



Marco Dellavedova, Lucia Gigante,
Angelo Lunghi, Christian Pasturezzi,
Paolo Cardillo
Stazione Sperimentale
per i Combustibili
S. Donato Milanese (MI)
Sabrina Copelli, Francesco Maestri,
Renato Rota
Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria Chimica "G. Natta"
Politecnico di Milano
dellavedova@ssc.it

STUDIO CINETICO DI UN SISTEMA REAGENTE BIFASE USO DI TECNICHE CALORIMETRICHE

Il presente lavoro ha come obiettivo la determinazione della cinetica di una reazione di nitratura bifase, eterogenea, liquido-liquido, potenzialmente fuggitiva, tramite prove calorimetriche e simulazioni al calcolatore. Viene così migliorata la capacità di progettare in sicurezza tali reazioni.

Le nitrazioni aromatiche in miscela solfonitrica (ovvero una miscela di acido solforico e nitrico concentrati) sono un tipico esempio di sostituzione elettrofila aromatica [1, 2]. Il comportamento dinamico di una nitratura aromatica, condotta in reattori di tipo batch o semibatch, coinvolge un elevato numero di problemi: in reazioni eterogenee liquido-liquido fenomeni di trasferimento di massa interfase ed interfase avvengono contemporaneamente alla reazione chimica desiderata. Il manifestarsi di questi fenomeni si traduce in una notevole difficoltà nella caratterizzazione del processo e nel suo *scale-up*, nonché porta ad una complessa interdipendenza tra le proprietà

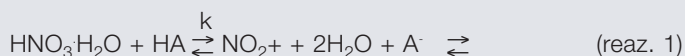
dei fluidi, le condizioni operative ed il *layout* del processo. Inoltre le nitrazioni aromatiche sviluppano elevati calori di reazione e spesso sono accompagnate da altre reazioni secondarie indesiderate che hanno prodotto un considerevole numero di incidenti durante la conduzione di tali processi [3]. Scopo di questo lavoro è una migliore comprensione di questo tipo di reazioni per la progettazione e la conduzione in sicurezza degli impianti di nitratura.

Comunicazione presentata al 22° Convegno "La calorimetria di reazione per la sicurezza e lo sviluppo dei processi chimici", Stazione sperimentale per i Combustibili - San Donato Milanese, 4 dicembre 2007.

Meccanismo di reazione

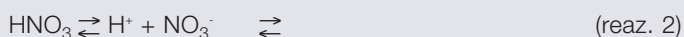
Le nitrazioni di composti aromatici (fase organica, L1), condotte con miscela solfonitrica concentrata, sono reazioni eterogenee liquido-liquido che avvengono nella fase acquosa acida (L2) e procedono attraverso l'intermediazione dello ione nitronio (NO_2^+) [4, 5].

Field e Strachan (1982) [6] descrivono il meccanismo di formazione dello ione nitronio nella miscela solfonitrica:



dove HA è un qualsiasi acido forte, in questo caso l'acido solforico o lo stesso acido nitrico. Per studiare l'equilibrio della reaz. 1 la si suddivide in due reazioni:

- Reazione di dissociazione dell'acido nitrico:



- Reazione di formazione dello ione nitronio:



L'equilibrio di queste due reazioni è stato studiato impiegando varie tecniche spettroscopiche, tra cui Raman, spettroscopia UV [7-9] e ^{14}N NMR [10] in un ampio campo di concentrazione dell'acido solforico (1-98%w/w).

Da questi esperimenti è risultato che l'equilibrio si sposta verso sinistra per la reazione di dissociazione dell'acido nitrico e verso

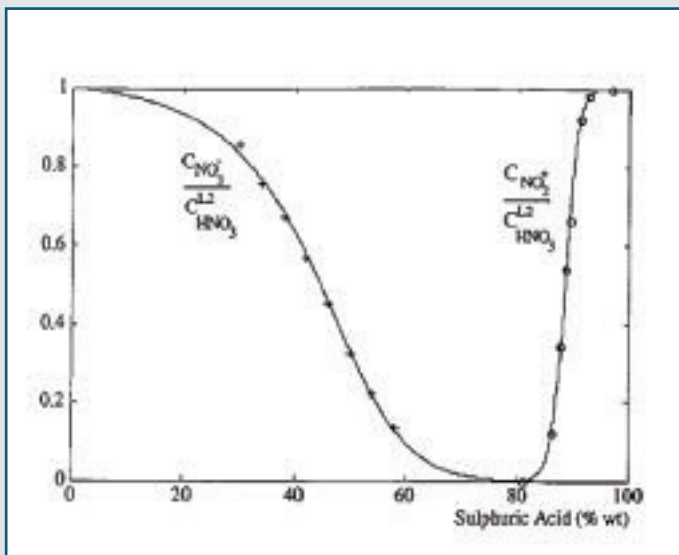


Fig. 1 - Andamento delle concentrazioni dello ione nitronio e dello ione nitrito all'interno della miscela solfonitrica al variare della forza dell'acido solforico impiegato

