Análisis de la Sensibilidad Paramétrica de la Síntesis de o-Nitroanilina en un Reactor Batch Industrial

Guillermo H. Gaviria¹, Izabela Dobrosz-Gómez² y Miguel-Ángel Gómez^{*1}

(1) Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Caldas, Colombia. (e-mail: ghgaviria@unal.edu.co; magomez@unal.edu.co)

(2) Departamento de Física y Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Campus La Nubia, Manizales, Caldas, Colombia.
(e-mail: idobrosz-gomez@unal.edu.co)

Recibido Feb. 13, 2018; Aceptado Abr. 5, 2018; Versión final May. 30, 2018, Publicado Feb. 2019

Resumen

En este trabajo se estudió la sensibilidad paramétrica del proceso de producción de o-nitroanilina, a partir de amoníaco y o-nitrobenceno, para determinar sus condiciones seguras de operación. Se analizaron los datos de operación batch industrial relacionados con el accidente ocurrido en la planta de Monsanto ubicada en Sauget, Illinois, Estados Unidos. Para las condiciones de ese día, con los balances de materia y energía, se modeló la variación de la temperatura en el reactor. Adicionalmente, se calcularon los coeficientes de sensibilidad local de la temperatura del sistema respecto a la cantidad alimentada de o-nitrobenceno para diferentes temperaturas iniciales de operación. Así, se determinaron las condiciones seguras de operación en función de diferentes condiciones iniciales de operación. Finalmente, se logró explicar cómo la combinación de dos cambios en la operación (carga del reactor y falla en el fluido de servicio) fueron los factores que promovieron la ruptura del reactor.

Palabras clave: análisis de sensibilidad paramétrica; fuga térmica; o-nitroanilina; o-nitrobenceno; reactor batch

Parametric Sensitivity Analysis of o-Nitroaniline Synthesis in an Industrial Batch Reactor

Abstract

In this work, the parametric sensitivity of the production process of o-nitroaniline, from ammonia and o-nitrobenzene, was studied with the aim of determining its safe operating conditions. The industrial batch operation data, related to the accident occurred at the Monsanto plant located in Sauget, Illinois, United States, were analyzed. For the conditions of that day, using the mass and energy balances, the variation of the reactor temperature was modeled. Additionally, local-sensitivity temperature coefficients were calculated with respect to the amount of o-nitrobenzene fed to the reactor for different initial operating temperatures. Thus, safe operating conditions were determined according to different initial operating conditions. Finally, it was explained how the combination of two factors in the operational conditions (reactor load and failure in the service fluid) were the factors that promoted the rupture of the reactor.

Keywords: parametric sensitivity analysis; thermal runaway; o-nitroaniline; o-nitrobenzene; batch reactor

INTRODUCCIÓN

La o-nitroanilina (ONA, $C_6H_6N_2O_2$) es un importante compuesto químico utilizado como precursor o intermediario en la fabricación de diferentes compuestos orgánicos, tales como colorantes azoicos, látex, pinturas y pesticidas (Li et al., 2009). La ONA puede sintetizarse a partir de amoníaco (NH_3) y o-nitroclorobenceno (ONCB, $C_6H_5NO_2$). Generalmente, esta reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes (del inglés batch), en presencia de altas cantidades de agua (inerte) con el fin de apaciguar el incremento de temperatura, consecuencia de la naturaleza exotérmica de la reacción ($\Delta H_{rxn} = -5.9 \times 10^5 \text{ kcal} \cdot \text{kmol}^{-1}$) (Trebilcock y Dharmavaram, 2013). La síntesis de nitrocompuestos está asociada a la ocurrencia de accidentes industriales. Sin embargo, a menudo no se producen por la reacción primaria (nitración), sino por reacciones secundarias (oxidación) que comienzan a temperaturas superiores a la habitual y que tienen una mayor energía de activación (Kozak y Raikova, 2010; Gustin 1998). En particular, la sobrecarga en el reactor, la contaminación en los tanques de almacenamiento o tanques de envío a granel podría provocar una reacción violenta debido a las grandes cantidades de reactivos involucradas (Duh et al., 1997). Al igual que otros nitrocompuestos, la ONA es susceptible a descomposición violenta y explosiva (CSB, 2017). De hecho, se han reportado varios incidentes relacionados con su manipulación y/o producción. En uno de ellos, específicamente el ocurrido en la planta de Monsanto (en Sauget, Illinois, Estados Unidos), la modificación de la carga de los reactivos al reactor y una falla del sistema de refrigeración provocaron un aumento descontrolado de la temperatura y de la presión dentro del reactor. Como consecuencia, el reactor sufrió ruptura y explosión, provocando heridas graves a cuatro personas, a una severamente, y destruyendo el edificio del proceso (American Institute of Chemical Engineers, 2016).

