

KOCAELİ SANAYİ ODASI

**PROSES**  
EMNİYETİ SEMPOZYUMU

**GÜVENLİ, ETKİLİ VE GÜVENİLİR KİMYASAL PROSESLERİN GELİŞTİRİLMESİNDE  
REAKSİYON KALORİMETRESİ CİHAZININ ROLÜ**

**Nurdan Tarakçı /Müşteri Yöneticisi - Kimyager MSc.**

**Mettler Toledo Türkiye**

**10-11 Mayıs 2022**



## METTLER TOLEDO

- 16,200 çalışan
- 40 ülkede yerleşik ofis
- 140 ülkede satış
- \$3.7 milyar ciro
- Avrupa, Amerika ve Asya'da üretim merkezleri



Sürdürülebilirlik raporumuza erişim:  
[www.mt.com/sustainability](http://www.mt.com/sustainability)



### Laboratuvar çözümleri

Terazi  
Nem Tayin  
Titrator, Karl Fischer  
pH/iletkenlik/DO  
Densitometre Refraktometre  
Erime Damlama Noktası  
UV/VIS Spektrofotometre  
DSC, TGA, DMA, TMA  
Otomatik Reaktörler ve Online Takip Sistemleri  
Rainin Pipetler

### Proses Analizörleri

pH, İletkenlik  
Bulanıklık  
Silika Analizörleri  
TDL O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO  
Analizörleri

### Endüstriyel Teraziler

Yük hücreleri  
Banko & Yer kantarları

### Ürün Kontrol Sistemleri

Metal Dedektör  
X-Ray  
Check Weigher  
Görsel Kontrol  
Etiket Kontrol  
Karekod Sistemleri

### Lojistik Çözümleri

### Perakende Tartım Çözümleri

KOCAELİ SANAYİ ODASI

**PROSES**  
EMNİYETİ SEMPOZYUMU

# Reaksiyon Kalorimetresine Giriş

Kimyasalların ve Kimyasal Reaksiyonların Güvenlik değerlendirmeleri Reaksiyon Kalorimetresi (RC) ve Termal Analiz Teknikleri (TA) ile gerçekleştirilebilir.

**Termal Güvenlik için kilit konular:**

- Reaksiyon entalpisi  $\Delta H$  ve Özgül ısı kapasitesi  $C_p$
- Reaksiyonun en hızlı olduğu noktaya kadar geçen süre: TMR,
  - T<sub>D24</sub>: TMR<sub>ad</sub> nin 24 saat olduğu sıcaklık





# Laboratuvar'dan üretime güvenlik çalışmaları



# Laboratuvar'dan üretime simülasyon



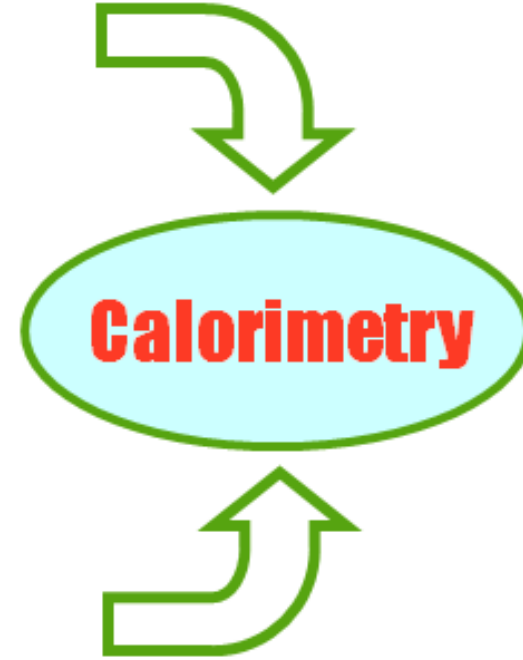
## ■ **Kimyasal Reaksiyon**

- Reaksiyonun Sıcaklığı?
- Oluşan ısı uzaklaştırılabilir mi?
- Kaynama tetikleniyor mu?
- Ortamda gaz var mı?
- Isı kapasitesi  $C_p$
- Delta T adiyabatik,  $\Delta T_{ad}$

## ■ **Bozunma Reaksiyonu**

- Reaksiyon sıcaklığı
- Isı Kapasitesi  $C_p$
- Kaynama tetikleniyor mu?
- Ortamda gaz var mı?
- Son sıcaklık tetikleniyor mu?

- Adivabatik: Isı ve kütle kaybı ya da kazancı olmadığı durum



# Kalorimetri Nedir?

**Ekzotermik kimyasal reaksiyonlar**



**Kalorimetre ısıyı ölçmemizi  
sağlayan metottur**

Reaksiyon ısısı  $q_r$  [W/kg] olarak tanımlanır

Global olarak ısı aşağıdaki formül ile tanımlanır:

$$\Delta_r H = \int_0^{\infty} q_r(t) dt$$



# Ya olursa... ?

- **Mevcut sistem normal işletme koşullarını kontrol altına almak için yeterli mi?**
- **Anormal işletme koşulları ile karşılaşırsa ne olur?**  
(soğutamama, karıştırma hatası...)