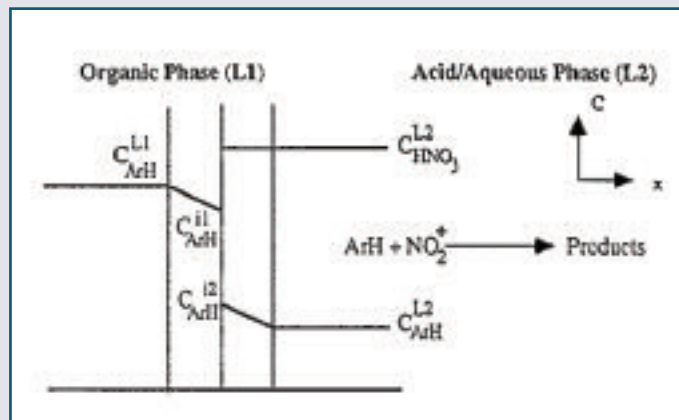
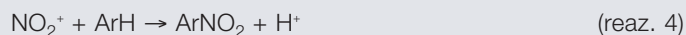


Fig. 2 - Illustrazione schematica degli step diffusivi e reattivi nel caso di una reazione di nitratura eterogenea L-L

destra per la reazione di formazione dello ione nitronio all'aumentare della concentrazione dell'acido solforico (Fig. 1). In pratica impiegando nella miscela solfonitrica oltre il 93% w/w di acido solforico lo ione nitronio è l'unica specie derivante dall'acido nitrico.

L'acido solforico è in sostanza il catalizzatore che permette la formazione dello ione NO_2^+ nella fase acquosa. Quest'ultimo reagendo con il substrato aromatico da origine ai prodotti di nitratura secondo la reazione:



In assenza di limitazioni diffusive, la velocità di questa reazione è la velocità globale di conversione del substrato aromatico a nitroderivato (step lento).

Presa una miscela solfonitrica (fase liquida L2), costituita da H_2SO_4 e HNO_3 in rapporto 4:1, per nitrare un generico composto aromatico (fase liquida L1) si verificano i seguenti step (Fig. 2):

- diffusione intrafase dell'aromatico dal bulk della fase organica (dove è presente con concentrazione $C_{\text{ArH}}^{\text{L1}}$) all'interfaccia con la fase acquosa ($C_{\text{ArH}}^{\text{I}}$): diffusione attraverso il primo strato limite;
- diffusione interfase dell'aromatico: all'interfaccia, a causa dell'equilibrio interfase, si ha una caduta di concentrazione, da $C_{\text{ArH}}^{\text{I}}$ a $C_{\text{ArH}}^{\text{L2}}$;
- diffusione intrafase dell'aromatico dall'interfaccia con la fase organica ($C_{\text{ArH}}^{\text{L2}}$) al bulk della fase acquosa ($C_{\text{ArH}}^{\text{L2}}$): in questa fase di diffusione attraverso il secondo strato limite può iniziare la reazione di nitratura;
- reazione nel bulk della fase acquosa con formazione del nitroderivato aromatico;
- diffusione del nitroderivato attraverso gli strati limite e l'interfaccia verso la fase organica.

Pericoli connessi alle reazioni di nitrizzazione

Le reazioni di nitrizzazione sono altamente esotermiche, l'obiettivo è quindi quello di evitare situazioni di scarso smaltimento dell'entalpia di reazione generata. Tali eventi potrebbero portare a temperature superiori a quelle di decomposizione della massa di reazione [11].

A causa di una rottura del sistema di raffreddamento, ad esempio, la reazione avverrebbe in condizioni praticamente adiabatiche, ed il pericolo di *runaway* sarebbe elevato. Una situazione analoga si avrebbe per rottura dell'agitatore, per cui lo scambio termico con la camicia risulterebbe rallentato; in questo caso però la fase organica e la fase acida smiscelerebbero, arrestando di fatto la reazione. Il pericolo nascerebbe qualora la massa permanesse nel reattore fino alla riparazione del sistema di agitazione e, indi, questo fosse fatto ripartire; in tal caso il reagente accumulatosi reagirebbe istantaneamente, sviluppando ingenti quantità di calore.

