

STUDIO DELLA DECOMPOSIZIONE DELL'ETILDIAZOACETATO BASATO SULL'USO DI TECNICHE CALORIMETRICHE INTEGRATE

- Ampelli C. 1, Barontini F. 2, Cozzani V. 3, De Gaetano S. 1, Di Bella D. 1, Maschio G. 4**
1, Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali, Università di Messina, salita Sperone, 31, 98166 MESSINA
2, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali, Università di Pisa, via Diotisalvi, 2, 56126 PISA
3, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali, Università di Bologna, viale Risorgimento, 2, 40136 BOLOGNA
4, Dipartimento di Processi ed Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato", Università di Padova, via Marzolo, 9, 35131 PADOVA

SOMMARIO

I guasti o i malfunzionamenti che possono verificarsi durante le fasi operative di un processo chimico industriale, così come l'instaurarsi di condizioni di instabilità o di reazioni impreviste, possono dar luogo all'insorgere di fenomeni runaway, con conseguente formazione di composti pericolosi non presenti in condizioni di normale funzionamento dell'impianto. La formazione di tali sostanze è stata causa di numerosi incidenti nell'industria chimica. La Direttiva "Seveso-II" (96/82/EC) considera il pericolo connesso a questo tipo di incidente e impone l'inserimento nell'inventario di impianto non solo delle sostanze pericolose effettivamente presenti all'interno dello stabilimento, ma anche di quelle che possono generarsi in seguito alla perdita di controllo di un processo chimico industriale. Il presente lavoro è stato incentrato sullo sviluppo di strategie sperimentali integrate per analizzare gli effetti termici e cinetici delle reazioni impreviste e/o indesiderate e per identificare i prodotti di degradazione termica che possono formarsi. A tale scopo sono state utilizzate diverse tecniche calorimetriche accoppiate a tecniche analitiche. Lo studio integrato è stato condotto esaminando, quale reazione campione, la decomposizione dell'etil diazoacetato (EDA). Poiché la sostanza trattata rientra tra quelle classificate pericolose ed essendo caratterizzata da elevata volatilità e instabilità termica, il rischio legato al suo impiego è elevato. Pertanto è necessaria un'attenta valutazione dei diversi aspetti chimici della sua reazione di decomposizione e della scelta delle tecniche più idonee da utilizzare per conseguire lo scopo. In particolare si è fatto uso della Calorimetria a Scansione Differenziale a Pressione (P-DSC), una tecnica microcalorimetrica che permette di operare ad elevati valori di pressione, in modo da minimizzare il contributo evaporativo delle sostanze in esame. I risultati hanno dimostrato che questo tipo di approccio, basato sull'utilizzo di diverse tecniche, si è rivelato efficace per un'analisi completa dei rischi dovuti all'instabilità termica dell'EDA ed ha consentito di caratterizzare i prodotti pericolosi formati durante il processo di degradazione termica.

1. INTRODUZIONE

Numerosi gravi incidenti, a partire da quello di Seveso, si sono verificati a causa della formazione incidentale e del successivo rilascio di sostanze pericolose che non comparivano né tra i reagenti né tra i prodotti del processo. Alla luce di questi fatti è stata redatta una precisa normativa relativa alla prevenzione di incidenti rilevanti nell'industria chimica che prende il nome di Direttiva "Seveso-II" (96/82/EC), che impone l'individuazione di tali sostanze. Tale direttiva è stata recepita in Italia con il D.L. 334/99. In particolare l'art. 2 prevede che, ai fini degli obblighi di notifica o rapporto di sicurezza, nell'inventario dell'impianto vengano incluse anche le sostanze pericolose che "*...si reputa possano essere generate in caso di perdita di controllo di un processo chimico industriale...*". Nell'art. 3 viene puntualizzato che sono da considerarsi sostanze pericolose tutte quelle che "*possono ragionevolmente ritenersi generate in caso di incidente*", ribadendo la necessità di considerare anche i prodotti di reazioni anomale derivanti dalla perdita di controllo delle apparecchiature e di stimarne le relative quantità [1]. L'applicazione di questi punti della Direttiva è resa difficile dall'assenza di metodologie adeguate per identificare e soprattutto quantificare queste sostanze. L'individuazione di