**Kimyasal reaksiyonda oluşan ısı:**

$$Q_{Tot} = k \cdot (-\Delta_r H) \cdot V$$

$\Delta_r H$  : reaksiyon entalpisi

$k$  : kimyasal reaksiyon hızı

$V$  : reaksiyon hacmi

**Reaktör ceketinden uzaklaştırılabilecek ısı:**

$$Q_{Cool} = U \cdot A \cdot (T_r - T_j)$$

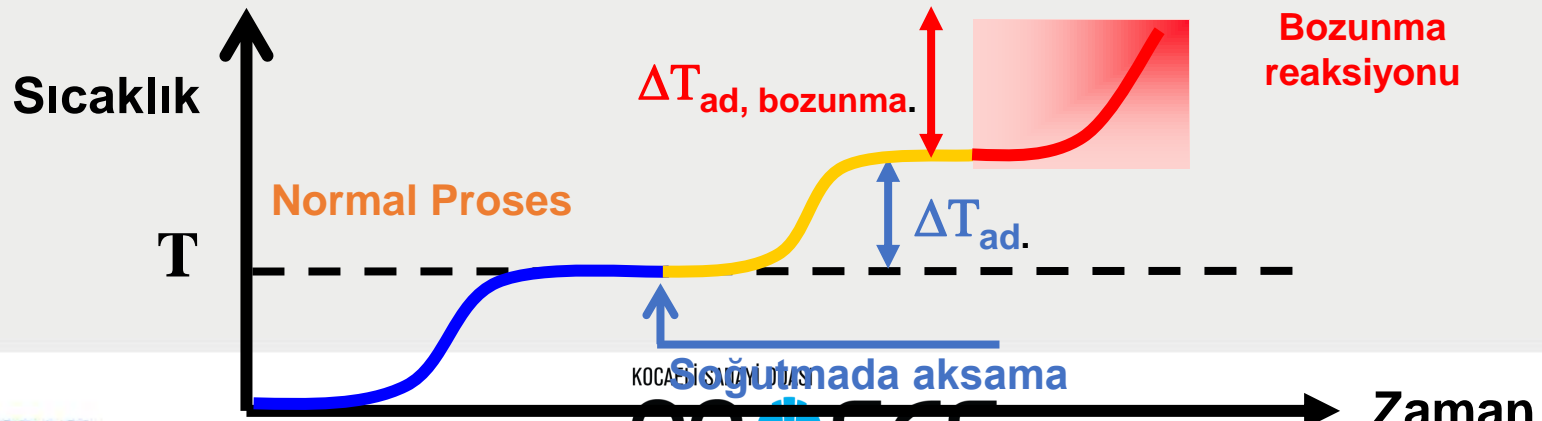
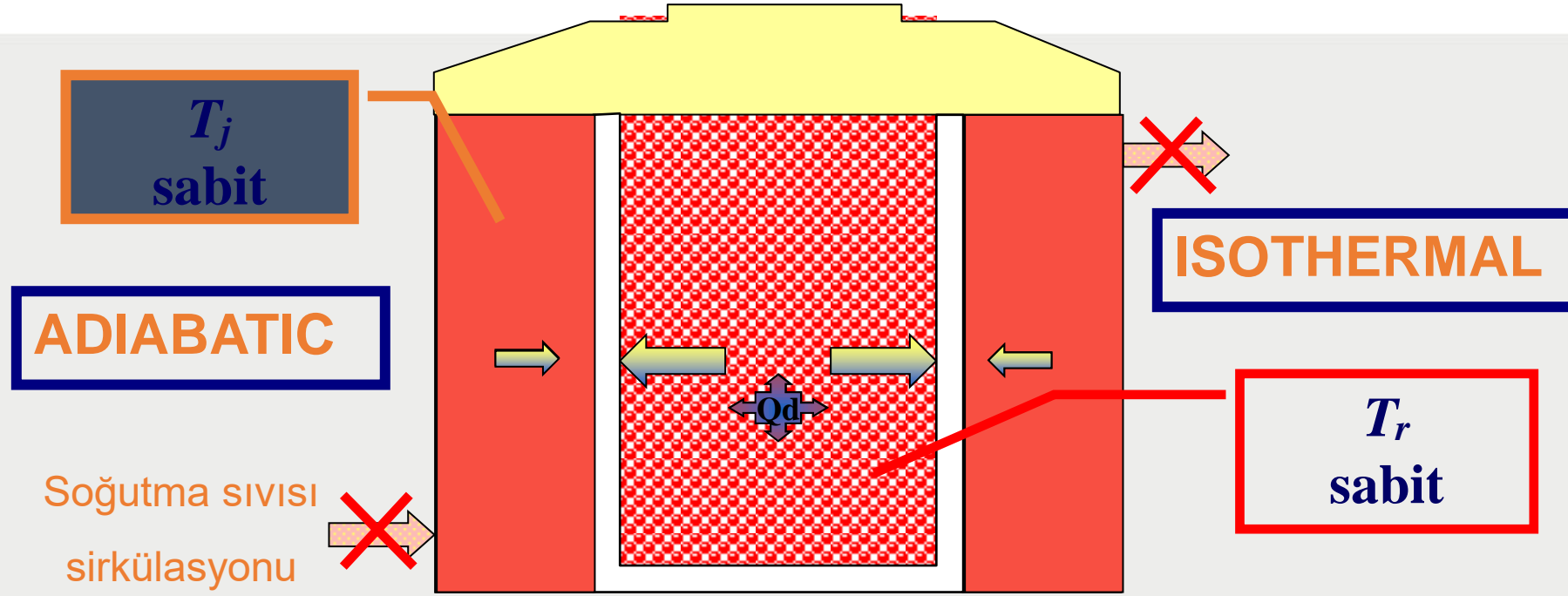
$U$  : ısı transfer katsayısı

$A$  : değişim alanı

$T_r$  : reaksiyon sıcaklığı

$T_j$  : reaktör ceketinin sıcaklığı

# Soğutmanın başarısız olması durumundaki senaryo



- Reaksiyon ısını ölçmek için bir çok teknik vardır:

- Power compensation

- Heat Balance

- Heat Flow

***DSC, EasyMax, OptiMax & RC1mx***

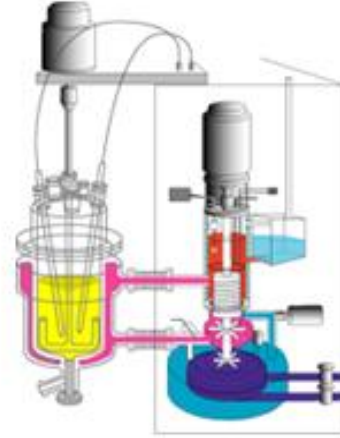
- Real Time Calorimetry (RTCal)

***RC1mx***

# Reaksiyon Kalorimetresi



RC1mx: Heat Flow, RTCal



**Kimyasal reaksiyonda oluşan ısı:**

$$Q_{Tot} = k \cdot (-\Delta_r H) \cdot V$$

**Reaktör ceketinden uzaklaştırılabilecek ısı:**

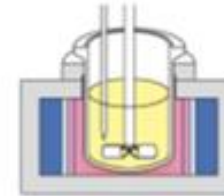
$$Q_{Cool} = U \cdot A \cdot (T_r - T_j)$$



OptiMax: Heat Flow



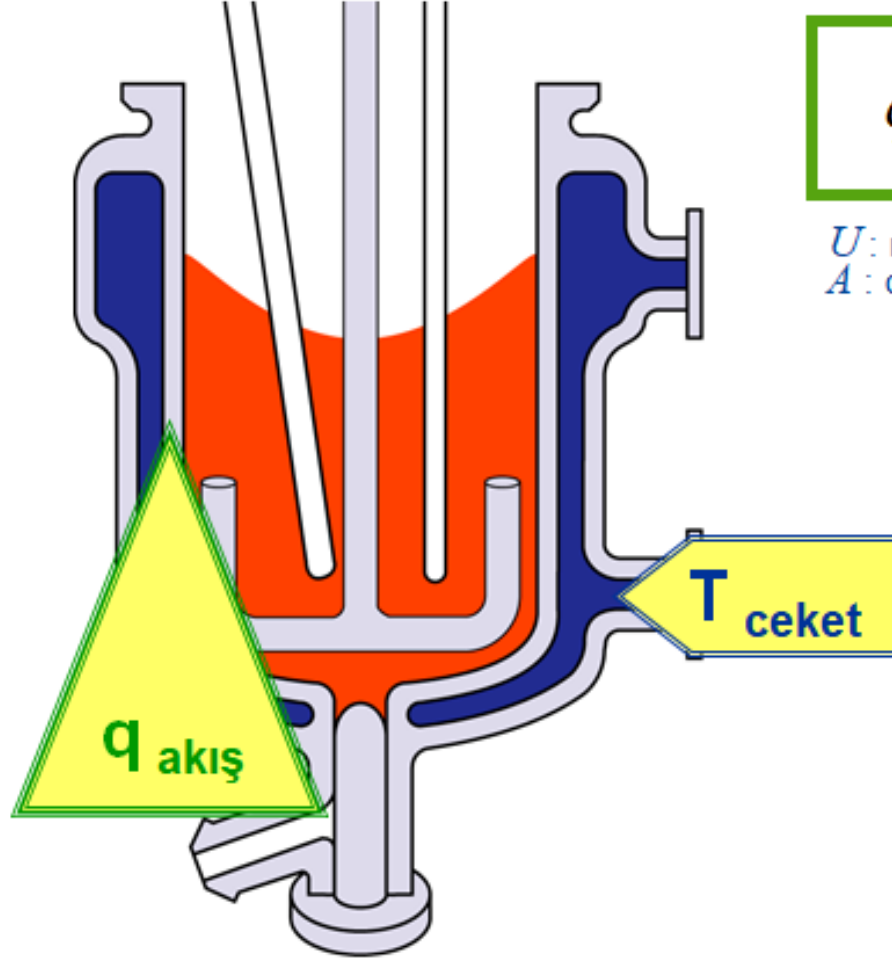
EasyMax: Heat Flow



## OptiMax and EasyMax

- Electrically-heated jacket to control reaction temperature
- Instant cooling** – Peltier elements to provide instant cooling when needed
- External cooling (water or cryostat)