Los sistemas reactivos industriales pueden responder de diversas formas a cambios en las condiciones de operación. Cuando pequeñas variaciones en los valores de esos parámetros conllevan a respuestas no proporcionales, se dice que el sistema reactivo tiene alta sensibilidad paramétrica (Varma et. al, 1999). Tales condiciones tienen como consecuencia la baja controlabilidad del sistema, debido a la ocurrencia de fugas térmicas (del inglés thermal runaway) caracterizadas por el aumento progresivo de la velocidad de generación de calor, de la temperatura y la presión. Para el estudio de la sensibilidad paramétrica de los reactores químicos, se han desarrollado diferentes técnicas numéricas. Durante las últimas dos décadas, se ha generalizado el uso de tres metodologías: (i) Los métodos de sensibilidad paramétrica (Varma et al., 1999, Ojeda et al., 2014, Gaviria et al., 2016; Obertopp et al., 1999; Froment et al., 2011; Lu et al., 2005;); (ii) Los métodos de divergencia, basados en la teoría del caos (Strozzi y Zaldivar, 1994; Strozzi et al., 1994; Alos et al., 1996) y (iii) Los métodos de la extensión de trayectorias (Bosch et al., 2004).

En este trabajo se utilizó el método de sensibilidad paramétrica de Varma et al. (1999) para el estudio de la producción de ONA a partir de ONCB y amoníaco en un reactor batch. Este método es de relativa fácil implementación matemática y numérica (lo que le brinda ventajas en su ejecución) y permite analizar el sistema reactivo desde un punto de vista fenomenológico con base a los balances de materia y energía. Estos se resuelven con los datos disponibles en la literatura, correspondientes a las condiciones de operación el día que ocurrió la explosión en la planta de Monsanto. Estos balances se usan para analizar el efecto de las variaciones de los parámetros de entrada sobre las variables de respuesta del sistema. Se analiza la sensibilidad de la temperatura del reactor con respecto a la concentración inicial de reactivo límite, considerando tanto la concentración con la que habitualmente se cargaba el reactor como la del día de la explosión. Este análisis se llevó a cabo para dos diferentes temperaturas iniciales, las cuales corresponden a las esperadas en planta.

SISTEMA REACTIVO

La producción de ONA a partir de ONCB y amoníaco se puede expresar mediante la siguiente estequiometría:

Su ley de velocidad de reacción se puede expresar como:

$$-r_{\text{ONCB}} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_{\text{ONCB}} C_{\text{NH}_3} \quad (2)$$

donde C_{ONCB} es la concentración de ONCB, C_{NH_3} es la concentración de amoníaco, k_0 es el factor de frecuencia y E_a corresponde a la energía de activación ($11273 \text{ cal} \cdot (\text{mol de ONCB})^{-1}$). La constante específica de velocidad tiene un valor de $1,7 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ medida a 188°C (Fogler, 2006).

MODELO MATEMÁTICO

Los balances de materia y energía para un reactor por lotes (batch), con mezcla homogénea, con temperatura de pared constante, una única reacción irreversible de segundo orden y densidad de fluido constante, pueden escribirse como:

$$\frac{dC_{\text{ONCB}}}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_{\text{ONCB}} C_{\text{NH}_3} \quad (3)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(r_{\text{ONCB}} V)(\Delta H_{\text{rxn}})}{\sum N_i C_{p_i}} - \frac{UA(T - T_w)}{\sum N_i C_{p_i}} \quad (4)$$

donde ΔH_{rxn} es el calor de reacción, V es el volumen del reactor, C_{p_i} es la capacidad calorífica de la sustancia i , U es el coeficiente global de transferencia de calor, A es el área para intercambio de calor, N_i es el número de moles del reactivo i , y T_w es la temperatura de pared del fluido de servicio.

