sub>0</sub> (kJ/K) | E <sub>x2</sub> (kJ) |
| NaOH  | 147,271             | 0,488                                  | 1,774                |
| Metanol   | 516,177             | 1,711                                  | 6,042                |
| Distile Su                                      | 191,044             | 0,633                                  | 2,315                |
| C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS | 208,109             | 0,690                                  | 2,386                |
| <b>Toplam</b>                                   |                     |  | <b>12,517</b>        |

### 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.

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{E_{x2} + Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}{E_{x1} + W + Q_{\text{çözünme}} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)} \right) \right] \quad (6.4)$$

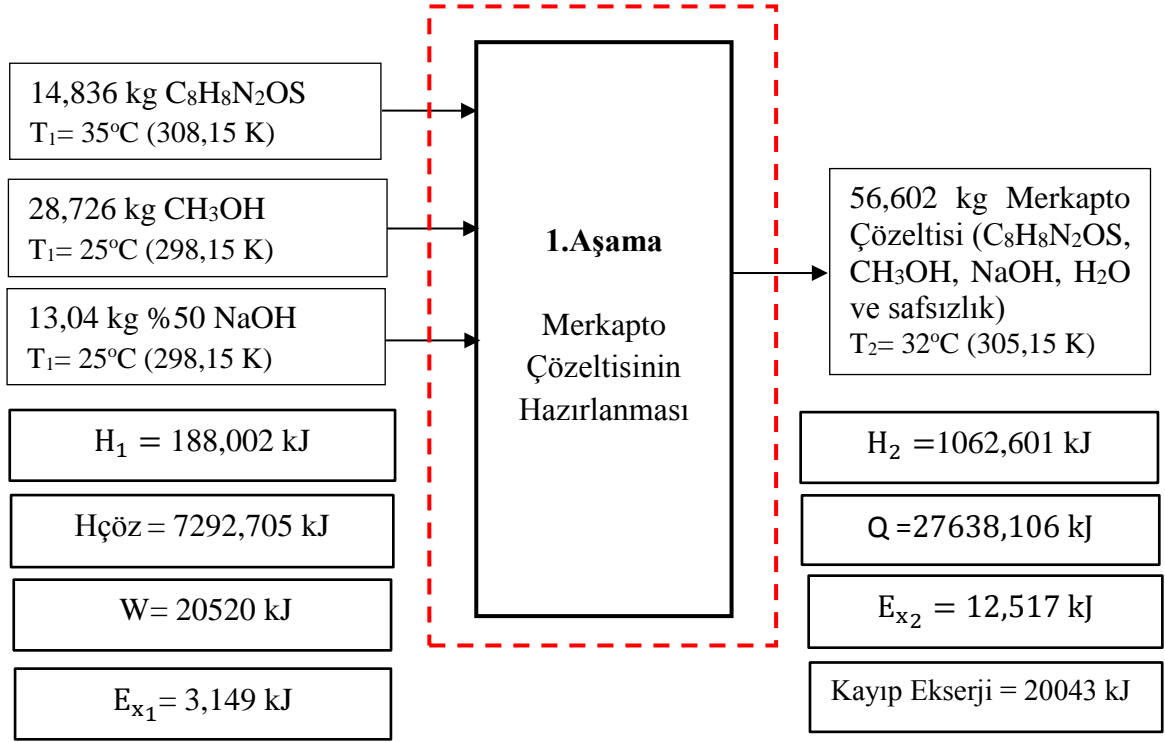
$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{12,517 + 27638,106 \left(1 - \frac{298,15}{305,15}\right)}{3,149 + 20520 + \left( (6242,659 + 1050,046) \left(1 - \frac{298,15}{305,15}\right) \right)} \right) \right] \times 100 =$$

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



$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 20690 - 647 = 20043 \text{ kJ}$$

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

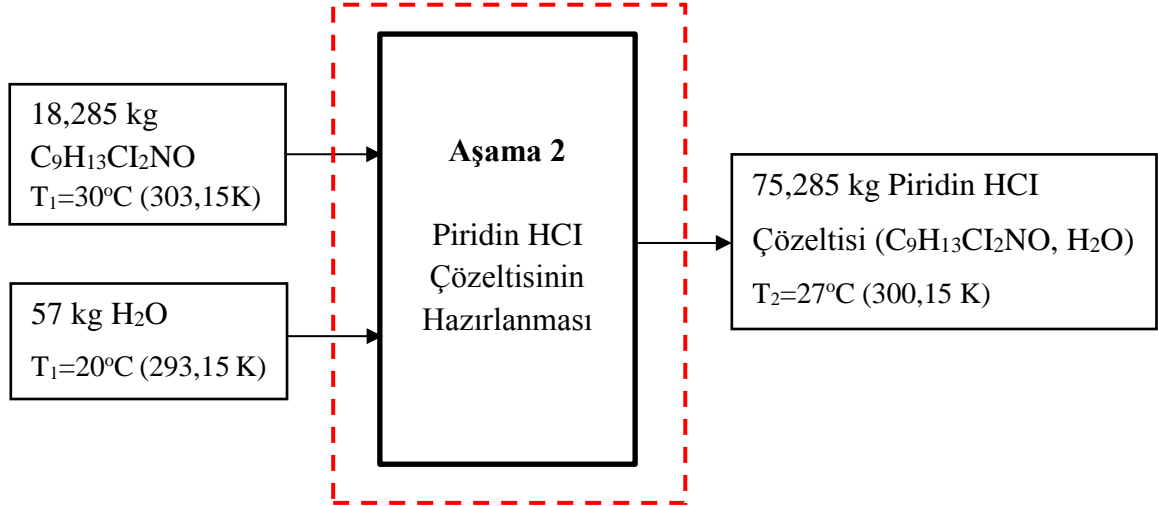
## 6.2. Aşama 2: Piridin HCl Çözeltisinin Hazırlanması, Enerji ve Ekserji Analizi

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 piridin HCl ve distile su ile çözelti hazırlanır.

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

dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCl çözeltisi çıkmaktadır. Reaktöre 3,5-dimetil-4-metoksi-2-klorometil piridin HCl ile birlikte giren safsızlık hesaplamada ihmal edilmiştir. Aşama 2 için madde miktarları 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

| <b>İlk Hal</b>                                    |               |                                   |  |                           |
|---|---------------|-----------------------------------|--|---------------------------|
| <b>Madde</b>                                      | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>1</sub>(kJ)</b>  |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 18,285        | 1,2928                            | -5                                     | 118,194                   |
| H <sub>2</sub> O                                  | 57,000        | 4,1973                            | -5                                     | -1196,231                 |
| <b>Toplam</b>                                     |               |                                   |  | <b>-1078,037</b>          |
| <b>Son Hal</b>                                    |               |                                   |  |                           |
| <b>Madde</b>                                      | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 18,285        | 2,0941                            | 2                                      | 76,581                    |
| H <sub>2</sub> O                                  | 57,000        | 4,1846                            | 2                                      | 477,044                   |
| <b>Toplam</b>                                     |               |                                   |  | <b>553,625</b>            |

### **Aşama 2: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Saft İşi)**

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

Bir saatlik karıştırma için;

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

### **Aşama 2: Enerji Denkliği**

Enerji denkliği bu aşama için düzenlenirse Denklem 6.5 elde edilir.

$$Q = H_2 - H_1 + W_{\text{saft}} \quad (6.5)$$

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 denklığı (kJ)

|  |                   |
|--|-------------------|
| İlk Halde Toplam Entalpisi             | -1078,037         |
| Son Halde Toplam Entalpisi             | 553,625           |
| Şaft işi                               | 28440             |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı</b> | <b>-26808,338</b> |

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

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

### 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 denklığı 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

| <b>İlk Hal</b>                                    |               |                                   |   |  |
|---|---------------|-----------------------------------|---|--|
| <b>Madde</b>                                      | <b>m (kg)</b> | <b>Cp<sub>ort</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b>ln <math>\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b>  |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 18,285        | 1,2928                            | 0,01663   | 0,393  |
| H <sub>2</sub> O                                  | 57,000        | 4,1973                            | -0,0169   | -4,046                                       |
| <b>Son Hal</b>                                    |               |                                   |   |  |
| <b>Madde</b>                                      | <b>m (kg)</b> | <b>Cp<sub>ort</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b>ln <math>\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/ K)</b> |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 18,285        | 2,0941                            | 0,006686  | 0,256  |
| H <sub>2</sub> O                                  | 57,000        | 4,1846                            | 0,006686  | 1,595  |

Çizelge 6.8. Aşama 2: Ekserji analizi

| <b>Madde</b>                                      | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> | <b>E<sub>x1</sub> (kJ)</b> |
|---|---------------------------|---|----------------------------|
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 118,194                   | 0,393                                       | 1,021                      |
| H <sub>2</sub> O                                  | -1196,231                 | -4,046                                      | 10,084                     |
| <b>Toplam</b>                                     |                           |   | <b>11,105</b>              |
| <b>Madde</b>                                      | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> | <b>E<sub>x2</sub> (kJ)</b> |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 76,581                    | 0,256                                       | 0,255                      |
| H <sub>2</sub> O                                  | 477,044                   | 1,595                                       | 1,495                      |
| <b>Toplam</b>                                     |                           |   | <b>1,75</b>                |

### Aşama 2: Ekserji Verimi

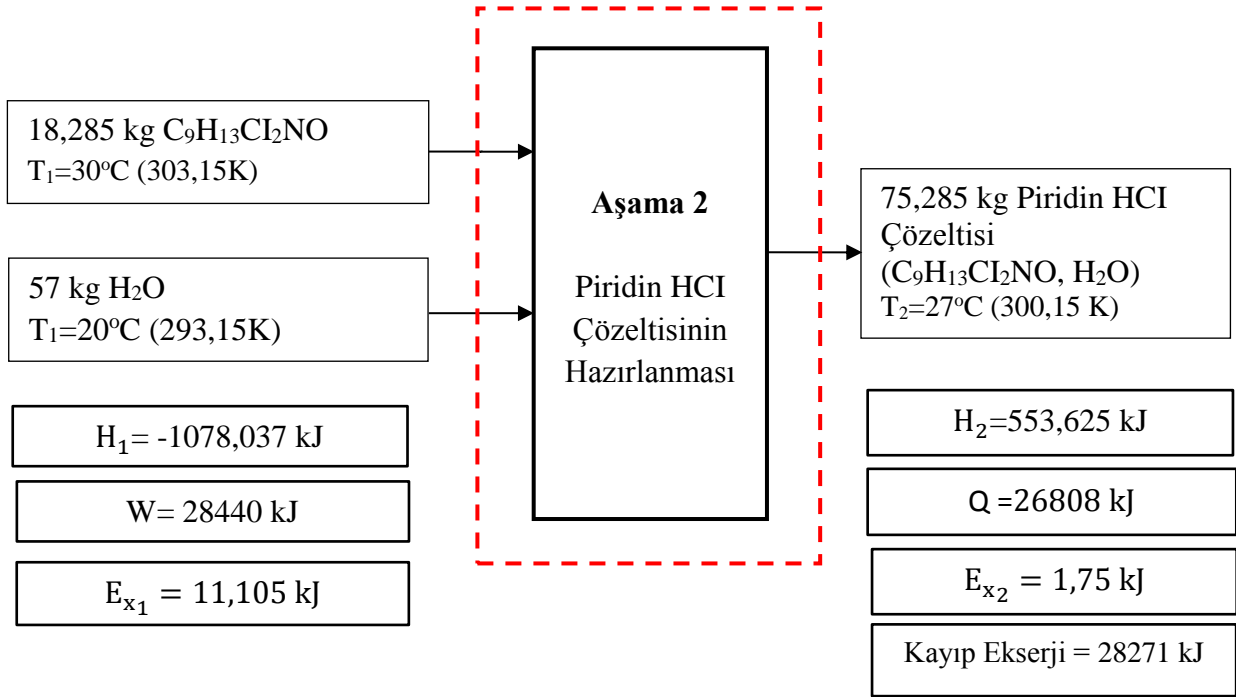
Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.8' daki veriler Denklem 3.50'de yerlerine yazılması ile bu aşama için ekserji verimi ve kayıp ekserji hesaplanmıştır.

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

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

$$\text{Kayıp Ekserji} = 28451 - 180 = 28271 \text{ kJ}$$

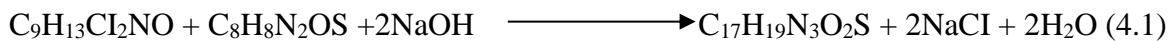
Giren her 100 birim ekserjiden  $100 - 0,63 = 99,37$  birimi tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir. Bu aşamaya sağlanan 28451 kJ ekserjinin 28271 kJ'ü kaybedilerek, 180 kJ ekserji (kullanılabilirlik) elde edilmiştir.

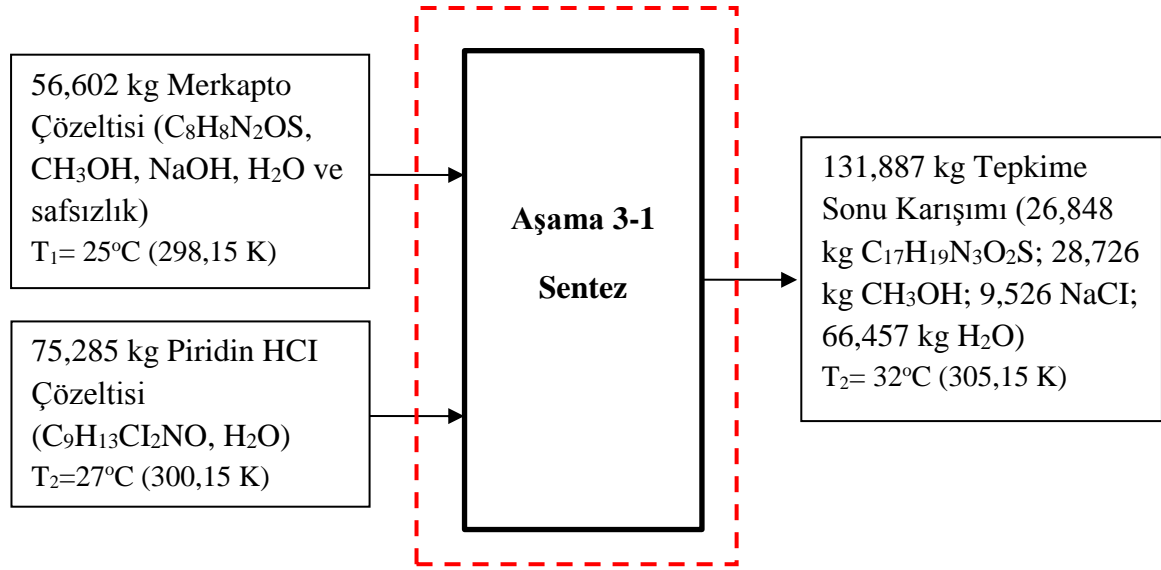


Şekil 6.4. Ham omeprazol üretimi aşama 2: Enerji ve ekserji analizi

### 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 merkaptto çözeltilisine aşama 2'de hazırlanan piridin HCl çözeltilisi eklenir ve yaklaşık bir saat karıştırılır. 56,602 kg merkaptto çözeltilisi NaOH, metanol,  $H_2O$  ve  $C_8H_8N_2OS$  içerir. 75,285 kg piridin HCl çözeltilisi  $H_2O$  ve  $C_9H_{13}Cl_2NO$  içerir. Sentez sonucunda reaktörden 5-metoksi-2-[(4-metoksi-3,5 dimetil pridin)metiltiyo]-1H benzimidazol ( $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ ), NaCl ve oluşan  $H_2O$  ile birlikte çözeltili karışımlarından gelen su ve metanol karışımı çıkar. Şekil 6.5'te madde miktarlar ve sıcaklıkları verilmiştir.





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                 | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
| $C_9H_{13}Cl_2NO$     | -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                     |
| NaCl                  | -411,153                  | -393,133                  |
| $H_2O$                | -285,830                  | -237,12                   |

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

| <b>İlk Hal</b>  |   |              |                                       |  |                               |   |
|---|---|--------------|---------------------------------------|--|-------------------------------|---|
| <b>Girenler</b>   |   | <b>m(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>1</sub><br/>(kJ)</b> | <b>H<sup>0</sup><sub>1</sub><br/>(kJ)</b> |
| Merkapto<br>Çözeltisi                                       | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS                 | 14,836       | -                                     | 0  | 0                             | -8067,070                                 |
|   | Metanol   | 28,726       | -                                     | 0  | 0                             | -   |
|   | H <sub>2</sub> O  | 6,520        | -                                     | 0  | 0                             | -   |
|   | NaOH  | 6,520        | -                                     | 0  | 0                             | -69469,426                                |
| Piridin<br>HCl<br>Çözeltisi                                 | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO               | 18,285       | 2,0941                                | 2  | 76,581                        | -21840,577                                |
|   | H <sub>2</sub> O  | 57           | 4,1846                                | 2  | 477,044                       | -   |
| <b>Toplam İlk Hal</b>                                       |   |              |                                       |  | <b>553,625</b>                | <b>-99377,073</b>                         |
| <b>Oluşum Entalpisi de İlave Edildiğinde İlk Hal Toplam</b> |   |              |                                       |  |                               | <b>-98823,448</b>                         |
| <b>Son Hal</b>  |   |              |                                       |  |                               |   |
| <b>Çıkanlar</b>   |   | <b>m(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>2</sub><br/>(kJ)</b> | <b>H<sup>0</sup><sub>2</sub><br/>(kJ)</b> |
| Tepkime<br>Sonu<br>Karışımı                                 | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848       | 1,2350                                | 7  | 232,101                       | 18028,144                                 |
|   | NaCl  | 9,526        | 0,8704                                | 7  | 58,003                        | -67019,909                                |
|   | H <sub>2</sub> O  | 66,457       | 4,1859                                | 7  | 1947,276                      | -46586,166                                |
|   | Metanol   | 28,726       | 2,5670                                | 7  | 516,177                       | -   |
| <b>Toplam Son Hal</b>                                       |   |              |                                       |  | <b>2753,557</b>               | <b>-95577,931</b>                         |
| <b>Oluşum Entalpisi de İlave Edildiğinde Son Hal Toplam</b> |   |              |                                       |  |                               | <b>-92824,374</b>                         |

### Aşama 3-1: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

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

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



### **Aşama 3-1: Sentez – Enerji Denkliği**

Enerji denkliği Denklem 3.19 ‘dan hesaplanmıştır.

$$Q - W = \sum n_2 (h_f^o + h - h^o)_2 - \sum n_1 (h_f^o + h - h^o)_1 \quad (3.19)$$

Çizelge 6.10’da elde edilen veriler ile ve bu aşama için hesaplanan shaft 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°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.

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

$$E_x(T_0, P_0) = n \left[ -\Delta G(T_0, P_0) + R T_0 \ln \left( \frac{\sum (x^o)_{\text{giren}}}{\sum (x^o)_{\text{ürün}}} \right) \right] \quad (3.46)$$

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

| <b>İlk Hal</b>              |   |                   |                                       |   |   |
|-----------------------------|---|-------------------|---------------------------------------|---|---|
| <b>Madde</b>                |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>ln(<math>\frac{T_1}{T_0}</math>)</b> | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Merkapto<br>Çözeltisi       | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS                 | -                 | 14,836                                | -                                       | 0   |
|                             | Metanol   | -                 | 28,726                                | -                                       | 0   |
|                             | H <sub>2</sub> O  | -                 | 6,520                                 | -                                       | 0   |
|                             | NaOH  | -                 | 6,520                                 | -                                       | 0   |
| Piridin HCl<br>Çözeltisi    | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO               | 2,0941            | 18,285                                | 0,0067                                  | 0,256   |
|                             | H <sub>2</sub> O  | 4,1846            | 57,000                                | 0,0067                                  | 1,595   |
| <b>Madde</b>                |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>ln(<math>\frac{T_2}{T_0}</math>)</b> | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Tepkime<br>Sonu<br>Karışımı | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848            | 1,235                                 | 0,0232                                  | 0,769   |
|                             | NaCl  | 9,526             | 0,8704                                | 0,0232                                  | 0,192   |
|                             | H <sub>2</sub> O  | 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  $RT_0 \ln(x)$  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

| Tepkimeye Girenler  | R=8,314 kJ/ kmol. K<br>T <sub>0</sub> = 298,15 K                | x    | ln x     | RT <sub>0</sub> ln(x)<br>(kJ/kmol) | n<br>(kmol) | RT <sub>0</sub> ln(x)<br>(kJ) |
|---------------------|---|------|----------|------------------------------------|-------------|-------------------------------|
|                     | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO               | 0,25 | -1,3863  | -3436,387                          | 0,0823      | -282,813                      |
|                     | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS                 | 0,25 | -1,3863  | -3436,387                          | 0,0823      | -282,813                      |
|                     | 2NaOH   | 0,50 | -0,6931  | -1718,317                          | 0,163       | -280,064                      |
| Tepkimeden Çıkanlar | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 0,20 | -1,6094  | -3989,411                          | 0,0815      | -325,145                      |
|                     | 2NaCl   | 0,40 | -0,91629 | -2271,317                          | 0,163       | -370,225                      |
|                     | 2H <sub>2</sub> O   | 0,40 | -0,91629 | -2271,317                          | 0,163       | -370,225                      |

#### Ekserji Denklemindeki 4.Terimin Hesaplanması

Kimyasal tepkimeye giren maddeler için  $E_x(T_0, P_0)$  terimi hesaplanmıştır. Standart Gibbs oluşum entalpileri Çizelge 6.19'dan alınmıştır. Denklem 3.46'daki  $R T_0 \ln \left( \frac{\sum (x^\circ)_{\text{giren}}}{\sum (x^\circ)_{\text{ürün}}} \right)$  terimi ihmal edilmiştir. Tepkimenin standart Gibbs oluşum entalpisi aşağıda hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.13'de verilmiştir.

$$\Delta G(T_0, P_0) = [\bar{g}_{C_{17}H_{19}N_3O_2S} + 2 \cdot \bar{g}_{NaCl} + 2 \cdot \bar{g}_{H_2O} - (\bar{g}_{C_9H_{13}Cl_2NO} + \bar{g}_{C_8H_8N_2OS} + 2 \cdot \bar{g}_{NaOH})]$$

$$\Delta G(T_0, P_0) = [303,8 + 2 \times (-393,133) + 2 \cdot (-237,12) - ((-185,53 + 126,2 + (2 \times -418,09)))] = (-956,706 - (-895,51)) = -61,196 \text{ kJ/mol}$$

$$e_x(T_0, P_0) = - \left( -61,196 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + R \cdot T_0 \cdot \ln[x^0]$$

$$e_x(T_0, P_0) = 61,196 \text{ kJ/mol}$$

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

|                            | <b>Madde</b>  | <b>Mol sayısı n<br/>(kmol)</b> | <b><math>e_x(T_o, P_o)</math><br/>( kJ/mol )</b> | <b><math>E_x(T_o, P_o)</math><br/>(kJ)</b> |
|----------------------------|---|--------------------------------|--|--|
| <b>Tepkimeye Girenler</b>  | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO               | 0,0823                         | 61,196   | 5036,431                                   |
|                            | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS                 | 0,0823                         | 61,196   | 5036,431                                   |
|                            | 2NaOH   | 0,163                          | 61,196   | 9974,948                                   |
| <b>Tepkimeden Çıkanlar</b> | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 0,0815                         | 61,196   | 4987,474                                   |
|                            | 2NaCl   | 0,163                          | 61,196   | 9974,948                                   |
|                            | 2H <sub>2</sub> O   | 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            |                       | $H_{1,2}$ (kJ)  | $S_{1,2} - S_0$ (kJ/ K) | $RT_0 \ln(x)$ (kJ) | $E_x(T_0, P_0)$ (kJ) |          |
|------------------|-----------------------|---|-------------------------|--------------------|----------------------|----------|
| İlk Hal Akımları | Merkapto Çözeltisi    | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS                 | 0                       | 0                  | -282,813             | 5036,431 |
|                  |                       | Metanol   | 0                       | 0                  | -                    | -        |
|                  |                       | H <sub>2</sub> O  | 0                       | 0                  | -                    | -        |
|                  |                       | NaOH  | 0                       | 0                  | -280,064             | 9974,948 |
|                  | Piridin HCl Çözeltisi | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO               | 76,581                  | 0,256              | -282,813             | 5036,461 |
|                  |                       | H <sub>2</sub> O  | 477,044                 | 1,595              | -                    | -        |
| Son Hal Akımları | Sentez Karışımı       | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 232,101                 | 0,769              | -325,145             | 4987,474 |
|                  |                       | NaCl  | 58,003                  | 0,192              | -370,225             | 9974,948 |
|                  |                       | H <sub>2</sub> O  | 1947,276                | 6,456              | -370,225             | 9974,948 |
|                  |                       | Metanol   | 516,177                 | 1,711              | -                    | -        |
| Madde            |                       | $E_{x1}$ (kJ)   |                         | $E_{x2}$ (kJ)      |                      |          |
| İlk Hal Akımları | Merkapto Çözeltisi    | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS                 | 4753,618                |                    | -                    |          |
|                  |                       | Metanol   | 0                       |                    | -                    |          |
|                  |                       | H <sub>2</sub> O  | 0                       |                    | -                    |          |
|                  |                       | NaOH  | 9694,883                |                    | -                    |          |
|                  | Piridin HCl Çözeltisi | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO               | 4753,903                |                    | -                    |          |
|                  |                       | H <sub>2</sub> O  | 1,495                   |                    | -                    |          |
| Son Hal Akımları | Sentez Karışımı       | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | -                       |                    | 4665,153             |          |
|                  |                       | NaCl  | -                       |                    | 9605,481             |          |
|                  |                       | H <sub>2</sub> O  | -                       |                    | 9627,143             |          |
|                  |                       | Metanol   | -                       |                    | 6,042                |          |
| <b>Toplam</b>    |                       | 19203,899   |                         | 23903,819          |                      |          |

### Aşama 3-1: Sentez, Ekserji Verimi

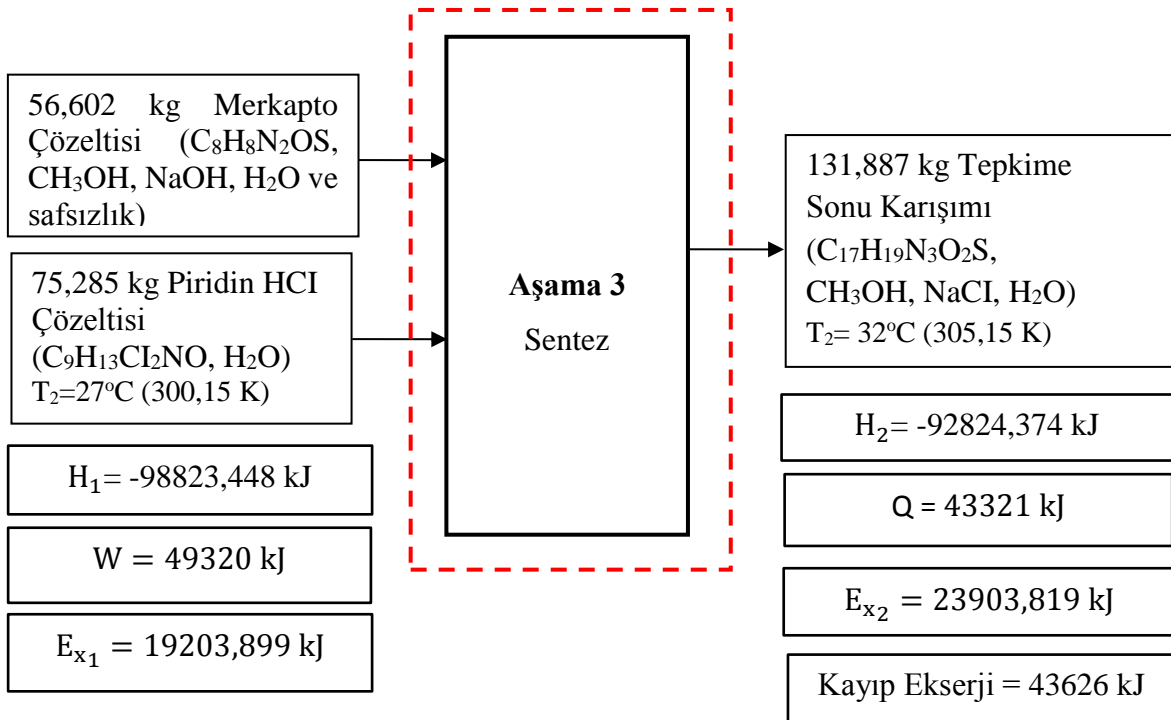
Aşama 3 için enerji ve ekserji analizi sonucu elde edilen veriler Denklem 3.50' de yerlerine konulmuştur. İkinci yasa verimi % 36,33 olarak hesaplanmıştır. Giren her 100 birim ekserjiden  $100-36,33=63,67$  birimi tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.

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

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

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 68524 - 24898 = 43626 \text{ kJ}$$

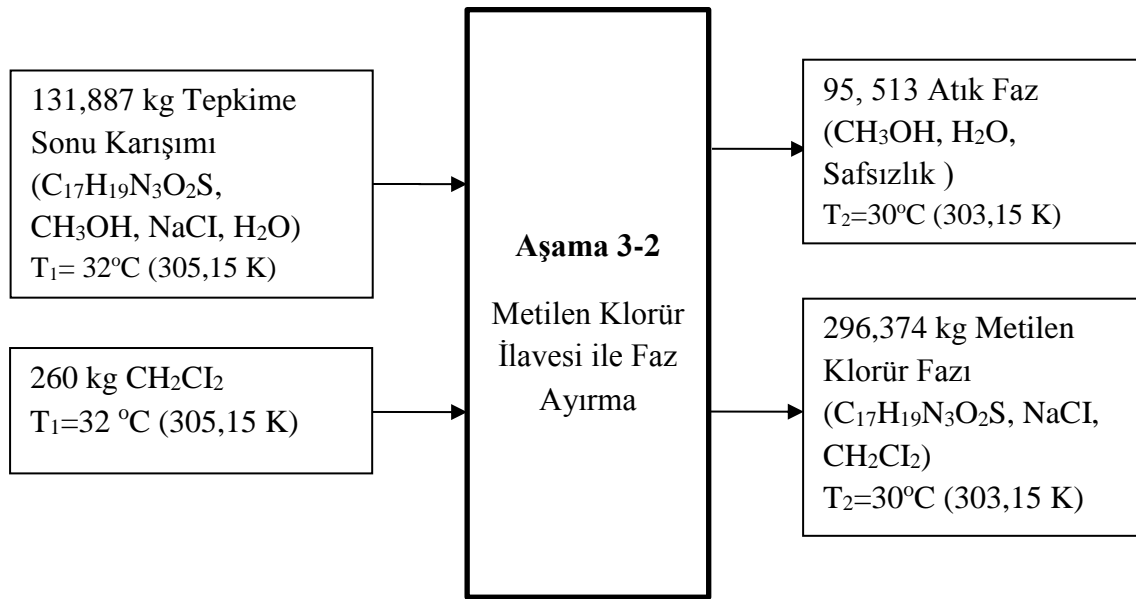
Giren 68524 kJ ekserjinin 24898 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 43626 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur.



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 ( $CH_2Cl_2$ ), omeprazol sülfür ( $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ ) ve NaCl) 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

| <b>İlk Hal</b>                              |   |                   |                                       |  |                               |
|---|---|-------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------|
| <b>Madde</b>                                |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>1</sub><br/>(kJ)</b> |
| Tepkime<br>Sonu<br>Karışımı                 | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848            | 1,235                                 | 7  | 232,101                       |
|   | NaCl  | 9,526             | 0,8704                                | 7  | 58,040                        |
|   | H <sub>2</sub> O  | 66,457            | 4,1859                                | 7  | 1947,276                      |
|   | Metanol   | 28,726            | 2,567                                 | 7  | 516,177                       |
| Metilen klorür                              |   | 260               | 1,1834                                | 7  | 2153,788                      |
| <b>Toplam İlk Hal</b>                       |   |                   |                                       |  | <b>4907,382</b>               |
| <b>Son Hal</b>                              |   |                   |                                       |  |                               |
| <b>Madde</b>                                |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b>     |
| Atık Faz                                    | Metanol   | 28,726            | 2,5601                                | 5  | 367,707                       |
|   | Su  | 66,456            | 4,1854                                | 5  | 1390,725                      |
|   | Safsızlık   | 0,331             | -                                     | 5  | -                             |
| Metilen<br>Klorür<br>Fazı                   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 28,848            | 1,235                                 | 5  | 178,136                       |
|   | Metilen klorür  | 260               | 1,1819                                | 5  | 1536,47                       |
|   | NaCl  | 9,526             | 0,8701                                | 5  | 41,443                        |
| <b>Toplam Son Hal</b>                       |   |                   |                                       |  | <b>3514,481</b>               |
| <b>Karıştırma İşİ (kJ)</b>                  |   |                   |                                       |  | <b>-117720</b>                |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)</b> |   |                   |                                       |  | <b>-119113</b>                |



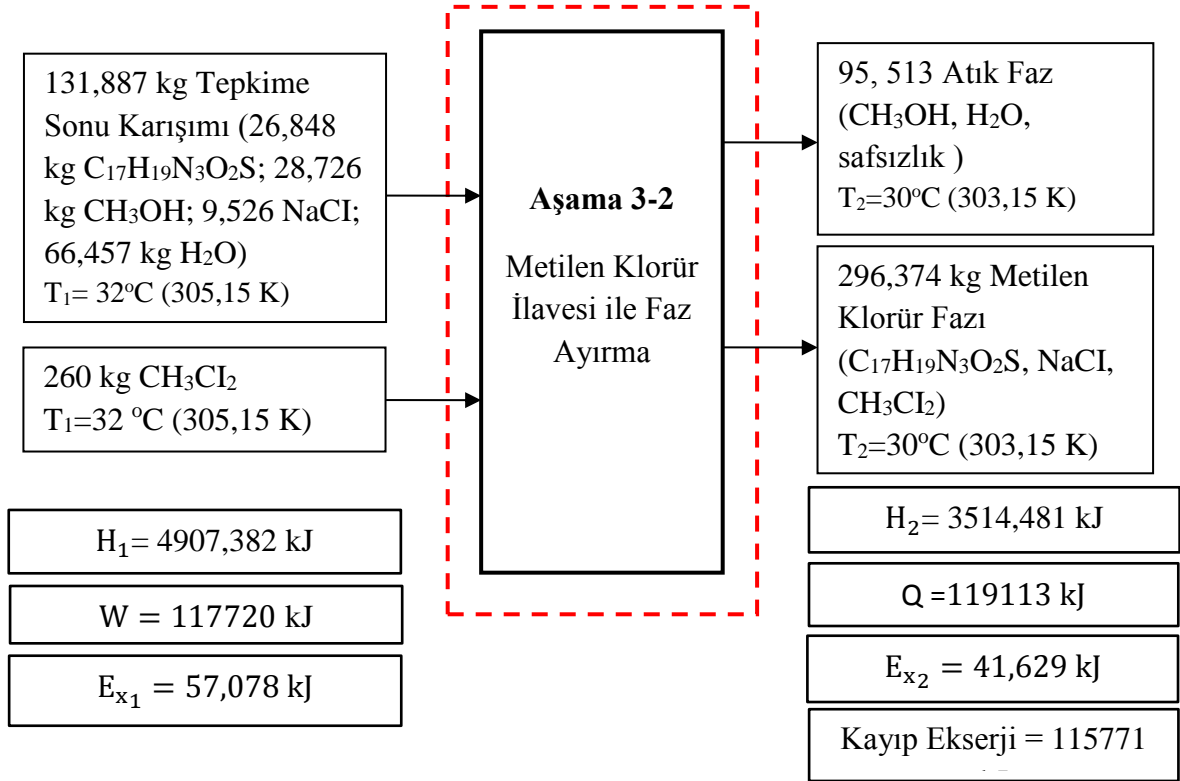
Çizelge 6.16. Aşama 3-2: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

| <b>İlk Hal</b>                  |   |                   |                                       |   |   |
|---------------------------------|---|-------------------|---------------------------------------|---|---|
| <b>Madde</b>                    |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>ln(<math>\frac{T_1}{T_0}</math>)</b> | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Tepkime Sonu<br>Karışımı        | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848            | 1,235                                 | 0,0232                                  | 0,769   |
|                                 | Safsızlık   | 0,331             | -                                     | -                                       | -   |
|                                 | NaCl  | 9,526             | 0,8704                                | 0,0232                                  | 0,192   |
|                                 | H <sub>2</sub> O  | 66,457            | 4,1859                                | 0,0232                                  | 6,456   |
|                                 | Metanol   | 28,726            | 2,567                                 | 0,0232                                  | 1,711   |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |   | 260               | 1,1834                                | 0,0232                                  | 7,140   |
| <b>Son Hal</b>                  |   |                   |                                       |   |   |
| <b>Madde</b>                    |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>ln(<math>\frac{T_2}{T_0}</math>)</b> | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| 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                         | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 28,848            | 1,235                                 | 0,0166                                  | 0,551   |
| Klorür<br>Fazı                  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260               | 1,1819                                | 0,0166                                  | 5,111   |
|                                 | NaCl  | 9,526             | 0,8701                                | 0,0166                                  | 0,138   |

Çizelge 6.17. Aşama 3-2: Ekserji analizi

| Madde                           |   | H <sub>1</sub><br>(kJ) | S <sub>1</sub> – S <sub>0</sub><br>(kJ/K) | E <sub>x1</sub><br>(kJ) |
|---------------------------------|---|------------------------|---|-------------------------|
| Tepkime<br>Sonu<br>Karışımı     | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 232,101                | 0,769                                     | 2,824                   |
|                                 | Safsızlık   | -                      | -   | -                       |
|                                 | NaCl  | 58,040                 | 0,192                                     | 0,795                   |
|                                 | H <sub>2</sub> O  | 1947,276               | 6,456                                     | 22,420                  |
|                                 | Metanol   | 516,177                | 1,711                                     | 6,042                   |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |   | 2153,788               | 7,140                                     | 24,997                  |
| <b>Toplam Ex<sub>1</sub></b>    |   |                        |   | <b>57,078</b>           |
| Madde                           |   | H <sub>2</sub><br>(kJ) | S <sub>2</sub> – S <sub>0</sub><br>(kJ/K) | E <sub>x2</sub><br>(kJ) |
| Atık Faz                        | Metanol   | 367,707                | 1,223                                     | 3,070                   |
|                                 | Su  | 1390,725               | 4,626                                     | 11,483                  |
|                                 | Safsızlık   | -                      | -   | -                       |
| Metilen<br>Klorür Fazı          | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 178,136                | 0,551                                     | 13,855                  |
|                                 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 1536,47                | 5,111                                     | 12,625                  |
|                                 | NaCl  | 41,443                 | 0,138                                     | 0,298                   |
| <b>Toplam Ex<sub>2</sub></b>    |   |                        |   | <b>41,331</b>           |
| <b>Ekserji Kaybı (kJ)</b>       |   |                        |   | <b>115771</b>           |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b>       |   |                        |   | <b>1,70</b>             |

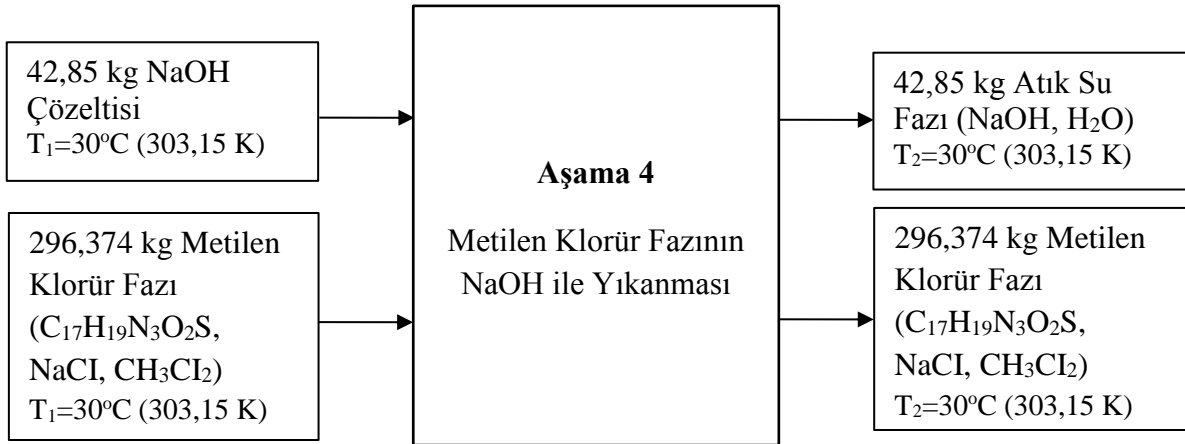
Giren 117777 kJ ekserjinin 2006 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 115771 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-1,70=98,3 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