questi pericoli e la valutazione del problema sono spesso complicate dalla presenza di fenomeni chimico-fisici, come ad esempio l'evaporazione, che avvengono contemporaneamente alla reazione chimica che si vuole studiare, rendendone difficile l'analisi cinetica e termodinamica. Da qui l'esigenza di sviluppare strategie sperimentali integrate che permettano di investigare con attenzione le eventuali reazioni impreviste o indesiderate che possono portare alla formazione di sostanze pericolose e al loro rilascio nell'ambiente. Il presente lavoro è stato incentrato sullo sviluppo di più tecniche calorimetriche per analizzare in maniera precisa ed accurata la cinetica delle reazioni indesiderate, gli effetti termici ed i prodotti di degradazione termica. Tale studio integrato è stato condotto esaminando, quale reazione campione, la decomposizione dell'etil diazoacetato (EDA).

La calorimetria si presenta quale strumento molto efficace per la determinazione dei parametri termodinamici, cinetici e di processo e, negli ultimi anni, il suo utilizzo per lo studio dei processi chimici è divenuto sempre più importante. Esiste una grande varietà di tecniche calorimetriche, ognuna delle quali presenta caratteristiche peculiari tali da renderla, a seconda dei casi, vantaggiosa rispetto alle altre. L'uso di diverse tecniche calorimetriche nello studio di un processo consente di ottenere un gran numero di informazioni tra di loro integrabili [2, 3].

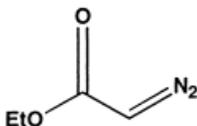
Un'analisi preliminare del processo può essere condotta utilizzando tecniche microcalorimetriche, come ad esempio la Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC). Tale tecnica ha il vantaggio di permettere la determinazione dei parametri termodinamici e cinetici della reazione in modo molto rapido, preciso e senza richiedere la manipolazione di grossi quantitativi di reagenti.

In particolar modo, ai fini di uno screening preliminare del processo di decomposizione di EDA, è stata applicata la microcalorimetria a scansione differenziale a pressione (P-DSC), che è un metodo di indagine particolarmente utile che abbina, ai vantaggi della microcalorimetria a scansione differenziale, la possibilità di operare ad alta pressione e quindi permette di poter analizzare anche sostanze caratterizzate da elevata volatilità.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Sistema reagente

Tutti gli esperimenti sono stati effettuati usando EDA (CAS 623-73-4, Fluka), sia puro che in soluzione con toluene (Carlo Erba). L'etil diazoacetato è un composto a due atomi di carbonio, il cui utilizzo come intermedio per produzioni in larga scala è essenzialmente limitato per ragioni di sicurezza in relazione alla sua instabilità e alla sua alta reattività. E' noto, infatti, che l'EDA è una sostanza infiammabile e tossica, chimicamente reattiva, sensibile termicamente e si decompone per riscaldamento [4].



Etil diazoacetato

L'EDA inoltre può perdere N_2 in condizioni termolitiche per produrre un carboalcoxicarbene, una specie altamente reattiva. Il carbene formato può subire una serie di reazioni, quali inserzione nei legami carbonio-idrogeno, addizione ai legami multipli carbonio-carbonio per dare ciclopropani (reazioni di ciclopropanazione) e riarrangiamenti. Inoltre, i diazocomposti si comportano facilmente da 1,3-dipoli, e come tali subiscono reazioni di cicloaddizione termica 3+2 ai centri insaturi [5].