$$q_{flow} = U \cdot A \cdot (T_r - T_j)$$

$U$ : ısı transfer katsayısı  
 $A$ : değişim alanı

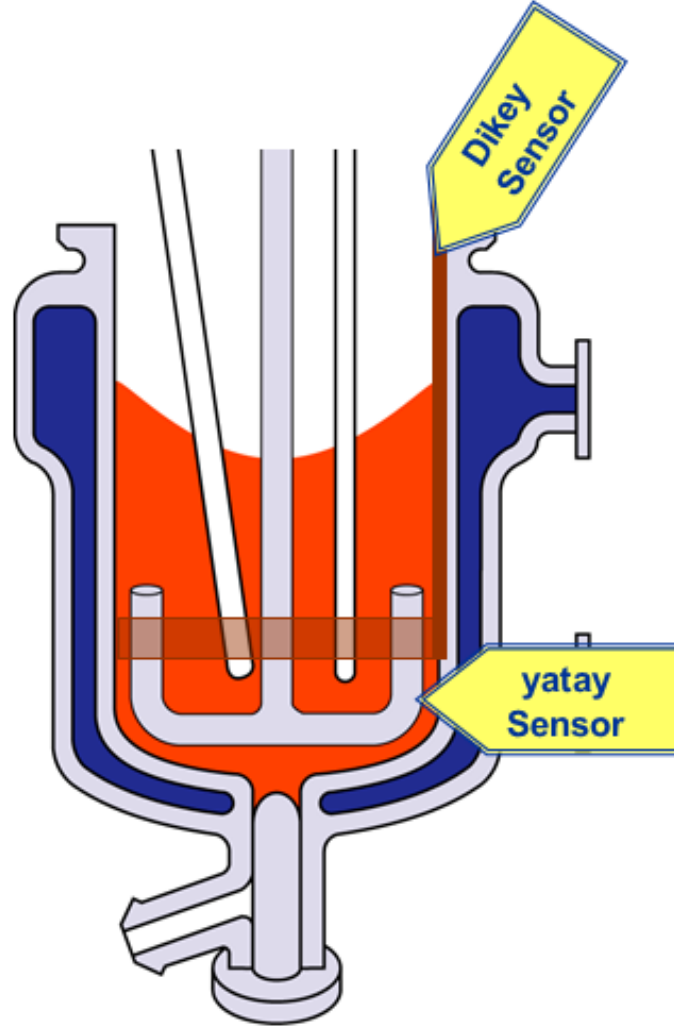
## ■ Avantaj

- Termostat vasıtası ile  $T_j$  ayarlaması yapılarak  $T_r$  kontrol altına alınır
- $C_p$  hesaplanabilir
- Scale-up
- Isotermal olan ve olmayan reaksiyonların ısı hesapları yapılabilir.

## ■ Dezavantaj

- Reaktör duvarındaki ısı transfer hızı reaksiyonun başında ve sonunda kalibre edilmelidir.

# Real Time Calorimetry (RTCal)



$$q_{RTCal} = A_{(f_{VS})} \cdot (q_{(f_{HS})})^{*t}$$

## ■ Avantajları

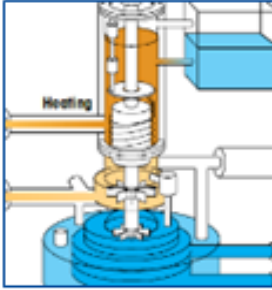
- Kalibrasyon gerektirmez
- Reaksiyon ısının doğrudan ölçümü
- Reaktör boyunca gerçek zamanlı ısı akışı
- Öngörülen reaksiyon ısısını  $Q_{r,est}$  gerçek zamanlı ölçer Gerçek zamanlı optimizasyon
- Zaman ve pahalı sarftan tasarruf sağlar.  $T_r$ ,  $T_j$ , UA'dan bağımsız ölçüm
- Isotermal olmayan koşullar
- UA ve  $C_p$  on-line hesaplanır
- Scale-up

## ■ Dezavantajları

- 3 lt hacime kadar (0.5L, 2L, 10bar, 1 L)

# 6 Kritik soru

Aşağıdaki soruların yanıtlanması acil durum kaçış planının belirlenmesi ve risk değerlendirmesi için gereklidir:



## Soru 1

Soğutucu sistemimiz ile sıcaklığı yeterince kontrol edebiliyor muyuz?



## Soru 2

Hedeflenen reaksiyon için tehlikeli sıcaklığa ulaşıldığında hangi sıcaklığa düşülebilir?



## Soru 3

Hedeflenen ikincil reaksiyon için tehlikeli sıcaklığa ulaşıldığında hangi sıcaklığa düşülebilir?



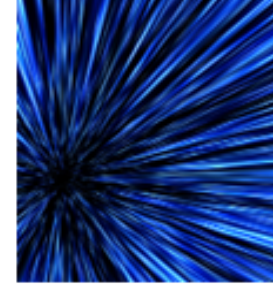
## Soru 4

Hangi aşamada soğutucu hatası tehlikeli olur?



## Soru 5

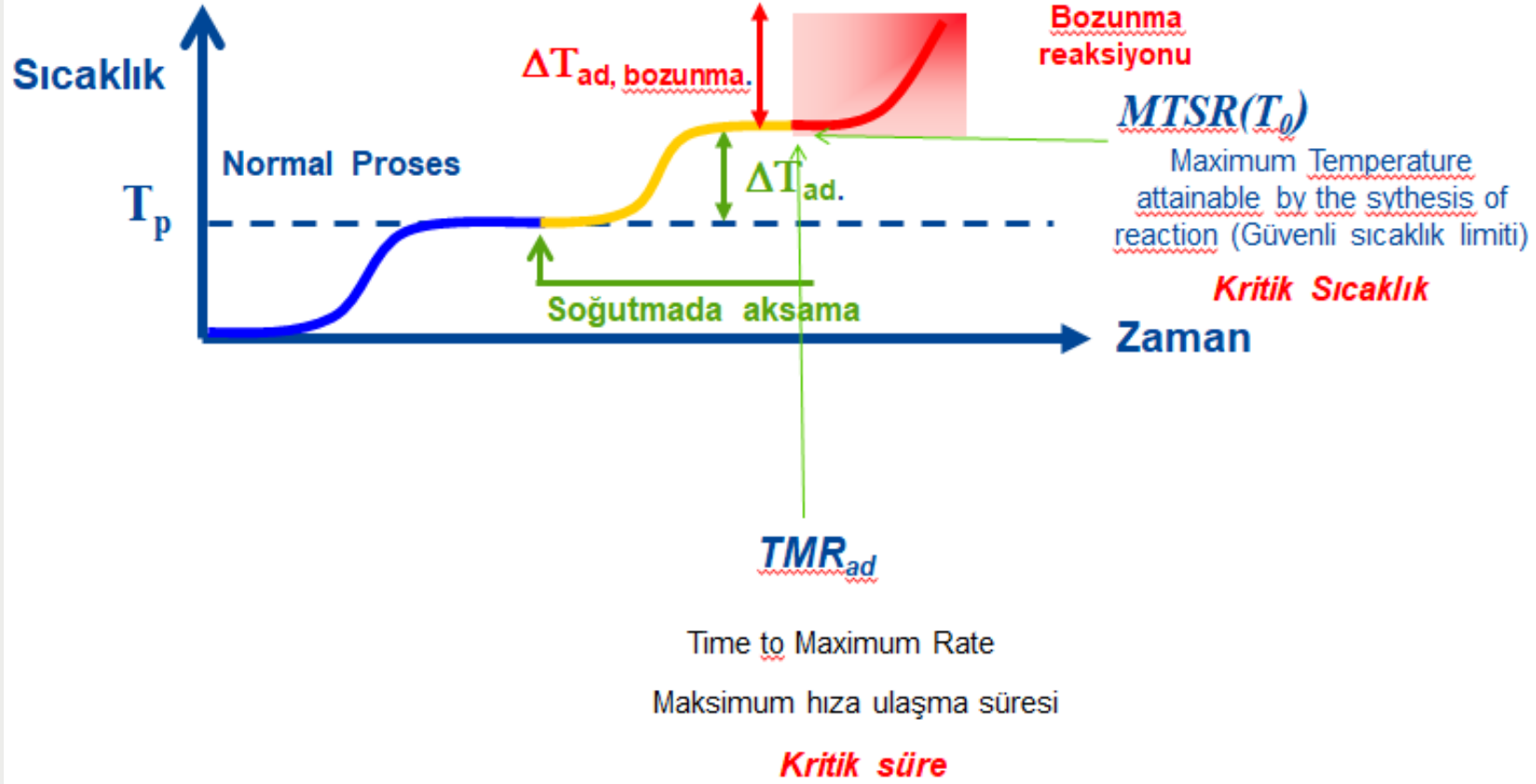
Hedeflenen reaksiyonun kontrolden çıkması ne kadar hızlı olur?