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

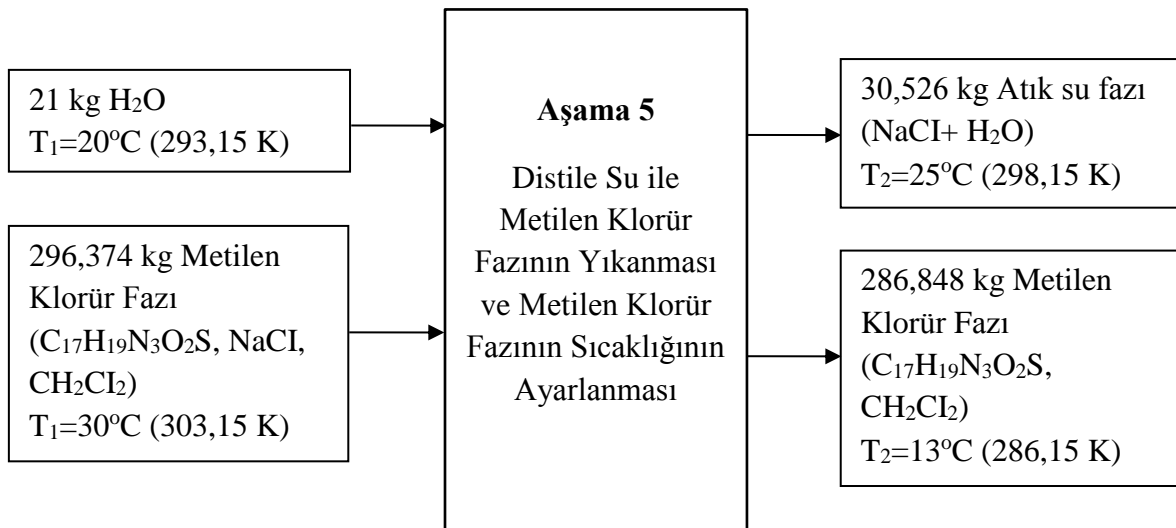
Bu aşama ile ilgili madde miktarı ve sıcaklıklar Şekil 6.9’da verilmiştir. Bu aşamada metilen klorürlü çözelti karışımı bulunan reaktöre; önce distile su, sonra sodyum hidroksit çözeltisi eklenmektedir. Reaktör karıştırılır ve dinlendirilir. Alt metilen klorür fazı ayrılır bu sayede metilen klorür fazı 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

| <b>İlk Hal</b>                              |   |                   |                                       |  |                           |
|---|---|-------------------|---------------------------------------|--|---------------------------|
| <b>Madde</b>                                |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub> – T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> |
| Reaktöre                                    | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260,000           | 1,1819                                | 5  | 1536,47                   |
| Aktarılan                                   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848            | 1,235                                 | 5  | 165,786                   |
| Metilen                                     | NaCl  | 9,526             | 0,8701                                | 5  | 41,443                    |
| Klorür Fazı                                 |   |                   |                                       |  |                           |
| H <sub>2</sub> O                            |   | 21,000            | 4,1828                                | -5   | -439,194                  |
| <b>İlk Hal Toplam</b>                       |   |                   |                                       |  | <b>1304,505</b>           |
| <b>Son Hal</b>                              |   |                   |                                       |  |                           |
| <b>Madde</b>                                |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub> – T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> |
| Atık Su                                     | H <sub>2</sub> O  | 21,000            | -                                     | 0  | 0                         |
| Fazı  | NaCl  | 9,526             | -                                     | 0  | 0                         |
| Metilen                                     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260,000           | 1,1707                                | -12  | -3652,584                 |
| Klorür                                      | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848            | 1,235                                 | -12  | -397,887                  |
| Fazı  |   |                   |                                       |  |                           |
| <b>Son Hal Toplam</b>                       |   |                   |                                       |  | <b>-4050,471</b>          |
| <b>Karıştırma İşi (kJ)</b>                  |   |                   |                                       |  | <b>-86760</b>             |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)</b> |   |                   |                                       |  | <b>-92115</b>             |

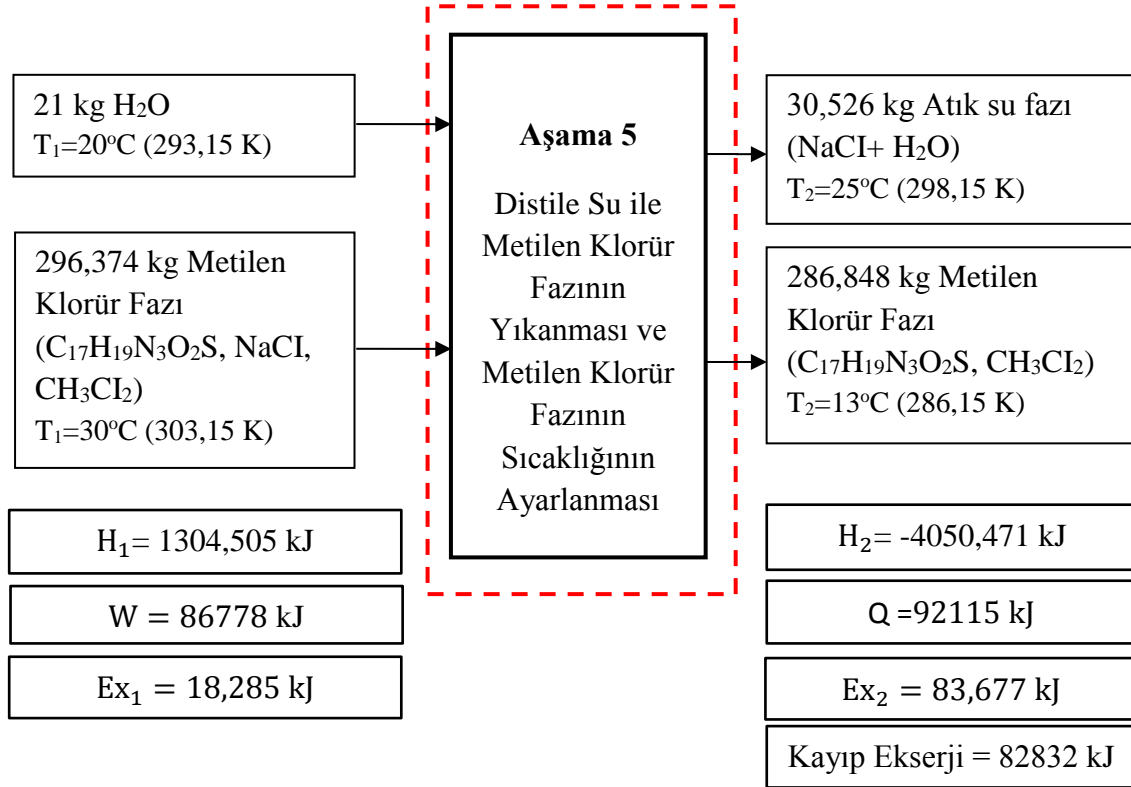
Çizelge 6.19. Aşama 5: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

| <b>İlk Hal</b>                         |   |               |                                    |   |   |
|--|---|---------------|------------------------------------|---|---|
| <b>Madde</b>                           |   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>port (kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> |
| Reaktöre Aktarılan Metilen Klorür Fazı | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260           | 1,1819                             | 0,0166  | 5,111                                       |
|  | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848        | 1,235                              | 0,0166  | 0,551                                       |
|  | NaCl  | 9,526         | 0,8701                             | 0,0166  | 0,138                                       |
| H <sub>2</sub> O                       |   | 21            | 4,1828                             | -0,0169   | -1,486                                      |
| <b>Son Hal</b>                         |   |               |                                    |   |   |
| <b>Madde</b>                           |   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>port (kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> |
| Atık Su Fazı                           | H <sub>2</sub> O  | 21            | -                                  | 0   | 0   |
|  | NaCl  | 9,526         | -                                  | 0   | 0   |
| Metilen Klorür Fazı                    | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260           | 1,1707                             | -0,0411   | -12,504                                     |
|  | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848        | 1,235                              | -0,0411   | -1,362                                      |

Çizelge 6.20. Aşama 5: Ekserji analizi

| <b>İlk Hal</b>                         |   |                           |   |                            |
|--|---|---------------------------|---|----------------------------|
| <b>Madde</b>                           |   | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> | <b>E<sub>x1</sub> (kJ)</b> |
| Reaktöre Aktarılan Metilen Klorür Fazı | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 1536,47                   | 5,111                                       | 12,625                     |
|  | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 165,786                   | 0,551                                       | 1,505                      |
|  | NaCl  | 41,443                    | 0,138                                       | 0,298                      |
| H <sub>2</sub> O                       |   | -439,194                  | -1,486                                      | 3,857                      |
| <b>İlk Hal Toplam</b>                  |   |                           |   | <b>18,285</b>              |
| <b>Son Hal</b>                         |   |                           |   |                            |
| <b>Madde</b>                           |   | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> | <b>E<sub>x2</sub> (kJ)</b> |
| Atık su fazı                           | H <sub>2</sub> O  | 0                         | 0   | 0                          |
|  | NaCl  | 0                         | 0   | 0                          |
| DCM fazı                               | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | -3652,584                 | -12,504                                     | 75,484                     |
|  | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | -397,887                  | -1,362                                      | 8,193                      |
| <b>Son Hal Toplam</b>                  |   |                           |   | <b>83,677</b>              |
| <b>Kayıp Ekserji (kJ)</b>              |   |                           |   | <b>82832</b>               |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b>              |   |                           |   | <b>4,55</b>                |

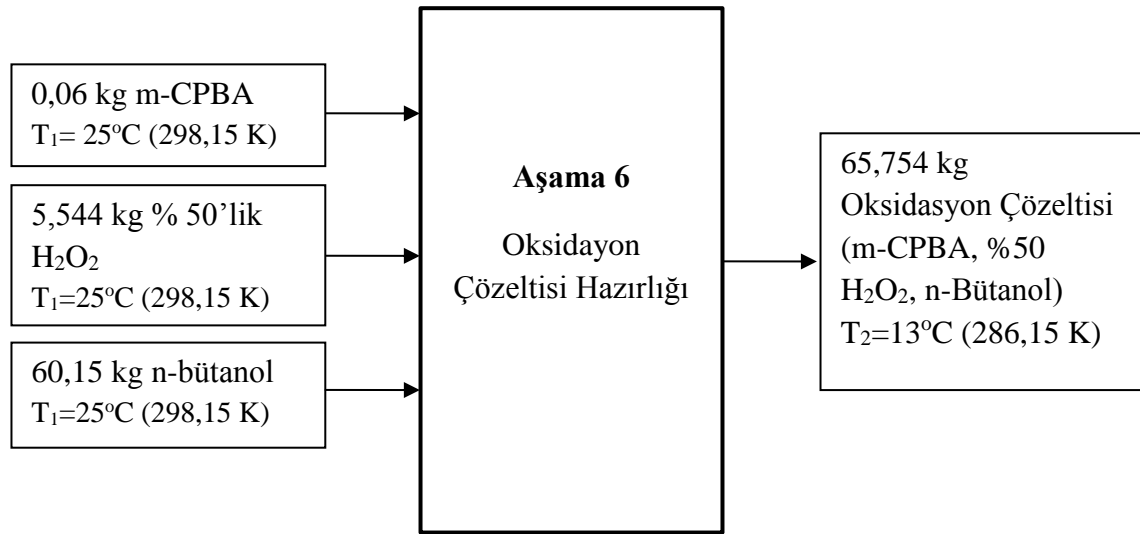
Giren 86778 kJ ekserjinin 3946 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 82832 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin  $100 - 4,55 = 95,45$  birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



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

## 6.6. Aşama 6: Oksidasyon Çözeltilisi 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

| <b>İlk Hal</b>                              |                               |                                       |  |                               |           |
|---|-------------------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------|-----------|
| <b>Madde</b>                                | <b>m<br/>(kg)</b>             | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>1</sub><br/>(kJ)</b> |           |
| m-CPBA                                      | 0,060                         | -                                     | 0  | 0                             |           |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>               | 2,772                         | -                                     | 0  | 0                             |           |
| H <sub>2</sub> O                            | 2,772                         | -                                     | 0  | 0                             |           |
| n-Bütanol                                   | 60,150                        | -                                     | 0  | 0                             |           |
| <b>İlk Hal Toplam</b>                       |                               |                                       |  | <b>0</b>                      |           |
| <b>Son Hal</b>                              |                               |                                       |  |                               |           |
| <b>Madde</b>                                | <b>m<br/>(kg)</b>             | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>2</sub><br/>(kJ)</b> |           |
| Oksidasyon<br>Çözeltisi                     | m-CPBA                        | 0,060                                 | 1,3400                                     | -12                           | -0,9648   |
|   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 2,772                                 | 1,4700                                     | -12                           | -48,898   |
|   | H <sub>2</sub> O              | 2,772                                 | 4,1809                                     | -12                           | -139,073  |
|   | n-Bütanol                     | 60,150                                | 2,3666                                     | -12                           | -1708,212 |
| <b>Son Hal Toplam</b>                       |                               |                                       |  | <b>-1897,148</b>              |           |
| <b>Çözünme Isısı (kJ)</b>                   |                               |                                       |  | <b>354,689</b>                |           |
| <b>Karıştırma İşi (kJ)</b>                  |                               |                                       |  | <b>-28440</b>                 |           |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)</b> |                               |                                       |  | <b>-30692</b>                 |           |



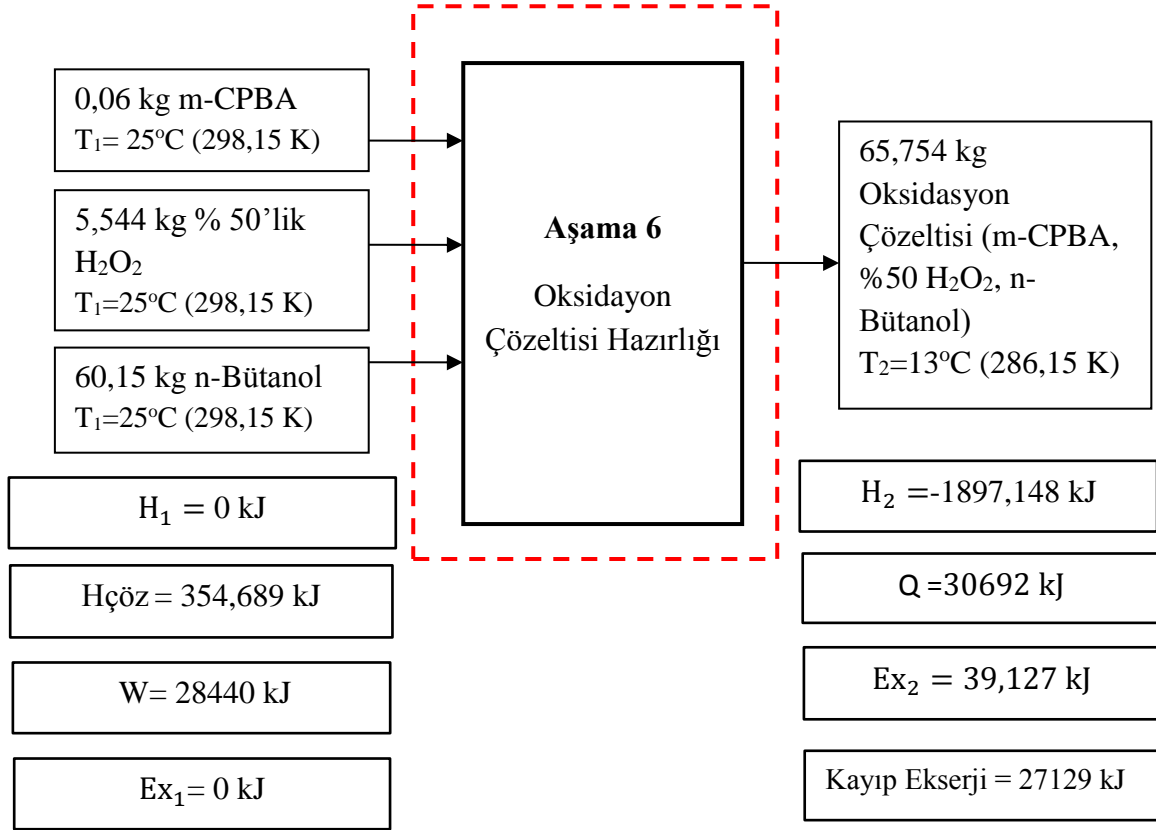
Çizelge 6.22. Aşama 6: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

| <b>İlk Hal</b>                |                               |                   |                         |   |  |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------|---|--|
| <b>Madde</b>                  |                               | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>Cp<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b><math>S_1 - S_0</math><br/>(kJ/K)</b> |
| m-CPBA                        |                               | 0,060             | -                       | 0   | 0  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |                               | 2,772             | -                       | 0   | 0  |
| H <sub>2</sub> O              |                               | 2,772             | -                       | 0   | 0  |
| n-bütanol                     |                               | 60,15             | -                       | 0   | 0  |
| <b>Son Hal</b>                |                               |                   |                         |   |  |
| <b>Madde</b>                  |                               | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>Cp<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b><math>S_2 - S_0</math><br/>(kJ/K)</b> |
| Oksidasyon<br>Çözültisi       | m-CPBA                        | 0,060             | 1,3400                  | -0,0411   | -0,0033                                  |
|                               | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 2,772             | 1,4700                  | -0,0411   | -0,167                                   |
|                               | H <sub>2</sub> O              | 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

| <b>İlk Hal</b>                |                               |                           |                                      |                            |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| <b>Madde</b>                  |                               | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> | <b><math>S_1 - S_0</math> (kJ/K)</b> | <b>E<sub>x1</sub> (kJ)</b> |
| m-CPBA                        |                               | 0                         | 0                                    | 0                          |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |                               | 0                         | 0                                    | 0                          |
| H <sub>2</sub> O              |                               | 0                         | 0                                    | 0                          |
| n-Bütanol                     |                               | 0                         | 0                                    | 0                          |
| <b>İlk Hal Toplam</b>         |                               |                           |                                      | <b>0</b>                   |
| <b>Son Hal</b>                |                               |                           |                                      |                            |
| <b>Madde</b>                  |                               | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> | <b><math>S_2 - S_0</math> (kJ/K)</b> | <b>E<sub>x2</sub> (kJ)</b> |
| Oksidasyon<br>Çözültisi       | m-CPBA                        | -0,9648                   | -0,0033                              | 0,0191                     |
|                               | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | -48,898                   | -0,167                               | 0,893                      |
|                               | H <sub>2</sub> O              | -139,073                  | -0,476                               | 2,846                      |
|                               | n-Bütanol                     | -1708,212                 | -5,848                               | 35,369                     |
| <b>Son Hal Toplam</b>         |                               |                           |                                      | <b>39,127</b>              |
| <b>Kayıp Ekserji (kJ)</b>     |                               |                           |                                      | <b>27129</b>               |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b>     |                               |                           |                                      | <b>4,66</b>                |

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.



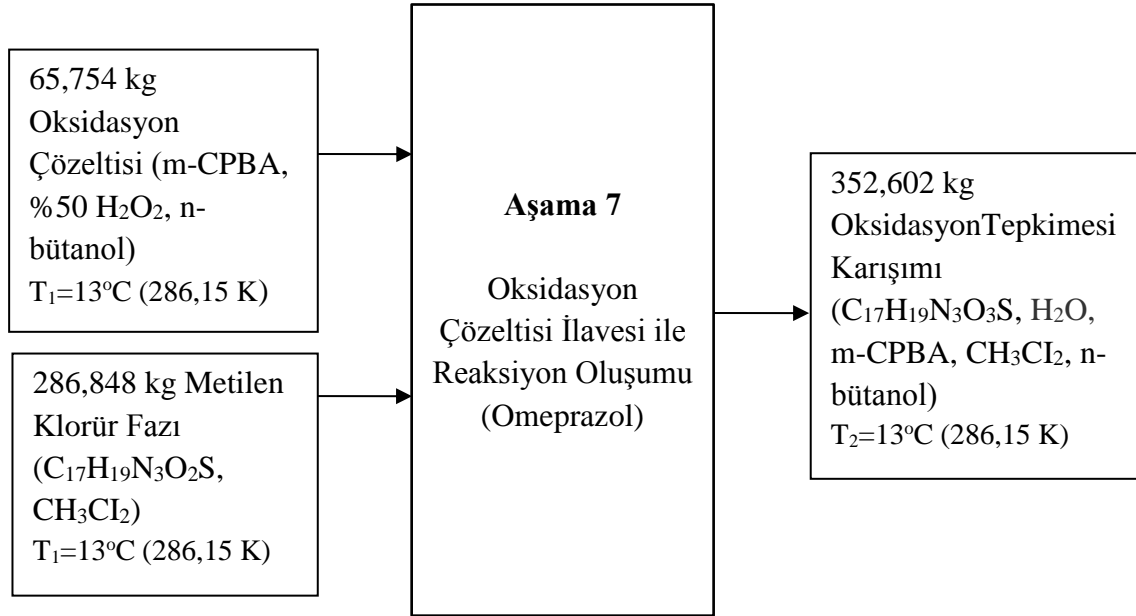
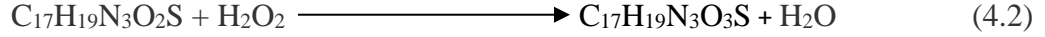
Şekil 6.13. Ham omeprazol sentezi aşama 6: Enerji ve ekserji analizi

### 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 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ) 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  $13^\circ\text{C}$ 'ye (286,15 K) soğutulmuştur. Bu aşamada da sıcaklığın  $13^\circ\text{C}$ '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.



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

| <b>İlk Hal</b>  |  |                        |                                       |  |                               |   |
|---|--|------------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------|---|
| <b>Madde</b>  |  | <b>m<br/>(kg)</b>      | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>1</sub><br/>(kJ)</b> | <b>H<sup>0</sup><sub>1</sub><br/>(kJ)</b> |
| Metilen Klorür Fazı   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  | 260,000                | 1,1707                                | -12  | -3652,584                     | -   |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S                      | 26,848                 | 1,2350                                | -12  | -397,887                      | 18020,758                                 |
| Oksidasyon Çözeltisi  | m-CPBA   | 0,060                  | 1,3400                                | -12  | -0,965                        | -   |
|   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 2,772                  | 1,4700                                | -12  | -48,898                       | -23305,822                                |
|   | H <sub>2</sub> O   | 2,772                  | 4,1809                                | -12  | -139,073                      | -   |
|   | n-Bütanol  | 60,150                 | 2,3666                                | -12  | -1708,212                     | -   |
| <b>Toplam İlk Hal</b>                                       |  |                        |                                       |  | <b>-5947,619</b>              | <b>-5285,064</b>                          |
| <b>Oluşum Entalpisi de İlave Edildiğinde İlk Hal Toplam</b> |  |                        |                                       |  |                               | <b>-11232,683</b>                         |
| <b>Son Hal</b>  |  |                        |                                       |  |                               |   |
| <b>Madde</b>  |  | <b>Kütle<br/>m(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub><br/>(kJ/kg.K)</b>    | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>2</sub><br/>(kJ)</b> | <b>H<sup>0</sup><sub>2</sub><br/>(kJ)</b> |
| Oksidasyon Tepkimesi Karışımı                               | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S<br>(%99,9 Omeprazol) | 28,169                 | 1,2260                                | -12  | -414,422                      | 18724,006                                 |
|   | H <sub>2</sub> O + diğer safsızlıklar  | 4,223                  | 4,1809                                | -12  | -211,871                      | -23285,152                                |
|   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  | 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                     | -   |
| <b>Toplam Son Hal</b>                                       |  |                        |                                       |  | <b>-5988,054</b>              | <b>-4561,146</b>                          |
| <b>Oluşum Entalpisi de İlave Edildiğinde Son Hal Toplam</b> |  |                        |                                       |  |                               | <b>-10549,200</b>                         |

### **Aşama 7: Karıştırıcı İçin Güç Gereksinimi (Şaft İşi)**

Reaktöre giren akımların yoğunlukları hesaba katılarak belirlenen hacim ~ 297 m<sup>3</sup> tür (Bkz. Ek Açıklama–D). Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,10 kW/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur (Sinnott ve Towler, 2013).

Bir saatlik karıştırma için;

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

### **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°C’de kalması için reaktörden 106237,517 kJ ısının alınması gerekir.

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

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

### **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

| <b>İlk Hal</b>                |   |                         |   |  |   |
|-------------------------------|---|-------------------------|---|--|---|
| <b>Madde</b>                  |   | <b>m</b><br><b>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort</b><br><b>(kJ/kg.K)</b> | <b>ln</b> $\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$ | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> |
| Metilen Klorür Fazı           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 260,000                 | 1,1707                                      | -0,0411                                  | -12,504   |
|                               | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S                   | 26,848                  | 1,2350                                      | -0,0411                                  | -1,362  |
| Oksidasyon Çözeltisi          | m-CPBA  | 0,060                   | 1,3400                                      | -0,0411                                  | -0,0033   |
|                               | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 2,772                   | 1,4700                                      | -0,0411                                  | -0,167  |
|                               | H <sub>2</sub> O  | 2,772                   | 4,1809                                      | -0,0411                                  | -0,476  |
|                               | n-Bütanol   | 60,150                  | 2,3666                                      | -0,0411                                  | -5,848  |
| <b>Son Hal</b>                |   |                         |   |  |   |
| <b>Madde</b>                  |   | <b>m</b><br><b>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort</b><br><b>(kJ/kg.K)</b> | <b>ln</b> $\left(\frac{T_2}{T_0}\right)$ | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> |
| Oksidasyon Tepkimesi Karışımı | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (%99,9 Omeprazol) | 28,169                  | 1,2260                                      | -0,0411                                  | -1,419  |
|                               | H <sub>2</sub> O + diğer safsızlıklar   | 4,223                   | 4,1809                                      | -0,0411                                  | -0,725  |
|                               | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 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  $RT_0 \ln(x)$  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

| Tepkimeye<br>Girenler         | R=8,314 kJ/kmol. K<br>T <sub>0</sub> = 298,15K                  | x   | ln x   | RT <sub>0</sub> ln(x)<br>(kJ/kmol) | n (kmol)  | RT <sub>0</sub> ln(x)<br>(kJ) |
|-------------------------------|---|-----|--------|------------------------------------|-----------|-------------------------------|
|                               | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S |     | 0,5    | -0,693                             | -1718,186 | 0,0815                        |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |   | 0,5 | -0,693 | -1718,186                          | 0,0815    | -140,032                      |
| Tepkimededen<br>Çıkanlar      | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 0,5 | -0,693 | -1718,186                          | 0,0815    | -140,032                      |
|                               | H <sub>2</sub> O  | 0,5 | -0,693 | -1718,186                          | 0,0815    | -140,032                      |

#### Ekserji Denklemindeki 4.Terimin Hesaplanması

Kimyasal tepkimeye giren maddeler için  $E_x(T_0, P_0)$  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.

$$\Delta G(T_0, P_0) = [\bar{g}_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} + \bar{g}_{H_2O} - (\bar{g}_{C_{17}H_{19}Cl_3O_2S} + \bar{g}_{H_2O_2})]$$

$$\Delta G(T_0, P_0) = [305,9 + (-237,12) - [(515,9 - 120,35)] = (68,78 - 395,55)$$

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

$$e_x(T_0, P_0) = -(-326,77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$$

$$e_x(T_0, P_0) = 326,77 \text{ kJ/mol}$$

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

|                           | <b>Madde</b>          | <b>Mol Sayısı n<br/>(kmol)</b> | <b><math>e_x(T_o, P_o)</math> kJ/mol</b> | <b><math>E_x(T_o, P_o)</math> (kJ)</b> |
|---------------------------|-----------------------|--------------------------------|--|--|
| <b>Tepk.<br/>Girenler</b> | $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ | 0,0815                         | 326,77                                   | 26631,755                              |
|                           | $H_2O_2$              | 0,0815                         | 326,77                                   | 26631,755                              |
| <b>Tepk.<br/>Çıkanlar</b> | $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ | 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

| <b>İlk Hal</b>                |   |                                     |  |                                |  |                                      |
|-------------------------------|---|-------------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| <b>Madde</b>                  |   | <b>H<sub>1</sub></b><br><b>(kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/ K)</b> | <b>RToln(x)</b><br><b>(kJ)</b> | <b>E<sub>x1</sub>(T<sub>0</sub>, P<sub>0</sub>)</b><br><b>(kJ)</b> | <b>E<sub>x1</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| Metilen Klorür Fazı           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | -3652,584                           | -12,504  | -                              | -  | 75,484                               |
|                               | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | -397,887                            | -1,362   | -140,032                       | 26631,755  | 26499,916                            |
| Oksidasyon Çözeltilisi        | m-CPBA  | -0,965                              | -0,0033  | -                              | -  | 0,0189                               |
|                               | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                   | -48,898                             | -0,167   | -140,032                       | 26631,755  | 26492,616                            |
|                               | H <sub>2</sub> O  | -139,073                            | -0,476   | -                              | -  | 2,846                                |
|                               | n-bütanol   | -1708,212                           | -5,848   | -                              | -  | 35,369                               |
| <b>İlk Hal Toplam</b>         |   |                                     |  |                                |  | <b>53106,250</b>                     |
| <b>Son Hal</b>                |   |                                     |  |                                |  |                                      |
| <b>Madde</b>                  |   | <b>H<sub>2</sub></b><br><b>(kJ)</b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/ K)</b> | <b>RToln(x)</b><br><b>(kJ)</b> | <b>E<sub>x2</sub>(T<sub>0</sub>, P<sub>0</sub>)</b><br><b>(kJ)</b> | <b>E<sub>x2</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| Oksidasyon Tepkimesi Karışımı | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | -414,422                            | -1,419   | -140,032                       | 26631,755  | 26500,376                            |
|                               | H <sub>2</sub> O + safsızlıklar                                 | -211,871                            | -0,725   | -140,032                       | 26631,755  | 26496,011                            |
|                               | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | -3652,584                           | -12,504  | -                              | -  | 75,484                               |
|                               | m-CPBA  | -0,965                              | -0,0033  | -                              | -  | 0,0189                               |
|                               | n-bütanol   | -1708,212                           | -5,848   | -                              | -  | 35,369                               |
| <b>Son Hal Toplam</b>         |   |                                     |  |                                |  | <b>53107,259</b>                     |

**Aşama 7: Ekserji Verimi**

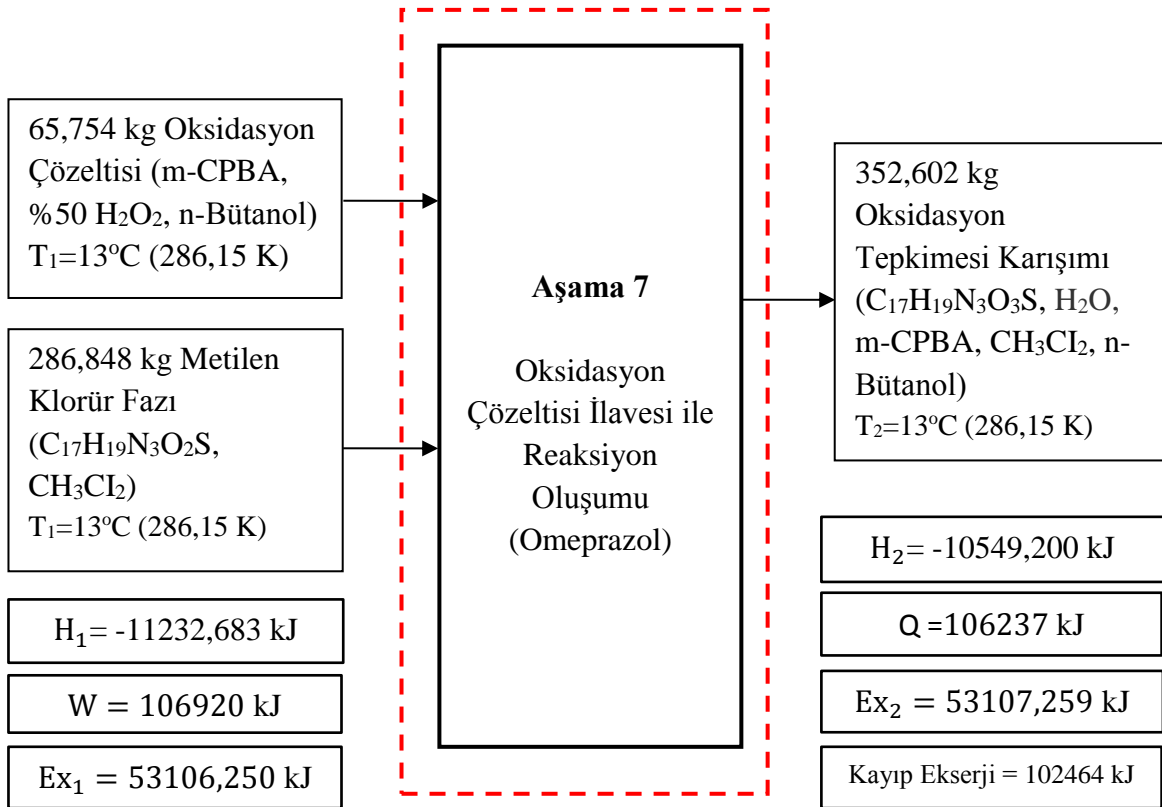
Aşama 7 için enerji ve ekserji analizi sonucunda elde edilen verilerin Denklem 3.50'de yerlerine konulması ile ekserji verimi ve ekserji kaybı hesaplanmıştır. İkinci yasa verimi % 35,97 olarak hesaplanmıştır.

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

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

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 160026 \text{ kJ} - 57562 \text{ kJ} = 102464 \text{ kJ}$$

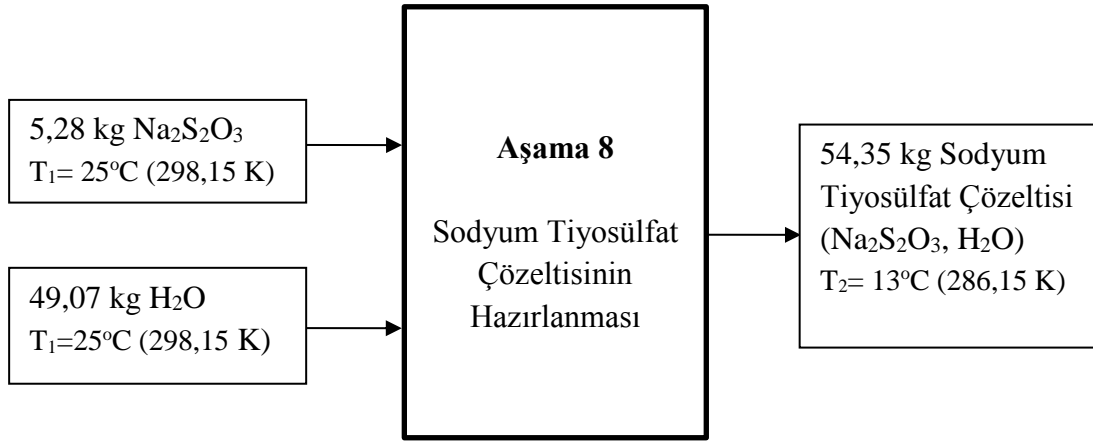
Giren 160026 kJ ekserjinin 57562 kJ'ü elde edilmiş (geri kazanılmış) ve 102464 kJ'ü tersinmezliklerden dolayı kayıp olmuştur. Ekserji verimi açısından, giren 100 birimlik ekserjinin 100-35,97=64,03 birimlik kısmı tersinmezliklerden dolayı kaybedilmiştir.



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

| <b>İlk Hal</b>                                     |   |               |                                   |  |                           |
|--|---|---------------|-----------------------------------|--|---------------------------|
| <b>Madde</b>                                       |   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>port</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      |   | 5,28          | -                                 | 0                                      | 0                         |
| H <sub>2</sub> O                                   |   | 49,07         | -                                 | 0                                      | 0                         |
| <b>İlk Hal Entalpisi</b>                           |   |               |                                   |  | <b>0</b>                  |
| <b>Son Hal</b>                                     |   |               |                                   |  |                           |
| <b>Madde</b>                                       |   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>port</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> |
| Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi                        | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -12           | 1,0131                            | 5,28                                   | -64,190                   |
|  | H <sub>2</sub> O                              | -12           | 4,1809                            | 49,07                                  | -2461,881                 |
| <b>Son Hal Entalpisi</b>                           |   |               |                                   |  | <b>-2526,071</b>          |
| <b>Sodyum Tiyosülfat'ın Çözünme Entalpisi (kJ)</b> |   |               |                                   |  | <b>279,491</b>            |
| <b>Karıştırma İşi (kJ)</b>                         |   |               |                                   |  | <b>-18360</b>             |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)</b>        |   |               |                                   |  | <b>21166</b>              |

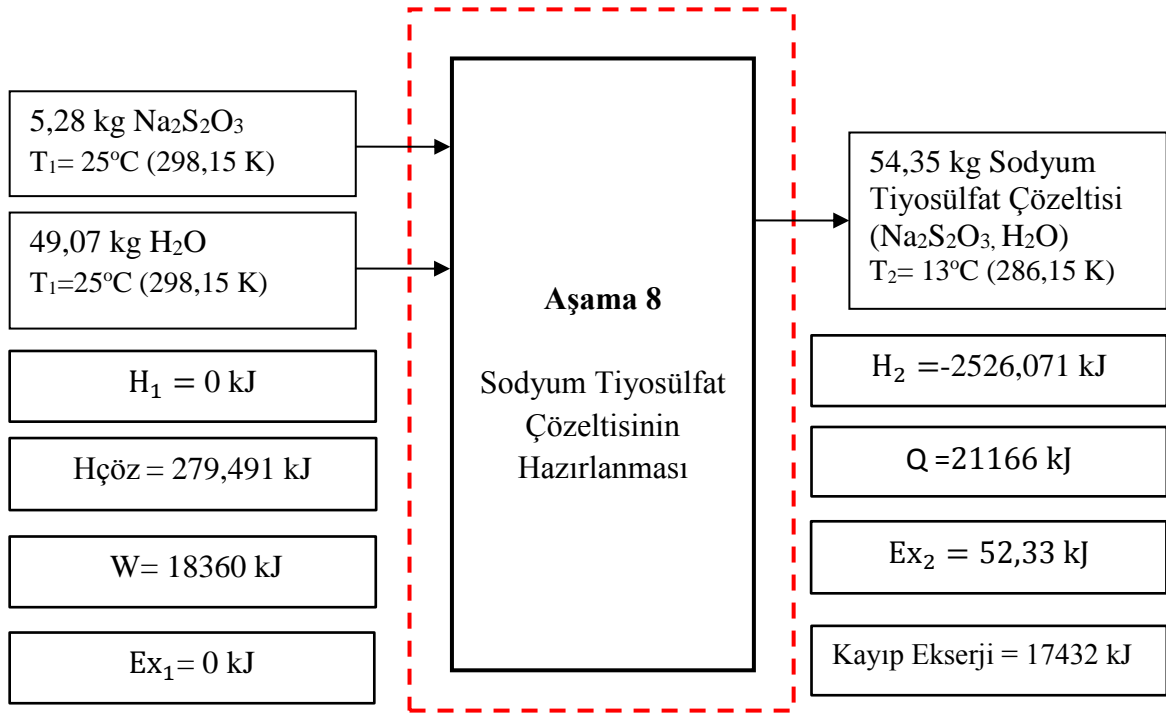
Çizelge 6.30. Aşama 8: İlk ve son halde entropi değişim değerinin hesaplanması

| <b>İlk Hal</b>                                |   |                         |   |   |   |
|---|---|-------------------------|---|---|---|
| <b>Madde</b>                                  |   | <b>m</b><br><b>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub></b><br><b>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> |
| H <sub>2</sub> O                              |   | 49,07                   | -   | 0   | 0   |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |   | 5,28                    | -   | 0   | 0   |
| <b>Son Hal</b>                                |   |                         |   |   |   |
| <b>Madde</b>                                  |   | <b>m</b><br><b>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub></b><br><b>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> |
| Sodyum  | H <sub>2</sub> O                              | 49,07                   | 4,1809                                      | -0,0411   | -8,428  |
| Tiyosülfat<br>Çözültisi                       | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,28                    | 1,0131                                      | -0,0411   | -0,220  |

Çizelge 6.31. Aşama 8: Ekserji analizi

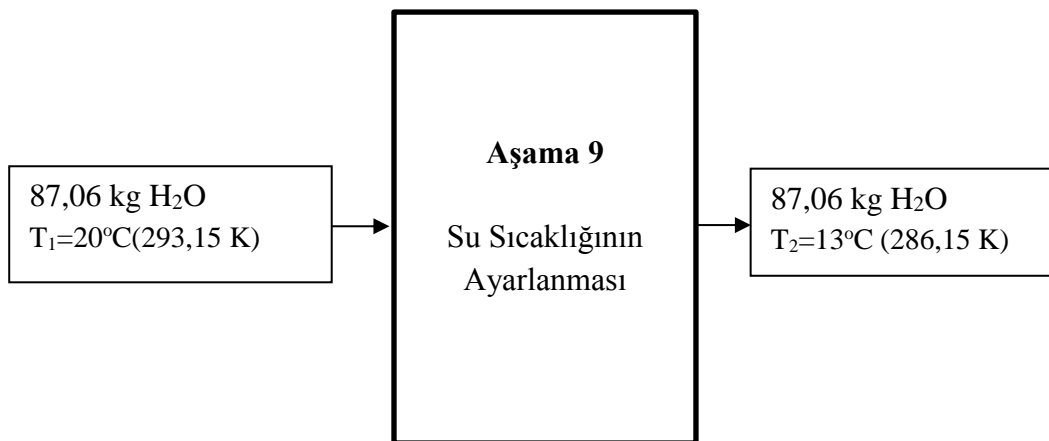
| <b>İlk Hal</b>                                |   |                           |   |                            |
|---|---|---------------------------|---|----------------------------|
| <b>Madde</b>                                  |   | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>1</sub> (kJ)</b> |
| H <sub>2</sub> O                              |   | 0                         | 0   | 0                          |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |   | 0                         | 0   | 0                          |
| <b>İlk Hal Toplam</b>                         |   |                           |   | <b>0</b>                   |
| <b>Son Hal</b>                                |   |                           |   |                            |
| <b>Madde</b>                                  |   | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>2</sub> (kJ)</b> |
| Sodyum  | H <sub>2</sub> O                              | -2461,881                 | -8,428                                      | 50,927                     |
| Tiyosülfat<br>Çözültisi                       | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -64,190                   | -0,220                                      | 1,403                      |
| <b>Son Hal Toplam</b>                         |   |                           |   | <b>52,33</b>               |
| <b>Kayıp Ekserji</b>                          |   |                           |   | <b>17432</b>               |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b>                     |   |                           |   | <b>5,12</b>                |

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

| <b>İlk Hal</b>                              |               |                     |  |                           |
|---|---------------|---------------------|--|---------------------------|
| <b>Madde</b>                                | <b>m (kg)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> |
| H <sub>2</sub> O                            | 87,06         | 4,1973              | -5                                     | -1827,085                 |
| <b>İlk Hal Entalpisi</b>                    |               |                     |  | <b>-1827,085</b>          |
| <b>Son Hal</b>                              |               |                     |  |                           |
| <b>Madde</b>                                | <b>m (kg)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> |
| H <sub>2</sub> O                            | 87,06         | 4,1809              | -12                                    | -4367,870                 |
| <b>Son Hal Entalpisi</b>                    |               |                     |  | <b>-4367,870</b>          |
| <b>Toplam Entalpi</b>                       |               |                     |  | <b>-2540,785</b>          |
| <b>Karıştırma İşi (kJ)</b>                  |               |                     |  | <b>-9504</b>              |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)</b> |               |                     |  | <b>-12045</b>             |