Allo scopo di valutare i rischi connessi all'impiego di EDA, come intermedio di sintesi in processi industriali, sono state adottate tecniche sperimentali su scala diversa, mediante le quali è stato possibile:

- ❖ Stimare i parametri termodinamici e cinetici della reazione di decomposizione dell'EDA.
- ❖ Identificare e quantificare i prodotti di decomposizione.

2.2 Tecniche calorimetriche integrate

Sono state condotti degli esperimenti durante i quali è stato possibile valutare contemporaneamente il flusso termico e la perdita in peso del campione (prove TG-DSC in simultanea), utilizzando il sistema di analisi termica NETZSCH STA 409 C. Le prove in scansione di temperatura sono state condotte operando con velocità di riscaldamento comprese nel range 1-50°C/min e utilizzando una portata di gas (N₂) pari a 60 ml/min. Sono stati analizzati campioni con massa variabile tra 2 e 10 mg, introdotti in crogioli di alluminio della capacità di 100 µl. L'accoppiamento della termobilancia (TG) con lo spettrofotometro FTIR Bruker Equinox 55, ha consentito inoltre di effettuare delle prove TG-IR con le quali è stata possibile l'analisi on-line di alcuni prodotti generati durante la degradazione termica dell'EDA.

Un reattore a letto fisso (FBR), in scala di laboratorio, è stato utilizzato per eseguire delle prove di decomposizione termica dell'EDA su scala più grande; sono stati infatti impiegati quantitativi di EDA compresi tra 30 e 70 mg. Le prove sono state condotte nel range di temperatura di 25-300°C e variando la velocità di riscaldamento nell'intervallo compreso tra 10 e 50°C/min.

E' stato utilizzato, inoltre, un calorimetro adiabatico (PHI-TEC II, HEL) per simulare condizioni runaway ed ottenere informazioni relative ai prodotti pericolosi formati durante la decomposizione di soluzioni di EDA in toluene. Gli esperimenti sono stati condotti in un reattore agitato di vetro di 54 ml in modalità heat-wait-search a temperature comprese tra 105°C e 250°C. Il fattore di inerzia termica (phi-factor) del sistema era compreso tra 1,55 e 2,13; la variazione di tale valore è dipendente dalla quantità di campione. Allo scopo di permettere il campionamento e l'analisi off-line dei prodotti gassosi formati, è stata sviluppata una speciale linea collegata al PHI-TEC II [6]. L'identificazione dei prodotti di decomposizione gassosa a basso peso molecolare è stata effettuata mediante tecniche FTIR. L'analisi dei prodotti di decomposizione ad alto peso molecolare è stata realizzata utilizzando la gascromatografia e la spettrometria di massa.

Una descrizione più dettagliata degli apparati sperimentali è riportata in letteratura [7].

2.3 Calorimetria a Scansione Differenziale a Pressione (P-DSC)

In particolare il presente contributo scientifico è concentrato sull'uso della *Calorimetria a Scansione Differenziale a Pressione (P-DSC)* e sui potenziali vantaggi che ne derivano.

Le prove TG-DSC effettuate per uno screening preliminare del processo di decomposizione dell'EDA, sono state condotte a pressione atmosferica; in tali condizioni, però, il contributo evaporativo risultava essere elevato da non permettere di apprezzare in maniera significativa il flusso di calore sviluppato dalla decomposizione dell'EDA. Si è reso quindi necessario l'utilizzo di un particolare microcalorimetro DSC equipaggiato con una cella a tenuta (P-DSC 2920 TA Instruments). Si tratta di una cella inserita all'interno di un cilindro di acciaio, che può essere pressurizzata fino a 70 bar. Oltre ad eseguire le stesse misure delle celle DSC standard, permette di operare ad alta pressione o sottovuoto. La cella P-DSC è munita di due valvole di controllo del gas (IN e OUT), una valvola a tre vie, un indicatore di pressione, una valvola di sfiato e due raccordi per gas in pressione. Sulla base della cella si trovano una valvola di sicurezza tarata a 83 bar ed un trasduttore di pressione.