## Soru 6

Bozunmanın başladığı sıcaklıkta kontrolden çıkana kadar ne kadar süremiz olur?

# Acil Durum Planı

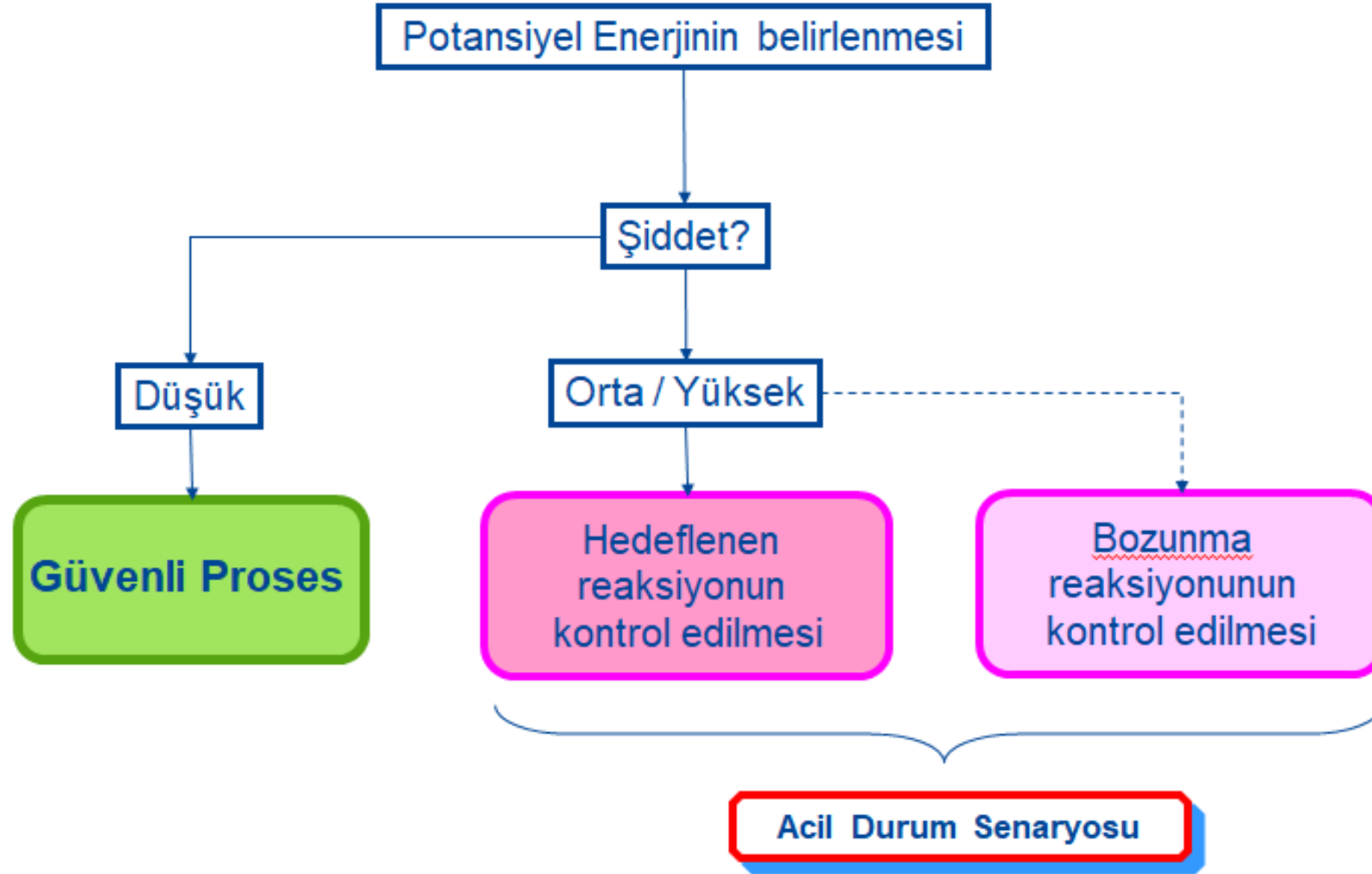




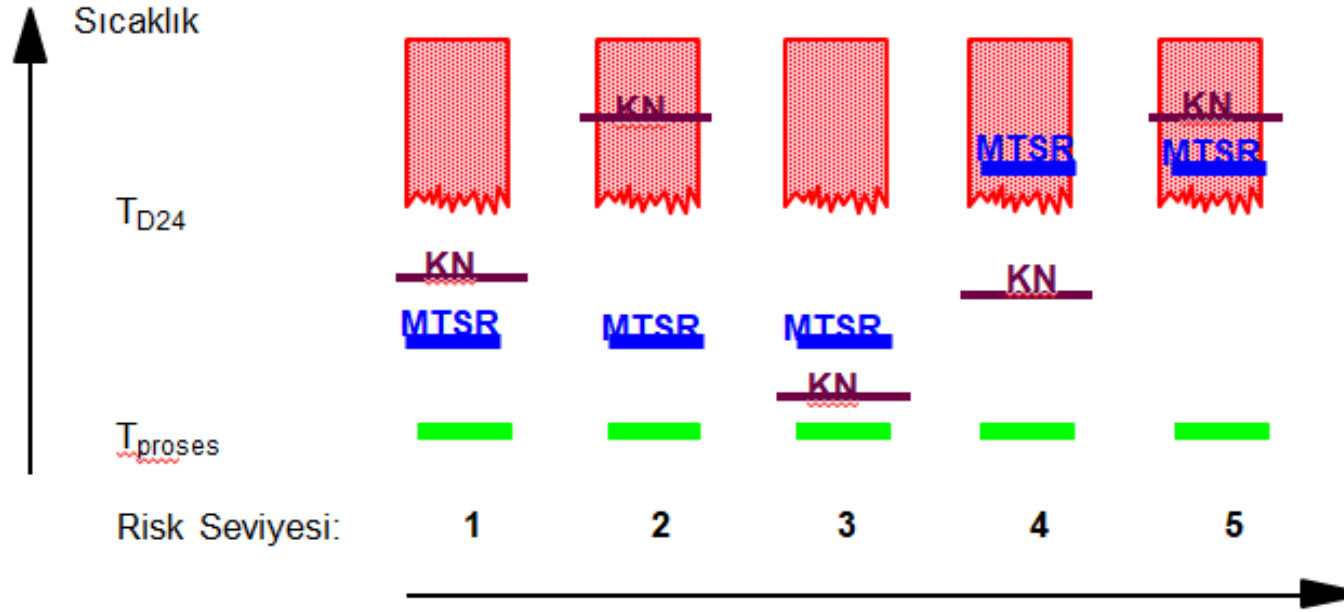
# Risk Değerlendirmesi

<i>Risk</i>	<i>Şiddet</i>	<i>Olasılık</i>
<b><u>YÜKSEK</u></b>	<b><math>\Delta T_{ad} &gt; 200^{\circ}\text{C}</math></b>	<b><math>TMR_{ad} &lt; 8 \text{ h}</math></b>
<b><u>ORTA</u></b>	<b><math>50^{\circ}\text{C} &lt; \Delta T_{ad} &lt; 200^{\circ}\text{C}</math></b>	<b><math>8 \text{ h} &lt; TMR_{ad} &lt; 24 \text{ h}</math></b>
<b><u>DÜŞÜK</u></b>	<b><math>\Delta T_{ad} &lt; 50^{\circ}\text{C}</math> Güvenli proses</b>	<b><math>TMR_{ad} &gt; 24 \text{ h}</math></b>