Para facilitar la trazabilidad y el análisis de las variables del proceso, los balances de materia y energía se reescribieron en términos adimensionales, según se definen en la Tabla 1, quedando:

$$\frac{dX}{d\bar{t}} = (1 - X)(\theta - 2X) \exp\left(-\frac{\gamma}{y}\right) \quad (5)$$

$$\frac{dy}{d\bar{t}} = B \frac{dX}{d\bar{t}} - \frac{\psi}{B} (y - y_w) \quad (6)$$

Tabla 1: Números adimensionales para los balances de materia y energía

Definición	Número adimensional
Tiempo adimensional	$\bar{t} = t C_{\text{ONCB}_0} k_0$
Conversión de ONCB	$X = \frac{C_{\text{ONCB}_0} - C_{\text{ONCB}}}{C_{\text{ONCB}_0}}$
Temperatura adimensional del fluido reactivo	$y = \frac{T}{T_{\text{ref}}}$
Temperatura adimensional del fluido de servicio	$y_w = \frac{T_w}{T_{\text{ref}}}$
Incremento adiabático de la temperatura, adimensional	$B = \frac{VC_{\text{ONCB}_0}(-\Delta H_{\text{rxn}})}{T_{\text{ref}} \sum N_i C_{p_i}}$
Parámetro adimensional de transferencia de calor	$\psi = \frac{UA(-\Delta H_{\text{rxn}})V}{k_0 C_{\text{ONCB}_0} T_{\text{ref}} \left(\sum N_i C_{p_i}\right)^2}$
Parámetro adimensional de energía de activación,	$\gamma = \frac{E_a}{RT_{\text{ref}}}$
Relación inicial de carga inicial de reactivos	$\theta = \frac{N_{\text{NH}_3,0}}{N_{\text{ONCB}_0}}$

Las ecuaciones (5) y (6) están sujetas a las siguientes condiciones iniciales: cuando $\bar{t}=0$, $X=0$ y $y=T_0/T_{\text{ref}}$. Respecto a los datos de operación en planta el día del accidente, está reportado que el reactor se cargó con 9.044 kmol de ONCB, 33.0 kmol de NH_3 y 103.7 kmol de H_2O (diferentes de los utilizados normalmente: 3.17

kmol de ONCB, 43 kmol de NH_3 y 103.6 kmol de H_2O). La reacción se llevaba a cabo en operación isotérmica a 175°C durante 24 horas. Además de la variación de la carga del reactor, el día del accidente falló el sistema de enfriamiento del reactor, 45 minutos después del inicio de la reacción. El restablecimiento del enfriamiento demoró alrededor de 10 minutos. Se reportó que la falla en el sistema de refrigeración ya había ocurrido en ocasiones anteriores, pero con la carga habitual del reactor, sin tener mayores consecuencias. Fogler (2006) ajustó el valor del coeficiente global de transferencia de calor a los datos de planta: $UA = 35.85 \text{ kcal}\cdot\text{min}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ con una temperatura de fluido de servicio de 25°C .

Análisis de sensibilidad paramétrica mediante coeficientes de sensibilidad local

Varma et al. (1999) definieron el parámetro de sensibilidad local (S) de una variable dependiente, z , respecto a un parámetro, φ_j , como el cambio en z ocasionado por pequeñas variaciones del parámetro φ_j . Cuando la variación del parámetro de entrada $\Delta\varphi_j$, tiende a cero, se puede definir el parámetro de sensibilidad local según la ecuación (7):

$$S(z; \varphi_j) = \frac{dz}{d\varphi_j} \quad (7)$$

Un valor positivo en el coeficiente de sensibilidad local indica que un aumento en los valores de los parámetros de entrada conduce a un aumento en el valor de la variable dependiente correspondiente, y viceversa cuando es negativo. Para este caso, se deben plantear dos ecuaciones de coeficientes de sensibilidad, una para cada variable de respuesta (v.g., conversión y temperatura). Se analizará la sensibilidad de estas variables respecto a la cantidad inicial de moles de ONCB, a través del parámetro adimensional B .