Parte sperimentale

È stata studiata la mononitrizzazione di un composto aromatico a dare un nitroderivato in miscela solfonitrica.

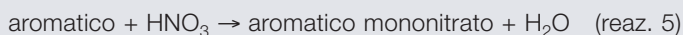
Le sperimentazioni effettuate possono essere suddivise secondo quattro differenti tipologie:

- prove di screening con calorimetria a scansione differenziale DSC;
- prove di stabilità termica, condotte mediante l'ausilio del calorimetro adiabatico ARC;
- prove adiabatiche e isoterme effettuate con il calorimetro di reazione RC1.

Valutazioni preliminari mediante software

La reazione di nitrizzazione dell'aromatico è stata preventivamente studiata mediante l'ausilio del software per la valutazione termodinamica e del rilascio energetico delle reazioni CHETAH [12].

La reazione in fase gassosa è:



Si può ricavare col CHETAH che:

- l'entalpia di reazione media nell'intervallo di temperature 30-35 °C è di circa -123 kJ/mol: la reazione risulta perciò fortemente esotermica;
- l'elevato valore della costante di equilibrio ($K_{eq} \sim 21$) indica che la reazione è decisamente spostata verso i prodotti: in pratica può essere considerata irreversibile.

Considerando una capacità termica media della miscela reagente pari a 1,35 kJ/(kg °C) è possibile determinare l'innalzamento adiabatico di temperatura per la reazione in analisi (ΔT_{ad}).

Si ricava

$$\Delta T_{ad} = \frac{-\Delta H_{rxn} \cdot n_{TOT}}{c_{p,A} \cdot m_{tot}} \approx 187^\circ\text{C}$$

Dove ΔH_{rxn} è l'entalpia di reazione, n_{TOT} numero di moli, $c_{p,A}$ è il calore specifico medio e m_{tot} è la massa totale di reazione. Se la reazione venisse condotta a 30 °C si raggiungerebbe la temperatura di 217 °C, questo valore viene chiamato MTSR (*Maximum Temperature of the Synthesis Reaction*) ed è dato dalla somma della temperatura di processo e dell'aumento adiabatico di temperatura. L'MTSR risulta essere inferiore alla temperatura di ebollizione normale del solvente impiegato nella sintesi: l'acido solforico ($T_{eb,N} = 290^\circ\text{C}$).

Questa reazione si colloca perciò nella classe a maggior rischio di perdita del controllo termico nella classificazione ideata dalla Ciba-Geigy (Classe 5) [13], in quanto non è possibile sottrarre calore al sistema evaporando una certa quota del solvente.

Il software CHETAH permette inoltre di valutare l'energia rilasciata dalla decomposizione di reagenti, prodotti o miscela di reazione (vedi Tab. 1).

È possibile osservare che il nitroderivato viene collocato nel gradino più elevato della scala delle pericolosità (ALTA), mentre invece il reagente aromatico risulta essere un composto essenzialmente sicuro. Ciò è in perfetto accordo con i risultati sperimentali, che indicano come i nitroderivati siano intrinsecamente più pericolosi degli omologhi privi del gruppo funzionale NO_2 .

Tab. 1 - Risultati forniti dai 5 criteri dell'analisi CHETAH per il 4-CI-BTF

Composto	Massimo calore di decomposizione (kcal/g)	ERP* (Energy Release Potential)
Aromatico	-3,646	bassa
Aromatico mononitrato	-2,444	alta

* *Energy Release Potential*: il programma considera quattro criteri per la valutazione dei pericoli, basati sulla termodinamica (massimo calore di decomposizione, calore di combustione, bilancio di ossigeno e un quarto criterio empirico). Il programma fornisce un valore di rischio alto, medio o basso per ciascuno dei quattro criteri e quindi, per mezzo di tecniche di pattern recognition, un valore complessivo di rischio alto o basso.