# Termal Risk Değerlendirmesi



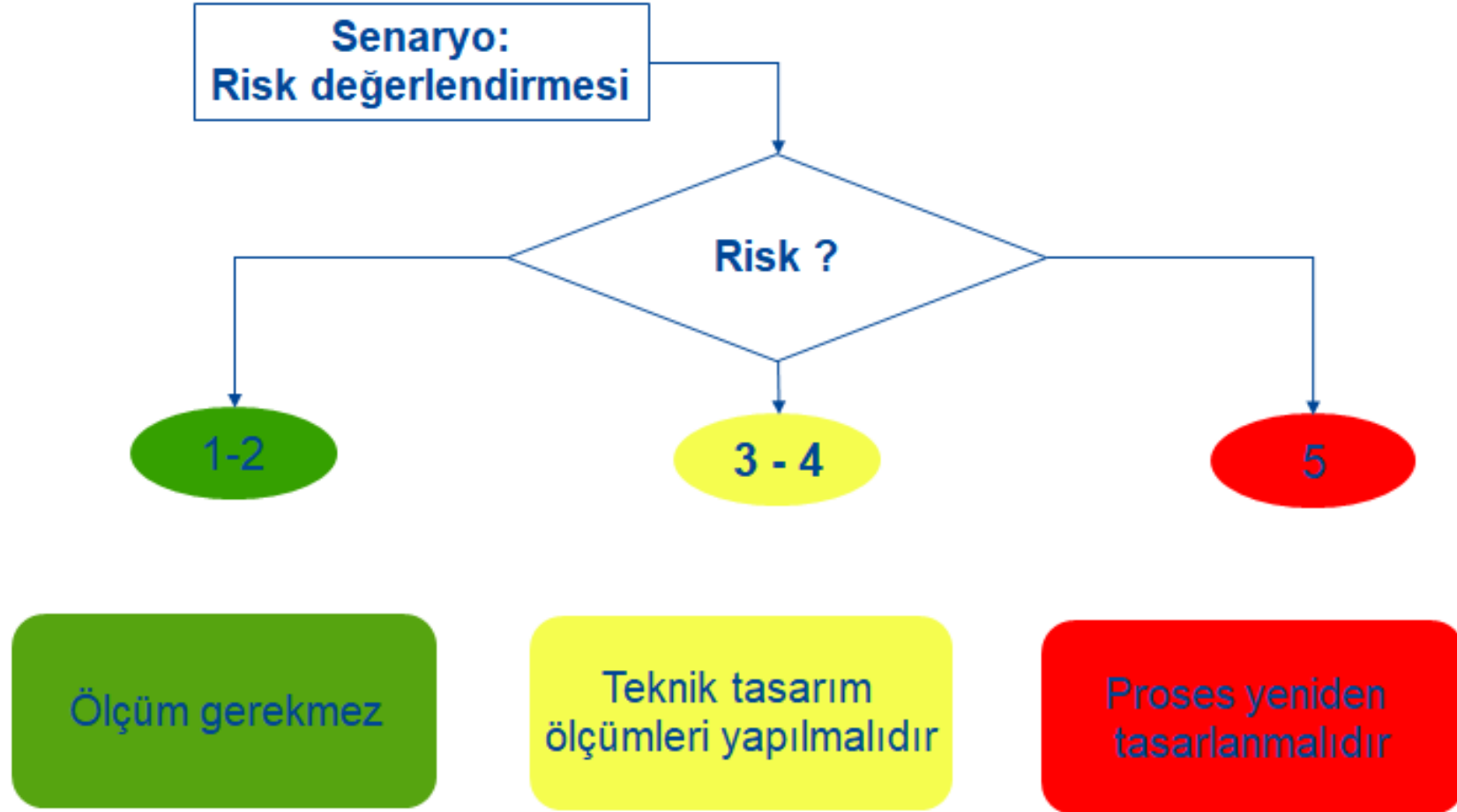
# Risk Değerlendirmesi: Sınıflandırma



- KN: Kaynama Noktası
- MTSR: Reaksiyonda maksimum hıza ulaşıldığı sıcaklık, Kritik Sıcaklık
- $T_{D24}$ :  $TMR_{ad}$  nin 24 saat olduğu sıcaklık

F. Stoessel, Thermal Safety of Chemical Processes, Springer Verlag, 2008

# Termal Risk Değerlendirmesi

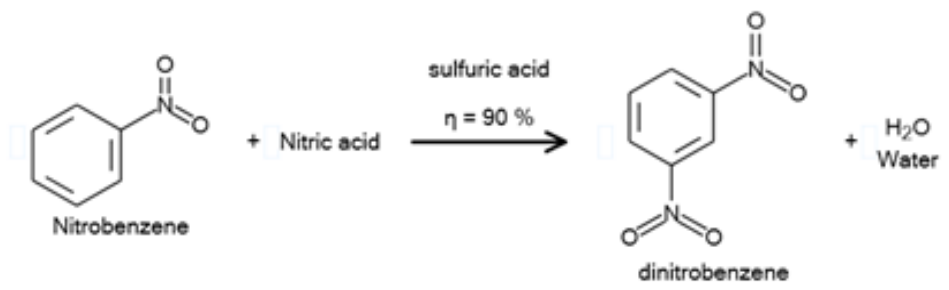




# Örnek Reaksiyon: Semi - Batch Nitrasyon

Procedure | Equipment Setup | Chemistry | Events | Trends | Evaluation Results | IC Safety

Insert Chemicals | Insert Reaction | Delete Reaction | Design amounts | Properties | Reactions | Tables | Stoichiometry ?



Chemical	Type	Stoic. Coeff.	Ratio Units	Actual Ratio	Actual Moles	Actual Amount	Actual Units	Conc.	Conc. Units	Mol. Wt. (g/mol)	Density (g/ml)	Specific Heat (Joule/g°C)
Nitrobenzene	Reagent	1	Eq.	1.306	2.861	352.2	g	100	w/w%	123.11	1.174	1.465
Nitric acid	Limiting Reagent	1	-	1	2.063	130	g	100	w/w%	63	1.5129	3.8
sulfuric acid	Catalyst	-	g/mol	9.692	0.2041	20	g	100	w/w%	98	1.84	4
dinitrobenzene	Product	1	Eq.	0.9	1.857	312	g	-	-	160	1.7	2
Water	By-Product	1	Eq.	0.9998	2.063	37.18	g	-	-	18.02	0.9983	4.182

Reaction 1 Actual Yield: 90.0 %

Total Est. Actual Weight: 502 g Total Est. Actual Volume: 397 ml

- **Reaksiyon ısısı:**  
 $Q_r = 500 \text{ kJ/kg}$
- **Kaynama Noktası** 82 °C
- **Gaz değişimi**  
Gaz çıkışı yoktur

**Soğutmanın aksaması durumunda kaynama noktasına ulaşılır. Kaynama ile oluşan buhar aynı zamanda yoğunlaştırılmaz ise sıcaklık yükselir.**

# iCSafety Sonuçları

Procedure | Equipment Setup | Chemistry | Events | Trends | Evaluation Results | iC Safety

Results | Summary

Reaction parameters

Desired reaction  
Reaction integral:   
Reaction:   
Reference chemical:   
Temperature mode:  Isothermal  Non-Isothermal  
Heat removal rate limit (W/kg):   
Acceptable thermal acc. limit (%):

Safety runaway graph  
 Criticality graph

Evaluation parameters

Name	Begin Time	End Time	Total Time
Reaction time	00:04:30	00:46:01	00:42:14
Dosing Time	00:06:00	00:22:00	00:16:00
Reaction.Mass (mg)	352.20 g	502.20 g	
Specific heat	2.2	2.6 kJ/Kg*K	
U	N/A	N/A	
Cpr used for calc.		End	

Safety notice  
Mettler Toledo AutoChem makes every reasonable effort to ensure that all information in the iC Safety™ software is accurate and timely, but it makes no representations or warranties about such information. Please note that the results obtained by the iCSafety™ software require careful validation before they are used. By using this software, you accept all risks to the fullest extent permissible. MT disclaims all liability associated with using iC Safety™ results for thermal safety evaluation of your process.