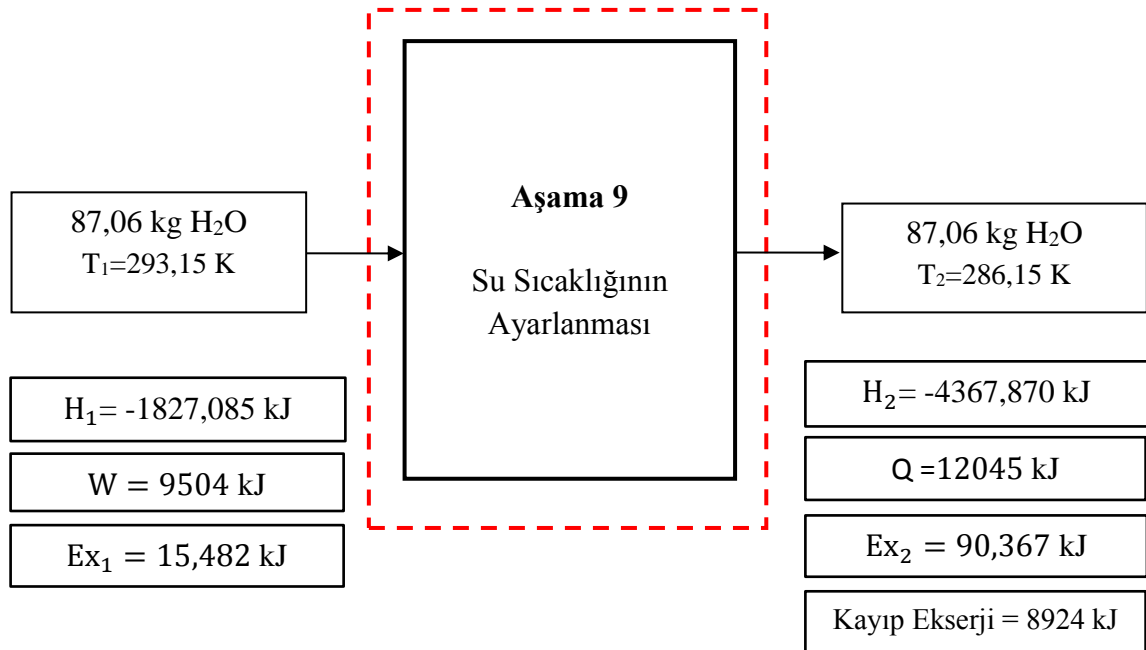
Çizelge 6.33. Aşama 9: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

| <b>İlk Hal</b>   |                     |                     |   |   |
|------------------|---------------------|---------------------|---|---|
| <b>Madde</b>     | <b>Kütle m (kg)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> |
| H <sub>2</sub> O | 87,06               | 4,1973              | -0,0169   | -6,180                                      |
| <b>Son Hal</b>   |                     |                     |   |   |
| <b>Madde</b>     | <b>Kütle m (kg)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> |
| H <sub>2</sub> O | 87,06               | 4,1809              | -0,0411   | -14,953                                     |

Çizelge 6.34. Aşama 9: Ekserji analizi

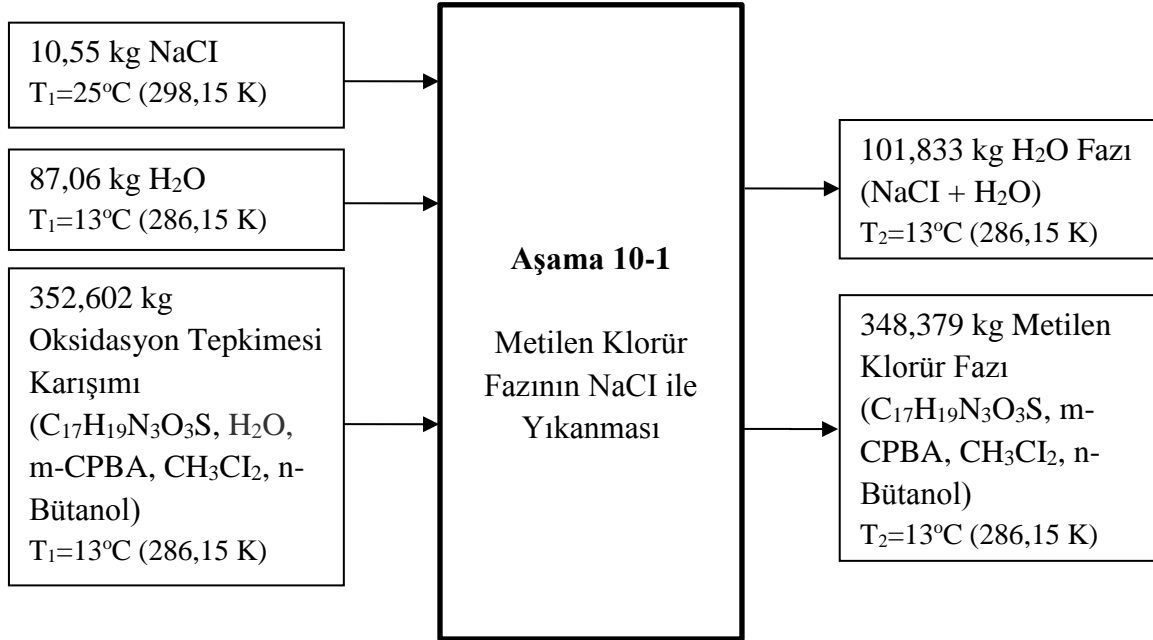
| İlk Hal                   |                     |  |                      |
|---------------------------|---------------------|--|----------------------|
| Madde                     | H <sub>1</sub> (kJ) | S <sub>1</sub> - S <sub>0</sub> (kJ/K) | Ex <sub>1</sub> (kJ) |
| H <sub>2</sub> O          | -1827,085           | -6,180                                 | 15,482               |
| <b>İlk Hal Toplam</b>     |                     |  | <b>15,482</b>        |
| Son Hal                   |                     |  |                      |
| Madde                     | H <sub>2</sub> (kJ) | S <sub>2</sub> - S <sub>0</sub> (kJ/K) | Ex <sub>2</sub> (kJ) |
| H <sub>2</sub> O          | -4367,870           | -14,953                                | 90,367               |
| <b>Son Hal Toplam</b>     |                     |  | <b>90,367</b>        |
| <b>Kayıp Ekserji (kJ)</b> |                     |  | <b>8924</b>          |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b> |                     |  | <b>6,26</b>          |

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 NaCl 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<br>(kg) | C <sub>port</sub><br>(kJ/kg.K) | T <sub>1</sub> -T <sub>0</sub><br>(K) | H <sub>1</sub><br>(kJ) |
|---|---|-----------|--------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| Oksidasyon<br>Tepkimesi<br>Karışımı         | m-CPBA  | 0,060     | 1,3400                         | -12                                   | -0,965                 |
|   | H <sub>2</sub> O  | 4,223     | 4,1809                         | -12                                   | -211,871               |
|   | n-Bütanol   | 60,150    | 2,3666                         | -12                                   | -1708,212              |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169    | 1,2260                         | -12                                   | -414,422               |
|   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260,000   | 1,1707                         | -12                                   | -3652,584              |
| H <sub>2</sub> O                            |   | 87,060    | 4,1809                         | -12                                   | -4367,870              |
| NaCl  |   | 10,550    | -                              | 0                                     | 0                      |
| <b>Toplam İlk Hal</b>                       |   |           |                                |                                       | <b>-10355,924</b>      |
| Madde                                       |   | m<br>(kg) | C <sub>port</sub><br>(kJ/kg.K) | T <sub>2</sub> -T <sub>0</sub><br>(K) | H <sub>2</sub><br>(kJ) |
| Su Fazı                                     | NaCl  | 10,550    | 0,8678                         | -12                                   | -109,863               |
|   | H <sub>2</sub> O  | 91,283    | 4,1809                         | -12                                   | -4579,741              |
| Metilen<br>Klorür Fazı                      | m-CPBA  | 0,060     | 1,3400                         | -12                                   | -0,965                 |
|   | n-bütanol   | 60,150    | 2,3666                         | -12                                   | -1708,212              |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169    | 1,2260                         | -12                                   | -414,422               |
|   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260,000   | 1,1707                         | -12                                   | -3652,584              |
| <b>Toplam Son Hal</b>                       |   |           |                                |                                       | <b>-10465,787</b>      |
| <b>NaCl Çözünürlük Entalpisi (kJ)</b>       |   |           |                                |                                       | <b>-700,45</b>         |
| <b>Karıştırma İşi (kJ)</b>                  |   |           |                                |                                       | <b>-138600</b>         |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)</b> |   |           |                                |                                       | <b>-138009</b>         |

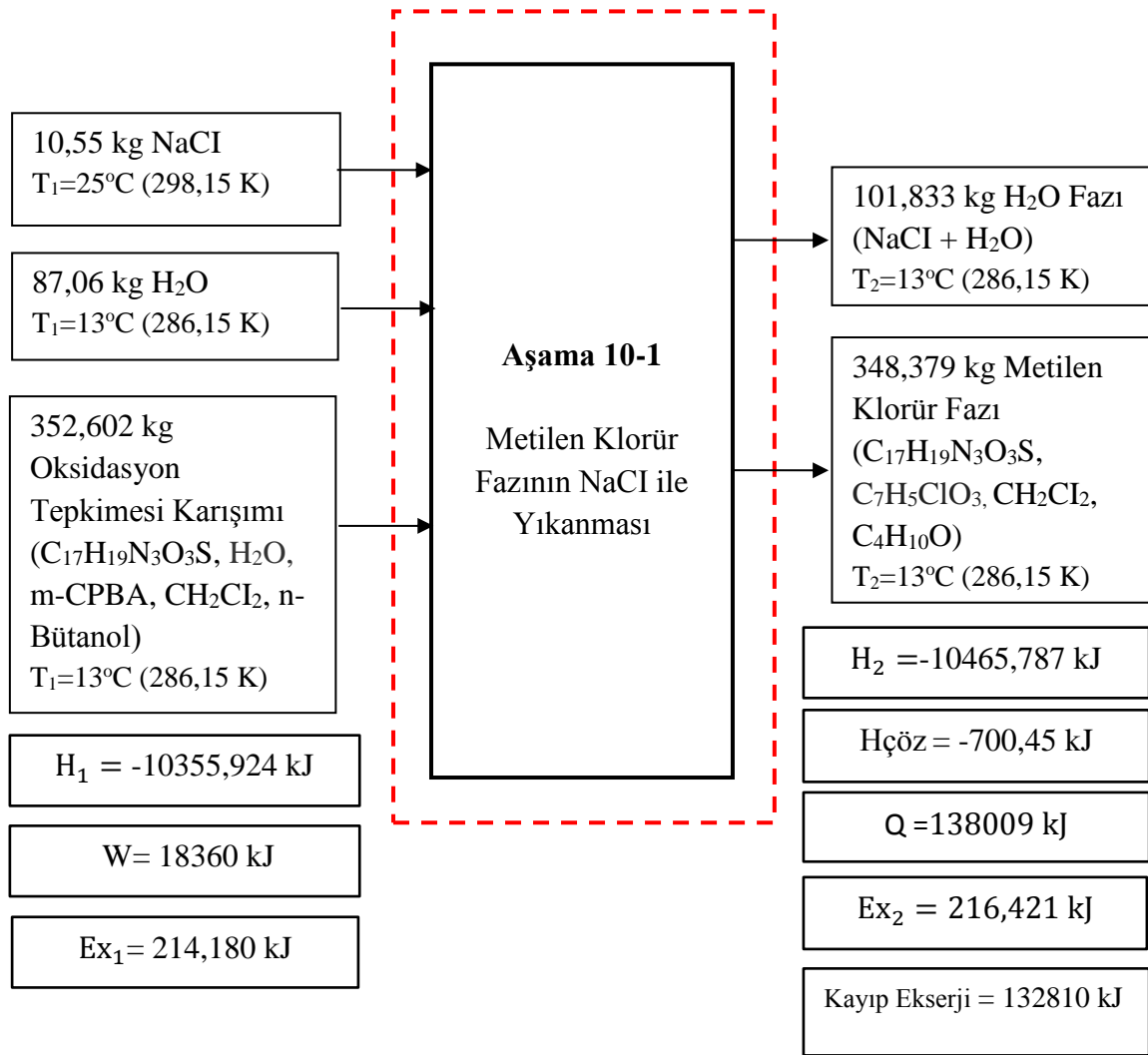
Çizelge 6.36. Aşama 10-1: İlk ve son halde entropi değişim değerinin hesaplanması

| <b>İlk Hal</b>   |   |                   |                                       |   |   |
|------------------|---|-------------------|---------------------------------------|---|---|
| <b>Madde</b>     |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Metilen          | m-CPBA  | 0,060             | 1,3400                                | -0,04108  | -0,0033   |
|                  | H <sub>2</sub> O  | 4,223             | 4,1809                                | -0,04108  | -0,725  |
| Klorür           | n-bütanol   | 60,150            | 2,3666                                | -0,04108  | -5,848  |
| Fazı             | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169            | 1,2260                                | -0,04108  | -1,419  |
|                  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260,000           | 1,1707                                | -0,04108  | -12,504   |
| H <sub>2</sub> O |   | 87,060            | 4,1809                                | -0,04108  | -14,953   |
| NaCl             |   | 10,550            | 0,8678                                | 0   | 0   |
| <b>Son Hal</b>   |   |                   |                                       |   |   |
| <b>Madde</b>     |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Su Fazı          | NaCl  | 10,550            | 0,8678                                | -0,04108  | -0,376  |
|                  | H <sub>2</sub> O  | 91,283            | 4,1809                                | -0,04108  | -15,678   |
| Metilen          | m-CPBA  | 0,060             | 1,3400                                | -0,04108  | -0,0033   |
|                  | n-bütanol   | 60,150            | 2,3666                                | -0,04108  | -5,848  |
| Klorür           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169            | 1,226                                 | -0,04108  | -1,419  |
| Fazı             | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260,000           | 1,1707                                | -0,04108  | -12,504   |

Çizelge 6.37. Aşama 10-1: Ekserji analizi

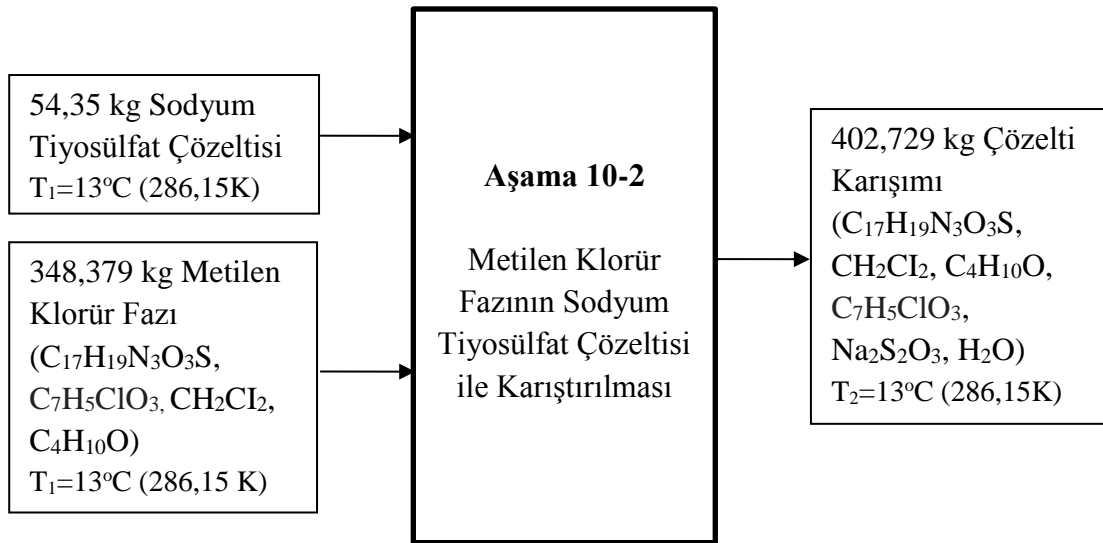
| <b>İlk Hal</b>            |   |                                     |   |                                      |
|---------------------------|---|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| <b>Madde</b>              |   | <b>H<sub>1</sub></b><br><b>(kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>1</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| Metilen<br>Klorür<br>Fazı | m-CPBA  | -0,965                              | -0,0033   | 0,0189                               |
|                           | H <sub>2</sub> O  | -211,871                            | -0,725  | 4,288                                |
|                           | n-Bütanol   | -1708,212                           | -5,848  | 35,369                               |
|                           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | -414,422                            | -1,419  | 8,653                                |
|                           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | -3652,584                           | -12,504   | 75,484                               |
| H <sub>2</sub> O          |   | -4367,870                           | -14,953   | 90,367                               |
| NaCl                      |   | 0                                   | 0   | 0                                    |
| <b>İlk Hal Toplam</b>     |   |                                     |   | <b>214,180</b>                       |
| <b>Son Hal</b>            |   |                                     |   |                                      |
| <b>Madde</b>              |   | <b>H<sub>2</sub></b><br><b>(kJ)</b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>2</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| Su Fazı                   | NaCl  | -109,863                            | -0,376  | 2,241                                |
|                           | H <sub>2</sub> O  | -4579,741                           | -15,678   | 94,655                               |
| Metilen<br>Klorür<br>Fazı | m-CPBA  | -0,965                              | -0,0033   | 0,0189                               |
|                           | n-bütanol   | -1708,212                           | -5,848  | 35,369                               |
|                           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | -414,422                            | -1,419  | 8,653                                |
|                           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | -3652,584                           | -12,504   | 75,484                               |
| <b>Son Hal Toplam</b>     |   |                                     |   | <b>216,421</b>                       |
| <b>Kayıp Ekserji (kJ)</b> |   |                                     |   | <b>132810</b>                        |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b> |   |                                     |   | <b>4,33</b>                          |

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.



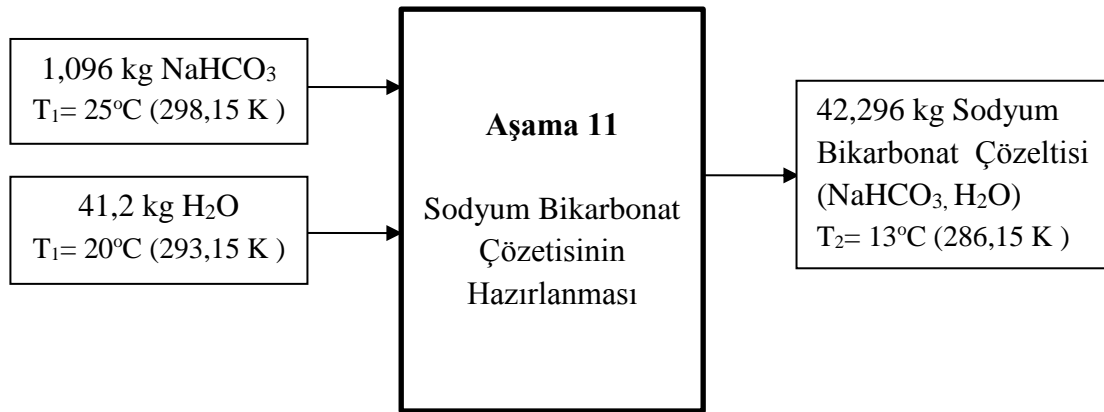
Şekil 6.21. Ham omeprazol üretimi aşama 10-1: Enerji ve ekserji analizi

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

| <b>İlk Hal</b>                                  |                    |                   |                                       |  |                               |
|---|--------------------|-------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------|
| <b>Madde</b>                                    |                    | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>1</sub><br/>(kJ)</b> |
| NaHCO <sub>3</sub>                              |                    | 1,096             | -                                     | 0  | 0                             |
| H <sub>2</sub> O                                |                    | 41,2              | 4,1973                                | -5   | -864,644                      |
| <b>İlk Hal Entalpisi</b>                        |                    |                   |                                       |  | <b>-864,644</b>               |
| <b>Son Hal</b>                                  |                    |                   |                                       |  |                               |
| <b>Madde</b>                                    |                    | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>2</sub><br/>(kJ)</b> |
| Sodyum<br>Bikarbonat<br>Çözeltisi               | NaHCO <sub>3</sub> | 1,096             | 1,6488                                | -12  | -21,685                       |
|   | H <sub>2</sub> O   | 41,2              | 4,1809                                | -12  | -2067,037                     |
| <b>Son Hal Entalpisi</b>                        |                    |                   |                                       |  | <b>-2088,722</b>              |
| <b>NaHCO<sub>3</sub> Çözünme Entalpisi (kJ)</b> |                    |                   |                                       |  | <b>-223,8</b>                 |
| <b>Karıştırıcı İşi (kJ)</b>                     |                    |                   |                                       |  | <b>-15120</b>                 |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)</b>     |                    |                   |                                       |  | <b>-16120</b>                 |

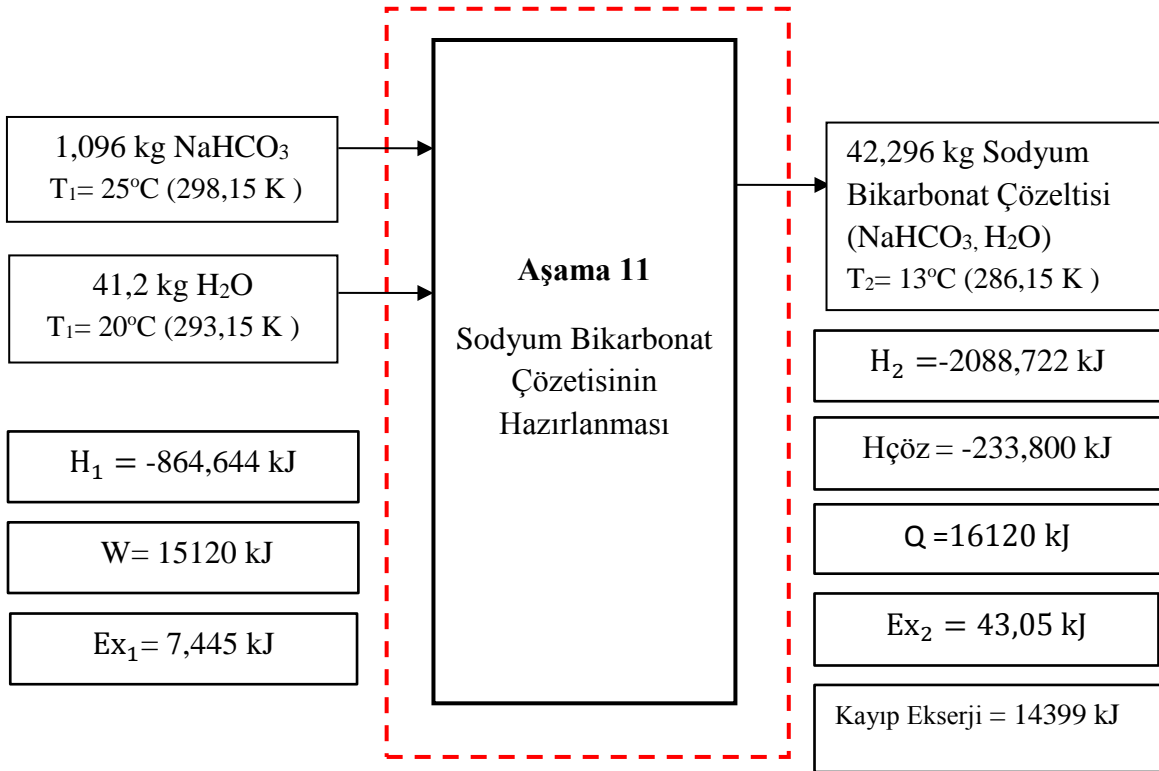
Çizelge 6.39. Aşama 11: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

| <b>İlk Hal</b>                    |                    |                   |                                       |   |   |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------------|---|---|
| <b>Madde</b>                      |                    | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| NaHCO <sub>3</sub>                |                    | 1,096             | -                                     | 0   | 0   |
| H <sub>2</sub> O                  |                    | 41,2              | 4,1973                                | -0,01699  | -2,925  |
| <b>Son Hal</b>                    |                    |                   |                                       |   |   |
| <b>Madde</b>                      |                    | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Sodyum<br>Bikarbonat<br>Çözeltisi | NaHCO <sub>3</sub> | 1,096             | 1,6488                                | -0,0411   | -0,074  |
|                                   | H <sub>2</sub> O   | 41,2              | 4,1809                                | -0,0411   | -7,076  |

Çizelge 6.40. Aşama 11: Ekserji analizi

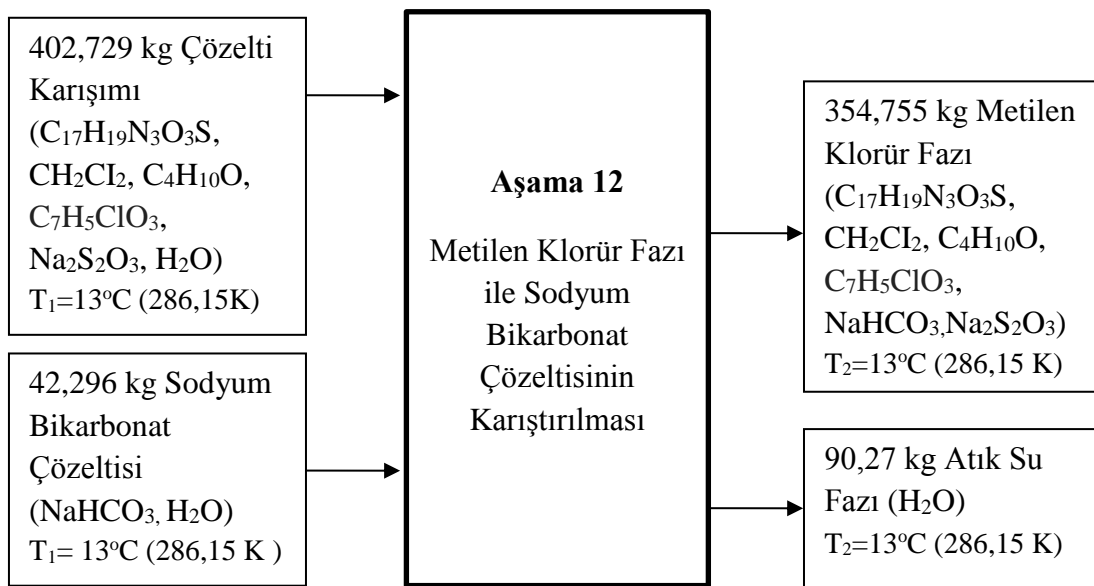
| <b>İlk Hal</b>                    |                    |                                     |   |                                      |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| <b>Madde</b>                      |                    | <b>H<sub>1</sub></b><br><b>(kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>1</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| NaHCO <sub>3</sub>                |                    | 0                                   | 0   | 0                                    |
| H <sub>2</sub> O                  |                    | -864,644                            | -2,925  | 7,445                                |
| <b>İlk Hal Toplam</b>             |                    |                                     |   | <b>7,445</b>                         |
| <b>Son Hal</b>                    |                    |                                     |   |                                      |
| <b>Madde</b>                      |                    | <b>H<sub>2</sub></b><br><b>(kJ)</b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>2</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| Sodyum<br>Bikarbonat<br>Çözeltisi | NaHCO <sub>3</sub> | -21,685                             | -0,074  | 0,378                                |
|                                   | H <sub>2</sub> O   | -2067,037                           | -7,076  | 42,672                               |
| <b>Son Hal Toplam</b>             |                    |                                     |   | <b>43,05</b>                         |
| <b>Kayıp Ekserji (kJ)</b>         |                    |                                     |   | <b>14399</b>                         |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b>         |                    |                                     |   | <b>4,82</b>                          |

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

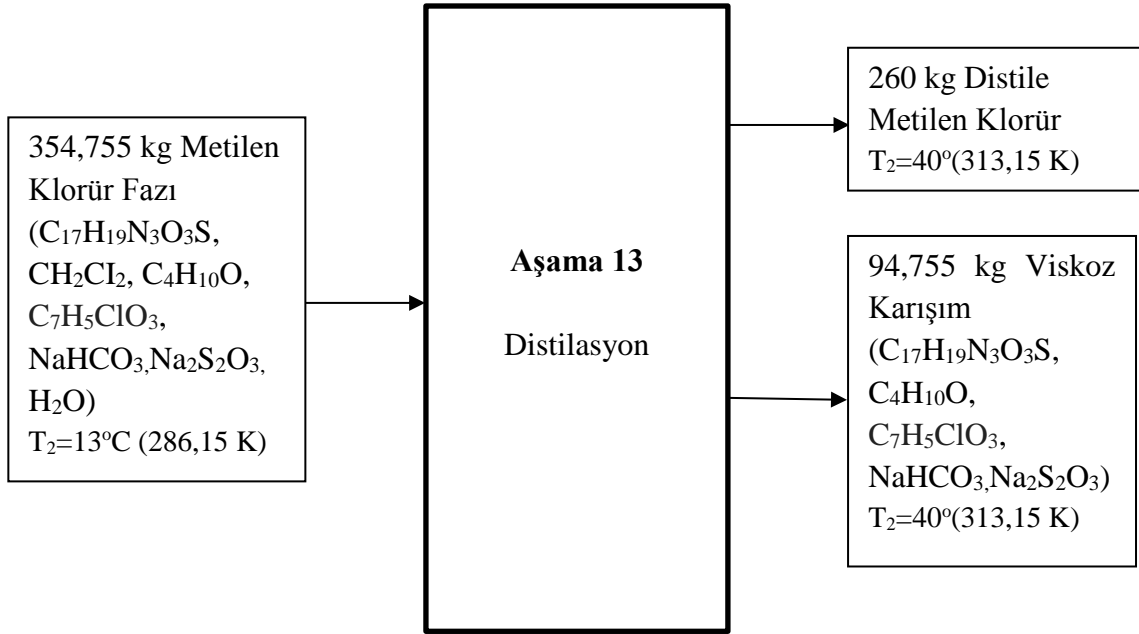
Aşama 12 (Metilen klorür fazı ile sodyum bikarbonat çözeltisinin karıştırılması) için madde miktarları ve sıcaklıklar Şekil 6.25'te verilmiştir. Bu aşamada ilk ve son haldeki sıcaklıklar aynı ve karıştırma işi önemli olmadığından enerji ve ekserji analizi yapılmamıştır.



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

| <b>İlk Hal</b>                                    |   |                   |                                       |  |                               |
|---|---|-------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------|
| <b>Madde</b>                                      |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>1</sub><br/>(kJ)</b> |
| Metilen Klorür<br>Fazı                            | m-CPBA  | 0,060             | 1,3400                                | -12  | -0,965                        |
|   | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096             | 1,6488                                | -12  | -21,685                       |
|   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 5,280             | 1,0131                                | -12  | -64,190                       |
|   | n-Bütanol   | 60,150            | 2,3666                                | -12  | -1708,212                     |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169            | 1,2260                                | -12  | -414,422                      |
|   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260,000           | 1,1707                                | -12  | -3652,584                     |
| <b>Toplam</b>                                     |   |                   |                                       |  | <b>-5862,058</b>              |
| <b>Son Hal</b>                                    |   |                   |                                       |  |                               |
| <b>Madde</b>                                      |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>port</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>2</sub><br/>(kJ)</b> |
| Distile Metilen<br>Klorür                         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 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 <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169            | 1,226                                 | 15   | 518,028                       |
|   | Sodyum<br>Bikarbonat  | 1,096             | 1,6488                                | 15   | 27,106                        |
|   | Sodyum<br>Tiyosülfat  | 5,280             | 1,0229                                | 15   | 81,014                        |
| <b>Toplam</b>                                     |   |                   |                                       |  | <b>5197,643</b>               |
| <b>Metilen Klorürün Buharlaşma Entalpisi (kJ)</b> |   |                   |                                       |  | <b>1011,14</b>                |
| <b>Vakum Pompası İşi (kJ)</b>                     |   |                   |                                       |  | <b>-19800</b>                 |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)</b>       |   |                   |                                       |  | <b>-7729</b>                  |

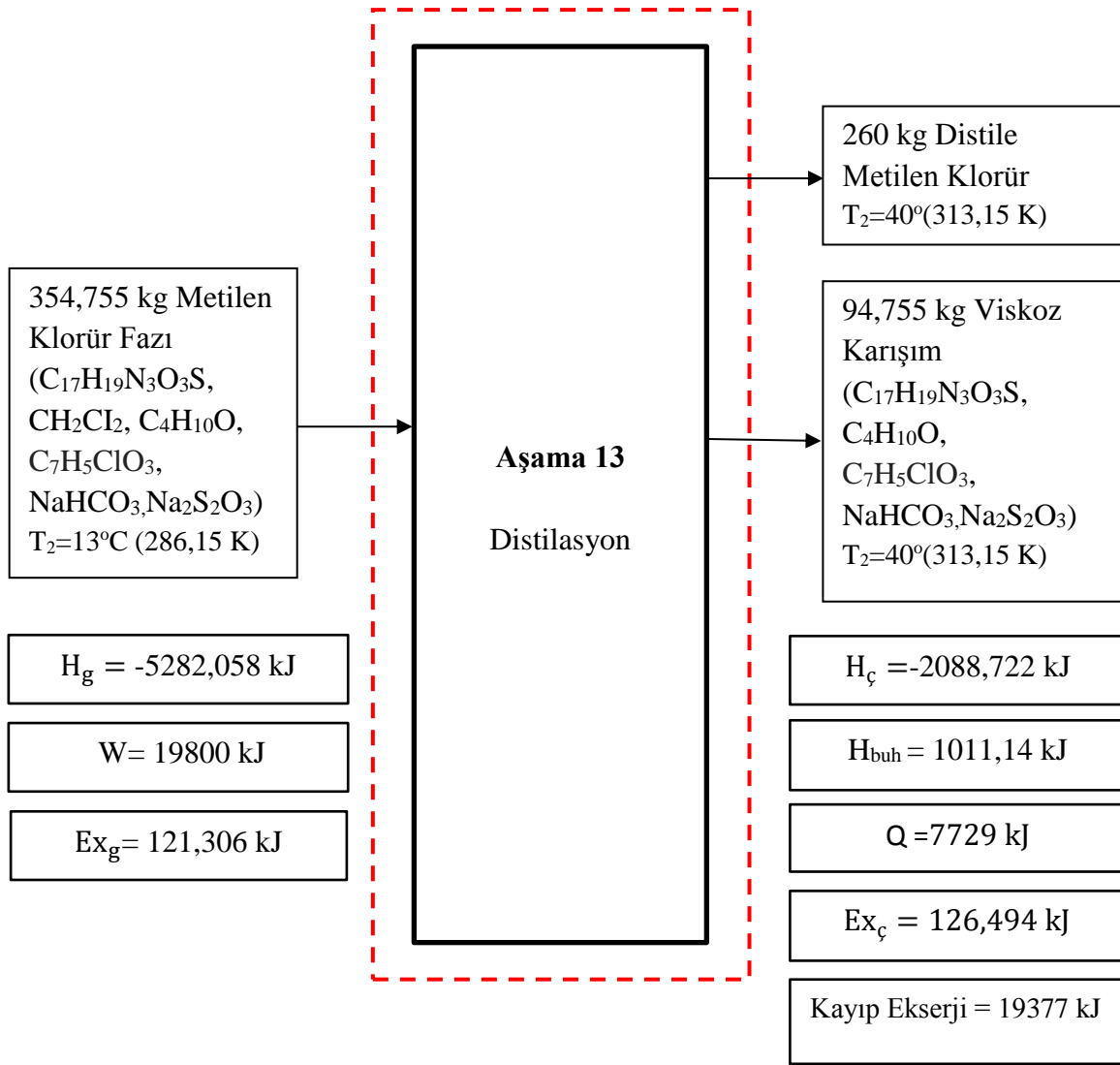
Çizelge 6.42. Aşama 13: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

| <b>İlk Hal</b>            |   |                   |                                       |   |   |
|---------------------------|---|-------------------|---------------------------------------|---|---|
| <b>Madde</b>              |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Metilen Klorür<br>Fazı    | m-CPBA  | 0,060             | 1,3400                                | -0,04108  | -0,0033   |
|                           | n-bütanol   | 60,150            | 2,3666                                | -0,04108  | -5,848  |
|                           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169            | 1,2260                                | -0,04108  | -1,419  |
|                           | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096             | 1,6488                                | -0,04108  | -0,074  |
|                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 5,280             | 1,0131                                | -0,04108  | -0,220  |
|                           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260,000           | 1,1707                                | -0,04108  | -12,504   |
| <b>Son Hal</b>            |   |                   |                                       |   |   |
| <b>Madde</b>              |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub> (kJ/K)</b>     |
| Distile Metilen<br>Klorür | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260,000           | 0,6075                                | 0,0491  | 7,755   |
| Viskoz<br>Karışım         | m-CPBA  | 0,060             | 1,3400                                | 0,0491  | 0,004   |
|                           | n-bütanol   | 60,150            | 2,4395                                | 0,0491  | 7,205   |
|                           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169            | 1,2260                                | 0,0491  | 1,696   |
|                           | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096             | 1,6488                                | 0,0491  | 0,089   |
|                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 5,280             | 1,0229                                | 0,0491  | 0,265   |

Çizelge 6.43. Aşama 13: Ekserji analizi

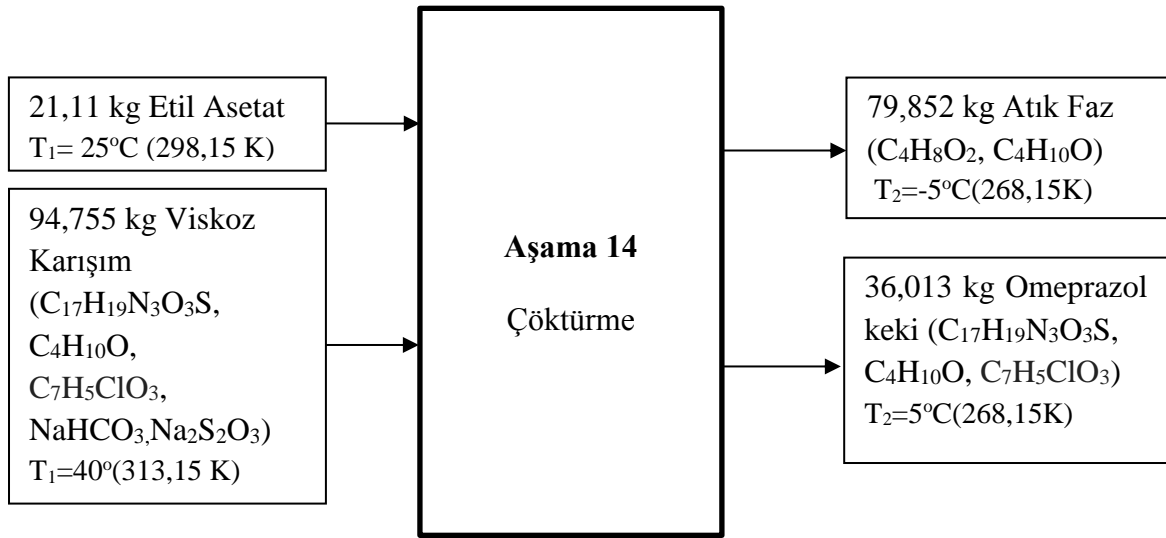
| <b>İlk Hal</b>            |   |                                     |   |                                      |
|---------------------------|---|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| <b>Madde</b>              |   | <b>H<sub>1</sub></b><br><b>(kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>1</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| Metilen klorür<br>fazı    | m-CPBA  | -0,965                              | -0,0033   | 0,0189                               |
|                           | n-bütanol   | -1708,212                           | -5,8480   | 35,369                               |
|                           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | -414,422                            | -1,4190   | 8,653                                |
|                           | NaHCO <sub>3</sub>  | -21,685                             | -0,0740   | 0,378                                |
|                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | -64,190                             | -0,2200   | 1,403                                |
|                           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | -3652,584                           | -12,5040  | 75,484                               |
| <b>İlk Hal Toplam</b>     |   |                                     |   | <b>121,306</b>                       |
| <b>Son Hal</b>            |   |                                     |   |                                      |
| <b>Madde</b>              |   | <b>H<sub>2</sub></b><br><b>(kJ)</b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>2</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| Distile Metilen<br>Klorür | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 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 <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 518,028                             | 1,696   | 12,366                               |
|                           | NaHCO <sub>3</sub>  | 27,106                              | 0,089   | 0,571                                |
|                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 81,014                              | 0,265   | 2,004                                |
| <b>Son Hal Toplam</b>     |   |                                     |   | <b>124,919</b>                       |
| <b>Kayıp Ekserji (kJ)</b> |   |                                     |   | <b>19377</b>                         |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b> |   |                                     |   | <b>2,73</b>                          |

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

| <b>İlk Hal</b>                              |   |               |                                   |  |                           |
|---|---|---------------|-----------------------------------|--|---------------------------|
| <b>Madde</b>                                |   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>port</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> |
| Etil Asetat                                 |   | 21,110        | -                                 | 0                                      | 0                         |
| Viskoz karışım                              | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S     | 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 <sub>3</sub>  | 1,096         | 1,6488                            | 15                                     | 27,106                    |
|   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 5,280         | 1,0229                            | 15                                     | 81,014                    |
| <b>İlk Hal Toplam</b>                       |   |               |                                   |  | <b>2828,393</b>           |
| <b>Son Hal</b>                              |   |               |                                   |  |                           |
| <b>Madde</b>                                |   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>port</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> |
| Atık Faz                                    | Etil Asetat   | 21,110        | 1,7721                            | -30                                    | -1122,271                 |
|   | n-Bütanol   | 58,742        | 2,3180                            | -30                                    | -4084,919                 |
| Omeprazol Keki                              | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S+nem | 29,577        | 1,2260                            | -30                                    | -1087,842                 |
|   | m-CPBA  | 0,060         | 1,3400                            | -30                                    | -2,412                    |
|   | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096         | 1,6488                            | -30                                    | -54,213                   |
|   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 5,280         | 1,0060                            | -30                                    | -159,350                  |
| <b>Son Hal Toplam</b>                       |   |               |                                   |  | <b>-6511,007</b>          |
| <b>Karıştırma İşi (kJ)</b>                  |   |               |                                   |  | <b>-642600</b>            |
| <b>Reaktörden Alınması Gereken Isı (kJ)</b> |   |               |                                   |  | <b>-651939</b>            |