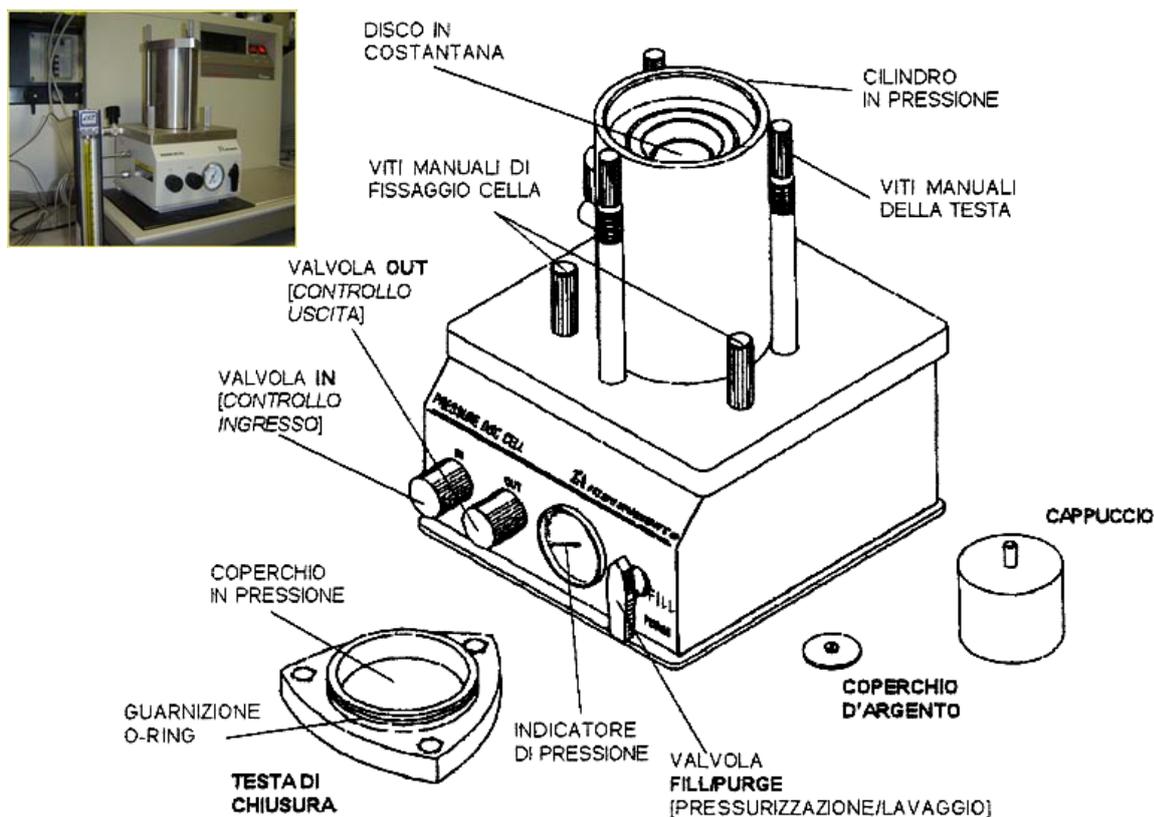


Figura 1. Calorimetro a Scansione Differenziale a Pressione (P-DSC)

In Fig. 1 è riportato uno schema della cella P-DSC. Gli esperimenti sono stati eseguiti in modalità di pressione dinamica, in atmosfera di N_2 , nel range compreso tra 5 e 40 bar. La cella è stata inizialmente pressurizzata al valore di pressione stabilito e sono state regolate le valvole IN e OUT in modo da stabilire un flusso dinamico di gas. Tale arrangiamento ha permesso di mantenere una velocità del flusso di gas in uscita costante di 50 ml/min. Le condizioni operative hanno consentito di minimizzare con successo l'evaporazione dell'EDA.