Safety results

Heat of Reaction

Name	Value
$qr = qflow\_rtc + qaccu + qdos$	69.9 kJ
Molar enthalpy per 'Nitric acid'	33.9 kJ/mol
<b>Specific enthalpy per Nitric Acid</b>	<b>538 kJ/Kg</b>
Dosing rate for 'Nitric acid'	8.13 g/min
Dosing rate for 'Nitrobenzene'	Batch mode

Heat Removal

Name	Value	Value
$qhr = qflow\_rtc + qaccu$	7.47 kJ	
Specific heat removal	14.9 kJ/kg	18.8 kJ/l
	During Reaction Time	During Dosing Time
Mean specific heat removal rate	5.87 W/kg	15.4 W/kg
Max specific heat removal rate	46.4 W/kg	46.4 W/kg

Adiabatic Temperature Rise ( $\Delta T_{ad}$ ) and MTSR

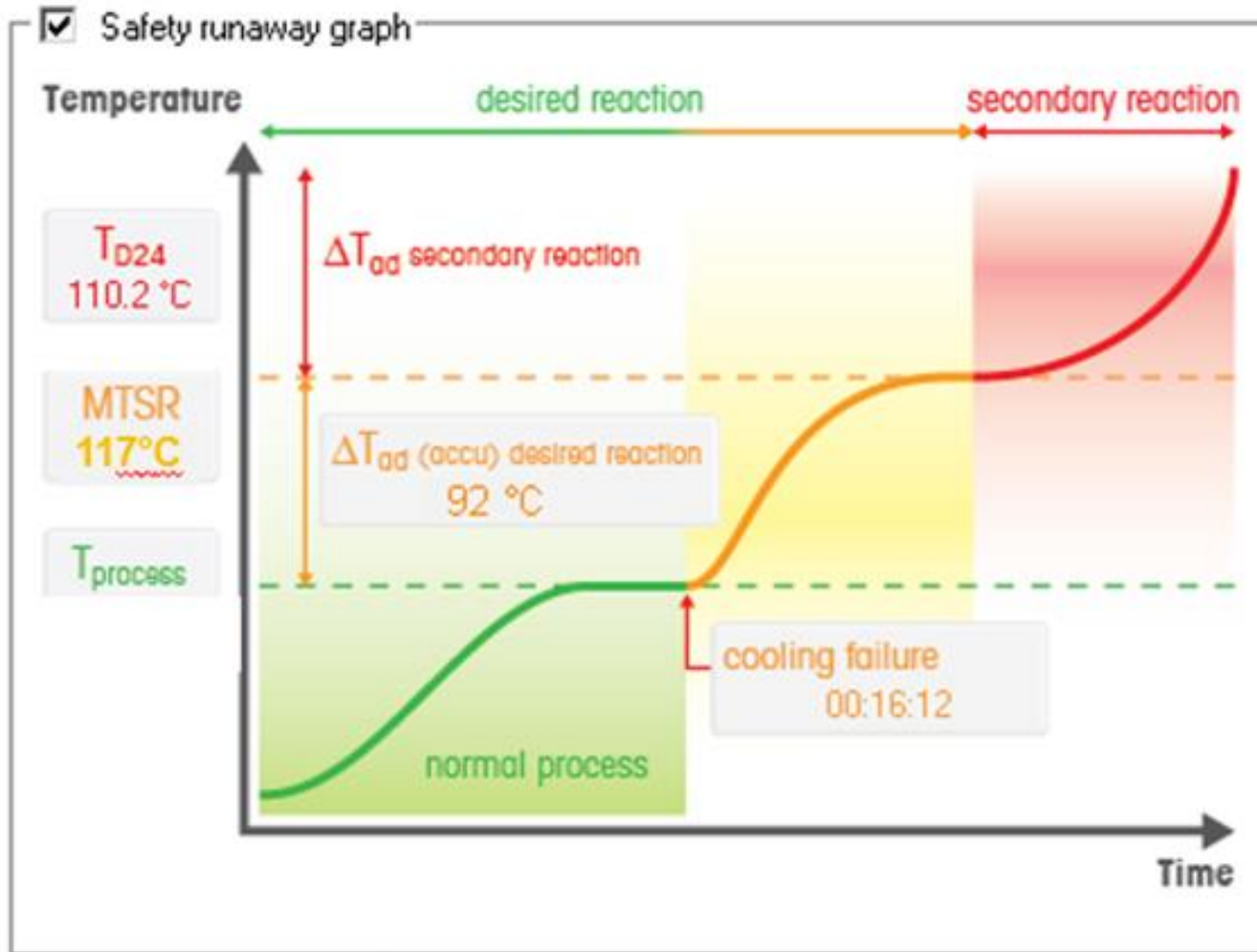
Name	Temperature	Time
$\Delta T_{ad}$ (Heat Removal)	92 °C	
Maximum achievable temperature (Heat Removal)	85.7 °C	
<b>MTSR (Heat Removal)</b>	<b>117 °C</b>	00:16:12

Thermal Accumulation **40 %**

Criticality

Name	Temperature	Criticality Index
TD24	110 °C	
TD8	125 °C	
Criticality index		<b>4</b>

# Acil Durum Planı



MTSR

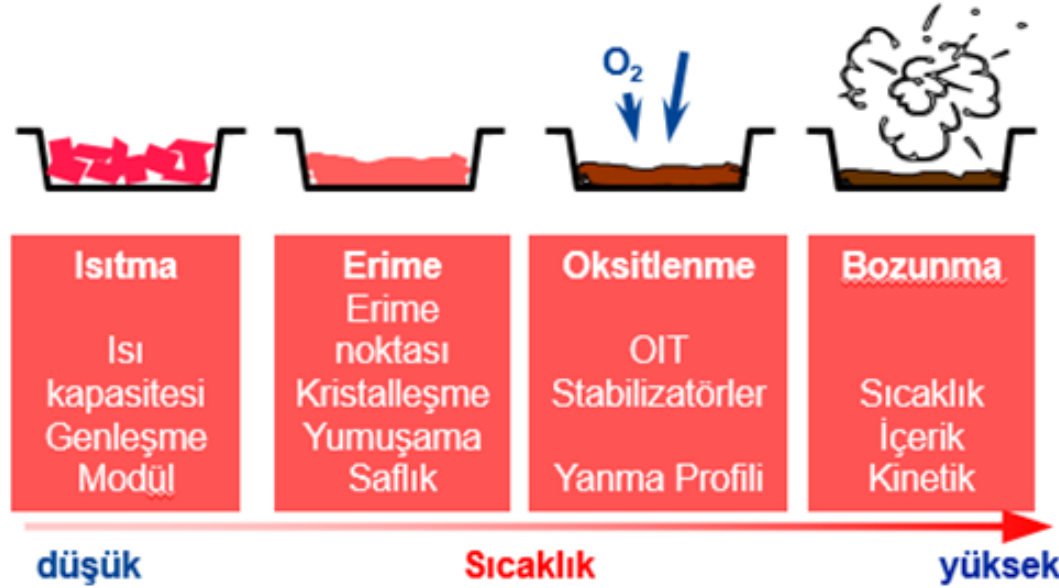
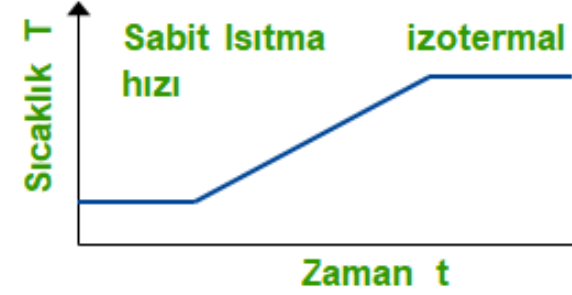
BP

4

# Termal Analiz

“Bir maddenin fiziksel özelliklerinin kontrollü ısıtma programı uygulanarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir”

*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)*



Güvenlik analizinde , **DSC** ürünlerin risk potansiyeline göre elenmesi için ve genelde kimyasalların termal özellikleri hakkında bilgi elde etmekte kullanılır.