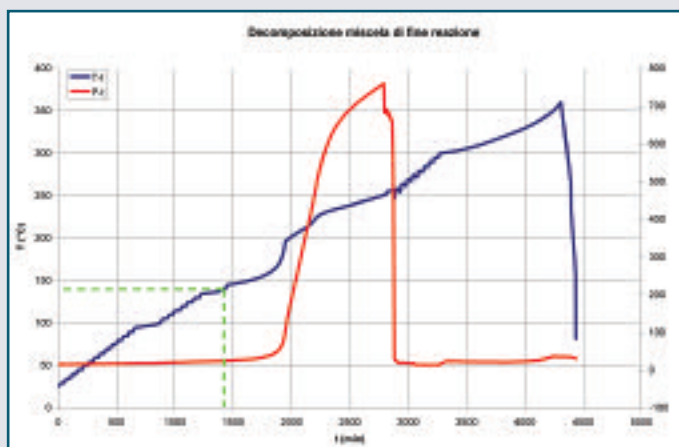


Fig. 3 - Andamento dei profili di temperatura (blu) e di pressione (rosso) per la prova standard HWS condotta mediante l'ausilio del calorimetro ARC

Effetto decompositivo della miscela di fine reazione

Temperatura iniziale effetto, T_0 (°C) = 141
 Pressione iniziale a T_0 (psia) = 23,8 (1.64 bar)
 Velocità iniziale di autoriscaldamento (°C/min.) = 0,384
 Temperatura finale strumentale, T_{fin} (°C) = 255,45
 Pressione a T_{fin} (psia) = 680 (46,87 bar)
 Aumento adiabatico strumentale (°C) = 114,1
 Fattore d'inerzia termica dello strumento, Φ = 2,846
 Aumento adiabatico corretto per Φ (°C) = 324,8
 Temperatura finale corretta (°C) = 465,8
 ΔH_{dec} = -438,48 kJ/kg di miscela (assunto $c_{p,mix}$ = 1,35 kcal/(kg °C))

Tab. 2 - Risultati ottenuti dalla prova adiabatica al calorimetro ARC relativi alla decomposizione della miscela di fine reazione

Prove condotte con il calorimetro differenziale a scansione

Prima di iniziare con qualsiasi studio calorimetrico è buona norma caratterizzare i reagenti ed i prodotti in modo da verificare:

- l'assenza di effetti esotermici indesiderati, causati dall'eventuale presenza di impurezze;
- per quali temperature sussistono effetti di ossidazione dovuti all'ossigeno atmosferico.

A tal fine sono state condotte prove al calorimetro DSC sul reagente aromatico e sul prodotto nitroderivato aromatico in aria statica e azoto, utilizzando crogioli in acciaio, con velocità di riscaldamento di 5 °C/min. e intervallo di scansione 30-280 °C. Sia il composto aromatico che il suo derivato mononitrato risultano essere stabili dal punto di vista termico nell'intervallo di scansione indagato. I profili delle curve di flusso termico nel tempo sono rettilinei. Per il prodotto nitroderivato è però atteso un suo comportamento instabile a temperature più elevate.

Prove di stabilità termica sulla miscela di fine reazione

Questa tipologia di prove viene condotta mediante l'ausilio del calorimetro adiabatico ARC ed è atta a determinare la temperatura a cui l'intera massa di reazione inizia a decomporsi.

Dopo aver condotto la sintesi in un pallone termostato e sotto agitazione magnetica è stata prelevata una quota di miscela di reazione e caricata in una bomba ARC. È stato quindi avviato un ciclo di *Heat-Wait-Search*.

Dalla Fig. 3 è possibile notare come la temperatura di inizio decomposizione della miscela di fine reazione è risultata essere 141 °C (linea tratteggiata), mentre il TMR (*Time to Maximum Rate*), o tempo all'esplosione, è risultato circa 5 h e 45 min. La Tab. 2 riassume i risultati ottenuti dalla prova.

L'incremento di pressione durante il processo di decomposizione è piuttosto elevato (45 bar).

Prove al calorimetro RC1

Sono state condotte prove al calorimetro RC1 al fine di determinare le condizioni microcinetiche del processo. Il regime di controllo si definisce microcinetico quando le resistenze diffusive sono trascurabili rispetto alla velocità di reazione stessa.

Prova a diverse velocità di agitazione

È stata effettuata una prova esplorativa caricando la miscela solfonitrica e alimentando poi il coreagente a 60 °C in diversi passaggi, ognuno caratterizzato da una differente velocità di agitazione, piccole quantità di organico.

Dalla prova "esplorativa" sono state tratte le seguenti conclusioni:

- a 200 rpm si ottiene accumulo nullo, come a 300 rpm;
- a circa 135 rpm si osserva lo smiscelamento delle due fasi;
- a 100 rpm la reazione procede molto lentamente.

In base a queste considerazioni, sono state programmate prove RC1 a 100, 130, 150 e 300 rpm.