Existen tres métodos para evaluar los coeficientes de sensibilidad (Jiang et al., 2011): (i) El método diferencial directo; (ii) El método de las diferencias finitas; y (iii) El método de la función de Green. Para el caso bajo estudio se aplicará el método diferencial directo, expresando en términos matriciales como se muestra en la ecuación (8):

$$\frac{dS\varphi_j}{dt} = JS\varphi_j + \frac{\partial F(x, y, \varphi)}{\partial \varphi_j} \quad (8)$$

donde J corresponde a la matriz Jacobiana, que contiene las derivadas parciales de los balances de materia y energía con respecto a las variables dependientes:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{dF_1}{dx} & \frac{dF_1}{dy} \\ \frac{dF_2}{dx} & \frac{dF_2}{dy} \end{bmatrix} \quad (9)$$

En esta matriz, F_1 y F_2 corresponden a los balances de materia y energía (ecuaciones (5) y (6), respectivamente). Las ecuaciones de los coeficientes de sensibilidad se deben integrar partiendo de las siguientes condiciones iniciales:

$$S(z; \varphi_j)_{t=0} = \begin{cases} 0, \varphi_j \neq z \\ 1, \varphi_j = z \end{cases} \quad (10)$$

Para el análisis de sensibilidad, se integraron las ecuaciones de balance, (5) y (6), y la ecuación (8) para las dos variables de respuesta. La integración se realizó con un solucionador implícito de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) de orden variable (ODE15s), disponible en el software MatLab®. Los perfiles de los coeficientes de sensibilidad permiten establecer una región de operación segura. Jiang et al. (2011) reportaron que el límite entre la región donde ocurren fugas térmicas y la operación segura se establece cuando el máximo valor del coeficiente de sensibilidad es igual a 1 (excepto en $\bar{t} = 0$). Es decir, cuando se cumple que:

$$\max[S(z; \varphi_j)] = 1 \quad (11)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente se predijo la variación de temperatura en el reactor batch estimada con las condiciones de planta el día que ocurrió la explosión (Fig. 1).

El reactor se cargó con ONCB y luego se adicionó el amoníaco para iniciar la reacción. Esta transcurrió de forma isotérmica a 175°C durante 45 minutos, iniciando a las 9:55 p.m. (tiempo cero). Fogler (2006) recopiló los datos presentados por Willey (2001) y Vincent (1971) y reportó que el sistema de intercambio de calor falló durante la reacción por aproximadamente 10 minutos. Esta condición se marca en el perfil térmico como la zona donde el calor removido es cero ($Q_r = 0$). Después de este periodo, se recuperó/reanudó el enfriamiento. Sin embargo, la temperatura continuó aumentando progresivamente. Entre las 12:00 y las 12:15 a.m. se notaron los mayores cambios en la temperatura y la presión del sistema, características de las condiciones de fuga térmica.

Fig. 1: Perfil estimado de la temperatura en el reactor

Para el análisis de sensibilidad, se tomarán como condiciones iniciales las correspondientes a la etapa final del proceso adiabático (v.g., temperatura inicial de 195°C). Los resultados obtenidos en función de la variación de concentración inicial de ONCB (el reactivo límite), a diferentes valores del número adimensional B, se muestran en la Fig. 2(a). El valor de B igual a 2.765 corresponde a la condición habitual de operación en la planta (con 3.17 kmol de ONCB).

Nótese que a estas condiciones el valor del parámetro de sensibilidad S siempre es inferior a uno, lo que implica un control efectivo de la temperatura (comparar el perfil del coeficiente de sensibilidad con su respectivo perfil de temperatura, Fig. 2(a) y 2(b)). Si se aumenta progresivamente el valor de ese parámetro, es posible determinar su valor crítico. Este corresponde a la condición $S(y, C_{\text{ONCB}0}) = 1$ que se alcanza cuando $B = 6.632$ (ver ampliación en la Fig. 2(a)). Este es el límite de la operación segura (B crítico, B_c). Se simuló un tercer valor B, cuando este parámetro es igual a 6.708. A tales condiciones, el valor del parámetro de sensibilidad (S) es mayor a 1.0 lo cual tiene como consecuencia la condición de fuga térmica (ver Fig. 2(b)). El valor del parámetro B el día de la explosión corresponde a 7.148, el cual es muy superior el valor crítico y también genera una condición de fuga térmica.