## Güvenlik elemesi için DSC

Özgül Isı Kapasitesi

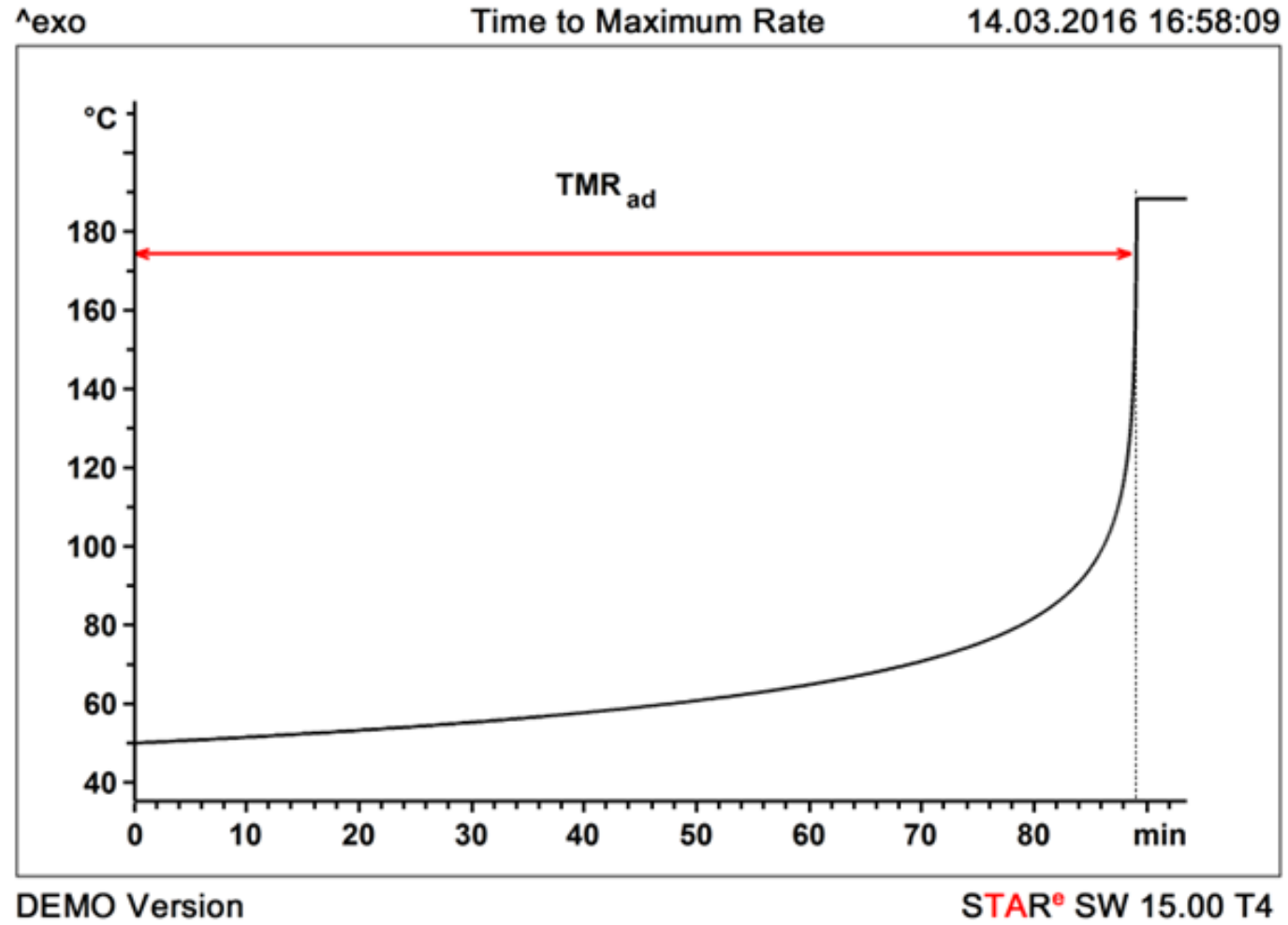
Reaksiyon ve bozunma entalpileri

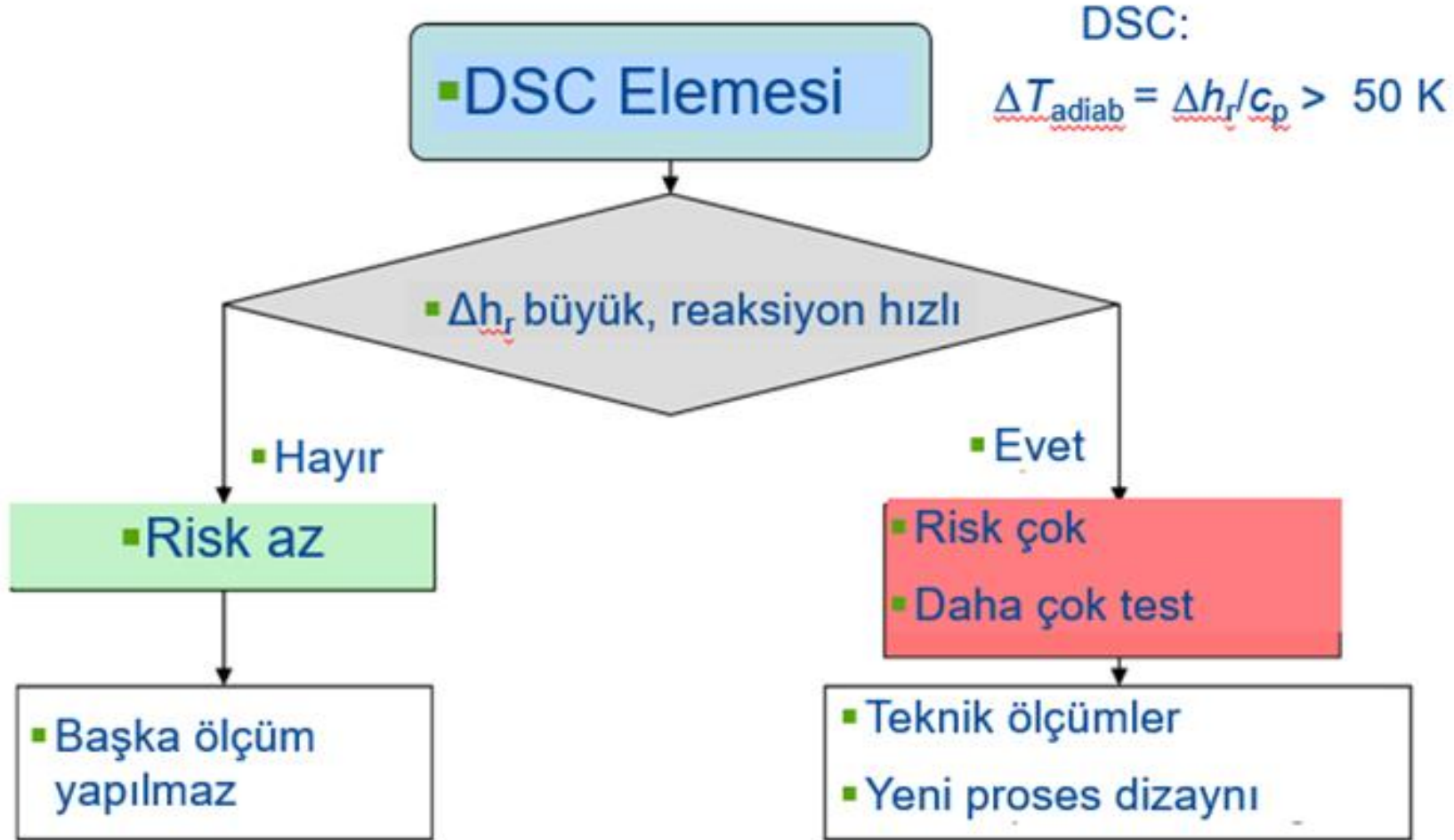
Reaksiyon hızı (kinetiği)

Eğitimle alakalı diğer etkilerin tanımlanması (erime, kristalleşme, kaynama , vb.)