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

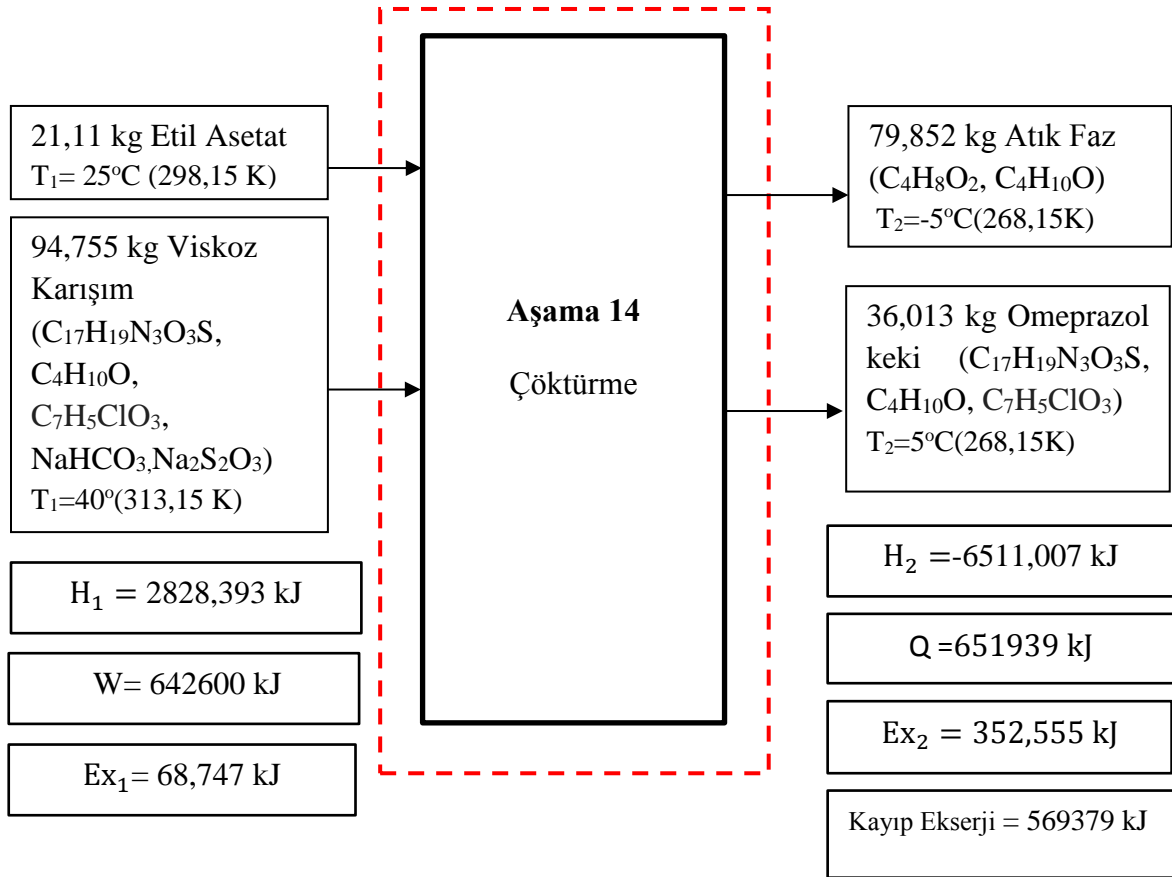
| <b>İlk Hal</b>    |   |               |                                       |   |   |
|-------------------|---|---------------|---------------------------------------|---|---|
| <b>Madde</b>      |   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>ln <math>\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Etil Asetat       |   | 21,110        | -                                     | 0   | 0   |
| Viskoz<br>Karışım | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S     | 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 <sub>3</sub>  | 1,096         | 1,6488                                | 0,0491  | 0,089   |
|                   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 5,280         | 1,0229                                | 0,0491  | 0,265   |
| <b>Son Hal</b>    |   |               |                                       |   |   |
| <b>Madde</b>      |   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>p</sub>ort<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>ln <math>\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Atık Faz          | Etil Asetat   | 21,110        | 1,7721                                | -0,106  | -3,967  |
|                   | n-bütanol   | 58,742        | 2,3180                                | -0,106  | -14,444   |
| Omeprazol<br>Keki | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S+nem | 29,577        | 1,2260                                | -0,106  | -3,846  |
|                   | m-CPBA  | 0,060         | 1,3400                                | -0,106  | -0,0085   |
|                   | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096         | 1,6488                                | -0,106  | -0,192  |
|                   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 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

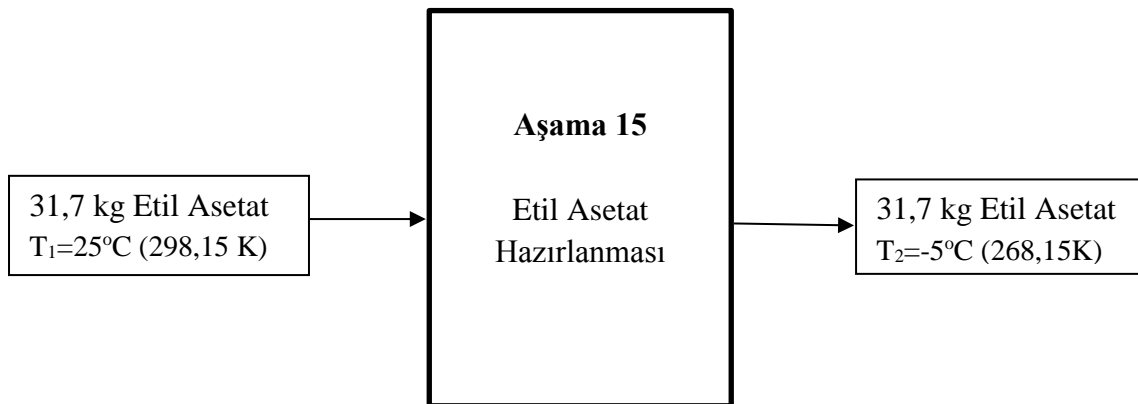
| <b>İlk Hal</b>            |   |                                     |   |                                      |
|---------------------------|---|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| <b>Madde</b>              |   | <b>H<sub>1</sub></b><br><b>(kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>1</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| Etil Asetat               |   | 0                                   | 0   | 0                                    |
| Viskoz<br>Karışım         | m-CPBA  | 1,2060                              | 0,0039  | 0,043                                |
|                           | n-bütanol   | 2201,039                            | 7,2030  | 53,465                               |
|                           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S     | 518,028                             | 1,6950  | 12,664                               |
|                           | NaHCO <sub>3</sub>  | 27,106                              | 0,0890  | 0,571                                |
|                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 81,014                              | 0,2650  | 2,004                                |
| <b>İlk Hal Toplam</b>     |   |                                     |   | <b>68,747</b>                        |
| <b>Son Hal</b>            |   |                                     |   |                                      |
| <b>Madde</b>              |   | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b>           | <b>S<sub>2</sub> – S<sub>0</sub></b><br><b>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>2</sub></b><br><b>(kJ)</b> |
| Atık Faz                  | Etil Asetat   | -1122,271                           | -3,9670   | 60,490                               |
|                           | n-bütanol   | -4084,919                           | -14,4440  | 221,560                              |
| Omeprazol<br>keki         | m-CPBA  | -2,412                              | -0,0085   | 0,122                                |
|                           | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S+nem | -1087,842                           | -3,8460   | 58,843                               |
|                           | NaHCO <sub>3</sub>  | -54,213                             | -0,1920   | 3,032                                |
|                           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | -159,350                            | -0,5630   | 8,508                                |
| <b>Son Hal Toplam</b>     |   |                                     |   | <b>352,555</b>                       |
| <b>Kayıp Ekserji (kJ)</b> |   |                                     |   | <b>569379</b>                        |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b> |   |                                     |   | <b>11,40</b>                         |





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

| <b>İlk Hal</b>                            |               |                                   |  |                           |
|---|---------------|-----------------------------------|--|---------------------------|
| <b>Madde</b>                              | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>port</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> |
| Etil Asetat                               | 31,7          | -                                 | 0                                      | 0                         |
| <b>İlk Hal Toplam</b>                     |               |                                   |  | <b>0</b>                  |
| <b>Son Hal</b>                            |               |                                   |  |                           |
| <b>Madde</b>                              | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>port</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>H<sub>2</sub> (kJ)</b> |
| Etil Asetat                               | 31,7          | 1,7721                            | -30                                    | -1685,267                 |
| <b>Son Hal Toplam</b>                     |               |                                   |  | <b>-1685,267</b>          |
| <b>Karıştırıcı İşi (kJ)</b>               |               |                                   |  | <b>-3780</b>              |
| <b>Reaktöre Alınması Gereken Isı (kJ)</b> |               |                                   |  | <b>-5465</b>              |

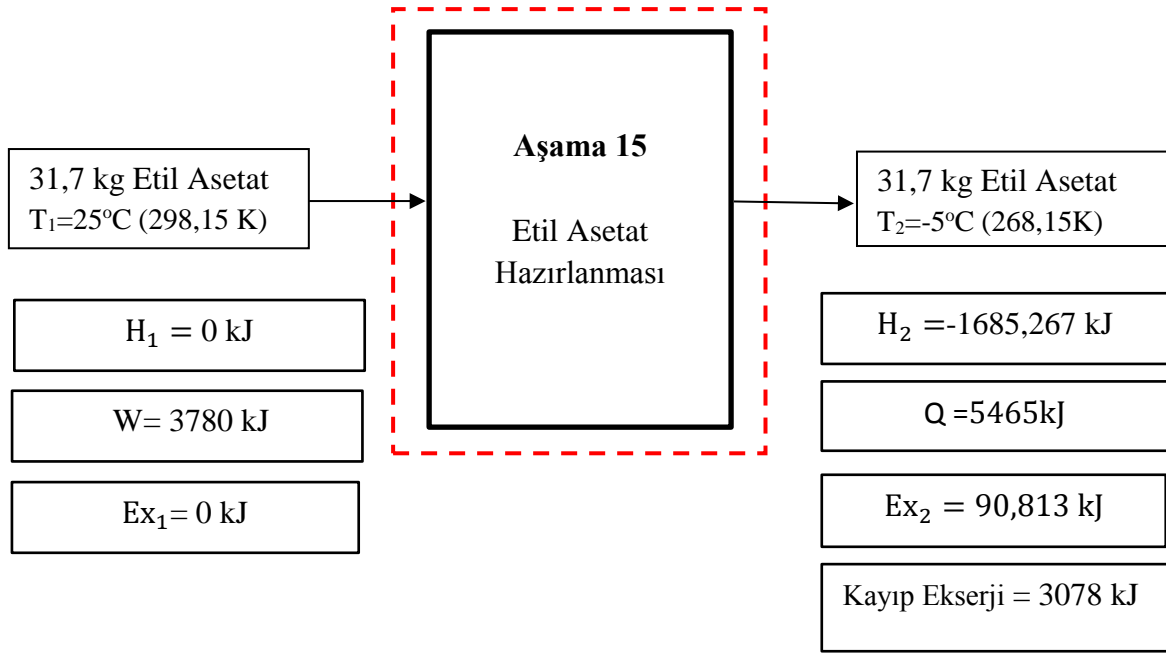
Çizelge 6.48. Aşama 15: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

| <b>İlk Hal</b> |               |                                   |   |   |
|----------------|---------------|-----------------------------------|---|---|
| <b>Madde</b>   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>port</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> |
| Etil Asetat    | 31,7          | -                                 | 0   | 0   |
| <b>Son Hal</b> |               |                                   |   |   |
| <b>Madde</b>   | <b>m (kg)</b> | <b>C<sub>port</sub> (kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> |
| Etil Asetat    | 31,7          | 1,7721                            | -0,1061   | -5,957                                      |

Çizelge 6.49. Aşama 15: Ekserji analizi

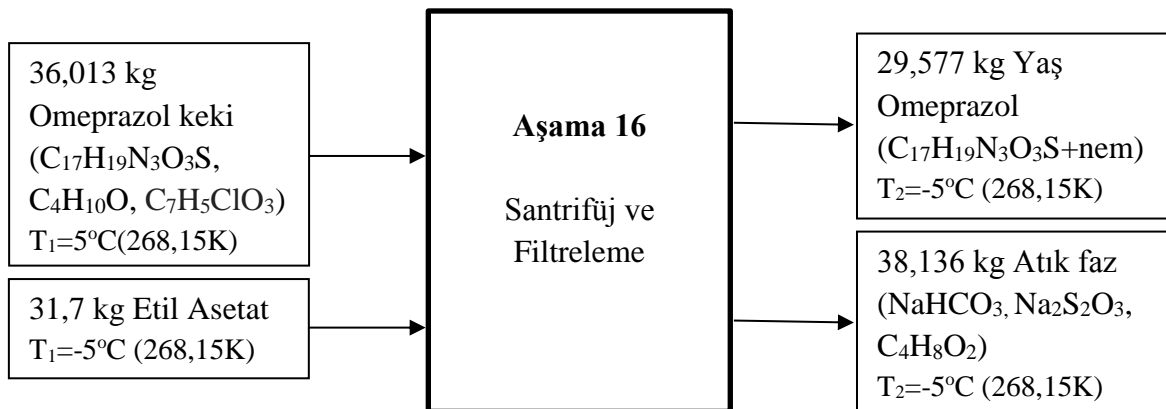
| <b>İlk Hal</b>            |                           |   |                            |
|---------------------------|---------------------------|---|----------------------------|
| <b>Madde</b>              | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>1</sub> (kJ)</b> |
| Etil Asetat               | 298,15                    | 0   | 0                          |
| <b>İlk Hal Toplam</b>     |                           |   | <b>0</b>                   |
| <b>Son Hal</b>            |                           |   |                            |
| <b>Madde</b>              | <b>H<sub>1</sub> (kJ)</b> | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub> (kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>2</sub> (kJ)</b> |
| Etil Asetat               | 1685,267                  | -5,957                                      | 90,813                     |
| <b>Son Hal Toplam</b>     |                           |   | <b>90,813</b>              |
| <b>Kayıp Ekserji (kJ)</b> |                           |   | <b>3078</b>                |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b> |                           |   | <b>18,58</b>               |

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.



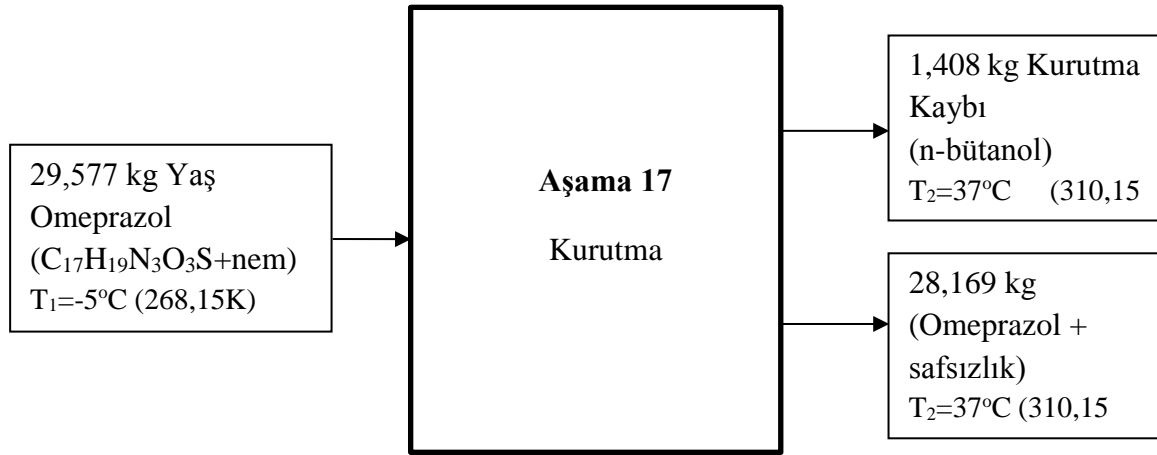
Şekil 6.31. Ham omeprazol üretimi aşama 15: Enerji ve ekserji analizi

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

| <b>İlk Hal</b>  |   |                   |                         |  |                               |
|---|---|-------------------|-------------------------|--|-------------------------------|
| <b>Madde</b>  |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>Cp<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>1</sub><br/>(kJ)</b> |
| Yaş<br>Omeprazol  | n-bütanol   | 1,408             | 2,318                   | -30  | -97,912                       |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169            | 1,226                   | -30  | -1036,056                     |
| <b>İlk Hal Toplam</b>   |   |                   |                         |  | <b>-1133,968</b>              |
| <b>Son Hal</b>  |   |                   |                         |  |                               |
| <b>Madde</b>  |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>Cp<br/>(kJ/kg.K)</b> | <b>T<sub>2</sub>-T<sub>0</sub><br/>(K)</b> | <b>H<sub>2</sub><br/>(kJ)</b> |
| n-bütanol   |   | 1,408             | 2,4314                  | 12   | 41,081                        |
| Ham C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S |   | 28,169            | 1,226                   | 12   | 414,422                       |
| <b>Son Hal Toplam</b>   |   |                   |                         |  | <b>455,503</b>                |
| <b>n-Bütanol Buharlaşma Entalpisi (kJ)</b>                          |   |                   |                         |  | <b>50839</b>                  |
| <b>Elektrik İşi (kJ)</b>  |   |                   |                         |  | <b>-21528</b>                 |
| <b>Kurutucuya Verilmesi Gereken Isı (kJ)</b>                        |   |                   |                         |  | <b>30901</b>                  |

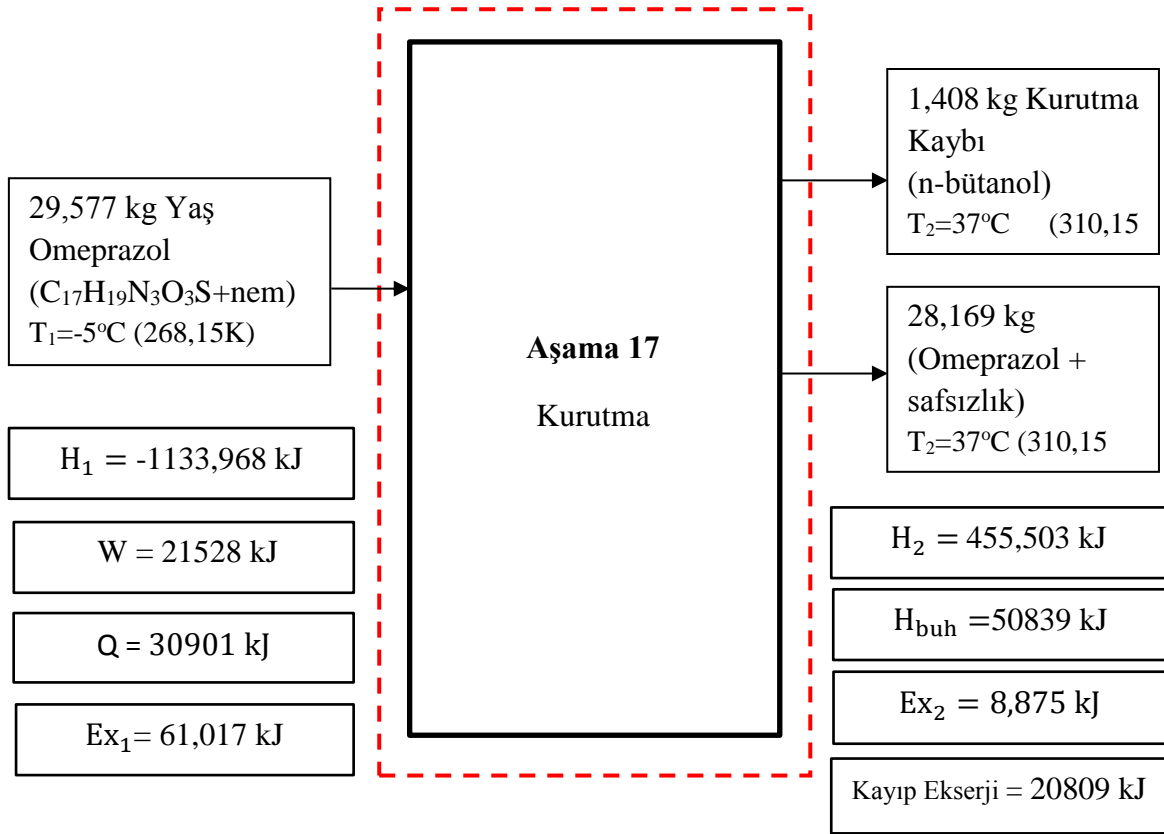
Çizelge 6.51. Aşama 17: İlk ve son halde maddelerin entropi değişim değerleri

| <b>İlk Hal</b>  |   |                   |                                    |   |   |
|---|---|-------------------|------------------------------------|---|---|
| <b>Madde</b>  |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| Yaş   | n-bütanol   | 1,408             | 2,318                              | 1,4084507   | -0,346  |
| Omeprazol   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169            | 1,226                              | 28,169014   | -3,662  |
| <b>Son Hal</b>  |   |                   |                                    |   |   |
| <b>Madde</b>  |   | <b>m<br/>(kg)</b> | <b>C<sub>p</sub><br/>(kJ/kg.K)</b> | <b><math>\ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)</math></b> | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> |
| n-bütanol   |   | 1,408             | 2,4314                             | 0,0395  | 0,135   |
| C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S |   | 28,169            | 1,226                              | 0,0395  | 1,363   |

Çizelge 6.52. Aşama 17: Ekserji analizi

| <b>İlk Hal</b>  |   |                               |   |                                |
|---|---|-------------------------------|---|--------------------------------|
| <b>Madde</b>  |   | <b>H<sub>1</sub><br/>(kJ)</b> | <b>S<sub>1</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>1</sub><br/>(kJ)</b> |
| Yaş   | n-bütanol   | -97,912                       | -0,346  | 5,248                          |
| Omeprazol   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | -1036,056                     | -3,662  | 55,769                         |
| <b>İlk Hal Toplam</b>   |   |                               |   | <b>61,017</b>                  |
| <b>Son Hal</b>  |   |                               |   |                                |
| <b>Madde</b>  |   | <b>H<sub>2</sub><br/>(kJ)</b> | <b>S<sub>2</sub> - S<sub>0</sub><br/>(kJ/K)</b> | <b>Ex<sub>2</sub><br/>(kJ)</b> |
| n-bütanol   |   | 41,081                        | 0,135   | 0,831                          |
| C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S |   | 414,422                       | 1,363   | 8,044                          |
| <b>Son Hal Toplam</b>   |   |                               |   | <b>8,875</b>                   |
| <b>Ekserji Kaybı (kJ)</b>                                       |   |                               |   | <b>20809</b>                   |
| <b>Ekserji Verimi (%)</b>                                       |   |                               |   | <b>8,67</b>                    |

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.

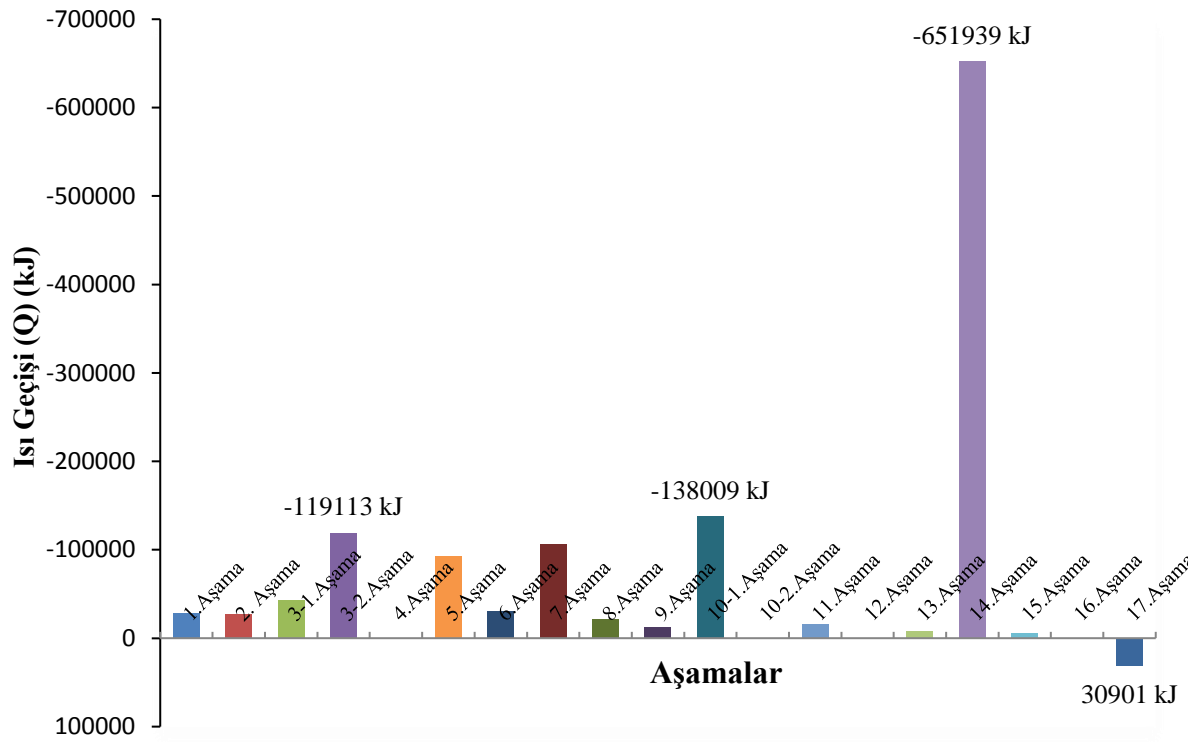


Şekil 6.34. Ham omeprazol üretimi aşama 17: Enerji ve ekserji analizi

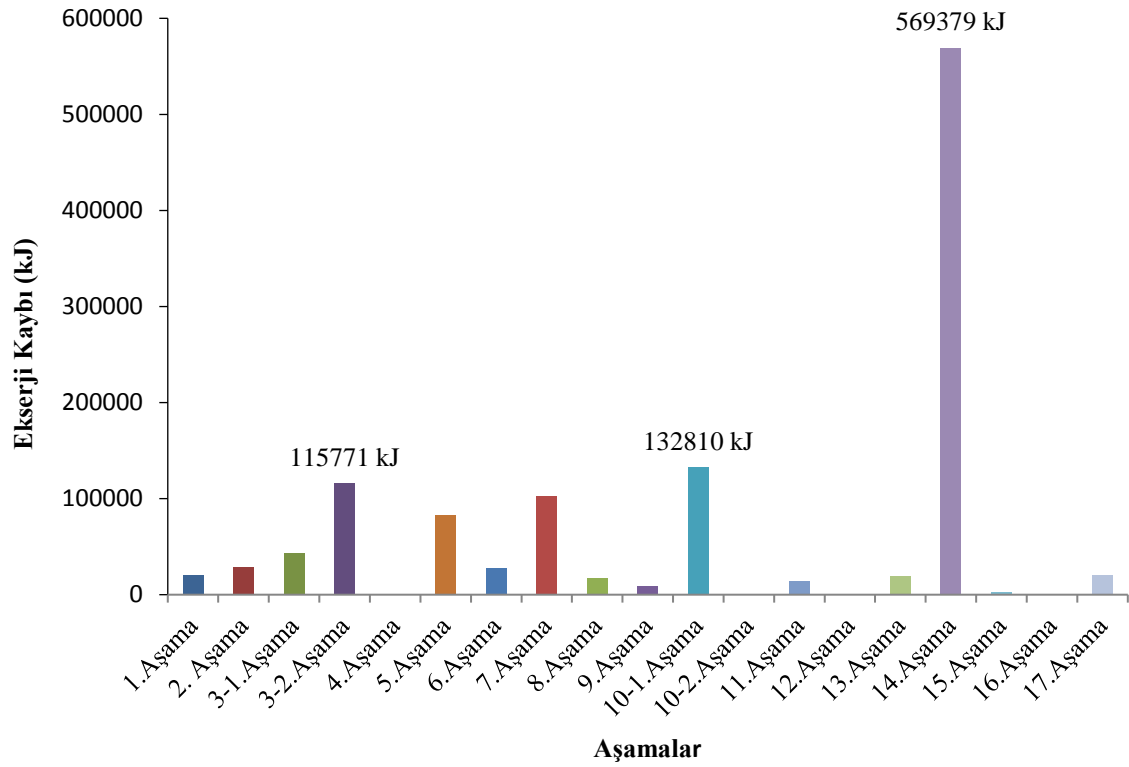
Tüm aşamaların enerji ve ekserji analiz sonuçları Çizelge 6.53'te verilmiştir. Ayrıca süreçten ısı geçişinin aşamalara göre değişimi Şekil 6.35'de, süreçten ekserji kaybının aşamalara göre değişimi Şekil 6.36'da ve ekserji verimi Şekil 6.37'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.53. Tüm aşamaların enerji ve ekserji analiz sonuçları

| Aşamalar                               | Süreçten/Süreçe Isı Geçişi (Q) (kJ) | Süreçe Sağlanan İş (kJ) | Ekserji Kaybı (kJ) | Ekserji Verimi ( $\eta_{II}$ ) (%) |
|--|-------------------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------------------|
| 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            |                                    |

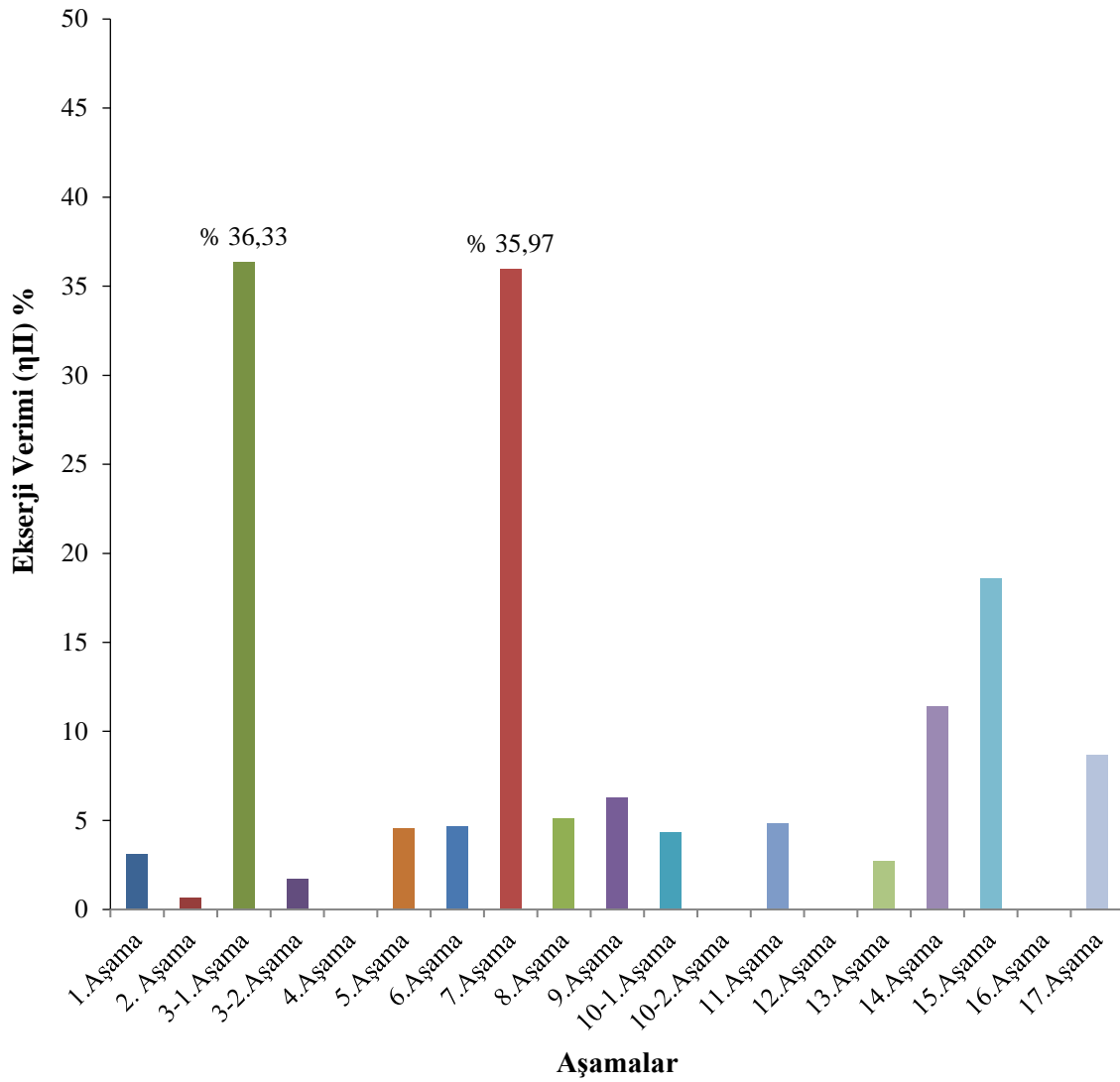


Şekil 6.35. Süreçten ısı geçişinin aşamalara göre değişimi



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 tasarımı reaktörler kullanılarak bileşenlerin sürekli akışında işlemler gerçekleştirilebilir. 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 açıdan 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°C’de su ve 30°C’deki piridin HCl karıştırılarak 27°C çözelti elde edilmekte ve sistemden ısı çekilmektedir. Kesikli bir reaktörde faz değişiminin gerçekleşmesi 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, NaCl Physical Properties, <https://www.handymath.com/cgi-bin/nacltbl.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 Physical And Chemical-Properties, [http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_version=2&p\\_card\\_id=1138](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%20Enthalpy%20Gibbs.html>, erişim tarihi: 01.10.2018.
- Anonim, 2013, Extraction-Part, <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/Specialtopics/extraction.html>, erişim tarihi: 01.10.2018.
- Anonim, 2015, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S 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 Annexure-AdditionalAttachementfile2.pdf](http://www.environmentclearance.nic.in/writer-eaddata/FormB/TOR/ConceptualPlan/16_Dec_2017_143708060FD4G8ST0 Annexure-AdditionalAttachementfile2.pdf), erişim tarihi: 26.09.2018.
- Anonim, 2018 a, Omeprazol Özellikleri, <https://www.trc-canada.com/productdetail/?-CatNum=C369240>, erişim tarihi: 15.10.2018.
- Anonim, 2018 b, NaOH Physical And Chemical Product Properties, <https://www.handymath.com/cgi-bin/naohtble3.cgi>, erişim tarihi: 17.10.2018.
- Anonim, 2018 c, 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole Product Description, [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_US\\_CB9313620.aspx](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB9313620.aspx), erişim tarihi: 15.10.2018.
- Anonim, 2019 a, Omeprazole, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/compound/omeprazole#section=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, NaCl 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<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S Density, <https://www.guidechem.com/dictionary/en/73590-58-6.html>, erişim tarihi: 03.02.2019.
- Anonim, 2019 ı, NaHCO<sub>3</sub> 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/DIPPR105DensityCalculation/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](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 Chemistry, 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<sup>2</sup>'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 Fakültesi 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<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S / 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-B, <http://blog.yalova.edu.tr/umitunver/wp-content/uploads/sites/19/2018/05/3-Bas%20C4%B1n%C3%A71%C4%B1-Hava-Sistemi-E%C4%9Fitim-%C3%9Cunitei-Alpaslan-G%C3%BCven.pdf>, s:8, erişim tarihi: 29.05.2019.
- Hepbaşlı, 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 Santralinin 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, Düzce Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Anabilim Dalı, 98 s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Madloul, 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 Journal 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 Fiziiko-kimya 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, Introduction 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  $\Delta G$  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](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**

| <b><u>EK</u></b>   | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--|---------------------|
| 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<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS)

Temel olarak alınan % 99,9 saflıktaki ham omeprazol, safsızlık miktarı çıkarıldıktan sonra da hesaba katılarak  $0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}}$  C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S 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.

$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} \times \frac{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}}{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}} \times \frac{1 \text{ kmol C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}}{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}}$$

$$= 0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$$

$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} \times \frac{180,23 \text{ kg}}{1 \text{ kmol C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} = 14,688 \frac{\text{kg}}{\text{st}}$$

$$14,688 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} \times \frac{100}{99}$$

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

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

$$14,836 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} - 14,688 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$$

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

Reaktöre Giren %50'lik NaOH miktarı

$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{ C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} \times \frac{2 \text{ kmol NaOH}}{1 \text{ kmol C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} \times \frac{40 \text{ kg}}{1 \text{ kmol NaOH}}$$

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

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

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 HCl (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO) Miktarı

$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{ C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} \times \frac{1 \text{ kmol C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}}{1 \text{ kmol C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} \times \frac{222,11 \text{ kg C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}}{1 \text{ kmol C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}}$$

$$= 18,102 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{ C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$$

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

$$18,102 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{ C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO} \times \frac{100}{99} = 18,285 \frac{\text{kg}}{\text{st}} (\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO} + \text{safsızlık})$$

Reaktöre 3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCl 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{ C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} \times \frac{1 \text{ kmol H}_2\text{O}_2}{1 \text{ kmol C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} \times \frac{34,02 \text{ kg H}_2\text{O}_2}{1 \text{ kmol H}_2\text{O}_2}$$

$$= 2,772 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{ H}_2\text{O}_2$$

$$2,772 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{ H}_2\text{O}_2 \times \frac{100}{50} = 5,544 \frac{\text{kg}}{\text{st}} (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{su})$$

Reaktöre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S)

$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{ C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} \times \frac{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}}{1 \text{ kmol C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} \times \frac{329,42 \text{ kg C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}}{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}}$$

$$= 26,848 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{ C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$$

Reaktörden Çıkan NaCl Miktarı

$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{ C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} \times \frac{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}}{1 \text{ kmol C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} \times \frac{2 \text{ kmol NaCl}}{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}}$$

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



### Reaktörden Çıkan H<sub>2</sub>O Miktarı

İlk tepkimedede oluşan su:

$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS} \times \frac{2 \text{ kmol H}_2\text{O}}{1 \text{ kmol C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} \times \frac{18,02 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ kmol H}_2\text{O}}$$

$$= 2,937 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{H}_2\text{O}$$

İkinci tepkimedede oluşan su:

$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} \times \frac{1 \text{ kmol H}_2\text{O}}{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}} \times \frac{18,02 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ kmol H}_2\text{O}}$$

$$= 1,469 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{H}_2\text{O}$$

### Toplam Su Miktarı

= reaktöre giren su miktarı + oluşan su miktarı

= NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltilisiyle 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 <sub>3</sub> OH veya CH <sub>4</sub> O | 32,042                     |

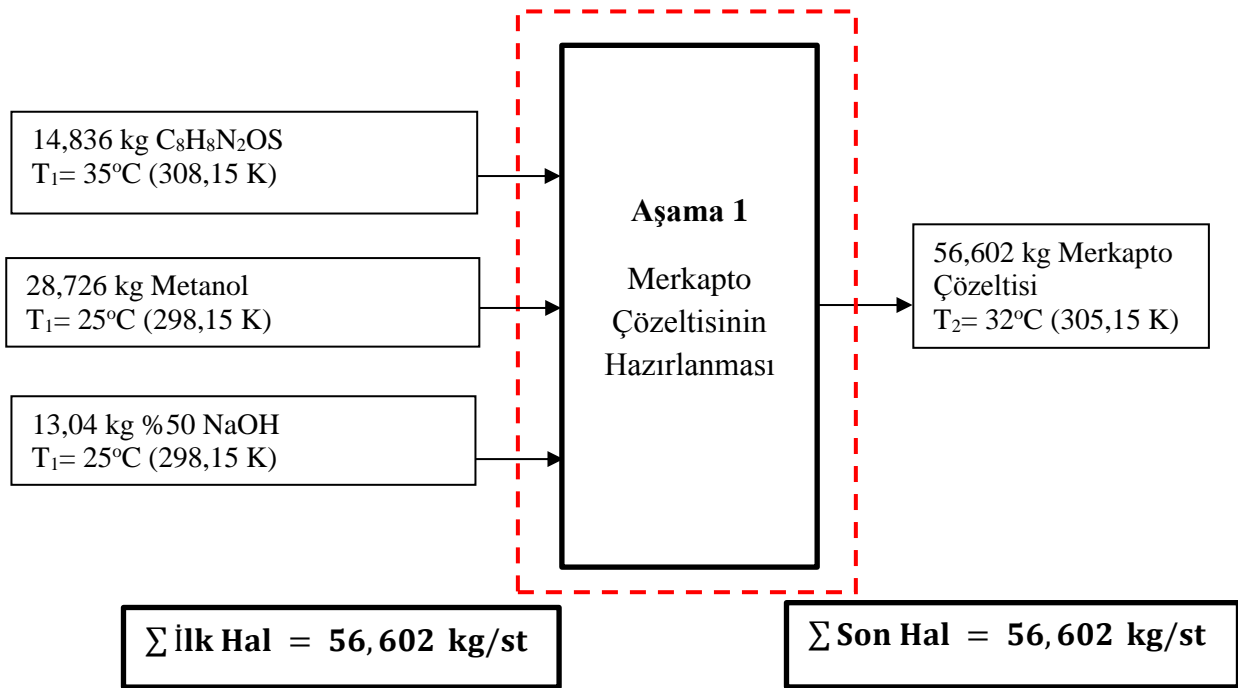
$$0,0815 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} \times \frac{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}}{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}} \times \frac{11 \text{ kmol CH}_3\text{OH}}{1 \text{ kmol C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}}$$

$$\times \frac{32,042 \text{ kg CH}_3\text{OH}}{1 \text{ kmol CH}_3\text{OH}} = 28,726 \text{ kg/st CH}_3\text{OH}$$

$$\dot{m}_{2\text{-Merkapto-5 Metoksi Benzimidazol}} + \dot{m}_{2\text{-Merkapto-5 Metoksi Benzimidazol ile giren safsızlık}} + \dot{m}_{\%50\text{'lik NaOH}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{Metanol}} = \dot{m}_{\text{Merkapto çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{safsızlık}}$$

Çizelge B.2. Aşama 1: Kütle denklği

| İlk Hal                                       |                  | Miktar (kg/st) |
|---|------------------|----------------|
| %50 NaOH                                      | NaOH             | 6,52           |
|   | H <sub>2</sub> O | 6,52           |
| 2-Merkapto-5 Metoksi Benzimidazol +safsızlığı |                  | 14,836         |
| CH <sub>3</sub> OH                            |                  | 28,726         |
| <b>Toplam</b>                                 |                  | <b>56,602</b>  |
| Son Hal                                       |                  | Miktar (kg/st) |
| Merkapto Çözeltisi                            |                  | 56,602         |
| <b>Toplam</b>                                 |                  | <b>56,602</b>  |