È stata studiata la reazione così come viene condotta sull'impianto industriale, mantenendo le stesse proporzioni tra i reagenti:

- temperatura di processo: 60°C (in isoterma)
- piede di reazione: H_2SO_4 (titolo: ~100%) + HNO_3 (titolo: 99%)
- dosaggio: reattivo organico in 3 ore.

Dalla Fig. 4a si nota come nel caso di agitazione a 100 rpm (a) il sistema reagente non sia completamente miscelato, infatti anche dopo il termine dell'aggiunta il sistema continua a reagire con velocità pressoché costante, evidente segno di limitazioni di tipo diffusivo. La prova è stata interrotta dopo circa 7 ore, senza che si osservasse un arresto nello sviluppo del calore; per questo motivo l'entalpia di reazione è stata stimata come media delle entalpie

ottenute con le prove condotte successivamente alla stessa temperatura ($\Delta H_{\text{reaz}} = -135 \text{ kJ/mol}$, % accumulo = 66%).

A 130 rpm non si osserva ancora un'emulsione omogenea: la forma della curva denota la presenza di un certo accumulo (vedi Fig. 4b, $\Delta H_{\text{reaz}} = -133 \text{ kJ/mol}$, % accumulo = 17%).

A 150 rpm come si può osservare dalla Fig. 4c, la curva mostra di nuovo un piccolo accumulo ($\Delta H_{\text{reaz}} = -139 \text{ kJ/mol}$, % accumulo = 4%) che è stato completamente eliminato passando a una velocità d'agitazione di 300 rpm (Fig. 4d), $\Delta H_{\text{reaz}} = -132 \text{ kJ/mol}$, % accumulo = 0%). A queste velocità d'agitazione il processo offre un certo grado di sicurezza poiché, avendo accumulo nullo, l'interruzione in qualsiasi istante dell'alimentazione implica lo spegnimento pressoché istantaneo della reazione. I valori determinati dalle quattro prove RC1 sono riassunti in Tab. 3.

Inoltre è stato valutato che c_p della massa di reazione è $1,55 \text{ kJ/kg K}$, mentre l'aumento adiabatico di temperatura (ΔT_{ad}) è di 92°C .

Per concludere, è interessante riportare in grafico (Fig. 5) l'accumulo ottenuto nelle prove RC1 in funzione della velocità di agitazione; è

così possibile avere un'idea di come vari la pericolosità della reazione al variare della potenza di agitazione.

La zona indicata come "emulsione omogenea" è la zona in regime di controllo microcinetico. Alle corrispondenti velocità di agitazione, nel sistema le resistenze diffusive sono molto più basse della velocità di reazione stessa.

La zona indicata come "smiscelamento" è la zona in regime di controllo macrocinetico. Alle corrispondenti velocità di agitazione, nel sistema le resistenze diffusive sono molto più alte della velocità di reazione stessa.

Prove adiabatiche per la determinazione della microcinetica di reazione

Al fine di determinare la microcinetica della reazione di nitrazione in esame sono state condotte prove ARC ed RC1.

Per quanto concerne le sperimentazioni condotte con il calorimetro ARC non è stato possibile ricavare da esse alcuna espressione della cinetica di reazione, in quanto il profilo di tem-