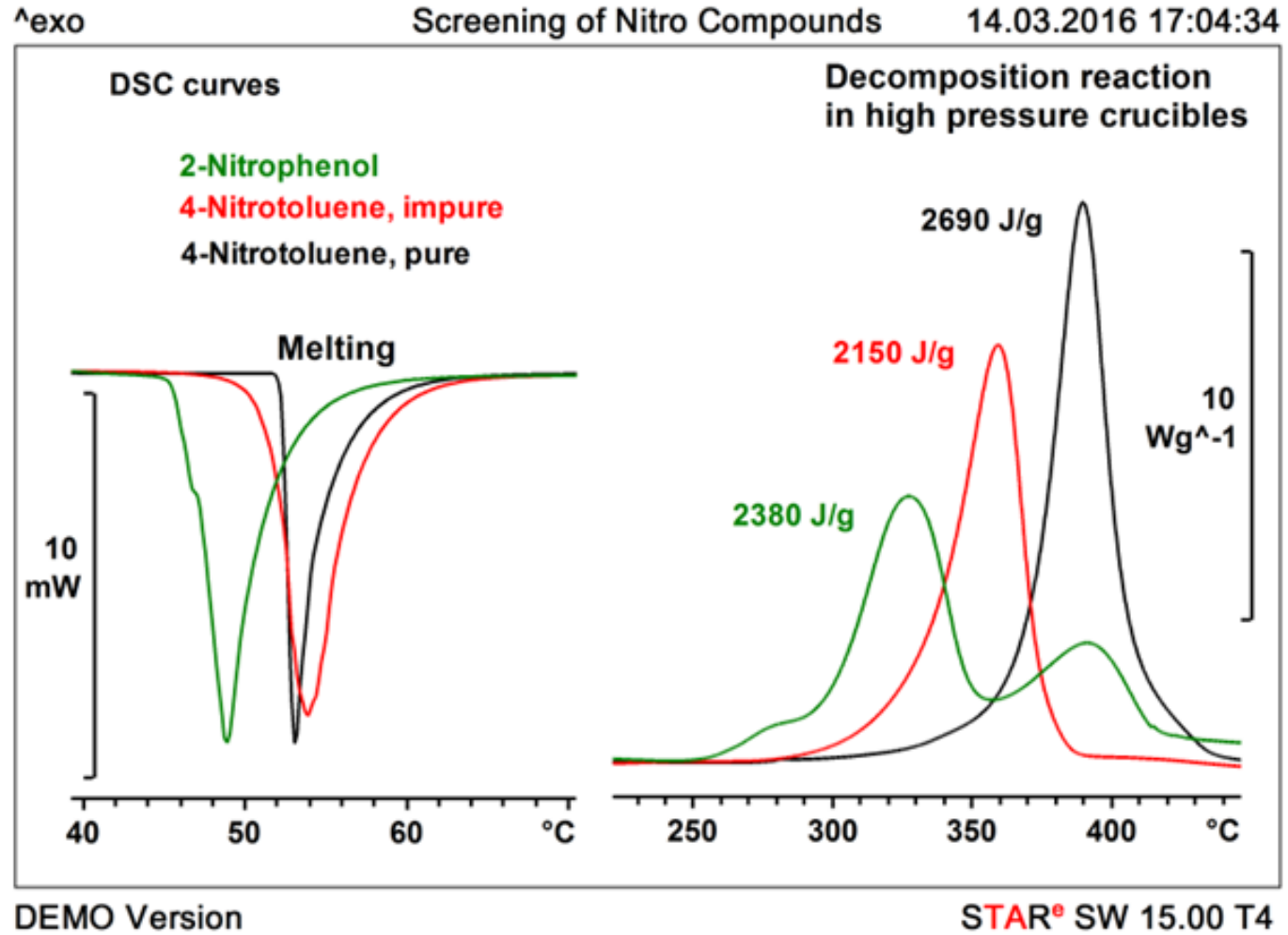








# Uygulama 1: Nitro bileşiklerin DSC analizi



# Termogravimetrik Analiz (TGA)

**TGA** buharlaşma ve bozunma gibi prosesleri incelemek için kullanılır. Çıkan gazlar TGA-MS, TGA-FTIR or TGA-GC/MS gibi kombine teknikler kullanılarak çevrimiçi analiz edilebilir.

## Güvenlik elemesi için TGA

Çıkan gazların miktarı

Çıkan gazların tanımlanması

Reaksiyon hızları

Reaksiyon kinetiği

Reaksiyon sıcaklıkları



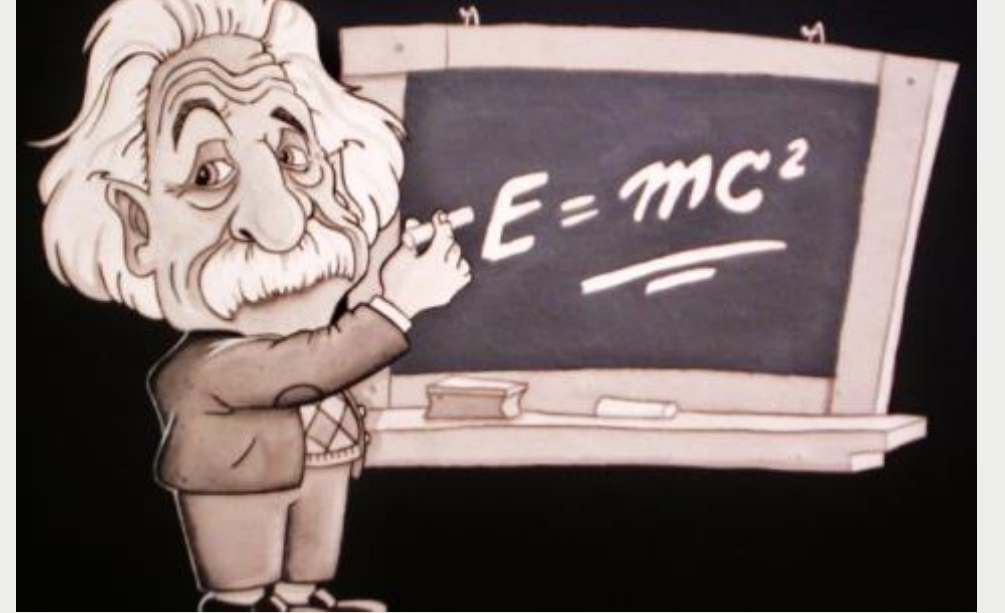
<u>Tipik Analitik uygulamalar</u>	DSC	TGA	RC
Erime Noktası, Erime aralığı, kaynama noktası	■	■	
Özgül Isı Kapasitesi	■		■
Reaksiyon <u>Entalpisi</u>	■		■
Reaksiyonların <u>onset</u> (başlangıç) sıcaklığı	■	■	■
<u>Bozunma</u> reaksiyon kinetiği	■	■	
Reaksiyon hızı	■		■



# Sorularınız?

*İnsan ve insanın güvenliği her teknolojik maceranın ilk kaygısı olmalıdır. Bunu hesaplama ve denklemlerinize daldığınızda asla unutmayınız.*

*Man and man's safety must be the first worry of every technological adventure.  
Never forget it when you are deep in your calculations and in your equations  
Albert Einstein*



KOCAELİ SANAYİ ODASI

**PROSES**  
EMNİYETİ SEMPOZYUMU

FUAR İÇİ 41040 İZMİT/KOCAELİ

TEL: +90 262 315 80 00

FAX: +90 262 321 90 70

WEB: [www.kosano.org.tr](http://www.kosano.org.tr)

E-MAIL: [kso@kosano.org.tr](mailto:kso@kosano.org.tr)