Şekil B.1. Aşama 1: Kütle denklği

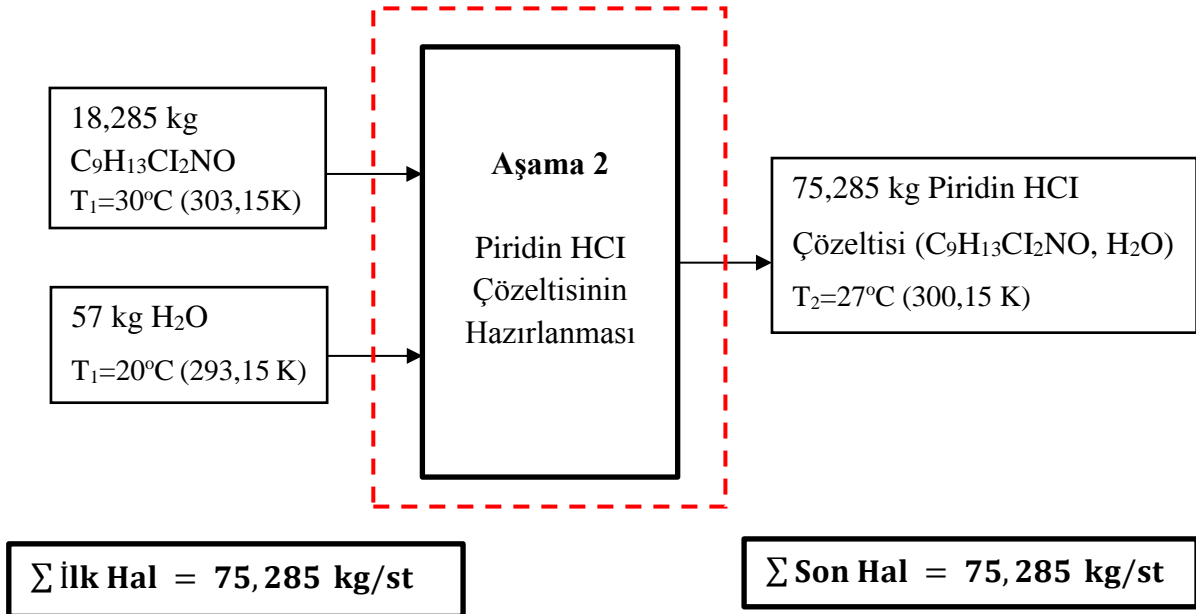
### Aşama 2: Kütle Denklği

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

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}} = \dot{m}_{\text{Pridin HCl Çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{safsızlık}}$$

Çizelge B.3. Aşama 2: Kütle denklığı

| İlk Hal                                       | Miktar (kg/st) |
|---|----------------|
| 3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCl | 18,285         |
| H <sub>2</sub> O                              | 57             |
| <b>Toplam</b>                                 | <b>75,285</b>  |
| Son Hal                                       | Miktar (kg/st) |
| Pridin HCl Çözeltisi                          | 75,285         |
| <b>Toplam</b>                                 | <b>75,285</b>  |



Şekil B.2. Aşama 2: Kütle denklığı

**Aşama 3: Kütle Denklığı****Aşama 3-1: Kütle Denklığı**

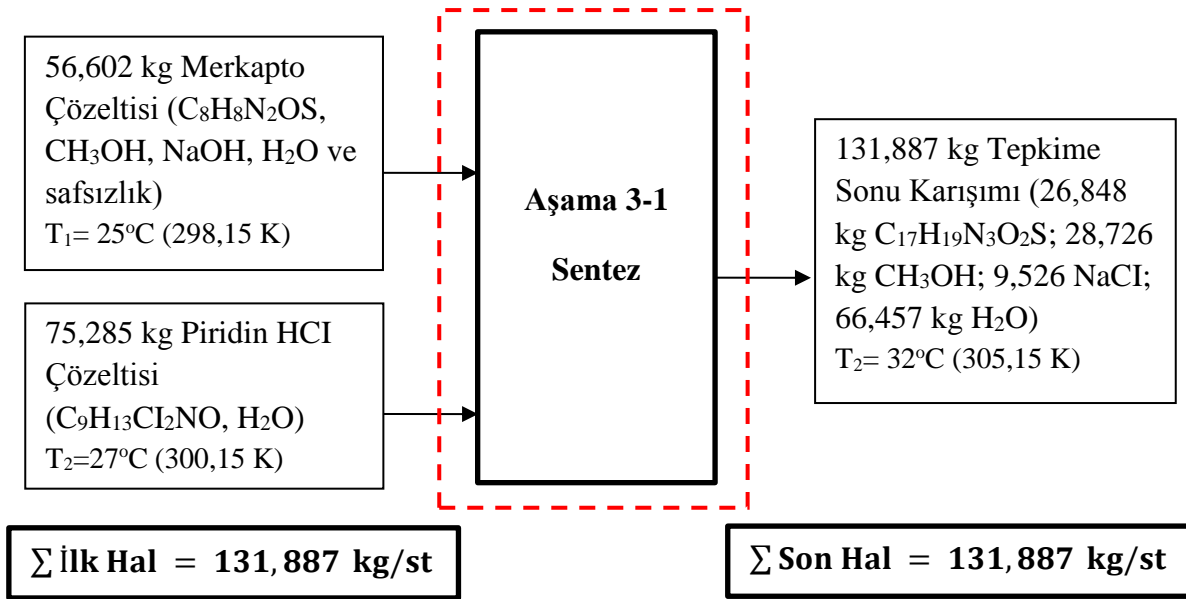
Çizelge B.4’de ve Şekil B.3’de kütle denklığı hesabı verilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{Pridin HCl Çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{Merkapto Çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{Pridin HCl Çözeltisi safsızlığı}} + \dot{m}_{\text{Merkapto Çözeltisi safsızlığı}} = \dot{m}_{\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}} + \dot{m}_{\text{NaCl}} + \dot{m}_{\text{oluşan H}_2\text{O}} +$$

$$+\dot{m}_{\text{çıkan H}_2\text{O}+\text{Metanol}} + \dot{m}_{\text{safsızlık}}$$

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

| İlk Hal   | Miktar (kg/st) |
|---|----------------|
| Merkapto Çözeltisi  | 56,602         |
| Pridin HCl Çözeltisi  | 75,285         |
| <b>Toplam</b>   | <b>131,887</b> |
| Son Hal   | Miktar (kg/st) |
| Safsızlık   | 0,331          |
| Oluşan H <sub>2</sub> O   | 2,937          |
| NaCl  | 9,526          |
| 5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Di Metil Pridin) Metiltiyo]-1H-Benzimidazol | 26,848         |
| Çıkan H <sub>2</sub> O + Metanol  | 92,245         |
| <b>Toplam</b>   | <b>131,887</b> |



Şekil B.3. Aşama 3-1: Kütle denklığı

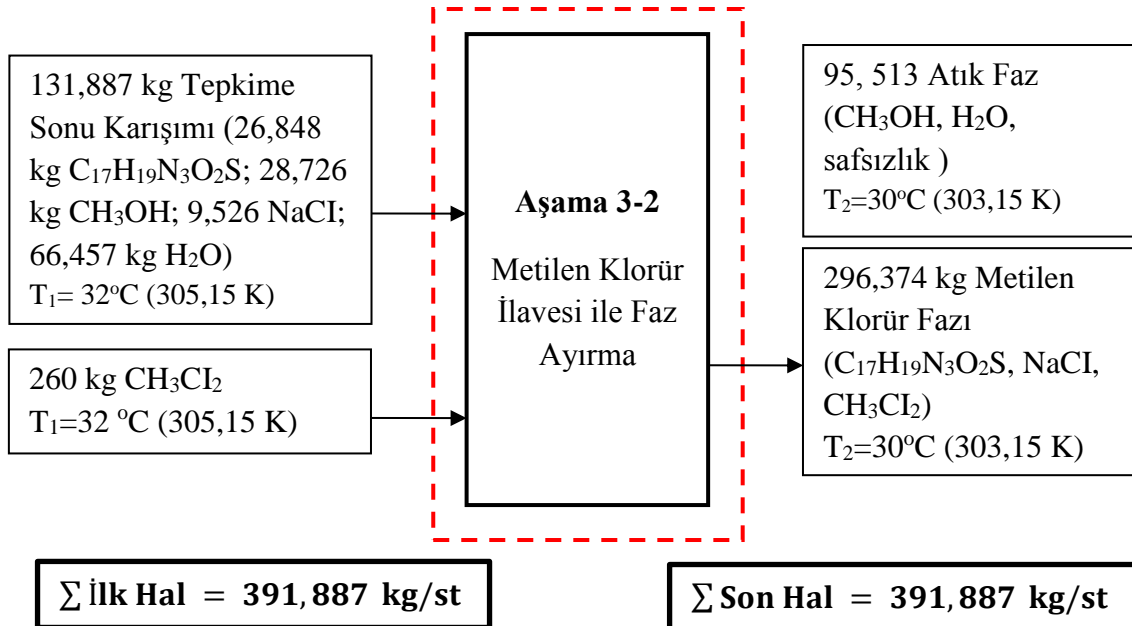
### Aşama 3-2: Kütle Denklığı

Çizelge B.5’de ve Şekil B.4’te kütle denklığı hesabı verilmiştir.

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{\text{Metilen Klorür}} + \dot{m}_{5\text{-Metoksi-2-}[(4\text{-Metoksi-3,5-Di Metil Pridin) Metiltiyo]-1H-Benzimidazol} \\ & + \dot{m}_{\text{NaCl}} + \dot{m}_{\text{çıkan H}_2\text{O+Metanol}} + \dot{m}_{\text{safsızlık}} \\ & = \dot{m}_{\text{Metilen klorür fazı}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O+Metanol Atık su fazı}} + \dot{m}_{\text{safsızlık atık}} + \dot{m}_{\text{Atık su fazı}} \end{aligned}$$

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 <sub>2</sub> O   | 2,937 kg/st H <sub>2</sub> O (Atık)   |
| 9,526 kg/st NaCl   | 92,245 kg/st H <sub>2</sub> O+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<br>(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 NaCl) |
| 92,245 kg/st çıkan H <sub>2</sub> O+Metanol  |   |
| 100 kg/st Metilen Klorür   |   |
| 160 kg/st Metilen Klorür   |   |
| <b>Toplam 391,887 kg/st</b>  | <b>Toplam 391,887 kg/st</b>   |



Şekil B.4. Aşama 3-2: Kütle denkliği

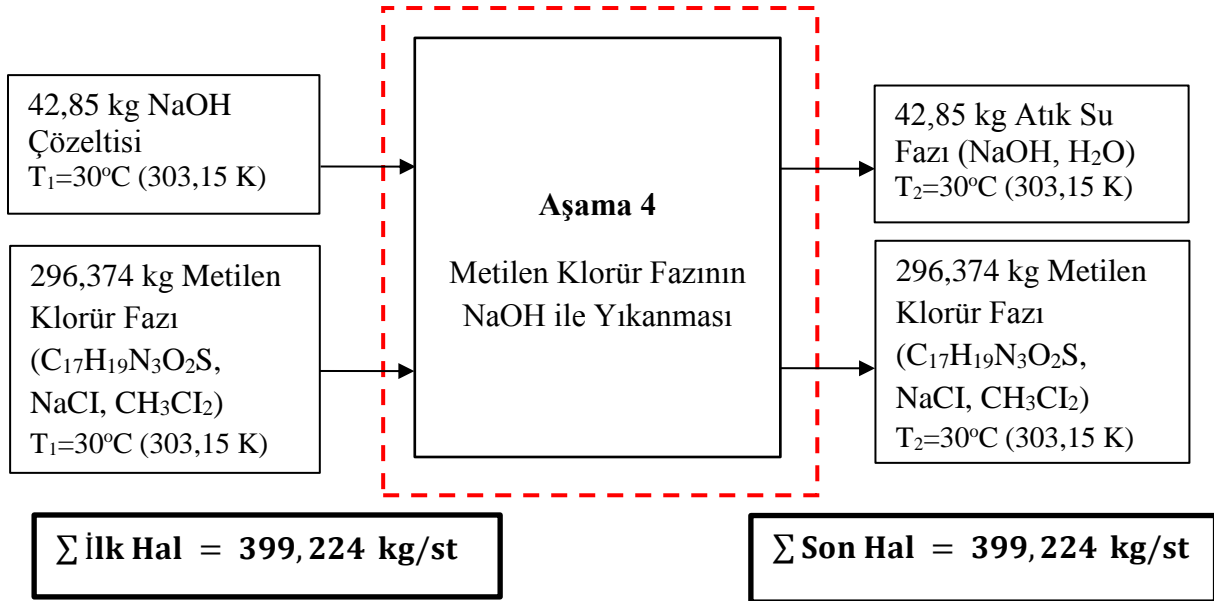
#### Aşama 4: Metilen Klorür Fazının NaOH ile Yıkanması Kütle Denkliği

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

$$\dot{m}_{\text{Metilen Klorür Fazı}} + \dot{m}_{\text{NaOH}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{\text{Metilen Klorür Fazı}} + \dot{m}_{\text{Atık su fazı}}$$

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 <sub>2</sub> O         | 296,374 kg/st Metilen klorür fazı |
| 296,374 kg/st Metilen klorür fazı |                                   |
| <b>Toplam: 339,224 kg/st</b>      | <b>Toplam: 339,224 kg/st</b>      |



Şekil B.5. Aşama 4: Kütle denkliği

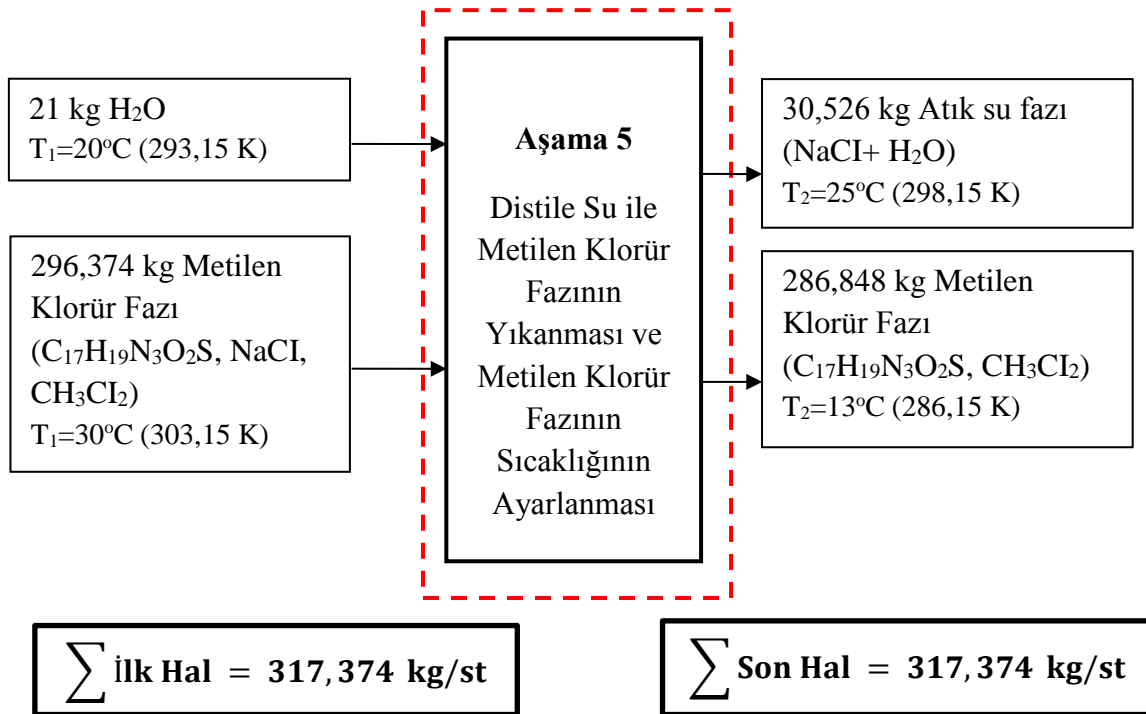
#### Aşama 5: Kütle Denkliği

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

$$\dot{m}_{\text{Metilen Klorür Fazı}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{\text{Metilen Klorür Fazı}} + \dot{m}_{\text{Atık}}$$

Çizelge B.7. Aşama 5: Kütle denklği

| 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 NaCl) |
| H <sub>2</sub> O                       | 21  |
| <b>Toplam</b>                          | <b>317, 374 kg/st</b>   |
| 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 <sub>2</sub> O + NaCl (Atık)         | 30,526  |
| <b>Toplam</b>                          | <b>317, 374 kg/st</b>   |



Şekil B.6. Aşama 5: Kütle denklği



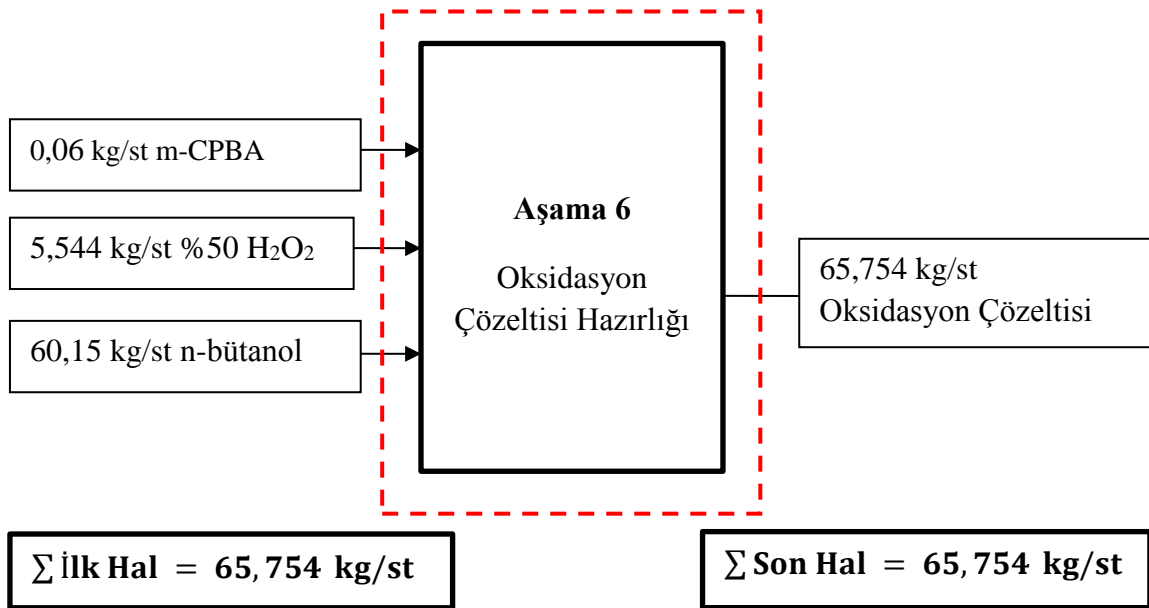
### Aşama 6: Kütle Denkliği

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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2,772 kg/st H<sub>2</sub>O; 60,15 kg/st n-bütanol içerir.

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

Çizelge B.8. Aşama 6: Kütle denkliği

| İlk Hal  | Miktar (kg/st) |
|--|----------------|
| m-CPBA   | 0,06           |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                            | 2,772          |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile giren H <sub>2</sub> O | 2,772          |
| n-bütanol  | 60,15          |
| <b>Toplam</b>  | <b>65,754</b>  |
| Son Hal  | Miktar (kg/st) |
| Oksidasyon Çözeltisi                                     | 65,754         |
| <b>Toplam</b>  | <b>65,754</b>  |



Şekil B.7. Aşama 6: Kütle denkliği

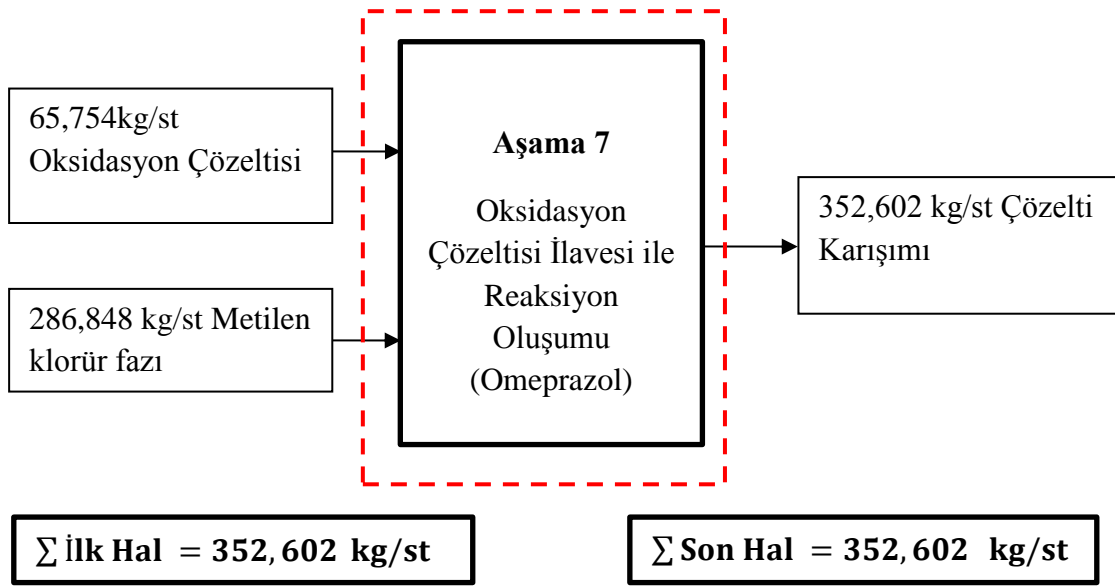
### Aşama 7: Kütle Denkliği

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        |
| <b>Toplam</b>   |                               | <b>352,602</b> |
| Son Hal   |                               | Miktar (kg/st) |
| Çözelti Karışımı  | Omeprazol                     | 28,141         |
|   | Oluşan H <sub>2</sub> O       | 1,469          |
|   | Omeprazol safsızlığı          | 0,028          |
|   | Metilen klorür                | 260            |
|   | n-bütanol                     | 60,15          |
|   | H <sub>2</sub> O+safsızlıklar | 2,754          |
|   | m-CPBA                        | 0,06           |
| <b>Toplam</b>   |                               | <b>352,602</b> |



Şekil B.8. Aşama 7: Kütle denklığı

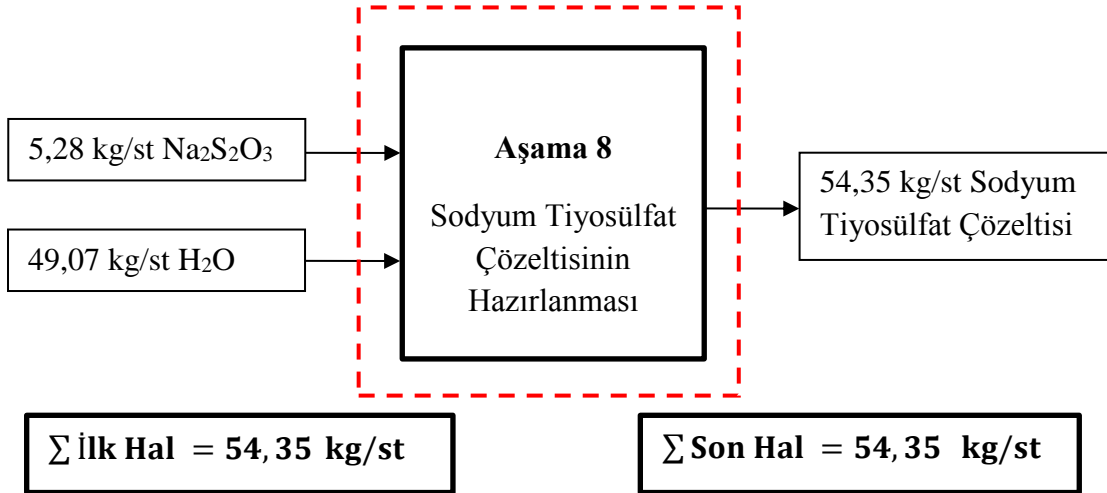
**Aşama 8: Kütle Denklığı**

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

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \dot{m}_{\text{Sodyum tiyosülfat çözeltisi}}$$

Çizelge B.10. Aşama 8: Kütle denklığı

| İlk Hal                                       | Miktar (kg/st)     |
|---|--------------------|
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,28 kg/st         |
| H <sub>2</sub> O                              | 49,07 kg/st        |
| <b>Toplam</b>                                 | <b>54,35 kg/st</b> |
| Son Hal                                       | Miktar (kg/st)     |
| Sodyum tiyosülfat çözeltisi                   | 54,35 kg/st        |
| <b>Toplam</b>                                 | <b>54,35 kg/st</b> |



Şekil B.9. Aşama 8: Kütle dengliği

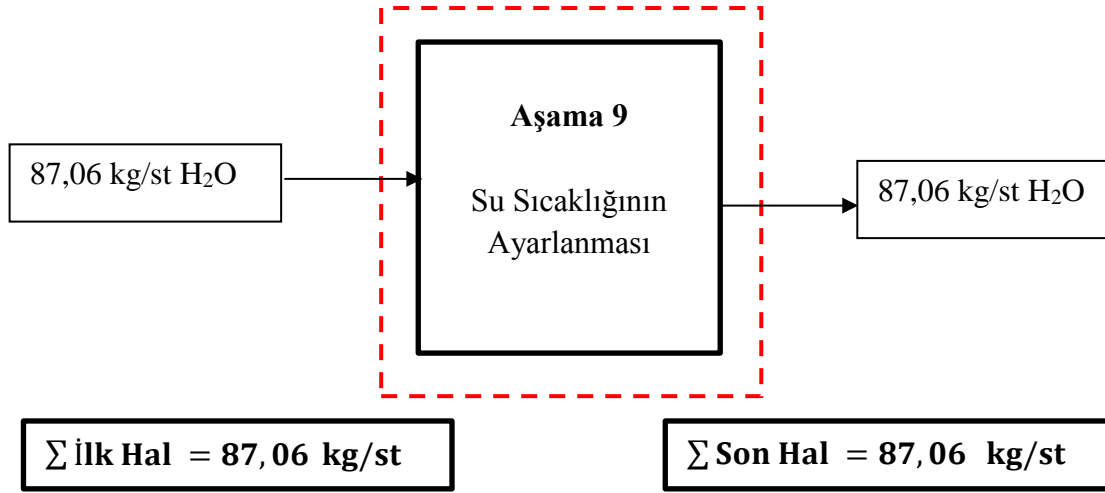
**Aşama 9: Kütle Dengliği**

Bu aşamaya ait kütle dengliği hesabı Çizelge B.11’de ve Şekil B.10’da verilmiştir.

$$\dot{m}_{1\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{2\text{H}_2\text{O}}$$

Çizelge B.11. Aşama 9: Kütle dengliği

| İlk Hal          | Miktar (kg/st)     |
|------------------|--------------------|
| H <sub>2</sub> O | 87,06 kg/st        |
| <b>Toplam</b>    | <b>87,06 kg/st</b> |
| Son Hal          | Miktar (kg/st)     |
| H <sub>2</sub> O | 87,06 kg/st        |
| <b>Toplam</b>    | <b>87,06 kg/st</b> |

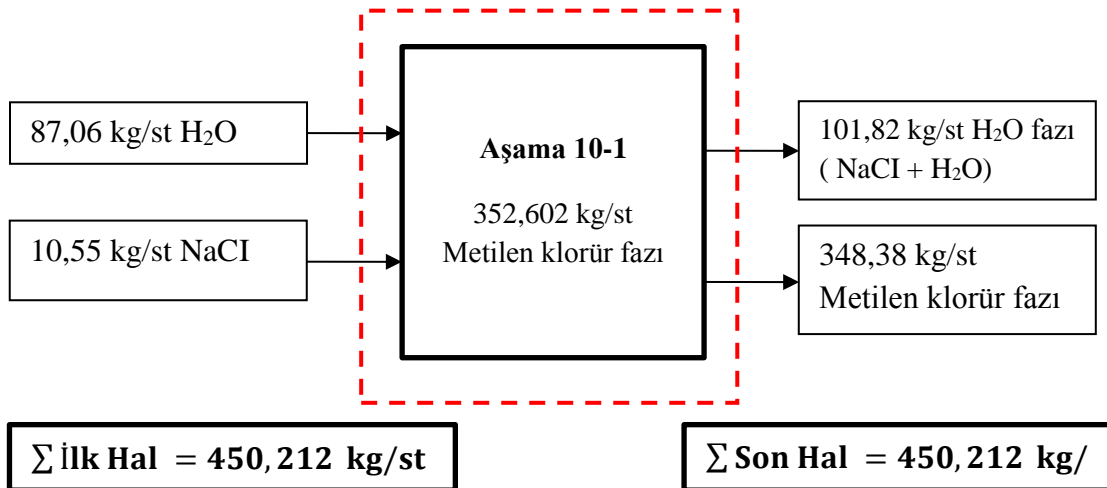


Şekil B.10. Aşama 9: Kütle denklığı

**Aşama 10: Kütle Denklığı**Aşama 10-1: Kütle Denklığı

Şekil B.11’de gösterilen kütle denklığı Çizelge B.12’de daha detaylı olarak verilmiştir.

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{NaCl}} + \dot{m}_{\text{Metilen klorür}} = \dot{m}_{\text{Su fazı}} + \dot{m}_{\text{Metilen klorür fazı}}$$



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

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

| İlk Hal                                       |   | Miktar (kg/st) |         |
|---|---|----------------|---------|
| NaCl  |   | 10,55          |         |
| H <sub>2</sub> O                              |   | 87,06          |         |
| Reaktörde önceden bulunan Metilen klorür fazı | Omeprazol   | 28,141         | 352,602 |
|   | Oluşan H <sub>2</sub> O                                     | 1,469          |         |
|   | Omeprazol safsızlığı  | 0,028          |         |
|   | Metilen klorür  | 260            |         |
|   | n-bütanol   | 60,15          |         |
|   | H <sub>2</sub> O+safsızlıklar                               | 2,754          |         |
|   | m-CPBA  | 0,06           |         |
| <b>Toplam</b>                                 |   | <b>450,212</b> |         |
| Son Hal                                       |   | Miktar (kg/st) |         |
| Su fazı                                       | NaCl  | 10,55          | 101,833 |
|   | H <sub>2</sub> O  | 87,06          |         |
|   | Metilen klorür fazından gelen Oluşan H <sub>2</sub> O       | 1,469          |         |
|   | Metilen klorür fazından gelen H <sub>2</sub> O+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           |         |
| <b>Toplam</b>                                 |   | <b>450,212</b> |         |

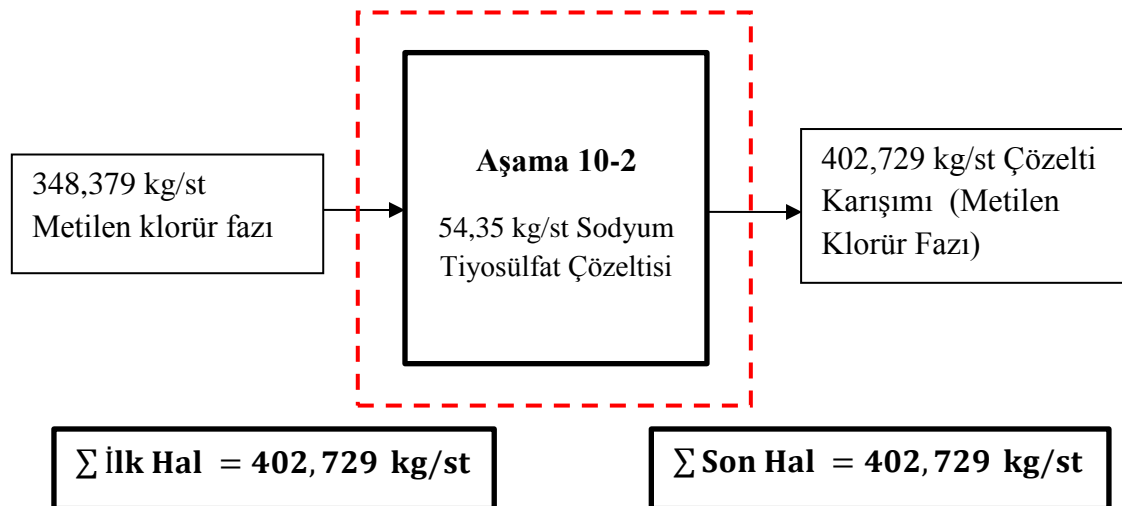
Aşama 10-2: Kütle Denklığı

Çizelge B.13’de ve Şekil B.12’de bu aşama için kütle denklığı hesabı verilmiştir.

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

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

| İlk Hal   |   | Miktar (kg/st) |         |
|---|---|----------------|---------|
| Reaktörde önceden bulunan Sodyum tiyosülfat çözeltisi | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,28           | 54,35   |
|   | H <sub>2</sub> O                              | 49,07          |         |
| Metilen klorür  | Omeprazol                                     | 28,141         | 348,379 |
|   | Omeprazol safsızlığı                          | 0,028          |         |
|   | Metilen klorür                                | 260            |         |
|   | n-bütanol                                     | 60,15          |         |
|   | m-CPBA  | 0,06           |         |
| <b>Toplam</b>   |   | <b>402,729</b> |         |
| Son Hal   |   | Miktar (kg/st) |         |
| Reaksiyon karışımı (Alt metilen klorür fazı)          | Omeprazol safsızlığı                          | 0,028          | 402,729 |
|   | m-CPBA  | 0,06           |         |
|   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,28           |         |
|   | Omeprazol                                     | 28,141         |         |
|   | H <sub>2</sub> O                              | 49,07          |         |
|   | n-bütanol                                     | 60,15          |         |
|   | Metilen klorür                                | 260            |         |
| <b>Toplam</b>   |   | <b>402,729</b> |         |



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

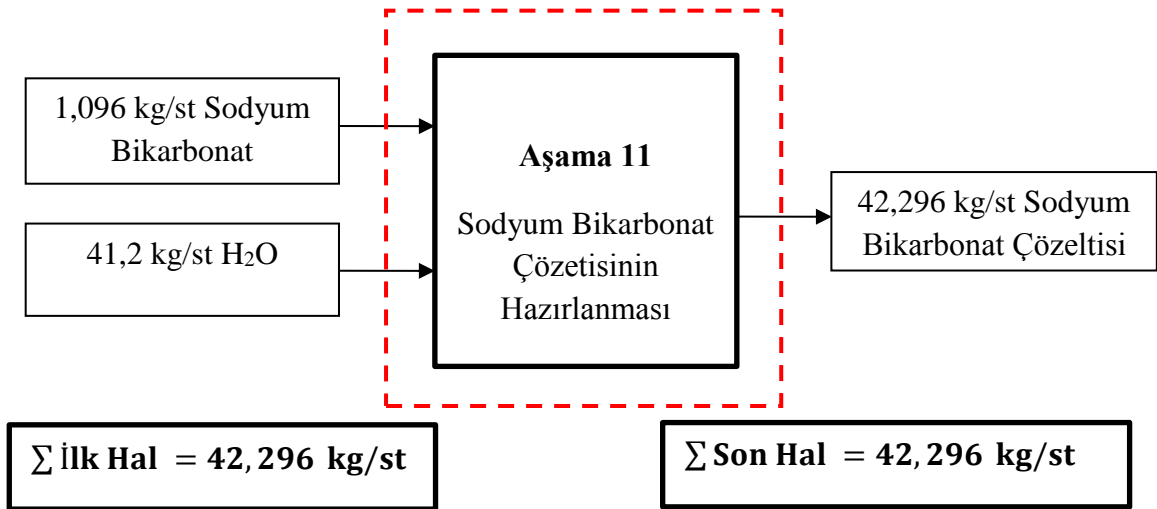
### Aşama 11: Kütle Denkliği

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

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{m}_{\text{Sodyum bikarbonat}} = \dot{m}_{\text{Sodyum bikarbonat çözeltisi}}$$

Çizelge B.14. Aşama 11: Kütle denkliği

| İlk Hal                     | Miktar (kg/st) |
|-----------------------------|----------------|
| Sodyum bikarbonat           | 1,096          |
| H <sub>2</sub> O            | 41,2           |
| <b>Toplam</b>               | <b>42,296</b>  |
| Son Hal                     | Miktar (kg/st) |
| Sodyum bikarbonat çözeltisi | 42,296         |
| <b>Toplam</b>               | <b>42,296</b>  |



Şekil B.13. Aşama 11: Kütle denkliği



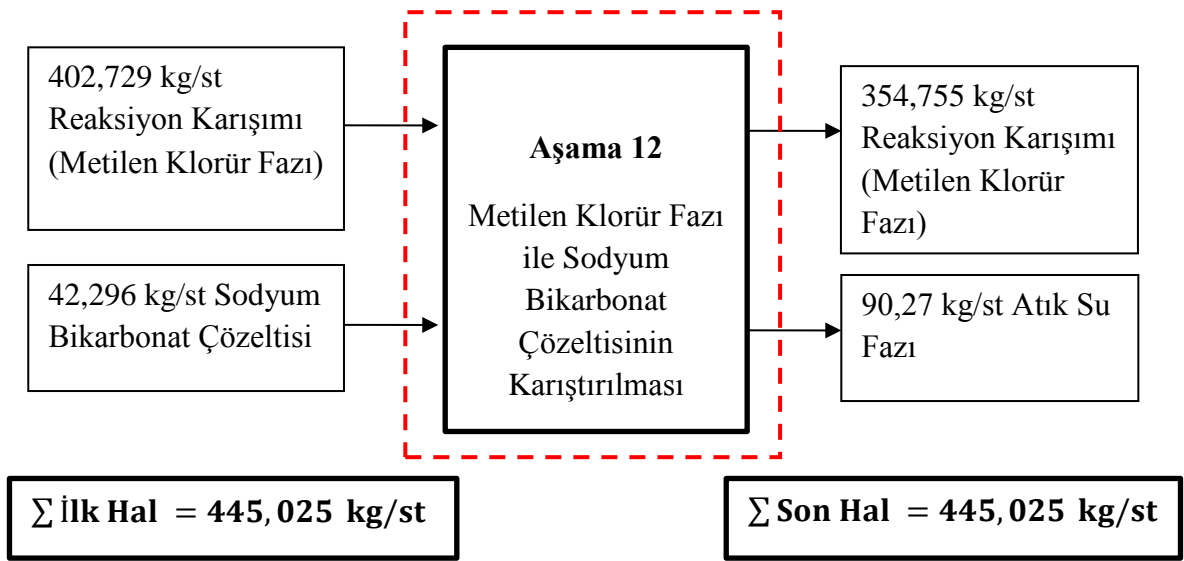
### Aşama 12: Kütle Denkliği

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

$$\dot{m}_{\text{Metilen klorür fazı}} + \dot{m}_{\text{NaHCO}_3} = \dot{m}_{\text{Sodyum bikarbonat çözeltisi}} + \dot{m}_{\text{Atık su fazı}}$$

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 <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 5,28              |         |
|  | Omeprazol   | 28,141            |         |
|  | H <sub>2</sub> O  | 49,07             |         |
|  | n-bütanol   | 60,15             |         |
|  | Metilen klorür  | 260               |         |
| Sodyum bikarbonat çözeltisi              | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096             | 42,296  |
|  | H <sub>2</sub> O  | 41,2              |         |
| <b>Toplam</b>                            |   | <b>445,025</b>    |         |
| Son Hal                                  |   | Miktar (kg/st)    |         |
| Metilen klorür fazı (reaksiyon karışımı) | Omeprazol safsızlığı  | 0,028             | 354,755 |
|  | m-CPBA  | 0,06              |         |
|  | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096             |         |
|  | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 5,28              |         |
|  | Omeprazol   | 28,141            |         |
|  | n-bütanol   | 60,15             |         |
|  | Metilen klorür  | 260               |         |
| Atık su fazı                             | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ten gelen H <sub>2</sub> O | 49,07             | 90,27   |
|  | NaHCO <sub>3</sub> 'ten gelen H <sub>2</sub> O                            | 41,2              |         |
| <b>Toplam</b>                            |   | <b>445,025014</b> |         |



Şekil B.14. Aşama 12: Kütle denklığı

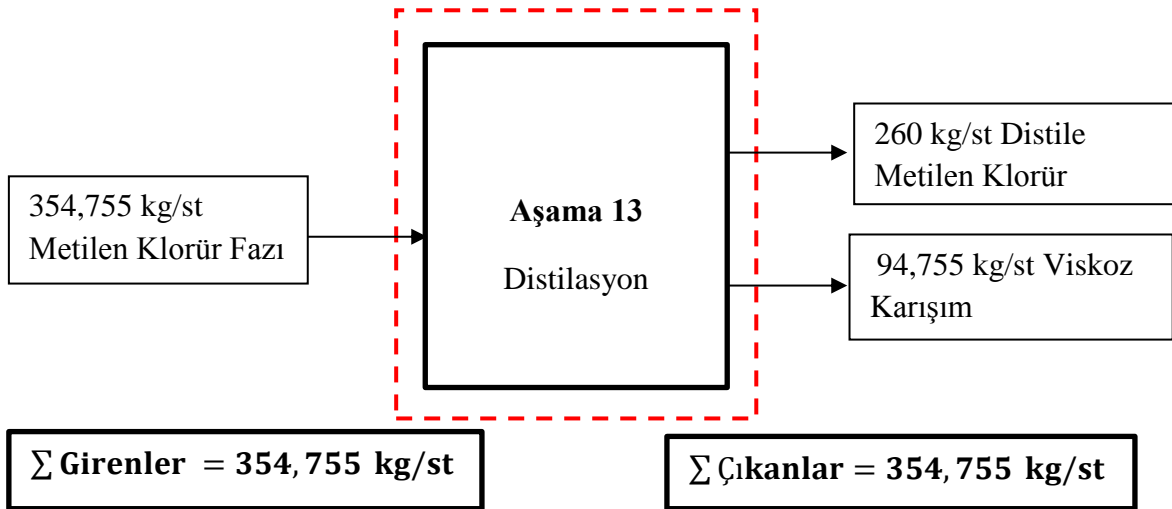
### Aşama 13: Kütle Denklığı

Bu aşama distilasyon işlemlerini içerir. Bu aşama için kütle denklığı 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 denklığı

| <b>Girenler</b>        |  |                         |         |
|------------------------|--|-------------------------|---------|
| <b>Madde</b>           |  | <b>Kütle ṁ (kg/st)</b> |         |
| Metilen klorür Fazı    | m-CPBA   | 0,06                    | 354,755 |
|                        | n-Bütanol  | 60,15                   |         |
|                        | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (safsızlıkla birlikte) | 28,169                  |         |
|                        | Sodyum bikarbonat  | 1,096                   |         |
|                        | Sodyum tiyosülfat  | 5,28                    |         |
|                        | Metilen klorür   | 260                     |         |
| <b>Toplam</b>          |  | <b>354,755</b>          |         |
| <b>Çıkanlar</b>        |  |                         |         |
| <b>Madde</b>           |  | <b>Kütle ṁ (kg/st)</b> |         |
| Distile Metilen Klorür |  | 260                     |         |
| Viskoz karışım         | m-CPBA   | 0,06                    | 94,755  |
|                        | n-Bütanol  | 60,15                   |         |
|                        | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S(safsızlıkla birlikte)  | 28,169                  |         |
|                        | Sodyum bikarbonat  | 1,096                   |         |
|                        | Sodyum tiyosülfat  | 5,28                    |         |
| <b>Toplam</b>          |  | <b>354,755</b>          |         |



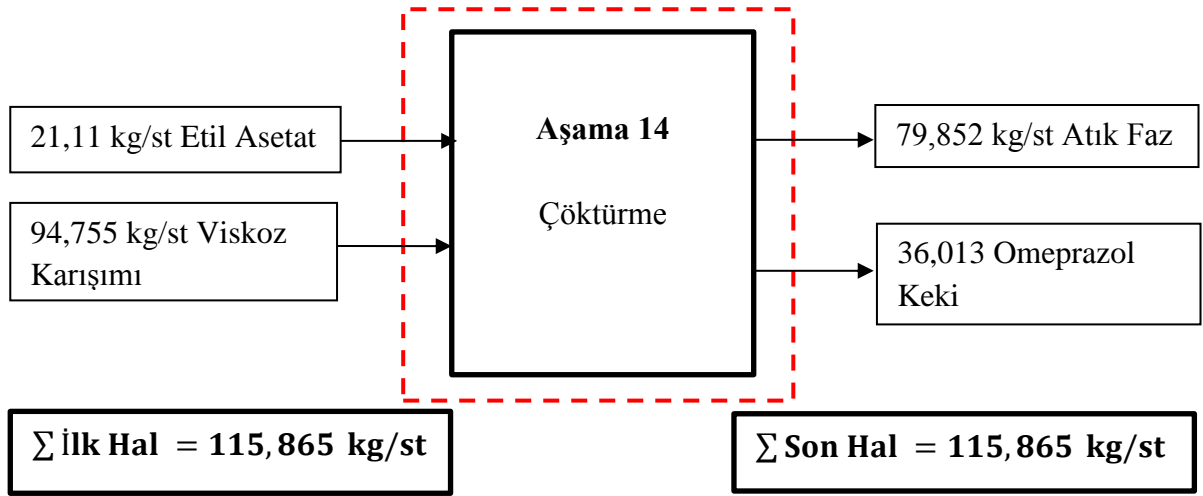
Şekil B.15. Aşama 13: Kütle denklığı

**Aşama 14: Kütle Denklığı**

Viskoz karışım vakum ile çektilererek 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 denklığı hesabı ayrıntılı olarak, şekil B.16’da daha yalın olarak verilmiştir.