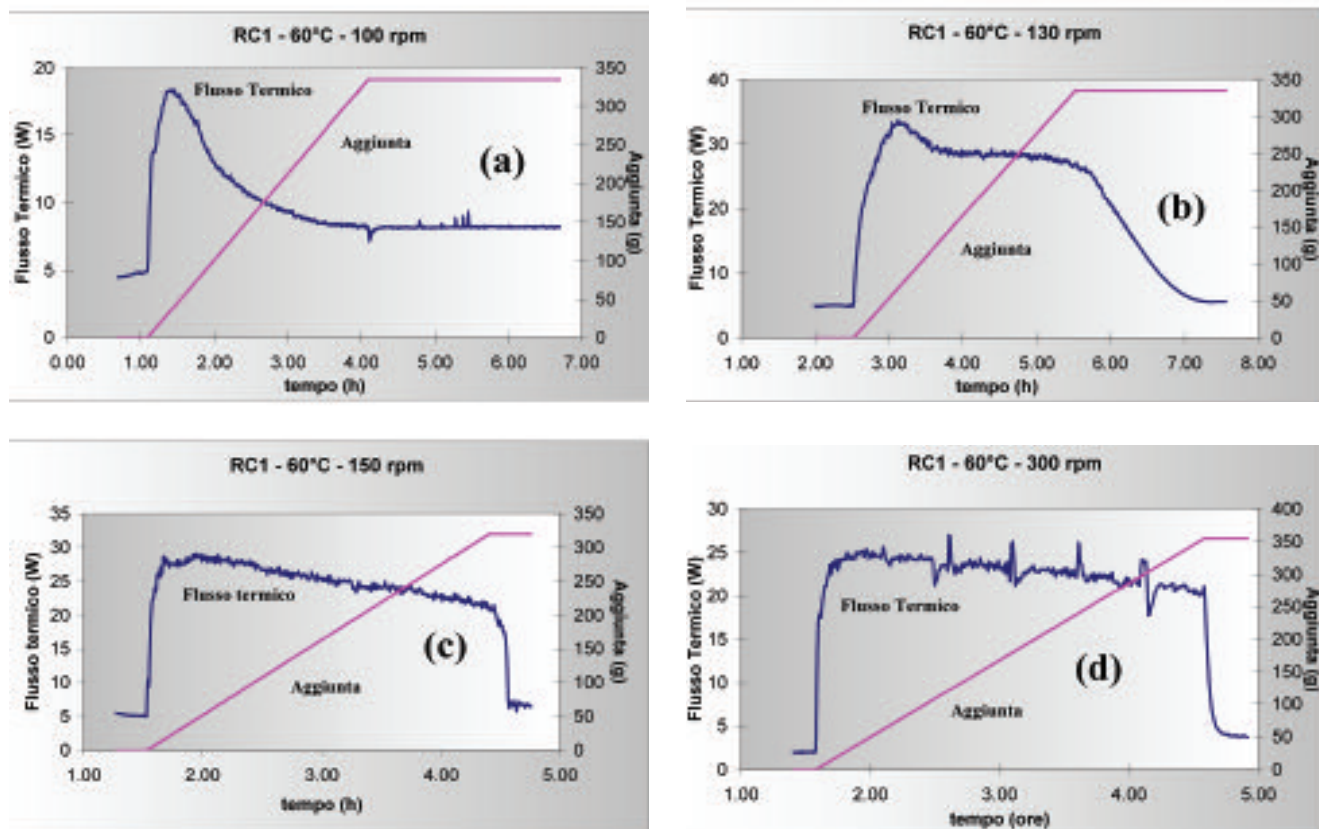


Fig. 4 - Flusso termico (blu) e velocità d'aggiunta dell'organico (rosa) verso il tempo delle prove RC1 isoterme a 60°C a 100 rpm (a), 130 rpm (b), 150 rpm (c), 300 rpm (d)

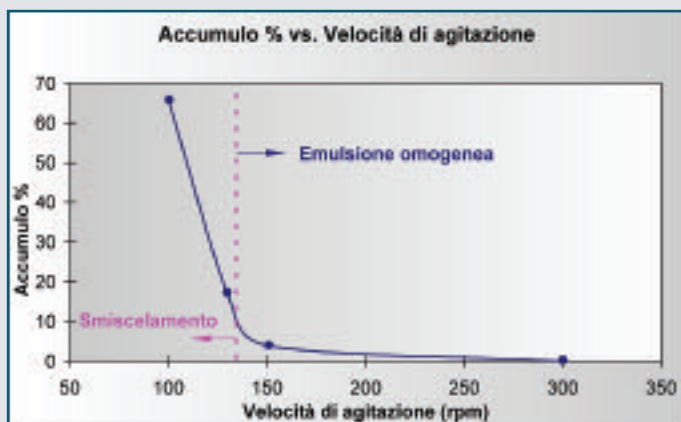


Fig. 5 - Accumulo % in funzione della velocità di agitazione

Tab. 3 - Dati di entalpia di reazione e di accumulo ottenuti dalle prove RC1

ΔH_r (kJ/mol)	ΔH_{acc}	(%)
60 °C - 100 rpm	-135	66
60 °C - 130 rpm	-133	17
60 °C - 150 rpm	-139	4
60 °C - 300 rpm	-132	<1

peratura nel tempo risultava in pratica rettilineo, a causa delle notevoli limitazioni diffusive.

È stata quindi condotta una prova adiabatica utilizzando il calorimetro di reazione RC1. Dopo una calibrazione preliminare, è stata caricata nel reattore la miscela solfonitrica diluita con acido solforico al 98%. Il quantitativo di H_2SO_4 di diluizione è stato calcolato in modo tale da ottenere un incremento adiabatico di temperatura durante la sintesi che non fosse superiore 30 °C (per motivi di sicurezza). È stato quindi dosato manualmente, in circa 2 secondi, il substrato organico mantenendo il sistema a velocità di agitazione costante e pari a 500 rpm.