I quantitativi di EDA utilizzati durante le prove sono stati variati nell'intervallo tra 2 e 6 mg e la velocità di riscaldamento è stata mantenuta costante a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Inoltre, allo scopo di ridurre l'influenza delle dimensioni del foro sull'evaporazione di EDA, sono stati impiegati portacampioni di alluminio con foro calibrato della capacità di 40 μl .

3. RISULTATI E DISCUSSIONI

In questo lavoro l'attenzione è stata concentrata sui risultati ottenuti dalla reazione di decomposizione dell'EDA mediante la Calorimetria a Scansione Differenziale a Pressione (P-DSC). Ricordando quanto precedentemente detto sulla possibilità di utilizzare diverse tecniche calorimetriche, integrabili tra loro, per ottenere un elevato numero di informazioni relative ad uno stesso processo, si rimanda ad altri contributi scientifici per una descrizione dettagliata degli altri esperimenti [8].

3.1 Effetti termici del processo di decomposizione

L'uso della Calorimetria a Scansione Differenziale a Pressione (P-DSC) ha permesso di studiare direttamente gli effetti termici di decomposizione dell'EDA senza la necessità di effettuare alcuna estrapolazione. L'impiego di un sistema a pressione, inoltre, ha consentito di minimizzare con successo il processo di evaporazione dovuto al riscaldamento.

Tutte le prove, condotte in rampa, prevedevano l'aumento progressivo della temperatura della cella ad

una velocità di riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, fino ad un valore massimo di 300°C . Il valore della pressione assoluta invece, scelto in un intervallo compreso tra 5 e 40 bar, veniva mantenuto costante per tutta la durata dell'esperimento.

Di seguito sono riportati i termogrammi delle prove condotte nelle medesime condizioni operative in cui è stata variata esclusivamente la pressione all'interno della cella.

Il termogramma della prova condotta a 20 bar, riportato in Fig. 2, mostra il profilo del flusso di calore (Q) rispetto alla temperatura. Come si evince dal grafico, la temperatura di onset del processo esotermico di decomposizione è di circa 100°C ; in seguito il valore di Q aumenta rapidamente fino a raggiungere un valore massimo di $12,56 \text{ W/g}$ a 164°C .

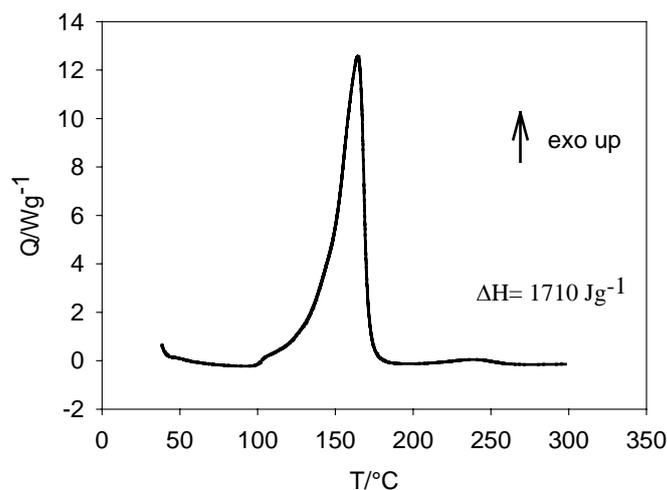


Figura 2. Andamento del flusso di calore con la temperatura durante una prova P-DSC a 20 bar

Osservando le Figg. 3 (a) e (b) relative alle prove condotte ai valori di pressione di 30 e 40 bar, i risultati ottenuti mostrano andamenti molto simili al precedente: i picchi di decomposizione infatti, hanno la stessa forma di quelli ottenuti a 20 bar ed i valori della temperatura di onset sono molto vicini tra loro. Per quanto riguarda invece le aree dei picchi, ottenute per integrazione delle curve, si osservano valori differenti. Questo è imputabile alle diverse pressioni alle quali sono state condotte le prove.