Şekil B.16. Aşama 14: Kütle denklığı

Çizelge B.17. Aşama 14: Kütle denklığı

| <b>İlk Hal</b> |   |                                     |        |
|----------------|---|-------------------------------------|--------|
| <b>Madde</b>   |   | <b><math>\dot{m}</math> (kg/st)</b> |        |
| Etil Asetat    |   | 21,11                               | 21,11  |
| Viskoz karışım | m-CPBA  | 0,06                                | 94,755 |
|                | n-Bütanol   | 60,15                               |        |
|                | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S     | 28,169                              |        |
|                | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096                               |        |
|                | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 5,28                                |        |
| <b>Toplam</b>  |   | <b>115,865</b>                      |        |
| <b>Son Hal</b> |   |                                     |        |
| <b>Madde</b>   |   | <b><math>\dot{m}</math> (kg/st)</b> |        |
| Atık Faz       | Etil Asetat   | 21,11                               | 79,852 |
|                | n-Bütanol   | 58,742                              |        |
| Omeprazol Keki | m-CPBA  | 0,06                                | 36,013 |
|                | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S+nem | 29,577                              |        |
|                | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096                               |        |
|                | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 5,28                                |        |
| <b>Toplam</b>  |   | <b>115,865</b>                      |        |

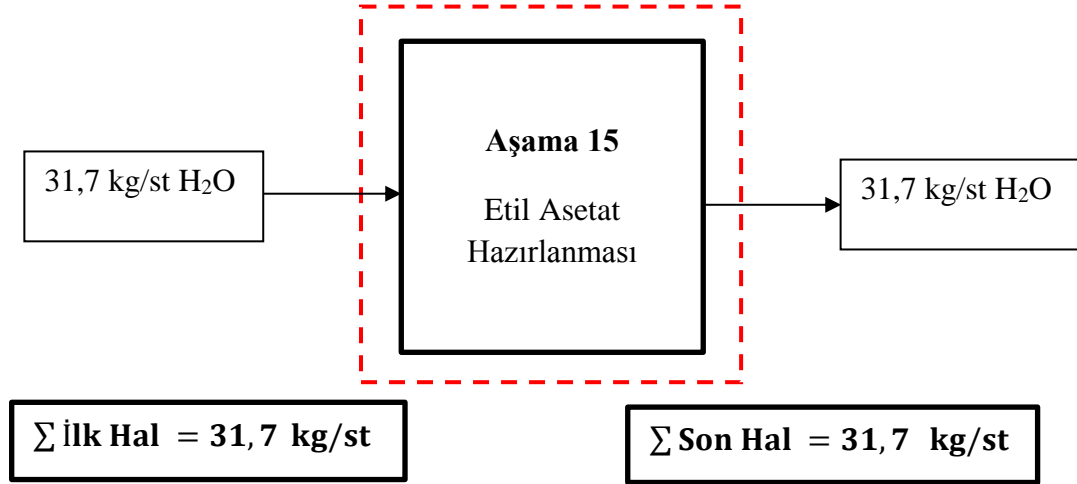
**Aşama 15: Kütle Denklığı**

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 denklığı hesabı verilmiştir.

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

Çizelge B.18. Aşama 15: Kütle Denklığı

| <b>İlk Hal</b>                               | <b>Miktar (kg/st)</b> |
|--|-----------------------|
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 31,7                  |
| <b>Toplam</b>                                | <b>31,7</b>           |
| <b>Son Hal</b>                               | <b>Miktar (kg/st)</b> |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 31,7                  |
| <b>Toplam</b>                                | <b>31,7</b>           |



Şekil B.17. Aşama 15: Kütle denklığı

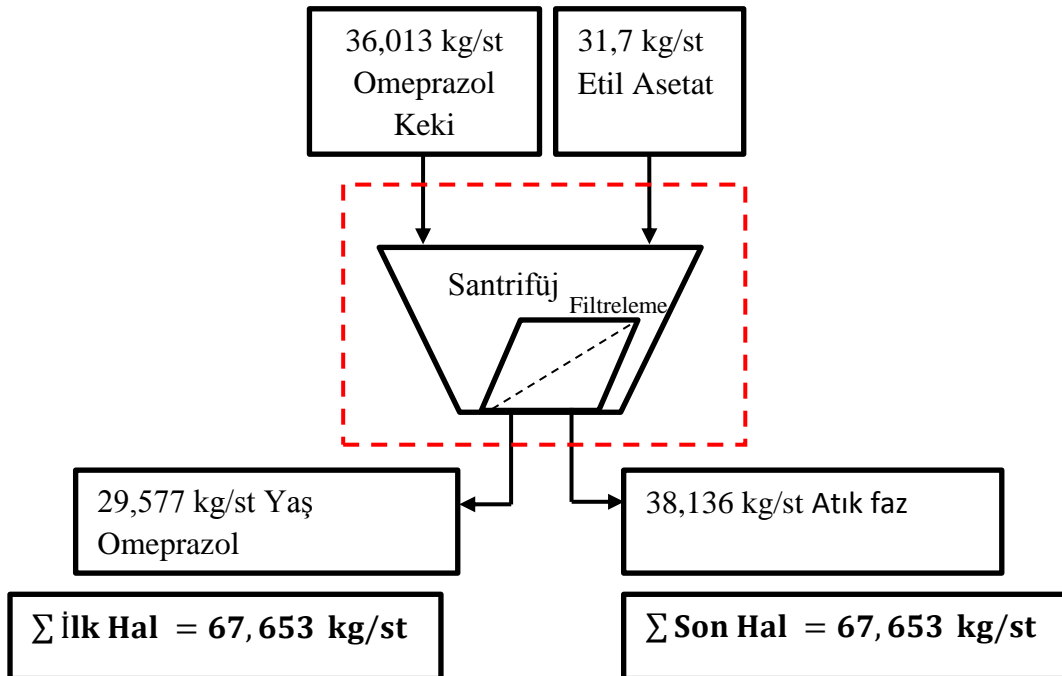
### Aşama 16: Kütle Denklığı

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 denklığı 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

| <b>İlk Hal</b>  |   |                  |        |
|---|---|------------------|--------|
| <b>Madde</b>  |   | <b>m (kg/st)</b> |        |
| Omeprazol keki  | n-bütanol   | 1,408            | 35,953 |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169           |        |
|   | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096            |        |
|   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 5,28             |        |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                        |   | 31,7             |        |
| <b>Toplam</b>   |   | <b>67,653</b>    |        |
| <b>Son Hal</b>  |   |                  |        |
| <b>Madde</b>  |   | <b>m (kg/st)</b> |        |
| Atık Faz  | NaHCO <sub>3</sub>  | 1,096            | 38,136 |
|   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 5,28             |        |
|   | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                    | 31,7             |        |
| Yaş C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S |   | 29,577           |        |
| <b>Toplam</b>   |   | <b>67,653</b>    |        |



Şekil B.18. Aşama 16: Kütle denkliği

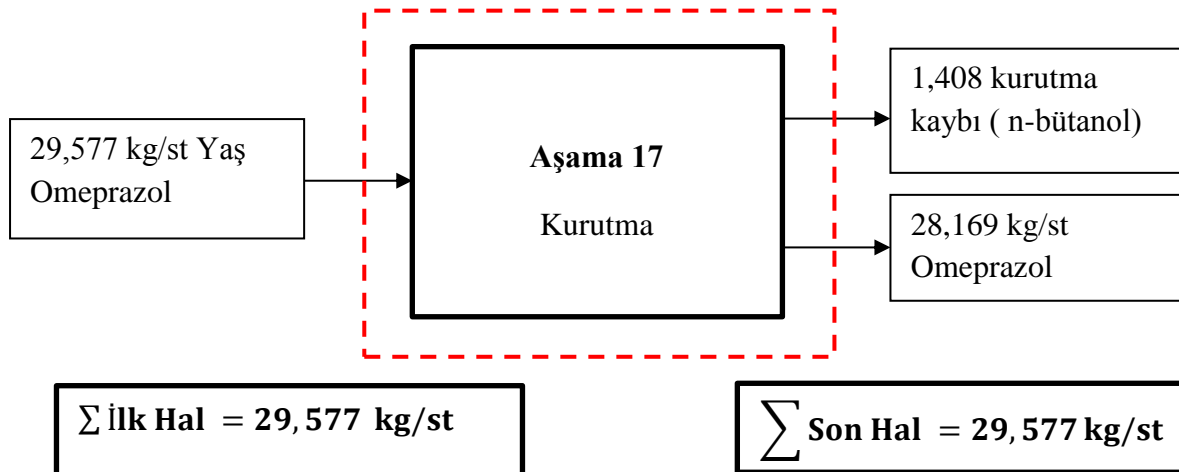
### Aşama 17: Kütle Denkliği

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         |
| <b>Toplam</b>      | <b>29,577</b>  |
| Son Hal            | Miktar (kg/st) |
| Ham Omeprazol      | 28,169         |
| Kurutma kaybı atık | 1,408          |
| <b>Toplam</b>      | <b>29,577</b>  |



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 sıcaklıkların ortalaması alınarak spesifik ısı kapasiteleri bulunmuştur.

Çizelge C.1. Reaktörde ilk ve son hal sıcaklıkları

| Madde   | T <sub>0</sub> (K) | T <sub>1</sub> (K) | T <sub>2</sub> (K) | T <sub>1ort</sub> (K) | T <sub>2ort</sub> (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 <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS | 298,15             | 308,15             | 305,15             | 303,15                | 301,65                |
| Merkapto<br>Çözeltilisi                         | 298,15             | -                  | 305,15             | -                     | 301,65                |

### Aşama 1: İlk Hal Sıcaklığında Cp Hesaplaması

Reaktöre giren akımlar; NaOH, H<sub>2</sub>O ve metanol için ilk hal sıcaklığı 25°C T<sub>0</sub>= 25 °C olduğu için Cp hesaplanmasına gerek yoktur. 2-merkapt-5-metoksi-benzimidazol (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS) ilk halde Cp hesaplaması için ortalama sıcaklık:

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

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

2-Merkapto-5-Metoksi-Benzimidazol'un kimyasal formülü C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS'dür. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS bileşiğinin formu katıdır. Literatürde bu molekül için ısı kapasitesi değeri bulunmamaktadır. Bu sebeple C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS için Cp değeri hesaplanmıştır. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS bileşiğinin Cp'si kendisini oluşturan elementin ısı kapasitelerinin toplamı olarak alınır.

Çizelge C.2.'de elementlerin 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 (Sinnott 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              | $C_8 \longrightarrow 12 \times 8 = 96$ | $8 \times 7,5 = 60$   |
| H             | 1               | $H_8 \longrightarrow 8 \times 1 = 8$   | $8 \times 9,6 = 76,8$ |
| N             | 14              | $N_2 \longrightarrow 14 \times 2 = 28$ | $2 \times 26 = 52$    |
| O             | 16              | $O \longrightarrow 16$                 | 16,7                  |
| S             | 32              | $S \longrightarrow 32$                 | 22,6                  |
| $C_8H_8N_2OS$ | -               | 180                                    | 228,1 J/mol°C         |

$$C_p = \frac{228,1}{180} = 1,2672 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

### Aşama 1: Son Hal Sıcaklığında Cp Hesaplaması

Reaktöre giren akımlar bir karışım oluşturarak merkaptto çözeltilisini oluştururlar. Merkaptto çözeltilisi NaOH, distile su, metanol ve 2-merkaptto-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<sub>2</sub>O İçin Cp/R=A+BT+CT<sup>2</sup> (T: 273,15 K -373,15 K için)

Çizelge C.4. H<sub>2</sub>O için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).

| Madde            |            | A               | 10 <sup>3</sup> B | 10 <sup>6</sup> C | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı (kg/kmol) |
|------------------|------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> O |            | 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<sup>2</sup> (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 <sup>3</sup> B | 10 <sup>6</sup> C | 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 interpolasyon yöntemi ile bulunmuştur (Anonim, 2018 b).

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

| Madde | Konsantrasyon | Sıcaklık (°C) | Sıcaklık (K) | Cp ( $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$ )                     |
|-------|---------------|---------------|--------------|---|
| NaOH  | 0,50          | 30            | 303,15       | 3,225   |
| NaOH  | 0,50          | 28,5          | 301,65       | y $\longrightarrow$ 3,2268 $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$ |
| NaOH  | 0,50          | 25            | 298,15       | 3,231   |

Yapılan interpolasyon hesabı:

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

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

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

Çizelge C.2’de elementler için katı ve sıvı formda ısı kapasiteleri verilmiştir. İkinci halde  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$  sıvı forma ulaşmıştır. Buna göre ısı kapasitesi değeri çizelge C.7’de hesaplanmıştır.

Çizelge C.7.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$  için ısı kapasitesi (sıvı)

| Element                                   | Molekül kütlesi | Toplam molekül kütlesi                        | Isı Kapasitesi               |
|---|-----------------|---|------------------------------|
| C   | 12              | $\text{C}_8 \longrightarrow 12 \times 8 = 96$ | $8 \times 11,7 = 93,6$       |
| H   | 1               | $\text{H}_8 \longrightarrow 8 \times 1 = 8$   | $8 \times 18 = 144$          |
| N   | 14              | $\text{N}_2 \longrightarrow 14 \times 2 = 28$ | $2 \times 33,5 = 67$         |
| O   | 16              | $\text{O} \longrightarrow 16$                 | 25,1                         |
| S   | 32              | $\text{S} \longrightarrow 32$                 | 31,0                         |
| $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$ | -               | 180   | 360,7 J/mol $^\circ\text{C}$ |

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

### Merkapto Çözeltisi İçin Ortalama Son Sıcaklıkta Cp Hesaplaması:

Merkapto çözeltisi; NaOH, distile su, H<sub>2</sub>O 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 <sub>ref</sub> (K) | T <sub>1ort</sub> (K) | T <sub>2ort</sub> (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 <sub>0</sub> (K) | T <sub>1</sub> (K) | T <sub>2</sub> (K) | T <sub>1ort</sub> (K) | T <sub>2ort</sub> (K) |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| H <sub>2</sub> O                                  | 298,15             | 293,15             | 300,15             | 295,65                | 299,15                |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 298,15             | 303,15             | 300,15             | 300,65                | 299,15                |

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

## Aşama 2: İlk Halde Ortalama Sıcaklıkta Cp Hesaplaması

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

Çizelge C.10. Aşama 2: İlk halde H<sub>2</sub>O için Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).

| Madde            | A           | 10 <sup>3</sup> B | 10 <sup>6</sup> C | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı (kg/kmol) |
|------------------|-------------|-------------------|-------------------|---------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> O | 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 HCl (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO) İçin Cp:

Literatürde bu molekül için ısı kapasitesi değeri bulunmamaktadır. Bu sebeple C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO için Cp değeri hesaplanmıştır. Bu molekülün Cp değeri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO 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<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO için Çizelge C.11'de ısı kapasitesi hesabı yapılmıştır.

Çizelge C.11. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO için ısı kapasitesi hesabı (katı)

| Element   | Molekül kütlesi | Toplam molekül kütlesi      | Isı Kapasitesi |
|---|-----------------|-----------------------------|----------------|
| C   | 12              | C <sub>9</sub> → 12x9 =108  | 9 x 7,5 = 67,5 |
| H   | 1               | H <sub>13</sub> → 13x1=13   | 13 x9,6= 124,8 |
| Cl  | 35,5            | Cl <sub>2</sub> → 35,5x2=71 | 2 x 26,0= 52   |
| N   | 14              | N → 14                      | 26,0           |
| O   | 16              | O → 16                      | 16,7           |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | -               | 222                         | 287 J/mol°C    |

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

## Aşama 2: Son Halde Ortalama Sıcaklıkta Cp Hesaplaması

H<sub>2</sub>O için  $C_p/R=A+BT+CT^2$  (T 273,15-373,15K)

Çizelge C.12. Aşama 2: Son halde H<sub>2</sub>O için Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).

| Madde            | A          | 10 <sup>3</sup> B | 10 <sup>6</sup> C | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı (kg/kmol) |
|------------------|------------|-------------------|-------------------|---------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> O | 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 HCl (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO) İçin Cp:

3,5-Dimetil-4-Metoksi-2-Klorometil Pridin HCl 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<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO için son halde ısı kapasitesi hesabı verilmiştir. Çizelge C.2'de elementler için belirlenen formlarda ısı kapasiteleri mevcuttur.

Çizelge C.13. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO için ısı kapasitesi hesabı (sıvı)

| Element   | Molekül kütlesi | Toplam molekül kütlesi      | Isı Kapasitesi |
|---|-----------------|-----------------------------|----------------|
| C   | 12              | C <sub>9</sub> → 12x9 =108  | 9 x11,7= 105,3 |
| H   | 1               | H <sub>13</sub> → 13x1=13   | 13 x 18,0=234  |
| Cl  | 35,5            | Cl <sub>2</sub> → 35,5x2=71 | 2 x 33,5=67    |
| N   | 14              | N → 14                      | 33,5           |
| O   | 16              | O → 16                      | 25,1           |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | -               | 222                         | 464,9 J/mol°C  |

$$C_p = \frac{464,9}{222} = 2,0941 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.}^\circ\text{C}}$$

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

| Madde   | To (K) | T <sub>1</sub> (K) | T <sub>2</sub> (K) | İlk Hal Ortalama Sıcaklığında Cp (kJ/kg.K) | Son Hal Ortalama Sıcaklığında Cp (kJ/kg.K) |
|---|--------|--------------------|--------------------|--|--|
| H <sub>2</sub> O                                  | 298,15 | 293,15             | 300,15             | 4,1973                                     | 4,1846                                     |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 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 sıcaklıkların ortalaması alınarak spesifik ısı kapasiteleri bulunmuştur. Çizelge C.21’de ilk halde ve son halde bulunan Cp değerleri verilmiştir.

#### İlk Hal:

Reaktöre girenler; merkaptto çözeltisi (NaOH, H<sub>2</sub>O, Metanol ve C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS) için ilk sıcaklık 25 °C (298,15 K) ve T<sub>ref</sub>= 25°C (298,15 K) olduğu için (T<sub>ort</sub>=25°C) Cp hesaplanmasına gerek yoktur.

Piridin HCl çözeltisi (H<sub>2</sub>O ve C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO) için:

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

H<sub>2</sub>O için Cp/R=A+BT+CT<sup>2</sup> (T 273,15-373,15K için):

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



Çizelge C.15. H<sub>2</sub>O için ortalama ilk sıcaklıkta Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).

| Madde            |            | A               | 10 <sup>3</sup> B | 10 <sup>6</sup> C | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı (kg/kmol) |
|------------------|------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> O |            | 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 HCl (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO) için Cp:

Literatürde bu molekül için ısı kapasitesi değeri bulunmamaktadır. Bu sebeple C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO için Cp değeri hesaplanmıştır. Bu molekülün Cp değeri bileşiğin kendisini oluşturan elementlerin Cp değerleri hesaba katılarak sıvı form için hesaplanmıştır. Bu aşamada C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO sıvı formdadır. Bu bileşik için spesifik ısı değerinin sıcaklıkla değişimi ihmal edilmiştir. 2.aşamada sıvı form için C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO 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<sub>2</sub>O için Cp/R=A+BT+CT<sup>2</sup> (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<sub>2</sub>O için ortalama son sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).

| Madde            |            | A               | 10 <sup>3</sup> B | 10 <sup>6</sup> C | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı (kg/kmol) |
|------------------|------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> O |            | 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 sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).

| Madde   |             | A               | $10^3B$ | $10^6C$ | R (kJ/kmol.K)    | Molekül ağırlığı<br>(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 |                               |

NaCl 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. NaCl için Ortalama Son Sıcaklıkta Cp değeri (Smith vd., 2001).

| Madde  |            | A               | $10^3B$ | D | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı<br>(kg/kmol) |
|--------|------------|-----------------|---------|---|---------------|-------------------------------|
| NaCl   |            | 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<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S için Cp değeri (Katı)

| Element   | Molekül kütlesi | Toplam molekül kütlesi       | Isı Kapasitesi |
|---|-----------------|------------------------------|----------------|
| C   | 12              | C <sub>17</sub> → 12x17 =204 | 12 x 7,5 = 90  |
| H   | 1               | H <sub>19</sub> → 19x1=19    | 19x 9,6= 182,4 |
| N   | 14              | N <sub>3</sub> → 14x3=42     | 3 x 26 = 78    |
| O   | 16              | O <sub>2</sub> → 16x2=32     | 2x16,7=33,4    |
| S   | 32              | S → 32                       | 22,6           |
| C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | -               | 329                          | 406,4 J /mol°C |

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

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

| Madde   |   | T <sub>0</sub> (K) | T <sub>1</sub> (K) | T <sub>2</sub> (K) | Ort. İlk Sıcaklıkta Cp (kJ/kg.K) | Ort. Son Sıcaklıkta Cp (kJ/kg.K) |
|---|---|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Merkapto Çözültisi  | NaOH  | 298,15             | 298,15             | 305,15             | -                                | -                                |
|   | Metanol   | 298,15             | 298,15             | 305,15             | -                                | 2,567                            |
|   | H <sub>2</sub> O                                  | 298,15             | 298,15             | 305,15             | -                                | 4,1859                           |
|   | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS   | 298,15             | 298,15             | 305,15             | -                                | -                                |
| Pridin HCl Çözültisi  | H <sub>2</sub> O                                  | 298,15             | 300,15             | 305,15             | 4,1846                           | -                                |
|   | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 298,15             | 300,15             | 305,15             | 2,0941                           | -                                |
| Oluşan H <sub>2</sub> O   |   | 298,15             | -                  | 305,15             | -                                | 4,1859                           |
| NaCl  |   | 298,15             | -                  | 305,15             | -                                | 0,8704                           |
| C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S |   | 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.

İlk Hal:

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

5-Metoksi-2-[(4-Metoksi-3,5-Dimetil Piridin)Metiltiyo]-1H-Benzimidazol (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S)

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.

NaCl 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<sub>2</sub>O için Cp değeri hesaplaması:

301,65 K'de bir önceki aşamada (sentez aşaması çıkış ortalama sıcaklığı enerji denkliği için) Cp değeri 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) için 301,65 K'de Cp değeri hesaplaması:

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

301,65 K 83,3 °F'tır.

|         |        |                 |
|---------|--------|-----------------|
| 80 °F   | —————→ | 0,282 Btu/lb °F |
| 83,3 °F | —————→ | x               |
| 85 °F   | —————→ | 0,283 Btu/lb °F |

$$x = 0,28266 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F}$$

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

### Son Hal:

Son halde ortalama sıcaklık: 300,65 K

Su fazı için 300,65 K'de Cp değeri hesaplaması:  $\text{H}_2\text{O}$  için  $\text{Cp/R}=\text{A}+\text{BT}+\text{CT}^2$  (T 273,15-373,15K için) Çizelge C.21'de  $\text{H}_2\text{O}$  için son halde Cp hesaplaması verilmiştir.

Çizelge C.21. Aşama 3-2:  $\text{H}_2\text{O}$  için son halde Cp değeri (Smith vd., 2001).

| Madde                |             | A               | $10^3\text{B}$ | $10^6\text{C}$ | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı<br>(kg/kmol) |
|----------------------|-------------|-----------------|----------------|----------------|---------------|-------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$ |             | 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         |               |                               |

300,65 K'de Metanol için Cp değeri hesaplaması:

Çizelge C.22'de son halde metanol için Cp hesaplaması verilmiştir.

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

Çizelge C.22. Metanol için son halde Cp değeri (Smith vd., 2001).

| Madde   |             | A               | $10^3\text{B}$ | $10^6\text{C}$ | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı<br>(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 ( $CH_2Cl_2$ ) için 300,65 K'de  $C_p$  değeri hesaplaması: 300,65 K 81,5 °F'tır (Anonim, 1999 b).

$$80\text{ °F} \longrightarrow 0,282\text{ Btu/lb °F}$$

$$81,5\text{ °F} \longrightarrow x$$

$$85\text{ °F} \longrightarrow 0,283\text{ Btu/lb °F}$$

$$x = 0,2823\text{ Btu/lb °F}$$

$$0,2823 \frac{\text{Btu}}{\text{lb °F}} \times \frac{4,1868 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}}{1 \frac{\text{Btu}}{\text{lb °F}}} = 1,1819 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

300,15 K'de NaCl için  $C_p$  değeri hesaplaması çizelge C.23'de verilmiştir.

Çizelge C.23. NaCl için  $C_p$  değeri  $C_p/R=A+BT+DT^{-2}$  (Smith vd., 2001).

| Madde  |            | A                  | $10^3B$ | D               | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı<br>(kg/kmol) |
|--------|------------|--------------------|---------|-----------------|---------------|-------------------------------|
| NaCl   |            | 5,526              | 1,963   | -               | 8,314         | 58,44                         |
| T (K)  | $C_p/R$    | $C_p$ ( kJ/kmol.K) |         | $C_p$ (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 <sub>0</sub> (K) | İlk Hal<br>T <sub>1</sub> (K) | T <sub>1ort</sub><br>(K) | Cp Değeri<br>(kj/kg.K) |
|------------------------------------|---|--------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------|
| Sentez karışımı                    | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 298,15             | 305,15                        | 301,65                   | 1,235                  |
|                                    | safsızlık   | -                  | -                             | -                        | -                      |
|                                    | NaCl  | 298,15             | 305,15                        | 301,65                   | 0,8704                 |
|                                    | H <sub>2</sub> O  | 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 <sub>0</sub> (K) | Son Hal<br>T <sub>2</sub> (K) | T <sub>2ort</sub><br>(K) | Cp Değeri<br>(kj/kg.K) |
| Safsızlık Atık                     |   | -                  | -                             | -                        | -                      |
| Atık Su Fazı                       |   | 298,15             | 303,15                        | 300,65                   | 4,1854                 |
| H <sub>2</sub> O + Metanol<br>Fazı | Metanol   | 298,15             | 303,15                        | 300,65                   | 2,5601                 |
|                                    | Su  | 298,15             | 303,15                        | 300,65                   | 4,1854                 |
| Metilen Klorür<br>Fazı             | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 298,15             | 303,15                        | 300,65                   | 1,235                  |
|                                    | Metilen<br>klorür   | 298,15             | 303,15                        | 300,65                   | 1,1819                 |
|                                    | NaCl  | 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 <sub>0</sub> (K) | T <sub>1</sub> (K) | T <sub>1ort</sub> (K) |
|---|---|--------------------|--------------------|-----------------------|
| Reaktöre<br>aktarılan<br>Metilen<br>klorür fazı | Metilen klorür  | 298,15             | 303,15             | 300,65                |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 298,15             | 303,15             | 300,65                |
|   | NaCl  | 298,15             | 303,15             | 300,65                |
| H <sub>2</sub> O                                |   | 298,15             | 293,15             | 295,65                |
| Son Hal   |   | T <sub>0</sub> (K) | T <sub>2</sub> (K) | T <sub>2ort</sub> (K) |
| Atık su<br>fazı                                 | H <sub>2</sub> O  | 298,15             | 298,15             | 298,15                |
|   | NaCl  | 298,15             | 298,15             | 298,15                |
| Metilen<br>klorür fazı                          | Metilen klorür  | 298,15             | 286,15             | 292,15                |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 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 NaCl içerir.

Metilen Klorür için 300,65 K'de Cp Değeri:

Bir önceki aşamada  $C_p=1,1819 \text{ kJ/kg.K}$  olarak hesaplanmıştır.

( $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ ) İçin Cp Değeri:

$C_{17}H_{19}N_3O_2S$  bileşiğinin literatürde  $C_p$  değeri bulunmamaktadır, 3.aşama da hesaplanan değeri kullanılacaktır. Sıvı ve katılarda  $C_p$  değerinin sıcaklığının değişimi ihmal edilecek kadar küçüktür.  $C_{17}H_{19}N_3O_2S$  için  $C_p$  değeri:  $1,235 \text{ kJ/kg.K}$ 'dir.

NaCl için 300,65 K'de Cp Değeri:

$C_p/R=A+BT+DT^{-2}$  (298-1073 K için ) işlemine göre çizelge C.26'da verilmiştir.

Çizelge C.26. Aşama 5: NaCl için  $C_p$  değeri (Smith vd., 2001).

| Madde  | A          | $10^3B$            | D               | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı (kmol/kg) |
|--------|------------|--------------------|-----------------|---------------|----------------------------|
| NaCl   | 5,526      | 1,963              | -               | 8,314         | 58,44                      |
| T (K)  | $C_p/R$    | $C_p$ ( kJ/kmol.K) | $C_p$ (kJ/kg.K) |               |                            |
| 300,65 | 6,11617595 | 50,84988685        | 0,8701          |               |                            |

H<sub>2</sub>O için ilk halde:

$$\frac{298,15 \text{ K} + 293,15 \text{ K}}{2} = 295,65 \text{ K}$$



H<sub>2</sub>O için,  $C_p/R=A+BT+CT^2$  (T 273,15-373,15K için) işlemine göre çizelge C.27'de verilmiştir.

Çizelge C.27. Aşama 5: H<sub>2</sub>O İçin Cp değeri (Smith vd., 2001).

| Madde            |             | A               | 10 <sup>3</sup> B | 10 <sup>6</sup> C | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı (kg/kmol) |
|------------------|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> O |             | 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.  $T_{ref}=T_2=T_{2ort}=298,15 \text{ K}$  olduğu için Cp hesaplanmasına gerek yoktur. Metilen klorür fazı son halde, metilen klorür ve C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S içerir.

$$\frac{298,15 \text{ K} + 286,15 \text{ K}}{2} = 292,15 \text{ K}$$

292,15 K'de Metilen klorür için Cp hesaplaması:

292,15 K; 66,25 °F'tir.

60°F —————> 0,282 Btu/lb °F

66,2 °F —————> x

70°F —————> 0,280 Btu/lb °F

$$x = 0,27962 \text{ Btu/lb °F}$$

$$0,27962 \frac{\text{Btu}}{\text{lb} \cdot ^\circ\text{F}} \times \frac{4,1868 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}{1 \frac{\text{Btu}}{\text{lb} \cdot ^\circ\text{F}}} = 1,1707 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

### C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S İçin Cp Değeri

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S 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

| <b>İlk Hal</b>                         |   | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
|--|---|-----------------------------|---------------------|
| Reaktöre aktarılan metilen klorür fazı | Metilen klorür  | 300,65                      | 1,1819              |
|  | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 300,65                      | 1,235               |
|  | NaCl  | 300,65                      | 0,8701              |
| H <sub>2</sub> O                       |   | 300,65                      | 4,1828              |
| <b>Son Hal</b>                         |   | <b>T<sub>2ort</sub> (K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
| Atık su fazı                           | H <sub>2</sub> O  | 298,25                      | -                   |
|  | NaCl  | 298,25                      | -                   |
| Metilen klorür fazı                    | Metilen klorür  | 292,15                      | 1,1707              |
|  | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 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 <sub>ref</sub> (K) | T <sub>1</sub> (K) | T <sub>1ort</sub> (K) |
|--|-------------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|
| <b>Giren Akımlar</b>                                     |                               |                      |                    |                       |
| m-CPBA (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>3</sub> ) |                               | 298,15               | 298,15             | 298,15                |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                            |                               | 298,15               | 298,15             | 298,15                |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile giren H <sub>2</sub> O |                               | 298,15               | 298,15             | 298,15                |
| n-bütanol  |                               | 298,15               | 298,15             | 298,15                |
| <b>Çıkan Akımlar</b>                                     |                               |                      |                    |                       |
| Madde  |                               | T <sub>ref</sub> (K) | T <sub>2</sub> (K) | T <sub>2ort</sub> (K) |
| Oksidasyon<br>Çözeltilisi                                | m-CPBA                        | 298,15               | 286,15             | 292,15                |
|  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 298,15               | 286,15             | 292,15                |
|  | H <sub>2</sub> O              | 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<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>3</sub>) için Cp değeri:

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>3</sub> 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  $C_p$  değeri

| Element       | Sıvılar için $C_p$<br>(kJ/kmol.°C) | Mol Kütlesi<br>(kg/kmol)   | Isı kapasitesi<br>(kJ/kg.°C) |
|---------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| C             | 11,7                               | $7 \times 12 = 84$         | $11,7 \times 7 = 81,9$       |
| H             | 18,0                               | $5 \times 1 = 5$           | $5 \times 18,0 = 90$         |
| Cl            | 33,5                               | $1 \times 35,453 = 35,453$ | $1 \times 33,5 = 33,5$       |
| O             | 25,1                               | $3 \times 16 = 48$         | $1 \times 25,1 = 25,1$       |
| Bileşik       |                                    |                            |                              |
| $C_7H_5ClO_3$ | $230,5/172,453=1,34$               | 172,453                    | 230,5                        |

➤  $H_2O_2$  için 292,15 K'de  $C_p$  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       $\longrightarrow$  1,45 kJ/kg.K  
 292,15 K  $\longrightarrow$  x  
 300 K       $\longrightarrow$  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.

$H_2O$  için 292,15 K'de  $C_p/R=A+BT+CT^2$  (T 273,15-373,15K için) işlemine göre çizelge C.31'de hesaplaması verilmiştir.

Çizelge C.31. Aşama 6: H<sub>2</sub>O için 292,15 K'de Cp değeri (Smith vd., 2001).

| Madde            |             | A               | 10 <sup>3</sup> B | 10 <sup>6</sup> C | R<br>(kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı<br>(kg/kmol) |
|------------------|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|
| H <sub>2</sub> O |             | 8,712           | 1,25              | -<br>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<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) için 19°C (292,15 K) sıcaklıkta Cp bulunan değerlerden interpolasyon ile Şekil C.1'den veriler alınarak 2,3666 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Yapılan interpolasyon ile;

$$\frac{20 - 10}{20 - 19} = \frac{2,372 - 2,318}{2,372 - x}$$

$$x = 2,3666 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

| T<br>[°C] | Specific<br>heat<br>Cp [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 <sub>1ort</sub> (K) | Cp (kJ/kg.K) |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------------|
| m-CPBA                        |                               | 298,15                | -            |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |                               | 298,15                | -            |
| H <sub>2</sub> O              |                               | 298,15                | -            |
| n-bütanol                     |                               | 298,15                | -            |
| Son Hal                       |                               | T <sub>2ort</sub> (K) | Cp (kJ/kg.K) |
| Oksidasyon<br>Çözeltilisi     | m-CPBA                        | 292,15                | 1,34         |
|                               | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 292,15                | 1,47         |
|                               | H <sub>2</sub> O              | 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 hesaplanmıştır.
- 292,15 K'de C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S için Cp değeri: 1,235 kJ/kg.K olarak daha önceki aşamalarda hesaplanmıştır.
- 292,15 K'de m-CPBA için Cp değeri: 1,34 kJ/kg.K olarak daha önceki aşamalarda hesaplanmıştır.
- 292,15 K'de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için Cp değeri: 1,47 kJ/kg.K olarak daha önceki aşamalarda hesaplanmıştır.
- 292,15 K'de H<sub>2</sub>O 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.

$$T_{\text{ort}} = \frac{298,15 \text{ K} + 286,15 \text{ K}}{2} = 292,15 \text{ K}$$

$C_{17}H_{19}N_3O_3S$  (Omeprazol) için 292,15 K'de  $C_p$  Hesaplaması:

Çizelge C.2'deki değerlere göre çizelge C.33'de hesaplaması yapılmıştır.

$$C_p = \frac{423,1}{345} = 1,226 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

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              | $C_{17} \longrightarrow 12 \times 17 = 204$ | $12 \times 7,5 = 90$         |
| H                     | 1               | $H_{19} \longrightarrow 19 \times 1 = 19$   | $19 \times 9,6 = 182,4$      |
| N                     | 14              | $N_3 \longrightarrow 14 \times 3 = 42$      | $3 \times 26 = 78$           |
| O                     | 16              | $O_3 \longrightarrow 16 \times 3 = 48$      | $3 \times 16,7 = 50,1$       |
| S                     | 32              | $S \longrightarrow 32$                      | 22,6                         |
| $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ | -               | 345   | 423,1 J/mol $^\circ\text{C}$ |

- 6.aşamada 292,15 K'de  $H_2O$  için  $C_p=4,1809$  kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 6.aşamada 292,15 K'de n-bütanol için  $C_p = 2,3666$  kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 6.aşamada 292,15 K'de m-CPBA için  $C_p=1,34$  kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- 5.aşamada 292,15 K'de metilen klorür için  $C_p=1,1707$  kJ/kg.K olarak bulunmuştur.

Çizelge C.34. Aşama 7: Ortalama sıcaklıktaki Cp değerleri

| İlk Hal              |  | T <sub>1ort</sub><br>(K) | Cp (kJ/kg.K) |
|----------------------|--|--------------------------|--------------|
| Metilen klorür fazı  | Metilen klorür   | 292,15                   | 1,1707       |
|                      | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S                | 292,15                   | 1,235        |
| Oksidasyon Çözeltisi | m-CPBA   | 292,15                   | 1,34         |
|                      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 292,15                   | 1,47         |
|                      | H <sub>2</sub> O   | 292,15                   | 4,1809       |
|                      | n-Bütanol  | 292,15                   | 2,3666       |
| Son Hal              |  | T <sub>2ort</sub><br>(K) | Cp (kJ/kg.K) |
| Çözelti Karışımı     | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S<br>(Omeprazol) | 292,15                   | 1,226        |
|                      | H <sub>2</sub> O + 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 <sub>0</sub> (K) | T <sub>1</sub> (K) | T <sub>1ort</sub> (K) | Kütle ṁ (kg/st) |       |
| Sodyum Tiyosülfat           | 298,15             | 298,15             | 298,15                | 5,28             |       |
| H <sub>2</sub> O            | 298,15             | 298,15             | 298,15                | 49,07            |       |
| Son Hal                     |                    |                    |                       |                  |       |
| Madde                       | T <sub>0</sub> (K) | T <sub>2</sub> (K) | T <sub>2ort</sub> (K) | Kütle ṁ (kg/st) |       |
| Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi | Sodyum Tiyosülfat  | 298,15             | 286,15                | 292,15           | 5,28  |
|                             | H <sub>2</sub> O   | 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<sub>2</sub>O için daha önceki aşamalarda Cp değeri 4,1809 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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).

$$38,26 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{238.85 \text{ cal}} \times \frac{\text{mol}}{158,11 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 1,0131 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

Çizelge C.36. Aşama 8: Ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri

| <b>İlk Hal</b>              |                   |                             |                     |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------|
| <b>Madde</b>                |                   | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
| Sodyum Tiyosülfat           |                   | 298,15                      | -                   |
| H <sub>2</sub> O            |                   | 298,15                      | -                   |
| <b>Son Hal</b>              |                   |                             |                     |
| <b>Madde</b>                |                   | <b>T<sub>2ort</sub> (K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
| Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi | Sodyum Tiyosülfat | 292,15                      | 1,0131              |
|                             | H <sub>2</sub> O  | 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

| <b>İlk Hal</b>   |                          |                          |                             |                   |
|------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------|
| <b>Madde</b>     | <b>T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>T<sub>1</sub> (K)</b> | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> | <b>ṁ (kg/st)</b> |
| H <sub>2</sub> O | 298,15                   | 293,15                   | 295,65                      | 87,06             |
| <b>Son Hal</b>   |                          |                          |                             |                   |
| <b>Madde</b>     | <b>T<sub>0</sub> (K)</b> | <b>T<sub>2</sub> (K)</b> | <b>T<sub>2ort</sub> (K)</b> | <b>ṁ (kg/st)</b> |
| H <sub>2</sub> O | 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O için daha önceki aşamalarda Cp değeri 4,1809 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Çizelge C.38. Aşama 9: Ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri

| <b>İlk Hal</b>   |                             |                     |
|------------------|-----------------------------|---------------------|
| <b>Madde</b>     | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
| H <sub>2</sub> O | 295,65                      | 4,1973              |
| <b>Son Hal</b>   |                             |                     |
| <b>Madde</b>     | <b>T<sub>2ort</sub> (K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
| H <sub>2</sub> O | 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O 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<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S için Cp=1,226 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.
- NaCl için T<sub>1</sub>=T<sub>0</sub>=T<sub>1ort</sub>=298,15 K verildiği için Cp hesaplamasına gerek yoktur.