Il profilo di temperatura ottenuto è illustrato in Fig. 6.

Al fine di ricavare un'espressione della microcinetica globale del processo, i dati temperatura vs tempo ricavati dalla prova RC1 sono stati introdotti all'interno di BatchCad [14].

In quest'ultimo era stato preventivamente creato un modello della sintesi in analisi attraverso:

- la specifica della stechiometria di reazione;
- la creazione dei componenti non reperibili all'interno della banca dati del software (in questo caso del substrato organico e del suo nitroderivato);
- l'indicazione dei quantitativi di reagenti e solventi coinvolti;
- la specifica del fattore d'inerzia termica del reattore;
- l'introduzione delle caratteristiche dimensionali e di scambio termico del reattore RC1 impiegato.

co del reattore RC1 impiegato.

Ipotizzando un'espressione cinetica del tipo Power Law:

$$r = k C_{\text{aromatico}}^a C_{\text{HNO}_3}^b \quad (\text{eq. 2})$$

ed una costante cinetica esprimibile mediante legge di Arrhenius:

$$k = A e^{(-E_{\text{att}}/RT)} \quad (\text{eq. 3})$$

In Fig. 7 vengono riportati il grafico ottenuto dall'interpolazione dei dati di temperatura ed i parametri cinetici ottenuti.

Come si può notare dalla Fig. 7, l'accordo tra i dati sperimentali e quelli del modello sono molto soddisfacenti. L'unico piccolo disaccordo è riscontrabile nella diversa temperatura massima raggiunta dalle due curve: ciò è imputabile alla difficoltà di valutare in modo preciso il fattore d'inerzia termica del calorimetro in cui la prova adiabatica è stata condotta. È stato quindi possibile determinare:

- gli ordini di reazione rispetto ai reagenti (substrato organico ed acido nitrico);
- il fattore preesponenziale della costante cinetica;
- l'energia di attivazione della reazione.

L'espressione della velocità di reazione diviene così:

$$r = A e^{(-E_{\text{att}}/8,314T)} C_{\text{aromatico}} C_{\text{HNO}_3} \quad (\text{eq. 4})$$

con:

$$A = 3,228 \times 10^{12} \text{ m}^3/(\text{kmol s});$$

$$E_{\text{att}} = 87.260 \text{ J/mol};$$

$$C_{\text{aromatico}} \text{ e } C_{\text{HNO}_3} \text{ espresso in kmol/m}^3.$$

Al fine di verificare il raggiungimento delle condizioni microcinetiche durante la sintesi condotta precedentemente e la correttezza del modello di reattore RC1, implementato mediante il software

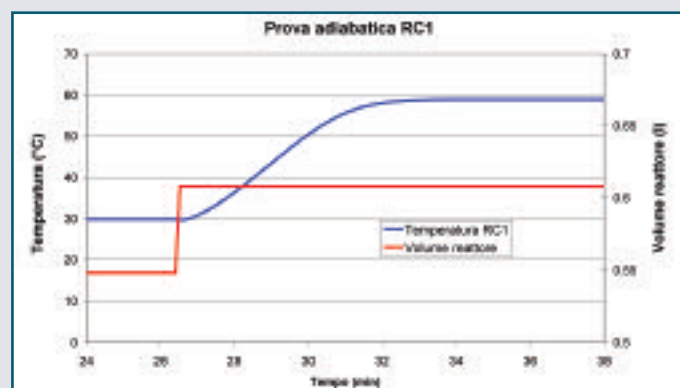


Fig. 6 - Andamento del profilo di temperatura adiabatico RC1

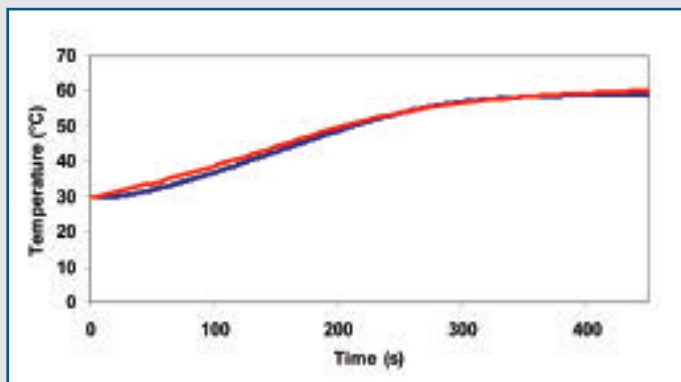


Fig. 7 - Confronto tra il profilo di temperatura ottenuto coi parametri cinetici stimati (curva blu) e quello sperimentale (curva rossa)