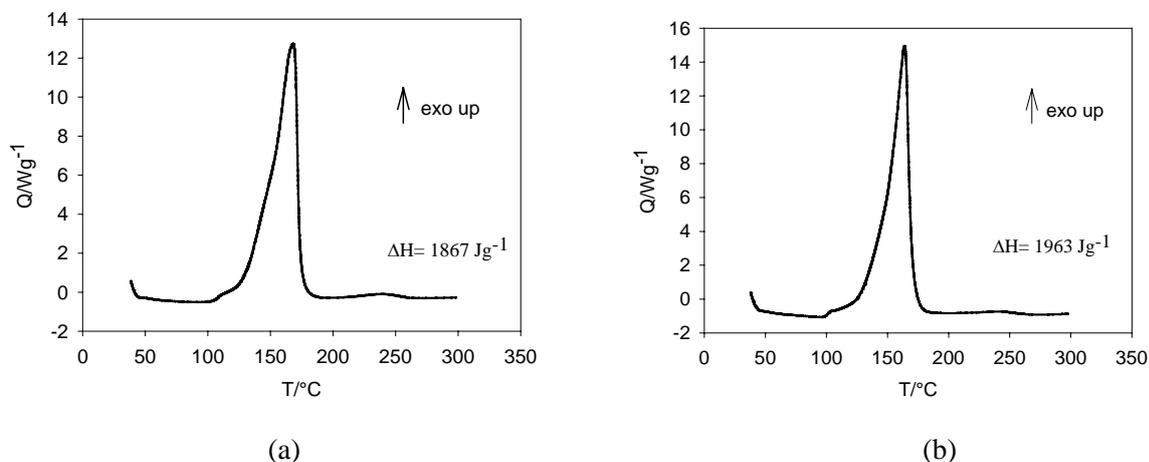
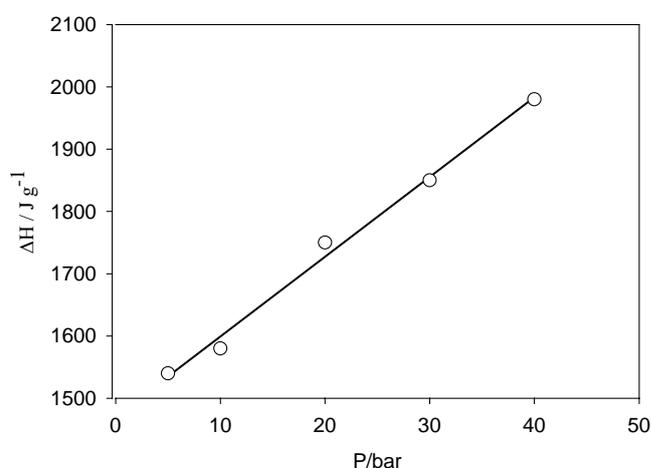


Figura 3. Profilo del flusso di calore con la temperatura per prove P-DSC: (a) a 30 bar e (b) a 40 bar

L'integrazione del flusso di calore rispetto al tempo ha permesso di valutare la variazione dell'entalpia di decomposizione (ΔH_{decomp}). Per ogni valore di pressione, l'entalpia di decomposizione è stata calcolata come media dei valori ottenuti in almeno tre prove sperimentali. Riportando in grafico i valori medi così ottenuti in funzione della pressione si ricava quanto mostrato in Fig. 4. Si può osservare come all'aumentare della pressione cresca anche il calore di decomposizione dell'EDA. È ragionevole supporre che a pressioni più elevate avvengano delle reazioni secondarie. La reazione di decomposizione dell'EDA porta alla formazione di specie a basso peso molecolare come CO, CO₂, C₂H₄ etc. In genere però queste reazioni, portando ad un aumento del numero di moli, vengono sfavorite dalla pressione. Il comportamento osservato porta a concludere che la pressione, in queste condizioni, favorisca delle reazioni secondarie nelle quali le sostanze CO, CO₂, C₂H₄ etc. possono reagire con i prodotti di decomposizione ad alto peso molecolare sviluppando elevate quantità di calore.