Çizelge C.39. Aşama 10-1: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

| <b>İlk Hal</b>      |   |   |                                       |   |
|---------------------|---|---|---------------------------------------|---|
| <b>Madde</b>        |   | <b>Kütle m <math>\frac{kg}{st}</math></b> | <b>İlk Sıcaklık T<sub>1</sub> (K)</b> | <b>Ortalama İlk Sıcaklık T<sub>1ort</sub> (K)</b> |
| Metilen Klorür Fazı | m-CPBA  | 0,06                                      | 286,15                                | 292,15  |
|                     | H <sub>2</sub> O  | 4,223                                     | 286,15                                | 292,15  |
|                     | n-Bütanol   | 60,15                                     | 286,15                                | 292,15  |
|                     | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169                                    | 286,15                                | 292,15  |
|                     | Metilen Klorür  | 260                                       | 286,15                                | 292,15  |
| H <sub>2</sub> O    |   | 87,06                                     | 286,15                                | 292,15  |
| NaCl                |   | 10,55                                     | 298,15                                | 298,15  |
| <b>Son Hal</b>      |   |   |                                       |   |
| <b>Madde</b>        |   | <b>Kütle m <math>\frac{kg}{st}</math></b> | <b>Son Sıcaklık T<sub>2</sub> (K)</b> | <b>Ortalama Son Sıcaklık T<sub>2ort</sub> (K)</b> |
| Su Fazı             | NaCl  | 10,55                                     | 286,15                                | 292,15  |
|                     | H <sub>2</sub> O  | 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 <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169                                    | 286,15                                | 292,15  |
|                     | Metilen Klorür  | 260                                       | 286,15                                | 292,15  |

Çizelge C.40. Aşama 10-1: İlk halde Cp değerleri

| <b>İlk Hal</b>      |   |                             |                     |
|---------------------|---|-----------------------------|---------------------|
| <b>Madde</b>        |   | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
| Metilen Klorür Fazı | m-CPBA  | 292,15                      | 1,34                |
|                     | H <sub>2</sub> O  | 292,15                      | 4,1809              |
|                     | n-Bütanol   | 292,15                      | 2,3666              |
|                     | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 292,15                      | 1,226               |
|                     | Metilen Klorür  | 292,15                      | 1,1707              |
| H <sub>2</sub> O    |   | 292,15                      | 4,1809              |
| NaCl                |   | 298,15                      | -                   |

Son Halde:

Su fazı için ortalama sıcaklık:

$$\frac{298,15 \text{ K} + 286,15 \text{ K}}{2} = 292,15 \text{ K}$$

292,15 K'de NaCl için Cp değeri:  $C_p/R=A+BT+DT^{-2}$  işlemine göre, Çizelge C.41'de hesaplanmıştır.

Çizelge C.41. NaCl için ortalama ilk sıcaklıkta Cp hesaplaması (Smith vd., 2001).

| Madde  |            | A               | $10^3B$ | D            | R (kJ/kmol.K) | Molekül ağırlığı (kg/kmol) |
|--------|------------|-----------------|---------|--------------|---------------|----------------------------|
| NaCl   |            | 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<sub>2</sub>O için Cp=4,1809 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.

292,15 K'de metilen klorür fazı için:

- 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<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S için Cp=1,226 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.

Çizelge C.42. Aşama 10-1, Son halde Cp değerleri

| Son Hal             |   |                       |              |
|---------------------|---|-----------------------|--------------|
| Madde               |   | T <sub>2ort</sub> (K) | Cp (kJ/kg.K) |
| Su Fazı             | NaCl  | 292,15                | 0,8678       |
|                     | H <sub>2</sub> O  | 292,15                | 4,1809       |
| Metilen Klorür Fazı | m-CPBA  | 292,15                | 1,34         |
|                     | n-Bütanol   | 292,15                | 2,3666       |
|                     | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 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’de ilk halde ve son halde hesaplanan Cp değerleri verilmiştir.

Çizelge C.43. Aşama 11: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

| <b>İlk Hal</b>                    |                    |                          |                             |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------|
| <b>Madde</b>                      |                    | <b>T<sub>1</sub> (K)</b> | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> |
| NaHCO <sub>3</sub>                |                    | 298,15                   | 298,15                      |
| H <sub>2</sub> O                  |                    | 293,15                   | 295,65                      |
| <b>Son Hal</b>                    |                    |                          |                             |
| <b>Madde</b>                      |                    | <b>T<sub>2</sub>(K)</b>  | <b>T<sub>2ort</sub> (K)</b> |
| Sodyum<br>Bikarbonat<br>Çözeltisi | NaHCO <sub>3</sub> | 286,15                   | 292,15                      |
|                                   | H <sub>2</sub> O   | 286,15                   | 292,15                      |

İlk Halde:

$$T_{1ort} = \frac{298,15 + 293,15}{2} = 295,65 \text{ K}$$

- NaHCO<sub>3</sub> için T<sub>1</sub>=T<sub>0</sub>=T<sub>1ort</sub>=298,15 K olduğundan ilk durum için Cp hesaplanmasına gerek yoktur.
- H<sub>2</sub>O 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<sub>3</sub>’ın Cp değeri:

NaHCO<sub>3</sub> 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 edinilmiştir. Çizelge C.44'de Cp hesabı gösterilmiştir.

Çizelge C.44. NaHCO<sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> → 3x16=48 | 3 x 25,1 = 75,3 |
| NaHCO <sub>3</sub> | -               | NaHCO <sub>3</sub> → 84  | 138,5 J/mol°C   |

$$C_p = \frac{138,5}{84} = 1,6488 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

- 292,15 K'de H<sub>2</sub>O için 6.aşamada Cp=4,1809 kJ/kg.K olarak bulunmuştur.

Çizelge C.45. Aşama 11: Ortalama sıcaklıklardaki Cp değerleri

| İlk Hal                     |                    |                       |              |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------|--------------|
| Madde                       |                    | T <sub>1ort</sub> (K) | Cp (kJ/kg.K) |
| NaHCO <sub>3</sub>          |                    | 298,15                | -            |
| H <sub>2</sub> O            |                    | 295,65                | 4,1973       |
| Son Hal                     |                    |                       |              |
| Madde                       |                    | T <sub>2ort</sub> (K) | Cp (kJ/kg.K) |
| Sodyum Bikarbonat Çözeltisi | NaHCO <sub>3</sub> | 292,15                | 1,6488       |
|                             | H <sub>2</sub> O   | 292,15                | 4,1809       |

### Aşama 13: İlk ve Son Halde Cp Değerleri

Çizelge C.46'da giren ve çıkan maddelerin sıcaklıkları verilmiştir.

$$T_{\text{gort}} = \frac{298,15 \text{ K} + 286,15 \text{ K}}{2} = 292,15 \text{ K}$$

$$T_{\text{çort}} = \frac{298,15 \text{ K} + 313,15 \text{ K}}{2} = 305,65 \text{ K}$$

Çizelge C.46. Aşama 13: İlk ve son halde kütle akısı ve sıcaklıkları

| <b>Girenler</b>        |   |                         |                            |
|------------------------|---|-------------------------|----------------------------|
| <b>Madde</b>           |   | <b>T<sub>g</sub>(K)</b> | <b>T<sub>gort</sub>(K)</b> |
| Metilen klorür<br>Fazı | m-CPBA  | 286,15                  | 292,15                     |
|                        | n-Bütanol   | 286,15                  | 292,15                     |
|                        | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 286,15                  | 292,15                     |
|                        | Sodyum bikarbonat   | 286,15                  | 292,15                     |
|                        | Sodyum tiyosülfat   | 286,15                  | 292,15                     |
|                        | Metilen klorür  | 286,15                  | 292,15                     |
| <b>Çıkanlar</b>        |   |                         |                            |
| <b>Madde</b>           |   | <b>T<sub>ç</sub>(K)</b> | <b>T<sub>çort</sub>(K)</b> |
| Distile Metilen Klorür |   | 313,15                  | 305,65                     |
| Viskoz<br>karışım      | m-CPBA  | 313,15                  | 305,65                     |
|                        | n-Bütanol   | 313,15                  | 305,65                     |
|                        | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 313,15                  | 305,65                     |
|                        | Sodyum bikarbonat   | 313,15                  | 305,65                     |
|                        | Sodyum tiyosülfat   | 313,15                  | 305,65                     |

İlk Hal:

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

| <b>Girenler</b>        |   | <b>T<sub>gort</sub>(K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
|------------------------|---|----------------------------|---------------------|
| Metilen Klorür<br>Fazı | m-CPBA  | 292,15                     | 1,34                |
|                        | NaHCO <sub>3</sub>  | 292,15                     | 1,6488              |
|                        | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 292,15                     | 1,0131              |
|                        | n-Bütanol   | 292,15                     | 2,3666              |
|                        | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 292,15                     | 1,226               |
|                        | Metilen Klorür  | 292,15                     | 1,1707              |

Son Hal:

- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için 305,65 K’de Cp değeri:  $34,9+0,01768T-154000/T^2$  denkleminde 38,63 cal/mol.K olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$38,63 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{238,85 \text{ cal}} \times \frac{\text{mol}}{158,11 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 1,0229 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$



- 305, 65 K'de NaHCO<sub>3</sub>'ün Cp değeri

NaHCO<sub>3</sub> 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 °F

| 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 °F) (Anonim, 1999 b)

$$\frac{100 - 90}{100 - 90,5} = \frac{0,147 - 0,145}{0,147 - x}$$

$$x = 0,1451 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F}$$

$$0,1451 \frac{\text{Btu}}{\text{lb } ^\circ\text{F}} \times \frac{4,1868 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}{1 \frac{\text{Btu}}{\text{lb } ^\circ\text{F}}} = 0,6075 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

- 305,65 K'de m-CPBA (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>3</sub>) için Cp değeri :  
6.aşamada m-CPBA için sıvı formdaki Cp değeri 1,34 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.
- n-bütanol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) için 305,65 Kde Cp değeri hesaplaması:  
Şekil C.3'te verilen değerler arasında interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır.

| T<br>[°C] | Specific<br>heat<br>C <sub>p</sub> [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 interpolasyon ile;

$$\frac{40 - 30}{40 - 32,5} = \frac{2,480 - 2,426}{2,480 - x}$$

$$x = 2,4395 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

- Aşama 7’de C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S 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

| <b>Son Hal</b>         |   |  |                     |
|------------------------|---|--|---------------------|
| <b>Madde</b>           |   | <b>Ortalama Çıkış Sıcaklığı<br/>T<sub>çort</sub> (K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
| Distile Metilen Klorür |   | 305,65   | 0,6075              |
| Viskoz<br>karışım      | m-CPBA  | 305,65   | 1,34                |
|                        | n-Bütanol   | 305,65   | 2,4395              |
|                        | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 305,65   | 1,226               |
|                        | Sodyum<br>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:

$$T_{1\text{ort}} = \frac{298,15 \text{ K} + 313,15 \text{ K}}{2} = 305,65$$

Etil asetat için :  $T_1=T_{1\text{ort}}=T_0=298,15 \text{ K}$

$$T_{2\text{ort}} = \frac{298,15 \text{ K} + 268,15 \text{ K}}{2} = 283,15 \text{ K}$$

Çizelge C.49. Aşama 14: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

| <b>İlk Hal</b> |   |                          |   |
|----------------|---|--------------------------|---|
| <b>Madde</b>   |   | <b>T<sub>1</sub> (K)</b> | <b>Ortalama İlk Sıcaklık<br/>T<sub>1ort</sub> (K)</b> |
| Etil Asetat    |   | 298,15                   | 298,15  |
| Viskoz karışım | m-CPBA  | 313,15                   | 305,65  |
|                | n-Bütanol   | 313,15                   | 305,65  |
|                | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S         | 313,15                   | 305,65  |
|                | Sodyum bikarbonat   | 313,15                   | 305,65  |
|                | Sodyum tiyosülfat   | 313,15                   | 305,65  |
| <b>Son Hal</b> |   |                          |   |
| <b>Madde</b>   |   | <b>T<sub>2</sub> (K)</b> | <b>Ortalama Son Sıcaklık<br/>T<sub>2ort</sub> (K)</b> |
| Atık Faz       | Etil Asetat   | 268,15                   | 283,15  |
|                | n-Bütanol   | 268,15                   | 283,15  |
| Omeprazol Keki | m-CPBA  | 268,15                   | 283,15  |
|                | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S+ne<br>m | 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

| <b>İlk Hal</b>    |   |                             |                     |
|-------------------|---|-----------------------------|---------------------|
| <b>Madde</b>      |   | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> | <b>Cp (kJ/kg.K)</b> |
| Viskoz<br>karışım | m-CPBA  | 305,65                      | 1,34                |
|                   | n-Bütanol   | 305,65                      | 2,4395              |
|                   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 305,65                      | 1,226               |
|                   | NaHCO <sub>3</sub>  | 305,65                      | 1,6488              |
|                   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 305,65                      | 1,0229              |

Son Halde:

- Etil Asetat (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) (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)

| <b>Element</b>                               | <b>Molekül kütlesi</b> | <b>Toplam molekül kütlesi</b> | <b>Isı Kapasitesi</b> |
|--|------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| C  | 12                     | C <sub>4</sub> → 4 x 12 = 96  | 4 x 11,7 = 46,8       |
| H  | 1                      | H <sub>8</sub> → 8 x 1 = 8    | 8 x 18,0 = 144        |
| O  | 16                     | O <sub>2</sub> → 2 x 16 = 32  | 2 x 25,1 = 50,2       |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | -                      | 136                           | 241 J/mol°C           |

$$C_p = \frac{241}{136} = 1,7721 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

- 283,15 K’de n-bütanol için Cp değeri ilgili termodinamik tablolardan 2,318 kJ/kg.K olarak bulunmuştur (Bkz. Şekil C.4).

| T<br>[°C] | Specific<br>heat<br>Cp [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:  $34,9+0,01768T-154000/T^2$  denkleminde 37,99 cal/mol.K olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

Çizelge C.52. Aşama 14: Ortalama son hal sıcaklığında Cp değerleri

| Son Hal        |   |                       |              |
|----------------|---|-----------------------|--------------|
| Madde          |   | T <sub>2ort</sub> (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 <sub>3</sub>                            | 283,15                | 1,6488       |
|                | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 283,15                | 1,006        |

$$37,99 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{238,85 \text{ cal}} \times \frac{\text{mol}}{158,11 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 1,006 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

- 283,15 K'de  $\text{NaHCO}_3$ 'ün  $C_p$  değeri Aşama 11'de sıvı halde için 1,6488 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

### Aşama 15: İlk Hal ve Son Halde $C_p$ Değerleri

Çizelge C.53'te ilk halde ve son halde sıcaklıklar verilmiştir.

Çizelge C.53. Aşama 15: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

| <b>İlk Hal</b>                   |                          |                             |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| <b>Madde</b>                     | <b>T<sub>1</sub> (K)</b> | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> |
| $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | 298,15                   | 298,15                      |
| <b>Son Hal</b>                   |                          |                             |
| <b>Madde</b>                     | <b>T<sub>2</sub> (K)</b> | <b>T<sub>2ort</sub> (K)</b> |
| $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | 268,15                   | 283,15                      |

İlk Halde:

- Etil Asetat için  $T_1=T_{1ort}=T_0=298,15$  K olduğu için ilk halde  $C_p$  hesaplamaya gerek yoktur.

Son Halde:

$$T_{2ort} = \frac{298,15 \text{ K} + 268,15 \text{ K}}{2} = 283,15 \text{ K}$$

- 14.aşamada 283,15 K'de etil asetat için  $C_p$  değeri: 1,7721 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

### Aşama 17: İlk Hal ve Son Halde $C_p$ Değerleri

Çizelge C.54'te ilk halde ve son halde ortalama sıcaklıklar verilmiştir. Çizelge C.55'te bu aşama için hesaplanan  $C_p$  değerleri verilmiştir.

Çizelge C.54. Aşama 17: İlk hal, son hal ve ortalama sıcaklıklar

| <b>İlk Hal</b>   |   |                          |                             |
|--|---|--------------------------|-----------------------------|
| <b>Madde</b>   |   | <b>T<sub>1</sub> (K)</b> | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> |
| Yaş<br>C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | n-Bütanol   | 268,15                   | 283,15                      |
|  | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 268,15                   | 283,15                      |
| <b>Son Hal</b>   |   |                          |                             |
| <b>Madde</b>   |   | <b>T<sub>2</sub> (K)</b> | <b>T<sub>2ort</sub> (K)</b> |
| n-Bütanol  |   | 310,15                   | 304,15                      |
| Ham C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S    |   | 310,15                   | 304,15                      |

İlk Halde:

$$T_{1ort} = \frac{298,15 \text{ K} + 268,15 \text{ K}}{2} = 283,15 \text{ K}$$

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.

Son Halde:

$$T_{2ort} = \frac{298,15 \text{ K} + 310,15 \text{ K}}{2} = 304,15 \text{ K}$$

- 304,15 K'de (31°C) n-bütanol için Cp değeri hesabı (Bkz. Şekil C.4).

| T<br>[°C] | Specific<br>heat<br>C <sub>p</sub> [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).

$$\frac{40 - 30}{40 - 31} = \frac{2,480 - 2,426}{2,480 - x}$$

$$x = 2,4314 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

- Omeprazol için Cp değeri:

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S için Cp değeri 7.aşamada 1,226 kJ/kg.K olarak hesaplanmıştır.

Çizelge C.55. Aşama 17, İlk halde ve son halde Cp değerleri

| <b>İlk Hal</b>  |   |                             |                                |
|---|---|-----------------------------|--------------------------------|
| <b>Madde</b>  |   | <b>T<sub>1ort</sub> (K)</b> | <b>C<sub>p</sub> (kJ/kg.K)</b> |
| Yaş C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | n-Bütanol   | 283,15                      | 2,318                          |
|   | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 283,15                      | 1,226                          |
| <b>Son Hal</b>  |   |                             |                                |
| <b>Madde</b>  |   | <b>T<sub>2ort</sub> (K)</b> | <b>C<sub>p</sub> (kJ/kg.K)</b> |
| n-Bütanol   |   | 304,15                      | 2,4314                         |
| Ham C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S |   | 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<sup>3</sup> 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).

$$300 \text{ K} \longrightarrow 0,7845 \text{ kg/m}^3$$

$$305,15 \text{ K} \longrightarrow x$$

$$330 \text{ K} \longrightarrow 0,7558 \text{ kg/m}^3$$

$$\frac{330 - 300}{330 - 305,15} = \frac{0,7558 - 0,7845}{0,7558 - x}$$

$$x = 0,7796 \text{ kg/m}^3$$

- C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS için literatürde sıcaklıklara bağlı yoğunluklar yer almamaktadır. Bu sebeple güvenlik bilgi formlarında yer alan yoğunluklar kullanılmıştır. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS için yoğunluk: 1,2425 kg/m<sup>3</sup> 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 ( $\text{kg/m}^3$ ); m kütle (kg); V hacim ( $\text{m}^3$ )'dir. Bu aşama için hacim hesabı çizelge D.1'de verilmiştir.

Çizelge D.1. Aşama 1: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı ( $\text{m}^3$ )

| Madde                                     | Kütlesi (m)   | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V)     |
|---|---------------|---------------|---------------|
| %50 NaOH                                  | 13,04(6,52x2) | 1,517         | 8,596         |
| Metanol                                   | 28,726        | 0,7796        | 36,847        |
| $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$ | 14,836        | 1,2425        | 11,404        |
| <b>Toplam</b>                             |               |               | <b>56,847</b> |

Bu verilerle Bölüm 6.2'de şaft işi hesaplanmıştır.

## Aşama 2

- $\text{H}_2\text{O}$  için 305,15 K'de yoğunluk ilgili termodinamik tablolardan interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır (Anonim, 2013).

$$298,15 \text{ K} \longrightarrow 0,9970470 \text{ kg/m}^3$$

$$300,15 \text{ K} \longrightarrow x$$

$$303,15 \text{ K} \longrightarrow 0,9956488 \text{ kg/m}^3$$

$$\frac{303,15 - 298,15}{303,15 - 300,15} = \frac{0,9956488 - 0,9970470}{0,9956488 - x}$$

$$x = 0,99648772 \text{ kg/m}^3 \sim 0,9965 \text{ kg/m}^3$$

- $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$  için literatürde sıcaklıklara bağlı yoğunluklar yer almamaktadır. Çizelge 4.3'te yer alan yoğunluk değeri kullanılmıştır.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$  için yoğunluk  $0,859 \text{ kg/m}^3$  tür.

$d = m/V$  den  $V = m/d$  dir. Burada d yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ ) ; m kütle (kg) ; V hacim ( $\text{m}^3$ )'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<sup>3</sup>)

| Madde   | Kütlesi (m) | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V)     |
|---|-------------|---------------|---------------|
| H <sub>2</sub> O                                  | 57          | 0,9965        | 57,200        |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 18,285      | 0,859         | 21,286        |
| <b>Toplam</b>                                     |             |               | <b>78,486</b> |

### Aşama 3-1

- H<sub>2</sub>O için 305,15 K’de yoğunluk ilgili termodinamik tablolardan interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır (Anonim, 2013).

$$303,15 \text{ K} \longrightarrow 0,9956488 \text{ kg/m}^3$$

$$305,15 \text{ K} \longrightarrow x$$

$$308,15 \text{ K} \longrightarrow 0,9940326 \text{ kg/m}^3$$

$$\frac{308,15 - 303,15}{308,15 - 305,15} = \frac{0,9940326 - 0,9956488}{0,9940326 - x}$$

$$x=0,99306288 \text{ kg/m}^3 \sim 0,9931 \text{ kg/m}^3$$

H<sub>2</sub>O dışındaki diğer bileşenlerin yoğunlukları önceki aşamalarda hesaplatılmıştır.  $d=m/V$  den  $V=m/d$  dir. Burada d yoğunluk (kg/m<sup>3</sup>); m kütle (kg) ; V hacim (m<sup>3</sup>)’dir. Çizelge D.3’de reaktöre giren maddelerin hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.3. Aşama 3-1: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m<sup>3</sup>)

| Madde   | Kütlesi (m)   | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V)      |
|---|---------------|---------------|----------------|
| H <sub>2</sub> O                                  | 57            | 0,9931        | 57,396         |
| %50 NaOH  | 13,04(6,52x2) | 1,517         | 8,596          |
| Metanol   | 28,726        | 0,7796        | 36,847         |
| C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS   | 14,836        | 1,2425        | 11,940         |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO | 18,285        | 0,859         | 21,286         |
| <b>Toplam</b>                                     |               |               | <b>136,065</b> |

### Aşama 3-2: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Reaktöre giren akımların yoğunlukları hesaba katılarak belirlenen hacim ~327m<sup>3</sup> tür (Bkz. Ek Açıklama–D). Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,10 kW/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur (Sinnott ve Towler, 2013).

$$0,10 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \times 327 \text{ m}^3 \times \frac{3600 \text{ kJ}}{1 \text{ kW.st}} \times 1 \text{ st} = 117720 \text{ kJ}$$

### **Aşama 3-2**

- C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S için yoğunluk değeri 1,28 kg/m<sup>3</sup> 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) NaCl için yoğunluk 1,08898 kg/m<sup>3</sup> olarak hesaplatılmıştır. NaCl su içerisinde çözülmüş halde bulunur ve yüzdesi %13'tür. Şekil D.2'de hesaplatması verilmiştir.

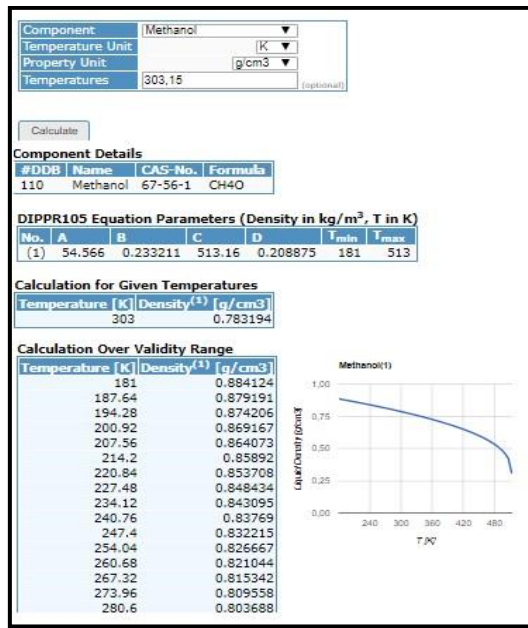
| Temperature (°C) | Density (kg/L) | Concentration (% Weight) |
|------------------|----------------|--------------------------|
| 30               | 1.08898        | 13                       |

| 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 NaCl 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<sup>3</sup>



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<sup>3</sup>

86 °F → x

90 °F → 81,341 lb/ft<sup>3</sup>

x = 81,5882 lb/ft<sup>3</sup>

$$81,5882 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3} \times \frac{1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{62.427961 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}} = 1,3069 \text{ kg/m}^3$$

d=m/V den V=m/d dir. Burada d yoğunluk (kg/m<sup>3</sup>) m kütle (kg) ; V hacim (m<sup>3</sup>)'dir. Çizelge D.4'te reaktöre giren maddelerin hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.4. Aşama 3-2: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m<sup>3</sup>)

| Madde   | Kütlesi (m)    | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V)     |
|---|----------------|---------------|---------------|
| C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848         | 1,28          | 20,975        |
| % 13 NaCl   | 9,526 + 66,457 | 1,08898       | 69,774        |
| Metanol   | 28,726         | 0,783         | 36,687        |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260            | 1,3069        | 198,944       |
| <b>Toplam</b>   |                |               | <b>326,38</b> |

### Aşama 5

$d=m/V$  den  $V=m/d$  dir. Burada d yoğunluk (kg/m<sup>3</sup>) ; m kütle (kg) ; V hacim (m<sup>3</sup>)'dir. Çizelge D.5.'de reaktöre giren maddelerin hacim hesabı yapılmıştır. Yaklaşık 241 m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Reaktör işlem sıcaklığı atık su fazı (H<sub>2</sub>O ve NaCl ) için 298,15 K ve metilen klorür fazı (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ve C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S) için 286,15 K'dir

Çizelge D.5. Aşama 5: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m<sup>3</sup>)

| Madde   | Kütlesi (m) | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V)     |
|---|-------------|---------------|---------------|
| H <sub>2</sub> O  | 21          | 0,99707       | 21,062        |
| NaCl  | 9,526       | 2,17          | 4,390         |
| C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848      | 1,28          | 20,975        |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260         | 1,3375        | 194,393       |
| <b>Toplam</b>   |             |               | <b>240,82</b> |

Bileşiklerin işlem sıcaklığındaki yoğunlukları aşağıdaki şekildedir.

- 298,15 K'de sıvı halde NaCl için  $d= 2,17 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 f).
- 298,15 K'de H<sub>2</sub>O için  $d=0,99707 \text{ kg/m}^3$  (Anonim, 2019 g).
- Metilen klorür için 286,15 K'de yoğunluğu ilgili termodinamik tablolardan interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır.  $d=1,3375 \text{ kg/m}^3$

286,15 K 55,4°F'tır.

$$\begin{array}{l}
 50\text{ }^{\circ}\text{F} \longrightarrow 83,830\text{ lb/ft}^3 \\
 55,4\text{ }^{\circ}\text{F} \longrightarrow x \\
 60\text{ }^{\circ}\text{F} \longrightarrow 83,209\text{ lb/ft}^3
 \end{array}$$

$$x = 83,49466\text{ lb/ft}^3$$

$$83,49466\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3} \times \frac{1\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{62.427961\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}} = 1,3375\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

- $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  için yoğunluk değeri  $1,28\text{ kg/m}^3$  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  $0,10\text{ kW/m}^3$  olarak belirlenmiştir (Sinnott ve Towler, 2013).

$$0,10\frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \times 241\text{ m}^3 \times \frac{3600\text{ kJ}}{1\text{ kW.st}} \times 1\text{ st} = 86760\text{ kJ}$$

#### **Aşama 6**

$d=m/V$  den  $V=m/d$  dir. Burada  $d$  yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ );  $m$  kütle ( $\text{kg}$ );  $V$  hacim ( $\text{m}^3$ )'dir. Çizelge D.6'da reaktöre giren maddeerin hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.6. Aşama 6: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m<sup>3</sup>)

| Madde                             | Kütlesi (m) | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V) |
|-----------------------------------|-------------|---------------|-----------|
| %50 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 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°C)'dir. 10°C için yoğunluk 0,8173 kg/m<sup>3</sup> ve 20°C için 0,8100 kg/m<sup>3</sup> olarak verilmiştir (BASF Petronas Chemicals, 2006). Bu iki değer arasında interpolasyon yapılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\frac{20 - 10}{20 - 7} = \frac{0,8100 - 0,8173}{0,8100 - x}$$

$$x = 0,81511 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

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<sup>3</sup> olarak kullanılmıştır (Thermofischer Scientific, 2019).

%50 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için yoğunluk hesaplaması:

%50' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için yoğunluk ilgili termodinamik tablolardan 1,1966 kg/m<sup>3</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sup>3</sup> olarak bulunmuştur (Sinnott ve Towler, 2013).

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

#### **Aşama 7**

$d=m/V$  den  $V=m/d$  dir. Burada  $d$  yoğunluk (kg/m<sup>3</sup>) ;  $m$  kütle (kg) ;  $V$  hacim (m<sup>3</sup>)'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<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.

Çizelge D.7. Aşama 7: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m<sup>3</sup>)

| Madde   | Kütlesi (m) | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V) |
|---|-------------|---------------|-----------|
| %50 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                               | 2,772x2     | 1,1966        | 4,633     |
| n-bütanol   | 60,15       | 0,81511       | 73,794    |
| m-CPBA  | 0,06        | 0,56          | 0,107     |
| C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848      | 1,28          | 23,319    |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260         | 1,3375        | 194,393   |
| Toplam  |             |               | 296,246   |

### Aşama 7: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan  $0,10 \text{ kW/m}^3$  olarak bulunmuştur (Sinnott ve Towler, 2013).

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

### **Aşama 8**

$d=m/V$  den  $V=m/d$  dir. Burada  $d$  yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ ) ;  $m$  kütle ( $\text{kg}$ ) ;  $V$  hacim ( $\text{m}^3$ )'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 edilmiştir (Bkz. Şekil D.7).

$$\% \text{ sodyum tiyosülfat} = \frac{5,28 \text{ kg/st}}{(5,28 + 49,07) \text{ kg/st}} = 0,097 (\%9,7)$$

| %  | $d^{\text{sp}}$ |
|----|-----------------|
| 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.

$$\begin{array}{l}
 \% 8 \longrightarrow 1,0654 \text{ kg/m}^3 \\
 \% 9,7 \longrightarrow x \longrightarrow 1,0802 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \\
 \% 12 \longrightarrow 1,1003 \text{ kg/m}^3
 \end{array}$$

$$\frac{12 - 8}{12 - 9,7} = \frac{1,1003 - 1,0654}{1,1003 - x}$$

$$x = 1,0802 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Hacim için:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{(5,28 + 49,07)}{1,0802} = 50,32 \text{ m}^3$$

#### Aşama 8: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşİ)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan  $0,10 \text{ kW/m}^3$  olarak bulunmuştur (Sinnott ve Towler, 2013).

$$0,10 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \times 51 \text{ m}^3 \times \frac{3600 \text{ kJ}}{1 \text{ kW.st}} \times 1 \text{ st} = 18360 \text{ kJ}$$

#### **Aşama 9**

$d=m/V$  den  $V=m/d$  dir. Burada  $d$  yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ );  $m$  kütle ( $\text{kg}$ );  $V$  hacim ( $\text{m}^3$ )'dir. İşlem sıcaklığı olan  $13^\circ\text{C}$ 'de ( $286,15 \text{ K}$ ) yoğunluk değeri fiziksel tablolardan elde edilen yoğunluk değerleri ile interpolasyon yapılarak hesaplanmıştır (Anonim, 2019 g).

$$\begin{array}{l}
 10^\circ\text{C} \longrightarrow 0,99973 \\
 13^\circ\text{C} \longrightarrow x \\
 15^\circ\text{C} \longrightarrow 0,99913
 \end{array}$$

$$\frac{15 - 10}{15 - 13} = \frac{0,99913 - 0,99973}{0,99913 - x}$$

$$x = 0,99937 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Hacim için:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{87,06}{0,99937} = 87,12 \text{ m}^3$$

#### Aşama 9: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İş)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan  $0,03 \text{ kW/m}^3$  olarak bulunmuştur (Sinnott ve Towler, 2013). Reaktörde soğuma işlemi gerçekleşirken reaktör düşük hızda karıştırılmaktadır.

$$0,03 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \times 88 \text{ m}^3 \times \frac{3600 \text{ kJ}}{1 \text{ kW.st}} \times 1 \text{ st} = 9504 \text{ kJ}$$

#### **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 ( $\text{kg/m}^3$ );  $m$  kütle (kg);  $V$  hacim ( $\text{m}^3$ )'dir. İşlem sıcaklığı  $286,15$  ( $13^\circ\text{C}$ )'dir.  $286,15 \text{ K}$ 'de bileşenlerin yoğunlukları aşağıdaki gibidir.  $\text{NaCl}$  çözeltisi ve  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  hariç diğer bileşenlerin yoğunlukları önceki aşamalarda elde edilmiştir. Çizelge D.8'de yoğunluk değerlerinden yapılan hacim hesabı verilmiştir. Reaktör hacmi yaklaşık  $385 \text{ m}^3$  olarak hesaplanmıştır.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  için farklı sıcaklıklarda yoğunluklar bulunamamıştır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu çizelgeden  $1,37 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur (Guidechem, 2019).

NaCl ve H<sub>2</sub>O 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. NaCl için farklı yüzdelerde ve sıcaklıklarda yoğunluklar (Perry, 1999).

Şekil D.6'da NaCl çözeltisi için farklı sıcaklıklarda ve farklı yüzdelerde yoğunluk değerleri verilmiştir. İki değişken olduğu için iki değişken için interpolasyon yapılarak %10,36 yüzde bileşiminde ve 13°C'de hesaplama yapılmıştır.

%10,36 yüzde bileşiminde 10°C için yoğunluk değeri hesabı:

$$\begin{aligned} \%8 & \longrightarrow 1,05907 \text{ kg/m}^3 \\ \%10,36 & \longrightarrow x \text{ kg/m}^3 \\ \%12 & \longrightarrow 1,08946 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$\frac{12 - 8}{12 - 10,36} = \frac{1,08946 - 1,05907}{1,08946 - x}$$

$$x = 1,0770001 \text{ kg/m}^3$$

%10,36 yüzde bileşiminde 25°C için yoğunluk değeri hesabı:

$$\begin{aligned} \%8 & \longrightarrow 1,05412 \text{ kg/m}^3 \\ \%10,36 & \longrightarrow y \text{ kg/m}^3 \\ \%12 & \longrightarrow 1,08365 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$\frac{12 - 8}{12 - 10,36} = \frac{1,08365 - 1,05412}{1,08365 - y}$$

$$y = 1,0715427 \text{ kg/m}^3$$

Sırası ile %10,36'da 10°C ve 25°C de yoğunluğu bulunan çözeltinin, 13°C'de yoğunluğu interpolasyon yöntemi ile hesaplanmıştır.

$$10^\circ\text{C} \longrightarrow 1,0770001 \text{ kg/m}^3$$

$$13^\circ\text{C} \longrightarrow z \text{ kg/m}^3$$

$$25^\circ\text{C} \longrightarrow 1,0715427 \text{ kg/m}^3$$

$$\frac{25 - 10}{25 - 13} = \frac{1,0715427 - 1,0770001}{1,0715427 - z}$$

$$z = 1,076 \text{ kg/m}^3$$

Çizelge D.8. Aşama 10-1: İşlem sıcaklığında bileşenlerin hacim hesabı (m<sup>3</sup>)

| Madde   | Kütlesi (m)      | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V)      |
|---|------------------|---------------|----------------|
| % 10,36 NaCl  | (91,283 + 10,55) | 1,076         | 94,640         |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 260              | 1,3375        | 194,393        |
| n-bütanol   | 60,15            | 0,81511       | 73,794         |
| MCPBA   | 0,06             | 0,56          | 1,107          |
| C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169           | 1,37          | 20,561         |
| <b>Toplam</b>   |                  |               | <b>384,495</b> |

Aşama 10-1: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan 0,10 kW/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0,10 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \times 385 \text{ m}^3 \times \frac{3600 \text{ kJ}}{1 \text{ kW.st}} \times 1 \text{ st} = 138600 \text{ kJ}$$

### Aşama 11

İşlem sıcaklığında bileşenlerin yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir.  $d=m/V$  den  $V=m/d$  dir. Burada  $d$  yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ ) ;  $m$  kütle (kg) ;  $V$  hacim ( $\text{m}^3$ )'dir. Çizelge D.9'da reaktör hacmi yaklaşık  $42 \text{ m}^3$  olarak belirlenmiştir. İşlem sıcaklığı olan  $286,15 \text{ K}$ 'de suyun yoğunluğu 9.aşamada  $0,99937 \text{ kg/m}^3$  olarak hesaplanmıştır.  $\text{NaHCO}_3$  için yoğunluk değeri güvenlik bilgi formundan  $2,2 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 ı).

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99937 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Çizelge D.9. Aşama 11: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı ( $\text{m}^3$ )

| Madde                | Kütlesi (m) | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V)     |
|----------------------|-------------|---------------|---------------|
| $\text{H}_2\text{O}$ | 41,2        | 0,99937       | 41,226        |
| $\text{NaHCO}_3$     | 1,096       | 2,2           | 0,498         |
| <b>Toplam</b>        |             |               | <b>41,724</b> |

### Aşama 11: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi çizelgeden  $0,10 \text{ kW/m}^3$  olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0,10 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \times 42 \text{ m}^3 \times \frac{3600 \text{ kJ}}{1 \text{ kW.st}} \times 1 \text{ st} = 15120 \text{ kJ}$$

### Aşama 13

İşlem sıcaklığında bileşenlerin yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir. Bu aşama için işlem sıcaklığı  $313,15 \text{ K}$ 'dir.  $d=m/V$  den  $V=m/d$  dir. Burada  $d$  yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ ) ;  $m$  kütle (kg) ;  $V$  hacim ( $\text{m}^3$ )'dir. Çizelge D.10'da işlem sıcaklıklarında bulunan yoğunluklardan, toplam hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.10. Aşama 13: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı (m<sup>3</sup>)

| Madde   | Kütlesi (m) | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V)      |
|---|-------------|---------------|----------------|
| C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 28,169      | 1,37          | 20,561         |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                 | 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          |
| <b>Toplam</b>   |             |               | <b>189,616</b> |

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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> (Thermofischer Scientific, 2019)

313,15 K'de n-bütanol için yoğunluk değeri:

İlgili fiziksel tablolardan 40°C (313,15 K) için 0,7947 kg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur (BASF Petronas Chemicals, 2006).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S için yoğunluk değeri:

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S için farklı sıcaklıklarda yoğunluklar bulunamamıştır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan 1,37 kg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur (Guidechem, 2019).

Sodyum tiyosülfat için yoğunluk değeri:



Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan  $1,7 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur (Anonim, 2006)

Sodyum bikarbonat için yoğunluk değeri:

$\text{NaHCO}_3$  için güvenlik bilgi formundan  $2,2 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 ı).

Aşama 13: Vakum Pompası Güç Gereksinimi (Şaft İş)

Kapasiteye göre elektrik ihtiyacı bilinen vakum pompasında motor gücü  $5,5 \text{ kW}$  olarak belirlenmiştir (Anonim, 2019 l).

$$5,5 \text{ kW} \times \frac{3600 \text{ kJ}}{1 \text{ kW.st}} \times 1 \text{ st} = 19800 \text{ kJ}$$

#### Aşama 14

İşlem sıcaklığında bileşenlerin yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir. Bu aşama için işlem sıcaklığı  $268,15 \text{ K}$ 'dir.  $d=m/V$  den  $V=m/d$ 'dir. Burada  $d$  yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ ) ;  $m$  kütle (kg) ;  $V$  hacim ( $\text{m}^3$ )'dir. Çizelge D.12'de hesaplaması yapılmıştır ve  $\sim 119 \text{ m}^3$  olarak bulunmuştur.

Çizelge D.11. Aşama 14: Reaktöre giren maddelerin hacim hesabı ( $\text{m}^3$ )

| Madde  | Kütlesi (m) | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V)      |
|--|-------------|---------------|----------------|
| Etil Asetat  | 21,11       | 0,928848      | 22,727         |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ | 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          |
| <b>Toplam</b>  |             |               | <b>118,997</b> |

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 interpolasyon yapılarak hesaplanan yoğunluk:

$$\frac{269,14 - 263,76}{269,14 - 268,15} = \frac{0,927745 - 0,933741}{0,927745 - x}$$

$$x = 0,928848 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

268,15 K’de n-bütanol için yoğunluk değeri:

İlgili fiziksel tablolardan bulunan değerler arasında interpolasyon yapılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (BASF Petronas Chemicals, 2006).

$$\frac{0 - (-30)}{0 - (-5)} = \frac{0,8244 - 0,8442}{0,8244 - x}$$

$$x = 0,8277 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Sodyum tiyosülfat için yoğunluk değeri:

Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan  $1,7 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur (Anonim, 2006 a).

Sodyum bikarbonat için yoğunluk değeri:

$\text{NaHCO}_3$  için güvenlik bilgi formundan  $2,2 \text{ kg/m}^3$  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,  $d=0,56 \text{ kg/m}^3$  (Thermofischer Scientific, 2019).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  için yoğunluk değeri:

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  için farklı sıcaklıklarda yoğunluklar bulunamamıştır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan  $1,37 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur (Guidechem, 2019).

Aşama 14: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İşi)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi tablodan  $1,5 \text{ kW/m}^3$  olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$1,5 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \times 119 \text{ m}^3 \times \frac{3600 \text{ kJ}}{1 \text{ kW} \cdot \text{st}} \times 1 \text{ st} = 642600 \text{ kJ}$$

**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 ( $\text{kg/m}^3$ ) ; m kütle (kg) ; V hacim ( $\text{m}^3$ )'dir. Bir önceki aşamada 268,15'de etil asetat için yoğunluk değeri  $0,928848 \text{ kg/m}^3$  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 ( $\text{m}^3$ )

| Madde       | Kütlesi (m) | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V) |
|-------------|-------------|---------------|-----------|
| Etil Asetat | 31,7        | 0,928848      | 34,128    |
| Toplam      |             |               | 34,128    |

#### Aşama 15: Karıştırıcı Güç Gereksinimi (Şaft İş)

Karıştırma şekli ve uygulama alanına göre güç gereksinimi çizelgeden  $0,03 \text{ kW/m}^3$  olarak bulunmuştur (Sinnot ve Towler, 2013).

$$0,03 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \times 35 \text{ m}^3 \times \frac{3600 \text{ kJ}}{1 \text{ kW.st}} \times 1 \text{ st} = 3780 \text{ kJ}$$

#### **Aşama 17**

İşlem sıcaklığında bileşenlerin yoğunluk değeri bulunarak, işlem hacmi belirlenmiştir. Bu aşama için işlem sıcaklığı  $37^\circ\text{C}$  ( $310,15 \text{ K}$ )'dir.  $d=m/V$  den  $V=m/d$  dir. Burada d yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ ) ; m kütle (kg) ; V hacim ( $\text{m}^3$ )'dir. Çizelge D.13'te kurutucuya giren maddeleri hacim hesabı yapılmıştır.