BatchCad, sarebbe auspicabile realizzare una seconda prova adiabatica a velocità di agitazione inferiore ai 500 rpm: si avrebbe, in tal modo, la conferma del fatto che la fluidodinamica del sistema non influenza la velocità di trasformazione. In modo essenzialmente equivalente, si è preferito effettuare una convalida indiretta della cinetica ottenuta, conducendo una prova isoterma a 30 °C, velocità di agitazione pari a 350 rpm e caricando nel reattore:

- miscela solfonitrica;
- acido solforico al 98% w/w.

Il substrato organico è stato dosato in 15 min.

Il profilo del flusso termico misurato in funzione del tempo è illustrato in Fig. 8 (linea rossa), dove è anche riportato il profilo simulato (linea blu). Si può osservare come l'accordo tra i due profili sia soddisfacente.

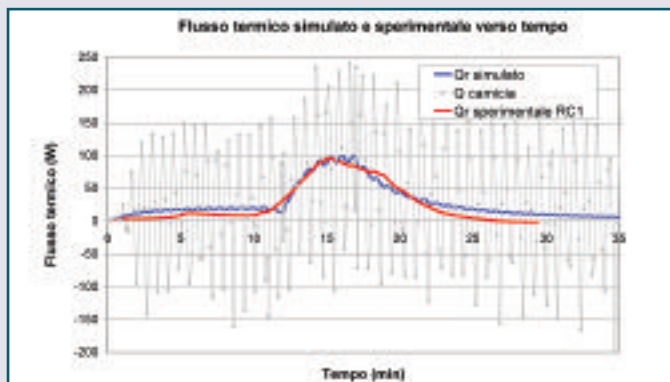


Fig. 8 - Confronto tra il profilo del flusso termico del reattore simulato (linea blu) e quello ottenuto sperimentalmente (linea rossa). La linea grigia rappresenta l'andamento del flusso termico della camicia

Conclusioni

Nel presente lavoro, dopo averne indagato le problematiche di sicurezza, è stata determinata la cinetica di una reazione bifase eterogenea liquido-liquido.

Sono state condotte diverse prove calorimetriche mediante il calorimetro di reazione RC1, a diverse velocità di agitazione, al fine di determinare le condizioni per cui il sistema è in controllo microcinetico. Da prove adiabatiche RC1 e mediante l'utilizzo del software BatchCad è stata quindi determinata la cinetica della reazione. Tale cinetica è stata convalidata confrontando i dati predetti mediante l'ambiente di simulazione BatchCad con i dati sperimentali di una prova RC1 indipendente condotta in condizioni isoterme.

Bibliografia

- [1] C.K Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Bell, London, 1953.
- [2] J.M. Zaldivar *et al.*, *Chem. Eng. and Proc.*, 1995, **34**, 543.
- [3] J.A. Barton, P.F Nolan, *ICChemE Symp. Series*, 1984, **85**, 13.
- [4] K. Schonfield, Aromatic Nitration, Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1980.
- [5] G.A. Olah *et al.*, Nitration: Methods and Mechanisms, VCH Publishers, New York, 1989.
- [6] J.P. Field, A.N. Strachan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1982, **21**, 352.
- [7] N.C. Deno *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 199.
- [8] N.C. Marziano *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, **20**, 873.
- [9] M. Sampoli *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, **3**, 110.
- [10] D.S. Ross *et al.*, *JACS*, 1983, **105**, 4299.
- [11] T. Kotoryi, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 1991, **4**, 120.
- [12] W.H. Seaton *et al.*, CHETAH The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Potential Evaluation Program, ASTM DS 51, Philadelphia, 1974.
- [13] W. Gygas, *Chem. Eng. Sci.*, 1988, **43**(8), 2147.
- [14] BatchCAD 7.1 User Manual, GSE System Inc., Baltimora, 2000.

Kinetic Study of a Biphasic Reactant System by Calorimetric Techniques

This paper shows the kinetic evaluation of a liquid-liquid two-phase heterogeneous nitration reaction, potentially runaway, using calorimetric tests and software simulations. Main goal is the better comprehension of nitrations to improve safety and reaction design.