Pressione (bar)	ΔH_{decomp} (J/g ⁻¹)
5	1540
10	1580
20	1750
30	1850
40	1980

Figura 4. Entalpia di decomposizione di EDA in funzione della pressione

I valori del calore di decomposizione ottenuti dalle prove P-DSC sono in buon accordo con quelli determinati con le altre tecniche calorimetriche [9].

3.2 Cinetica apparente del processo di decomposizione

Allo scopo di descrivere la cinetica del processo di decomposizione di EDA, si è provato a costruire, utilizzando i dati ottenuti dalle prove P-DSC, un modello cinetico di tipo Arrhenius del primo ordine, il punto di partenza è l'espressione della velocità di reazione in funzione della conversione:

$$\frac{dX(t)}{dt} = k(T)[1 - X(t)] \quad (1)$$

dove $X(t)$ è la conversione di EDA, $k(T)$ la costante cinetica apparente dipendente dalla temperatura e t il tempo di reazione.

L'Eq. (1) è un'equazione differenziale, che può essere facilmente integrata nel seguente modo:

$$\ln[1 - X(t)] = -k(T)\Delta t \quad (2)$$

dove Δt è l'intervallo di tempo nel quale si sviluppa il calore di decomposizione.

Gli esperimenti P-DSC sono stati condotti aumentando progressivamente la temperatura con velocità di riscaldamento costante; tenuto conto di ciò il Δt può essere espresso con la seguente equazione:

$$\Delta t = \left(\frac{T(t) - T_i}{K_R} \right) \quad (3)$$

dove $T(t)$ è la temperatura del campione, che aumenta linearmente con il tempo, T_i la temperatura di onset di decomposizione e K_R la velocità di riscaldamento costante (10°C/min).

Sostituendo la Eq.(3) nella Eq.(2), è possibile ricavare $k(T)$:

$$k(T) = - \frac{\ln[1 - X(t)]}{\frac{T(t) - T_i}{K_R}} \quad (4)$$

Assumendo che il calore sviluppato dalla reazione di decomposizione sia proporzionale alla quantità di EDA consumato, i valori di $X(t)$ possono facilmente essere determinati integrando opportunamente in funzione del tempo i dati di flusso di calore di reazione ottenuti sperimentalmente. A questo punto, $k(T)$ può essere espresso in forma logaritmica secondo l'espressione di Arrhenius, come segue:

$$\ln k(T) = \ln \left\{ - \frac{\ln[1 - X(t)]}{\frac{T(t) - T_i}{K_R}} \right\} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

dove A è il fattore pre-esponenziale, E_a l'energia di attivazione e R la costante universale dei gas. Il valore logaritmico di $k(T)$ può quindi essere calcolato dai dati sperimentali P-DSC e riportato in grafico rispetto al reciproco della temperatura; una regressione lineare di tale andamento ha poi permesso di ottenere E_a dalla pendenza e A dall'intercetta con l'asse y.

La Fig. 5 mostra il plot di Arrhenius per le prove effettuate a 20 bar. Si osserva che nel range di $1000/T$ compreso tra 2,3 e 2,6 (intervallo di temperatura di 111-162°C), i dati sperimentali sono in buon accordo con il modello cinetico e con l'assunzione di una cinetica di tipo Arrhenius del primo ordine. I valori di A ed E_a sono stati calcolati per ogni pressione e vengono riportati in Tab. 1. Tali valori sono la media dei risultati ottenuti da almeno tre prove sperimentali.