Con el fin de tener una visión más clara de la dinámica de este sistema reactivo, considérese ahora el caso de la influencia de la variación del parámetro B, pero asumiendo una temperatura inicial de 175°C (es decir, la temperatura a la que normalmente operaba el proceso de manera isotérmica). Los perfiles se muestran en la Fig. 3. Para esta temperatura inicial, tanto el valor de carga normal como el valor de carga el día de la explosión generan coeficientes de sensibilidad que no sobrepasan el valor máximo de 1. En todos los casos, los perfiles térmicos son monótonos decrecientes. Esto indica que, para este valor de temperatura inicial, el calor removido es siempre mayor que el calor generado. A estas condiciones, la sobrecarga al reactor no habría generado condición de fuga térmica. Es decir, la explosión del reactor se habría podido evitar si el sistema de refrigeración no hubiera fallado.

Fig. 2: Perfiles del parámetro de sensibilidad (a) y de la temperatura de reacción (b) en función del parámetro B (variación de las moles iniciales de ONCB). $T_0 = 195^\circ\text{C}$, $\psi = 0.0015$

Fig. 3: Perfiles de: a) sensibilidad paramétrica de la temperatura respecto a las moles iniciales de ONCB y b) térmicos, para diferentes concentraciones de alimento. $T_0 = 175^\circ\text{C}$, $\psi = 0.0015$

Fig. 4: Definición de las condiciones seguras de operación en función de la temperatura, del parámetro B y de las moles iniciales de ONCB

Finalmente, se varió sistemáticamente la temperatura de operación desde la condición habitual (v.g., 175°C) hasta la condición de temperatura después de la operación adiabática el día de la explosión (v.g., 195°C). Para cada caso, se calculó el valor del parámetro B_c (para el cual $S(y, C_{ONCB0}) = 1$). El valor crítico a tales condiciones genera una separatriz en el cuadrante B-Temperatura- $N_{ONCB,0}$ que diferencia las condiciones de operación seguras de las inseguras (Fig. 4). Este tipo de diagramas, que delimitan zonas de operación segura, dependen de los criterios propios de cada metodología de análisis de sensibilidad y pueden variar entre ellas (v.g., plano de fases, extensión de trayectorias, entre otros). Este diagrama constituye una herramienta valiosa para analizar el efecto de cambiar las condiciones de operación de un reactor químico y podría haber sido de gran utilidad para evaluar la posibilidad de usar una carga extra de ONCB el día que ocurrió el accidente. Nótese que para la carga habitual o para la carga el día de la explosión, el reactor permanecerá dentro de los límites de operación segura siempre que la temperatura inicial no supere los 187°C.

CONCLUSIONES

Se analizaron dos condiciones diferentes de temperatura inicial y se logró establecer que para el valor de operación cotidiano del reactor, 175°C, el sistema no exhibe sensibilidad respecto al número de moles iniciales estudiadas en este escrito. Por otro lado, cuando la temperatura inicial es de 195°C si hay sensibilidad respecto al número de moles de ONCB y se determinó que la condición crítica fue de $B_c = 6.632$ que corresponde a una concentración de $1.718 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$, dejando todos los demás parámetros de operación fijos. El valor de B el día de la explosión fue superior al crítico y esto llevó al desencadenamiento de la fuga térmica que terminó en la explosión del reactor.

Por otra parte, se logró condensar la información de la temperatura de operación segura según el valor del parámetro B. Este diagrama constituye una herramienta que permite determinar *a priori* la zona de operación en que la que se espera que el riesgo de fuga térmica sea mínimo, según la metodología de los coeficientes de sensibilidad local. Se concluye también que para la cantidad cargada de ONCB el día de la ruptura del reactor, la temperatura de operación segura corresponde a 187 °C. Desafortunadamente, esta fue inferior a la alcanzada por el sistema después de la suspensión del enfriamiento.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado con el apoyo de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales y el Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados con Separación y Materiales Avanzados, PRISMA.