Çizelge D.13. Aşama 17: Kurutucuya giren maddelerin hacim hesabı ( $\text{m}^3$ )

| Madde  | Kütlesi (m) | Yoğunluğu (d) | Hacmi (V) |
|--|-------------|---------------|-----------|
| $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ | 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  $0,79705 \text{ kg/m}^3$  olarak hesaplanmıştır (BASF Petronas Chemicals, 2006).

$$\frac{40 - (30)}{40 - (37)} = \frac{0,7947 - 0,8025}{0,7947 - x}$$

$$x = 0,79704 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S için yoğunluk değeri:

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S için farklı sıcaklıklarda yoğunluklar bulunamamıştır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bulunduğu tablodan  $1,37 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur (Guidechem, 2019).

Aşama 17: Kurutucu Motor Gücü

Kapasite özelliklerine bağlı olarak ilgili kaynaklardan kurutucu motor gücü  $0,26 \text{ kW/m}^3$  olarak bulunmuştur (Güven, 2012).

$$0,26 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3} \times 23 \text{ m}^3 \times \frac{3600 \text{ kJ}}{1 \text{ kW.st}} \times 1 \text{ st} = 21528 \text{ kJ}$$

## Ek Açıklama–E: Entalpi Değeri ve Enerji Denkliği Hesaplamaları

### Aşama-1: Entalpi Değerleri Hesabı

Sıkıştırılmayan maddeler için  $\Delta U$  ve  $\Delta H$  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.

$$C_p = C_v = C \quad (3.14)$$

$$\Delta U = mC\Delta T \quad (3.15)$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta P \quad (3.16)$$

$$\Delta H = \Delta U \quad (3.17)$$

$$H_1 = m \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0) \quad (E. 1)$$

$$H_2 = m \cdot C_p \cdot (T_2 - T_0) \quad (E. 2)$$

### Aşama 1: İlk Halde Entalpi Değeri Hesabı

Ek Açıklama-C' de verilen özgül ısı kapasiteleri kullanılarak Denklem E.1'e göre aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$H_{1C_8H_8N_2OS} = m_{C_8H_8N_2OS} \times C_{pC_8H_8N_2OS} \times (T_1 - T_0)$$

$$H_{1NaOH} = m_{NaOH} \times C_{pNaOH} \times (T_1 - T_0) = 0$$

$$H_{1H_2O} = m_{H_2O} \times C_{pH_2O} \times (T_1 - T_0) = 0$$

$$H_{1\text{Metanol}} = m_{\text{Metanol}} \times C_{p\text{Metanol}} \times (T_1 - T_0) = 0$$

$$H_{1\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} = 14,836 \text{ kg} \times 1,2672 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (308,15 - 298,15) \text{K}$$

$$H_{1\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} = 188,002 \text{ kJ}$$

$$\sum H_1 = H_{1\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} + H_{1\text{NaOH}} + H_{1\text{H}_2\text{O}} + H_{1\text{Metanol}}$$

$$\sum H_1 = 188,002 \text{ kJ}$$

#### Aşama 1: Son Halde Entalpi Değeri Hesabı

Merkapto çözeltisi NaOH, distile su, metanol ve 2-merkpto-5-metoksi benzimidazol içerir. Ek Açıklama-C' de verilen özgül ısı kapasiteleri kullanılarak Denklem E.2'e göre aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\sum H_2 = H_{2\text{Merkapto Çözeltisi}} + H_{2\text{safsızlık}}$$

$$H_{2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} = H_{2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} \times C_{p\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} \times (T_2 - T_0)$$

$$H_{2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} = 14,836 \text{ kg} \times 2,0039 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (305,15 - 298,15) \text{K}$$

$$H_{2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}} = 208,109 \text{ kJ}$$

$$H_{2\text{NaOH}} = m_{\text{NaOH}} \times C_{p\text{NaOH}} \times (T_2 - T_0)$$

$$H_{2\text{NaOH}} = 6,52 \text{ kg} \times 3,2268 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \times (32 - 25) ^\circ\text{C}$$

$$H_{2\text{NaOH}} = 147,271 \text{ kJ}$$

$$H_{2\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \times C_{p\text{H}_2\text{O}} \times (T_2 - T_0)$$

$$H_{2\text{H}_2\text{O}} = 6,52 \text{ kg} \times 4,1859 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (305,15 - 298,15) \text{K}$$

$$H_{2\text{H}_2\text{O}} = 191,044 \text{ kJ}$$

$$H_{2\text{Metanol}} = m_{\text{Metanol}} \times C_{p\text{Metanol}} \times (T_2 - T_0)$$

$$H_{2\text{Metanol}} = 28,726 \text{ kg} \times 2,567 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (305,15 - 298,15) \text{K}$$

$$H_{2\text{Metanol}} = 516,177 \text{ kJ}$$

$$\sum H_2 = 1062,601 \text{ kJ}$$

### 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.

$$Q - W = \sum n_2 (h_f^o + h - h^o)_2 - \sum n_1 (h_f^o + h - h^o)_1 \quad (3.19)$$

$$(H_1 + H^o_1) = n_1 (h_f^o + h - h^o)_1 \quad (E.3)$$

$$(H_2 + H^o_2) = n_2 (h_f^o + h - h^o)_2 \quad (E.4)$$



İlk Halde Entalpi Değerler.

Ek Açıklama-C'de bulunan ilgili Cp değerleri ile Denklem E.3'e göre aşağıdaki gibi hesaplama yapılmıştır. Reaktöre giren Merkaptto çözeltisinde yer alan maddeler için entalpi hesaplaması görüldüğü gibi  $T_0=T_1$  olduğundan dolayı 0'dır.

$$H_{1C_8H_8N_2OS} = m_{C_8H_8N_2OS} \times Cp_{C_8H_8N_2OS} \times (T_1 - T_0)$$

$$H_{1NaOH} = m_{NaOH} \times Cp_{NaOH} \times (T_1 - T_0) = 0$$

$$H_{1H_2O} = m_{H_2O} \times Cp_{H_2O} \times (T_1 - T_0) = 0$$

$$H_{1Metanol} = m_{Metanol} \times Cp_{Metanol} \times (T_1 - T_0) = 0$$

Reaktöre giren Piridin HCl çözeltisindeki maddeler için entalpi hesabında  $T_{ref}=298,15 \text{ K}$   $T_1=300,15 \text{ K}$ 'dir.

$$H_{1H_2O} = m_{H_2O} \times Cp_{H_2O} \times (T_1 - T_0)$$

$$H_{1H_2O} = 57 \text{ kJ} \times 4,1846 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (300,15 - 298,15) \text{ K} = 477,044 \text{ kJ}$$

$$H_{1C_9H_{13}Cl_2NO} = m_{C_9H_{13}Cl_2NO} \times Cp_{C_9H_{13}Cl_2NO} \times (T_1 - T_0)$$

$$H_{1C_9H_{13}Cl_2NO} = 18,285 \text{ kg} \times 2,0941 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (300,15 - 298,15) \text{ K}$$

$$H_{1C_9H_{13}Cl_2NO} = 76,581 \text{ kJ}$$

$$\sum H_1 = H_{1C_9H_{13}Cl_2NO} + H_{1H_2O}$$

$$\sum H_1 = 553,625 \text{ kJ}$$

Tepkimeye giren bileşiklerin oluşum entalpileri de ilave edildiğinde,

$$H^0_{1C_9H_{13}Cl_2NO} = 18,285 \text{ kg} \times -265,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{222,11 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -21840,577 \text{ kJ}$$

$$H^0_{1C_9H_{13}Cl_2NO} + H_{1C_9H_{13}Cl_2NO} = -21840,577 \text{ kJ} + 76,581 \text{ kJ} = -21763,996 \text{ kJ}$$

$$H^0_{1C_8H_8N_2OS} = 14,836 \text{ kg} \times -98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{180,23 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -8067,070 \text{ kJ}$$

$$H^0_{1C_8H_8N_2OS} + H^0_{1C_8H_8N_2OS} = -8067,070 \text{ kJ} + 0 = -8067,070 \text{ kJ}$$

$$H^0_{1NaOH} = 6,52 \text{ kg} \times -426,1928 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{40 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -69469,426 \text{ kJ}$$

$$H^0_{1NaOH} + H_{1NaOH} = -69469,426 \text{ kJ}$$

$$\sum(H_1 + H^0_1) = -21763,996 - 8067,070 - 69469,426 + 477,044 = -98823,448 \text{ kJ}$$

### Aşama 3-1: Son Halde Entalpi Değerleri

Ek Açıklama-C’de bulunan ilgili Cp değerleri ile Denklem E.4’e göre aşağıdaki gibi hesaplama yapılmıştır. Çıkan NaCl için son halde entalpi değeri hesabı:

$$H_{2NaCl} = m_{NaCl} \times C_{pNaCl} \times (T_2 - T_0)$$

$$H_{2NaCl} = 9,52 \text{ kg} \times 0,8704 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (305,15 - 298,15) \text{ K} = 58,003 \text{ kJ}$$

92,245 kg çıkan H<sub>2</sub>O+Metanol karışımında daha önceki reaktörden gelen 57+6,52 kg H<sub>2</sub>O; 28,726 kg Metanol ve küçük bir kısım bulaşan safsızlık vardır. Reaktörden çıkan ayrıca 2,937 kg oluşan H<sub>2</sub>O çıkmaktadır.

Reaktörden çıkan toplam su miktarı: 57+6,52+2,937=66,457 kg H<sub>2</sub>O

$$H_{H_2O} = m_{H_2O} \times C_{p_{H_2O}} \times (T_2 - T_0)$$

$$H_{H_2O} = 66,457 \text{ kg} \times 4,1859 \times (305,15 - 298,15)K = 1947,276 \text{ kJ}$$

$$H_{2\text{Metanol}} = m_{\text{Metanol}} \times C_{p_{\text{Metanol}}} \times (T_2 - T_0)$$

$$H_{2\text{Metanol}} = 28,726 \text{ kg} \times 2,567 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (305,15 - 298,15)K$$

$$H_{2\text{Metanol}} = 516,177 \text{ kJ}$$

5-metoksi-2-[(4-metoksi-3,5-dimetil pridin)metiltiyo]-1H-benzimidazol  
(C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S) için:

$$H_{2C_{17}H_{19}N_3O_2S} = m_{C_{17}H_{19}N_3O_2S} \times C_{p_{C_{17}H_{19}N_3O_2S}} \times (T_2 - T_0)$$

$$H_{2C_{17}H_{19}N_3O_2S} = 26,848 \text{ kg} \times 1,235 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times (305,15 - 298,15)K$$

$$H_{2C_{17}H_{19}N_3O_2S} = 232,101 \text{ kJ}$$

Tepkime denkleminde çıkan bileşikler için oluşum entalpileri ilave edildiğinde,

$$H^0_{2NaCl} = 9,526 \text{ kg} \times -411,153 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{58,44 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -67019,909 \text{ kJ}$$

$$H^0_{2\text{NaCl}} + H_{2\text{NaCl}} = -67019,909 \text{ kJ} + 58,003 \text{ kJ} = -66961,906 \text{ kJ}$$

$$H^0_{2\text{H}_2\text{O}} = 2,937 \text{ kg} \times -285,830 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{18,02 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = -46586,166 \text{ kJ}$$

$$H^0_{2\text{H}_2\text{O}} + H_{2\text{H}_2\text{O}} = -46586,166 \text{ kJ} + 1947,276 \text{ kJ} = -44638,89 \text{ kJ}$$

$$H^0_{2\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} = 26,848 \text{ kg} \times 221,202 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{329,42 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 18028,144 \text{ kJ}$$

$$H^0_{2\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} + H_{2\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} = 18028,144 \text{ kJ} + 232,101 \text{ kJ} = 18260,245 \text{ kJ}$$

$$\Sigma(H_2 + H^0_2) = -21763,996 - 8067,070 - 69469,426 + 477,044 = -93340,551 \text{ kJ}$$

### Aşama 7 İçin Entalpi Değerleri Hesabı

#### İlk Halde Entalpi Değeri:

Ek Açıklama-C’de bulunan ilgili Cp değerleri ile Denklem E.3’e göre aşağıdaki gibi hesaplama yapılmıştır.

İlk hal için  $T_0=298,15 \text{ K}$  ve  $T_1=286,15 \text{ K}$  idi.

$$H_{1\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_3} = m_{\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_3} \times C_{p\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_3} \times (T_1 - T_0) = -0,965 \text{ kJ}$$

$$H_{1\text{H}_2\text{O}_2} = m_{\text{H}_2\text{O}_2} \times C_{p\text{H}_2\text{O}_2} \times (T_1 - T_0) = -48,898 \text{ kJ}$$

$$H_{1\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \times C_{p\text{H}_2\text{O}} \times (T_1 - T_0) = -139,073 \text{ kJ}$$

$$H_{1\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}} = m_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}} \times C_{p\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}} \times (T_1 - T_0) = -1708,212 \text{ kJ}$$

$$H_{1\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} = m_{\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} \times C_{p\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} \times (T_1 - T_0) = -397,887 \text{ kJ}$$

$$H_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \times C_{p_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}} \times (T_1 - T_0) = -3652,584 \text{ kJ}$$

$$\sum H_1 = H_{1\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_3} + H_{1\text{H}_2\text{O}_2} + H_{1\text{H}_2\text{O}} + H_{1\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}} + H_{1\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} + H_{1\text{CH}_2\text{Cl}_2}$$

$$\sum H_1 = -5947,619 \text{ kJ}$$

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  | $\Delta H^\circ$<br>(kJ/mol) | Molekül Ağırlığı<br>(g/mol) | Kütle m<br>(kg) |
|--|------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ | 229,830                      | 345,42                      | 28,141          |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ | 221,202                      | 329,42                      | 26,837          |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                                   | -286,026                     | 34,02                       | 2,772           |
| $\text{H}_2\text{O}$                                     | -285,830                     | 18,02                       | 1,468           |

$$H^0_{1\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} = 221,202 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{329,42 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times 26,837 \text{ kg} = 18020,758 \text{ kJ}$$

$$H_{1\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} + H^0_{1\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}} = -397,887 \text{ kJ} + 18020,758 \text{ kJ} = 17622,871 \text{ kJ}$$

$$H^0_{1\text{H}_2\text{O}_2} = -286,026 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{34,02 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times 2,772 \text{ kg} = -23305,822 \text{ kJ}$$

$$H^0_{1\text{H}_2\text{O}_2} + H_{1\text{H}_2\text{O}_2} = -48,898 \text{ kJ} - 23305,822 \text{ kJ} = -23354,72 \text{ kJ}$$

$$\sum H_1 + H^0_1 = -5947,619 + 18020,758 - 23305,822 = -11232,683 \text{ kJ}$$

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.

$$H_{2C_{17}H_{19}N_3O_3S} = m_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} \times Cp_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} \times (T_2 - T_0) = -414,422 \text{ kJ}$$

$$H_{2C_7H_5ClO_3} = m_{C_7H_5ClO_3} \times Cp_{C_7H_5ClO_3} \times (T_2 - T_0) = -0,965 \text{ kJ}$$

$$H_{2H_2O} = m_{H_2O} \times Cp_{H_2O} \times (T_2 - T_0) = -211,871 \text{ kJ}$$

$$H_{2C_4H_{10}O} = m_{C_4H_{10}O} \times Cp_{C_4H_{10}O} \times (T_2 - T_0) = -1708,212 \text{ kJ}$$

$$H_{2CH_2Cl_2} = m_{CH_2Cl_2} \times Cp_{CH_2Cl_2} \times (T_2 - T_0) = -3652,584 \text{ kJ}$$

$$\sum H_2 = H_{2C_{17}H_{19}N_3O_3S} + H_{2C_7H_5ClO_3} + H_{2H_2O} + H_{2C_4H_{10}O} + H_{2CH_2Cl_2}$$

$$\sum H_2 = -5988,054 \text{ kJ}$$

Tepkime denkleminde tepkimedeki çıkan bileşiklerin oluşum entalpileri de ilave edildiğinde hesaplama aşağıdaki şekildedir. Değerler çizelge E.1'den alınmıştır.

$$H^0_{2C_{17}H_{19}N_3O_3S} = 229,830 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{345,42 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times 28,141 \text{ kg} = 18724,006 \text{ kJ}$$

$$H_{2C_{17}H_{19}N_3O_3S} + H^0_{2C_{17}H_{19}N_3O_3S} = -414,422 \text{ kJ} + 18724,006 \text{ kJ} = 18309,584 \text{ kJ}$$

$$H^0_{2H_2O} = -285,830 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{18,02 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times 1,468 \text{ kg} = -23285,152 \text{ kJ}$$

$$H_{2H_2O} + H^0_{2H_2O} = -211,871 \text{ kJ} - 23285,152 \text{ kJ} = -23497,023 \text{ kJ}$$

$$\sum H_2 + H_2^0 = -5988,054 \text{ kJ} + 18724,006 \text{ kJ} - 23285,152 \text{ kJ} = -10549,2 \text{ kJ}$$

### Aşama 13 İçin Entalpi Değerleri Hesabı

İlk Hal İçin:

$$H_{1C_7H_5ClO_3} = m_{C_7H_5ClO_3} \times Cp_{C_7H_5ClO_3} \times (T_1 - T_0) = -0,965 \text{ kJ}$$

$$H_{1NaHCO_3} = m_{NaHCO_3} \times Cp_{NaHCO_3} \times (T_1 - T_0) = -21,685 \text{ kJ}$$

$$H_{1Na_2S_2O_3} = m_{Na_2S_2O_3} \times Cp_{Na_2S_2O_3} \times (T_1 - T_0) = -64,190 \text{ kJ}$$

$$H_{1C_4H_{10}O} = m_{C_4H_{10}O} \times Cp_{C_4H_{10}O} \times (T_1 - T_0) = -1708,212 \text{ kJ}$$

$$H_{1C_{17}H_{19}N_3O_3S} = m_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} \times Cp_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} \times (T_1 - T_0) = -414,422 \text{ kJ}$$

$$H_{1CH_2Cl_2} = m_{CH_2Cl_2} \times Cp_{CH_2Cl_2} \times (T_1 - T_0) = -3652,584 \text{ kJ}$$

$$\sum H_1 = H_{1C_7H_5ClO_3} + H_{1NaHCO_3} + H_{1Na_2S_2O_3} + H_{1C_4H_{10}O} + H_{1C_{17}H_{19}N_3O_3S} + H_{1CH_2Cl_2}$$

$$\sum H_1 = -5862,058 \text{ kJ}$$

Son Hal İçin:

$$H_{2CH_2Cl_2} = m_{CH_2Cl_2} \times Cp_{CH_2Cl_2} \times (T_2 - T_0) = 2369,25 \text{ kJ}$$

Viskoz karışım için:

$$H_{2C_7H_5ClO_3} = m_{C_7H_5ClO_3} \times Cp_{C_7H_5ClO_3} \times (T_2 - T_0) = 1,206 \text{ kJ}$$

$$H_{2,C_4H_{10}O} = m_{C_4H_{10}O} \times C_{p,C_4H_{10}O} \times (T_2 - T_0) = 2201,039 \text{ kJ}$$

$$H_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} = m_{C_{17}H_{19}N_3O_3S} \times C_{p,C_{17}H_{19}N_3O_3S} \times (T_2 - T_0) = 518,028 \text{ kJ}$$

$$H_{2,NaHCO_3} = m_{NaHCO_3} \times C_{p,NaHCO_3} \times (T_2 - T_0) = 27,106 \text{ kJ}$$

$$H_{Na_2S_2O_3} = m_{Na_2S_2O_3} \times C_{p,Na_2S_2O_3} \times (T_2 - T_0) = 81,014 \text{ kJ}$$

$$\sum H_2 = H_{2,C_7H_5ClO_3} + H_{2,NaHCO_3} + H_{2,Na_2S_2O_3} + H_{2,C_4H_{10}O} + H_{2,C_{17}H_{19}N_3O_3S} + H_{2,CH_2Cl_2}$$

$$\sum H_2 = 5197,643 \text{ kJ}$$

### Buharlaşma Entalpisi (Gizli Isı)

Termodinamik tablolardan metilen klorürün gizli ısısı 78,9 cal/gmol olarak bulunmuştur (The Chemical Company Company, 2019).

$$78,9 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \times \frac{1000 \text{ gmol}}{1 \text{ kmol}} \times \frac{\text{kmol}}{84,93 \text{ kg}} \times \frac{0,0041858 \text{ kJ}}{\text{cal}} = 3,889 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$3,889 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \times 260 \text{ kg} = 1011,14 \text{ kJ}$$

### Aşama 17 İçin Buharlaşma Entalpisi Hesabı

İlgili termodinamik tablolardan 298,15 K için 592 kJ/kg olarak bulunmuştur (BASF Petronas Chemicals, 2006).

$$592 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \times 74,2 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 43926,4 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$



Kaynama noktasında buharlaşma entalpisinin bilinen deneysel bir değeri ile diğer bir sıcaklıktaki buharlaşma entalpisinin kestirimde Watson eşitliği (Watson, 1943) kullanılabilir (Sinnott ve Towler, 2013). Watson eşitliği Denklem E.5’de verilmiştir.

$$L_v = L_{v,b} \left[ \frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right]^{0,38} \quad (\text{E. 5})$$

$L_v$  = 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 °C = 390,85 K (Sinnott ve Towler, 2013)

$T_c$  = kritik sıcaklık, K = 562,9 K (Sinnott ve Towler, 2013)

T = sıcaklık, K = 37 °C = 310,15 K

$$L_v = 43926,4 \left[ \frac{562,9 - 310,15}{562,9 - 390,85} \right]^{0,38} = 50839,29 \text{ kJ/kmol}$$

$$50839,29 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \times \frac{\text{kmol}}{74,2 \text{ kg}} \times 1,408 \text{ kJ} = 964,713 \text{ kJ}$$

### **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**

$$Q = H_2 - H_1 - H_{\text{çözünme}} + W_{\text{saft}} \quad (\text{E. 6})$$

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.

$$Q = H_{\text{ç}} - H_{\text{g}} + H_{\text{buh.entalpisi}} + W_{\text{şaft}} \quad (\text{E. 7})$$

$$Q = (5197,643 \text{ kJ} + 1011,14 \text{ kJ}) - (-5862,058 \text{ kJ}) + (-19800 \text{ kJ})$$

$$Q = -7729,159 \text{ kJ}$$

**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.

$$Q = H_2 - H_1 + H_{\text{buh}} + W_{\text{şaft}} \quad (\text{E. 8})$$

$$Q = (455,503 \text{ kJ} + 50839,29 \text{ kJ}) - (-1133,968 \text{ kJ}) + (-21528 \text{ kJ})$$

$$Q = 30900,761 \text{ kJ}$$

## Ek Açıklama–F: Çözünme Isıları

### Aşama 1 İçin Çözünme Isıları

- NaOH için çözünme ısısı termodinamik tablolardan  $10,18 \frac{\text{kcal}}{\text{g-mol}}$  olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$10,18 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} = 42593 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$6,52 \frac{\text{kg}}{\text{st}} \text{NaOH} \times \frac{1 \text{ kmol NaOH}}{39,997 \text{ kg NaOH}} = 0,163 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} \text{NaOH}$$

$$42593 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \times 0,163 \frac{\text{kmol}}{\text{st}} = 6942,659 \frac{\text{kJ}}{\text{st}} \times 1 \text{ st} = 6942,659 \text{ kJ}$$

çözünme ısısı açığa çıkar.

- Metanol ilavesi ile çözeltilde açığa çıkan ısı

Çizelge F.1’de metanolun NaOH çözeltisini çözmesiyle ilgili sıcaklık bilgileri verilmiştir.

Çizelge F.1. Metanol ilavesi ile çözünme sıcaklıkları

| Madde                 | Başlangıç Sıcaklığı | Çözelti Sıcaklığı |
|-----------------------|---------------------|-------------------|
| NaOH-H <sub>2</sub> O | 25°C (298,15 K)     | 50°C (323,15)     |

%50 NaOH-H<sub>2</sub>O karışımı soğutma suyu reaktöre bağlanarak 25°C’ye ayarlanmıştır. Üzerine metanol ilavesi yapılmıştır. Metanol ilavesi 25°C’de gerçekleşmiştir. Metanol ilavesinden sonra sıcaklık 45-55 °C’ye (50°C) yükselmiştir. Çizelge F.2’de %50’lik NaOH için bulunan Cp değerleri ve 37,5°C deki Cp değeri verilmiştir.

%50 NaOH çözeltisinin ortalama sıcaklıktaki Cp değeri:

$$\frac{25 + 50}{2} = 37,5^{\circ}\text{C} \text{ (310,65 K)}$$

Çizelge F.2. %50 NaOH için Cp hesaplaması (McCabe ve Wilson, 1942).

| Madde | Konsantrasyon | Sıcaklık °C | Cp ( $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}$ )                    |
|-------|---------------|-------------|--|
| NaOH  | 0,50          | 30          | 3,225  |
| NaOH  | 0,50          | 37,5        | y $\longrightarrow$ 3,221 $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}$ |
| NaOH  | 0,50          | 40          | 3,220  |

Yapılan interpolasyon ile

$$\frac{(40 - 30)^{\circ}\text{C}}{(40 - 37,5)^{\circ}\text{C}} = \frac{(3,220 - 3,225) \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}}{3,220 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}} - y}$$

$$37,5^{\circ}\text{C} \text{ de } \%50 \text{ NaOH için } Cp = 3,221 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

NaOH çözeltisinin kazandığı ısı :

$Q_{\text{NaOH (aq)}}$  = NaOH çözeltisinin kazandığı ısı

$m_{\text{NaOH (aq)}}$  = NaOH çözeltisinin kütlesi

$Cp_{\text{NaOH (aq)}}$  = NaOH çözeltisinin spesifik ısı kapasitesi

$\Delta T$  = son sıcaklık ile başlangıç sıcaklığı arasındaki fark

$$Q_{\text{NaOH (aq)}} = m_{\text{NaOH (aq)}} \times Cp_{\text{NaOH (aq)}} \times \Delta T$$

$$m_{\text{NaOH (aq)}} = 6,52 \text{ kg NaOH} + 6,52 \text{ kg H}_2\text{O}$$

$$m_{\text{NaOH (aq)}} = 13,04 \text{ kg NaOH (aq)}$$

$$Q_{\text{NaOH (aq)}} = 13,04 \text{ kg NaOH (aq)} \times 3,221 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}} \times (50 - 25)^{\circ}\text{C}$$

$$Q_{\text{NaOH (aq)}} = 1050,046 \text{ kJ}$$

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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suda hızla çözünür. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için çözünme ısısı termodinamik tablolardan 2,520  $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$  olarak bulundu (Perry, 1999).

$$2,520 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \times \frac{4,1868 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \times \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} = 10,551 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$2,772 \text{ kg} \times \frac{1 \text{ kmol H}_2\text{O}_2}{34,0147 \text{ kg}} = 0,0815 \text{ kmol H}_2\text{O}_2$$

$$10,551 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \times 0,0815 \text{ kmol H}_2\text{O}_2 = 0,8566 \text{ kJ H}_2\text{O}_2$$

#### n-Bütanol İçin Çözünme Isısı

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O için çözünme ısısı termodinamik tablolardan 29,93 cal/g olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$29,93 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \times \frac{4,1868 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 125,311 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$125,311 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \times 2,772 \text{ kg} = 347,362 \text{ kJ}$$

#### m-CPBA için Çözünme Isısı

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_3$  için çözünme ısısı termodinamik tablolardan 18,61 kJ/mol olarak bulunmuştur (Anonim, 2019 n)

$$18,61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{172,57 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 107,840 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$107,840 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \times 0,06 \text{ kg} = 6,4704 \text{ kJ}$$

$$\sum H_{\text{çözünme}} = 0,8566 \text{ kJ} + 347,362 \text{ kJ} + 6,4704 \text{ kJ} = 354,689 \text{ kJ}$$

#### **Aşama 8 İçin Çözünme Isıları Hesabı**

#### Sodyum Tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) İçin Çözünme Entalpisi:

İlgili termodinamik tablolardan  $+2 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$  olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$2 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} = 8368 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$5,28 \text{ kg Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times \frac{\text{kmol}}{158,11 \text{ kg}} = 0,0334 \text{ kmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$0,0334 \text{ kmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 8368 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} = 279,491 \text{ kJ}$$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  'ün çözünme entalpisi yukarıdaki işlemde görüldüğü gibi 279,491 kJ olarak hesaplanmıştır.



### Aşama 10-1 İçin Çözünme Isıları Hesabı

#### NaCl İçin Çözünme Entalpisi:

NaCl için çözünme entalpisi, termodinamik tablolardan -3,88 kJ/mol olarak bulunmuştur (Parker, 1965).

$$3,88 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{58,44 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times 10,55 \text{ kg} = -700,445 \text{ kJ}$$

### Aşama 11 İçin Çözünme Isıları Hesabı

#### NaHCO<sub>3</sub> için çözünme entalpisi:

NaHCO<sub>3</sub> için çözünme ısısı termodinamik tablolardan  $-4,1 \frac{\text{kcal}}{\text{g-mol}}$  olarak bulunmuştur (Perry, 1999).

$$-4,1 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}} = -17154 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

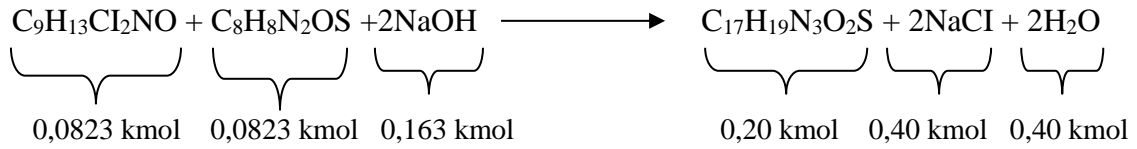
$$-17154 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \times \frac{\text{kmol}}{84,007 \text{ kg}} = -204,197 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$-204,197 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \times 1,096 \text{ kg} = -223,800 \text{ kJ}$$

## 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 <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO               | 18,285/222,11=0,0823 | 0,0823/0,3276=0,25 |
| C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS                 | 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 <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S | 26,848/329,42=0,0815 | 0,0815/0,4075=0,20 |
| NaCl  | 9,526/58,44=0,163    | 0,163/0,4075=0,40  |
| H <sub>2</sub> O  | 2,937/18,02=0,163    | 0,163/0,4075=0,40  |
| Toplam  | 0,4075               | 1                  |

#### Aşama 3-1: Standart Koşullardaki Gibbs Enerjisi:

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S 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)

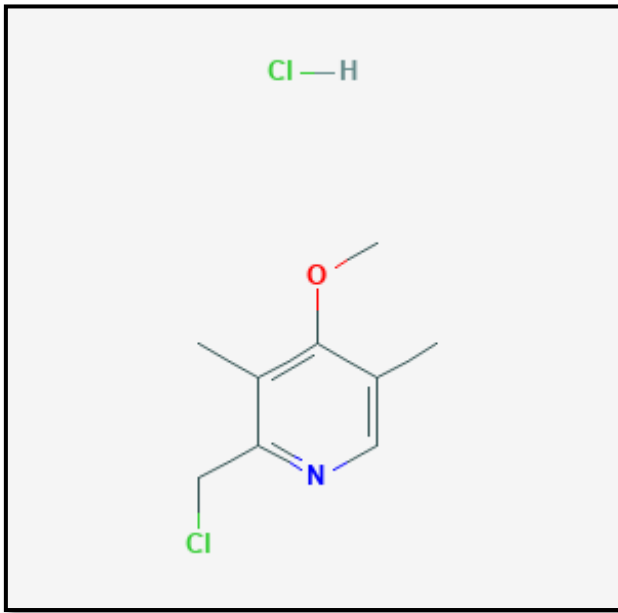
NaCl(aq) için standart gibbs enerjisi: -393,133 kJ/mol (Anonim, 2006 b)

H<sub>2</sub>O için standart gibbs enerjisi: -237,12 kJ/mol (Sarıkaya, 2006)

NaOH(aq) için standart gibbs enerjisi: -418,09 kJ/mol (Anonim, 2006 b)

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO İçin Standart Koşullardaki Gibbs Enerjisi:

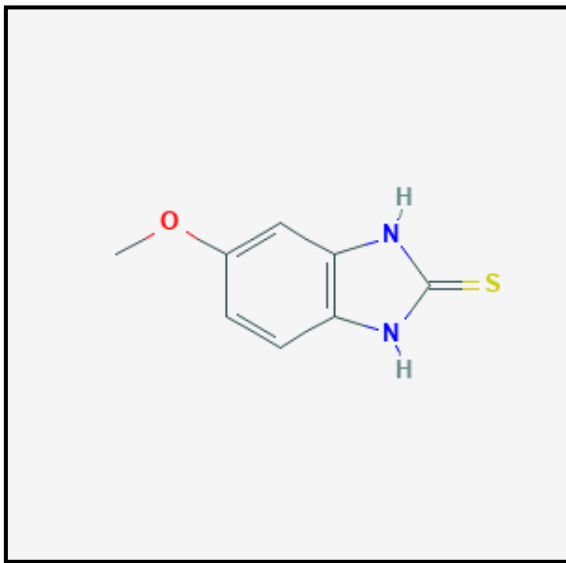
Molekül yapısı şekil G.1’de gösterilmektedir. Buna göre molekül yapısının içerisinde bulunan bağlar ve bağlarla birlikte molekül katılımının gibbs enerjisi çizelge G.2’de verilmektedir.



Şekil G.1. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO’nun molekül yapısı (Anonim, 2019 k).

Çizelge G.2. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO 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 <sub>3</sub>  | 2             | 35,6                            | Stephanopoulos vd., 1998 | 71,2            |
| H <sub>2</sub> C=C-<br>CH=NC=CH <sub>2</sub><br>(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-Cl  | 1             | -131,23                         | Sarıkaya, 2006           | -131,23         |
| C-  | 1             | 9,6                             | Stephanopoulos vd., 1998 | 9,6             |
| Cl-   | 1             | 0                               | Stephanopoulos vd., 1998 | 0               |
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO           |               |                                 |                          | -185,53         |

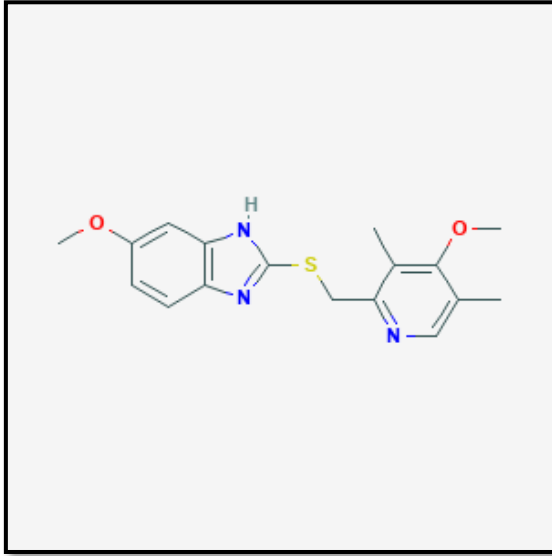
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS için Standart Koşullardaki Gibbs Enerjisi:Şekil G.2. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS'nun molekül yapısı (Anonim, 2019 k).

Çizelge G.3. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS 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 <sub>3</sub>                                | 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 <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS |               |                                 |                          | 126,2           |

Şekil G.2'de molekül yapısı verilen C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS'un için standart gibbs enerjisi Çizelge G.3'te 126,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Şekil G.3'te molekül yapısı verilen C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S'in standart koşullardaki gibbs enerjisi Çizelge G.4'te 303,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S İçin Standart Koşullardaki Gibbs Enerjisi:



Şekil G.3. C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S'in molekül yapısı (Anonim, 2019 k).

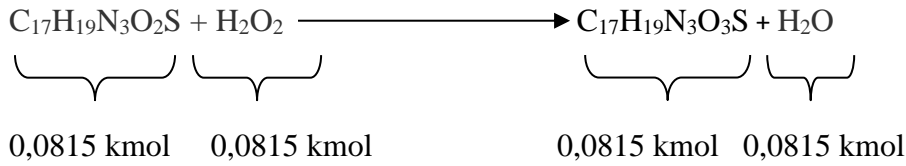
Çizelge G.4. C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S için standart gibbs enerjisi

| 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 <sub>3</sub>  | 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 <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S |               |                                 |                                 | 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

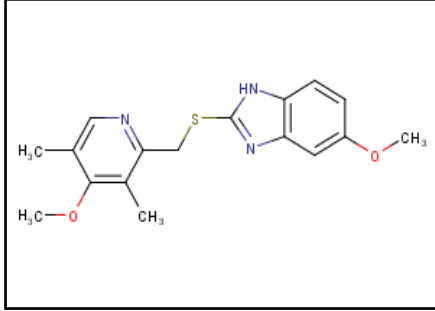
| Madde                 | n (kmol)               | x ( mol kesri)     |
|-----------------------|------------------------|--------------------|
| Tepkimeye Girenler    |                        |                    |
| $C_{17}H_{19}N_3O_2S$ | $26,837/329,42=0,0815$ | $0,0815/0,163=0,5$ |
| $H_2O_2$              | $2,772/34,02=0,0815$   | $0,0815/0,163=0,5$ |
| Toplam                | $0,0815+0,0815=0,163$  | 1                  |
| Tepkimededen Çıkanlar |                        |                    |
| $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ | $28,169/345,42=0,0815$ | $0,0815/0,163=0,5$ |
| $H_2O$                | $1,468/18,02=0,0815$   | $0,0815/0,163=0,5$ |
| 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 standart 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 hesaplanmıştır.



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 <sub>3</sub>                             | 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                            | Sarikaya, 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,

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{Ex_2 + Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}{Ex_1 + W} \right) \right] \times 100 = \left( \frac{41,331 + 119112,901 \left(1 - \frac{298,15}{303,15}\right)}{57,078 + 117720} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{2005,918}{117777,078} \right) = \% 1,70$$

$$\text{Kayıp ekserji} = 117777,08 \text{ kJ} - 2005,92 \text{ kJ} = 115771,16 \text{ kJ}$$

Aşama 5 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{Ex_2 + Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}{Ex_1 + W} \right) \right] \times 100 = \left( \frac{83,677 + |92114,976 \left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)|}{18,285 + 86760} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{3946,615}{86778,285} \right) = \% 4,55$$

$$\text{Kayıp ekserji} = 86778,285 \text{ kJ} - 3946,615 \text{ kJ} = 82831,67 \text{ kJ}$$

Aşama 6 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{Ex_2 + Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}{Ex_1 + W + Q_{\text{çözünme}} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)} \right) \right] = \left( \frac{39,127 + |30691,837 \left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)|}{0 + 28440 + |354,689 \left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)|} \right) \times 100$$

$$= \left( \frac{39,127 + 30691,837 \left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)}{0 + 28440 + 354,689 \left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{1326,221}{28454,874} \right) = \% 4,66$$

$$\text{Kayıp ekserji} = 28454,874 \text{ kJ} - 1326,221 \text{ kJ} = 27128,653 \text{ kJ}$$

Aşama 8 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{E_{x_2} + Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}{E_{x_1} + W + Q_{\text{çözünme}} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)} \right) \right] = \left( \frac{52,33 + |21165,562 \left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)|}{0 + 18360 + |279,491 \left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)|} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{939,930}{18371,721} \right) \times 100 = \% 5,12$$

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 18372 \text{ kJ} - 940 \text{ kJ} = 17432 \text{ kJ}$$

Aşama 9 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{E_{x_2} + Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}{E_{x_1} + W} \right) \right] \times 100 = \left( \frac{90,367 + |12044,785 \left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)|}{15,482 + 9504} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{595,478}{9519,482} \right) \times 100 = \% 6,26$$

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 9519 \text{ kJ} - 595 \text{ kJ} = 8924 \text{ kJ}$$

Aşama 10-1 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{E_{x_2} + Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}{E_{x_1} + W} \right) \right] \times 100 = \left( \frac{216,421 + |138009,418 \left(1 - \frac{298,15}{286,15}\right)|}{214,180 + 138600} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{6003,991}{138814,18} \right) \times 100 = \% 4,33$$

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 138814 \text{ kJ} - 6004 \text{ kJ} = 132810 \text{ kJ}$$

Aşama 11 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{\text{Ex}_2 + Q \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) + Q_{\text{çözünme}} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right)}{\text{Ex}_1 + W} \right) \right] \times 100$$

$$= \left( \frac{43,05 + \left| 16120 \left( 1 - \frac{298,15}{286,15} \right) \right| + \left| 233 \left( 1 - \frac{298,15}{286,15} \right) \right|}{7,445 + 15120} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{728}{15127} \right) \times 100 = \% 4,82$$

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 15127 \text{ kJ} - 728 \text{ kJ} = 14399 \text{ kJ}$$

Aşama 13 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{\text{Ex}_2 + Q \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) + H_{\text{buharlaşma}} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right)}{\text{Ex}_1 + W} \right) \right] \times 100$$

$$= \left( \frac{124,919 + 7729,159 \left( 1 - \frac{298,15}{313,15} \right) + 1011,14 \left( 1 - \frac{298,15}{313,15} \right)}{121,306 + 19800} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{544}{19921} \right) \times 100 = \% 2,73$$

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 19921 - 544 = 19377 \text{ kJ}$$

Aşama 14 için ekserji verimi,

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{Ex_2 + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W} \right) \right] \times 100 = \left( \frac{352,555 + |651939,4 (1 - \frac{298,15}{268,15})|}{68,747 + 642600} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{73290,023}{642668,747} \right) \times 100 = \% 11,40$$

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 642669 \text{ kJ} - 73290 \text{ kJ} = 569379 \text{ kJ}$$

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.

$$\eta_{II} = \left[ \left( \frac{Ex_2 + Q(1 - \frac{T_0}{T})}{Ex_1 + W} \right) \right] \times 100 = \left( \frac{90,813 + |5465,267 (1 - \frac{298,15}{268,15})|}{0 + 3780} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \left( \frac{702,254}{3780} \right) \times 100 = \% 18,58$$

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 3780 \text{ kJ} - 702 \text{ kJ} = 3078 \text{ kJ}$$

Aşama 17 için ekserji verimi,

Bu aşamada ekserji verimi için girenler; ilk hal ekserjisi, sisteme verilen shaft 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.

$$\eta_{II} = \left( \frac{8,875 + 50839 \left(1 - \frac{298,15}{310,15}\right)}{61,017 + 21528 + 30900,8 \left(1 - \frac{298,15}{310,15}\right)} \right) \times 100 = \left( \frac{1975,885}{22784,60} \right) \times 100$$

$$\eta_{II} = \% 8,67$$

$$\text{Kayıp Ekserji} = \text{Giren ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} = 22785 \text{ kJ} - 1976 \text{ kJ} = 20809 \text{ kJ}$$