REFERENCIAS

- Alos, M. A., F. Strozzi, y J. M. Zaldivar, A New Method for Assessing the Thermal Stability of Semibatch Processes Based on Lyapunov Exponents, doi: 10.1016/0009-2509(96)00202-3, Chem. Eng. Sci., 51(11), 3089-3094 (1996)
- American Institute of Chemical Engineers, Introduction to Process Safety for Undergraduates and Engineer, ISBN-10: 1118949501, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA (2016)
- Bosch, J., y otros tres autores, Comparative Analysis between Temperature and Pressure Measurements for Early Detection of Runaway Initiation, doi: 10.1016/j.jlp.2004.07.003, J. Loss Prev. Process Ind., 17(6), 389-39 (2004)
- CSB, Chemical Safety Board (2017)
- Duh, Y.S., y otros cuatro autores, Chemical Incompatibility of Nitrocompounds. doi: 10.1016/S0304-3894(96)01829-8, J. Hazard. Mater., 53(1-3), 183-194 (1997)
- Fogler, H.S., Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th Ed., 542-547, Prentice-Hall, New Jersey, USA, (2006)
- Froment, G.F., K.B. Bischoff y J. De Wilde, Chemical Reactor Analysis and Design, ISBN: 978-0-470-56541-4, Wiley, USA (2011)
- Gaviria, G.H. y otros tres autores, Sensibilidad Paramétrica y Condiciones Seguras de Operación de la Hidrólisis del Anhídrido Acético en un Reactor Batch, doi: 10.4067/S0718-07642016000400009, Inf. Tecnol., 27(4), 83-92 (2016)
- Gustin, J.L., Runaway Reaction Hazards in Processing Organic Nitro Compounds, doi:10.1021/op970035, Org. Process Res. Dev., 2(1), 27-33 (1998)
- Jiang, J. y otros cuatro autores, Investigation on Thermal Runaway in Batch Reactors by Parametric Sensitivity Analysis, doi: 10.1002/ceat.201000517, Chem. Eng. Technol., 34(9), 1521- 1528 (2011)
- Kozak, G.D. y V. M. Raikova, Hazard of Runaway of Nitration Processes in Nitrocompounds Production, doi: 10.1.1.970.2630, Cent. Eur. J. Energetic Mater., 7(1), 21-32 (2010)
- Li, K. y otros cuatro autores, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of 2-nitroaniline onto Activated Carbon Prepared from Cotton Stalk Fibre, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.007, J. Hazard. Mater., 166(1), 213-220 (2009)

- Lu, K.T. y otros tres autores, Critical Runaway Conditions and Stability Criterion of RDX Manufacture in Continuous Stirred Tank Reactor, doi: 10.1016/j.jlp.2004.10.002, J. Loss Prev. Process Ind., 18, 1-11 (2005)
- Obertopp, T., M. A. Alós y E. D. Gilles, Runaway Prevention in Chemical Reactors Using Model-Based Estimation of Parametric Sensitivities, doi: 10.1016/S0098-1354(99)80052-0, Comput. Chem. Eng., 23, S211-S214 (1999)
- Ojeda, J. C. y otros tres autores, Análisis de la Sensibilidad Paramétrica del Proceso de Producción de Ciclo-Trimetileno-Triamina, doi: 10.4067/S0718-07642014000400017, Inf. Tecnol., 25(4), 153-162 (2014)
- Strozzi, F., M.A. Alos y J. M. Zaldivar, A Method for Assessing Thermal Stability of Batch Reactors by Sensitivity Calculation Based on Lyapunov Exponents: Experimental Verification, doi: 10.1016/0009-2509(94)00302-5, Chem. Eng. Sci., 49(24), 5549-5561 (1994)
- Strozzi, F. y J. M. Zaldivar, A General Method for Assessing the Thermal Stability of Batch Chemical Reactors by Sensitivity Calculation Based on Lyapunov Exponents, doi: 10.1016/0009-2509(94)E0067-Z, Chem. Eng. Sci., 49(16), 2681-2688 (1994)
- Trebilcock, R.W. y S. Dharmavaram, Assessment of Chemical Reactivity Hazards for Nitration Reactions and Decomposition of Nitro-Compounds. In Chemistry, Process Design, and Safety for the Nitration Industry, ACS Symposium Series, 1155, 121-139, USA (2013)
- Varma, A., M. Morbidelli y H. Wu, Parametric Sensitivity in Chemical Systems, ISBN: 9780511721779, Cambridge Series in Chemical Engineering, Cambridge University Press (1999)
- Vincent, G.C., Rupture of a Nitroaniline Reactor, Loss Prevention, AIChE, New York, 5, 46-52, (1971)
- Willey, R.J. y otros cuatro autores, Thermo-kinetic Analysis of Reactions Involved in the Manufacture of o-nitroaniline, doi: 10.1002/prs.680200209, Process Saf. Prog., 20(2), 123-129 (2001)