Si deve sottolineare che non è stata condotta un'analisi cinetica dettagliata della decomposizione di EDA, per cui i risultati ottenuti dovrebbero essere considerati come valori apparenti dei parametri cinetici che possono essere usati per rappresentare il processo di decomposizione di EDA. Tale processo è in realtà il risultato di una complessa serie di reazioni, dipendenti dalle condizioni operative e in particolar modo dalla pressione.

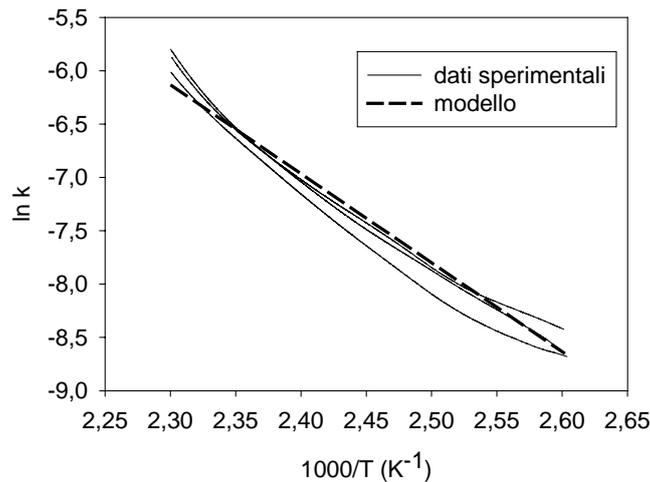


Figura 5. Arrhenius plot per prove condotte a 20 bar

Tabella 1. Valori dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale a diverse pressioni

Pressione (bar)	Ea (kJ/mole)	A (s ⁻¹)
5	59	1,4 10 ⁵
10	89	2,0 10 ⁸
20	82	1,6 10 ⁷
30	100	3,3 10 ⁹
40	99	3,2 10 ⁹

4. CONCLUSIONI

In seguito all'incidente accaduto a Seveso nel 1976 viene rivisitata la normativa relativa alla prevenzione di incidenti rilevanti nell'industria chimica, che ha portato all'emanazione della Direttiva "Seveso-II" (96/82/EC). Il concetto di sostanza pericolosa viene modificato e ampliato includendo anche quelle sostanze che potrebbero formarsi accidentalmente in seguito agli incidenti. Da qui l'esigenza di sviluppare strategie sperimentali integrate che permettano di investigare con attenzione le eventuali reazioni impreviste o indesiderate che possono portare alla formazione di sostanze pericolose e al loro rilascio nell'ambiente.

In particolare l'attenzione è stata focalizzata sull'analisi del processo di decomposizione dell'etil diazoacetato mediante l'integrazione di differenti tecniche calorimetriche. Nello specifico ci si è avvalsi della Calorimetria a Scansione Differenziale a Pressione (P-DSC), che è una tecnica molto efficace in fase preliminare di studio di un processo.

L'utilizzo di uno strumento in grado di operare ad alta pressione ha permesso di minimizzare l'evaporazione di EDA e di valutare direttamente i parametri termodinamici e cinetici del processo di decomposizione. I risultati hanno mostrato che gli effetti termici dipendono dalla pressione assoluta operativa. L'analisi cinetica ha portato alla costruzione di un modello di tipo Arrhenius del primo ordine, che permette di descrivere la cinetica apparente del processo di decomposizione. I risultati evidenziano che le condizioni operative, quali pressione e velocità di riscaldamento, possono diventare fattori critici, tali da influenzare la sicurezza dei processi in cui EDA è usato come intermedio di reazione.

La definizione delle procedure e delle tecniche sperimentali per l'analisi delle reazioni non volute ed indesiderate che possono avvenire durante condizioni anomale del processo è necessaria per ottenere

dati sperimentali rappresentativi e per sviluppare le linee guida pratiche per l'applicazione dell'art. 2 della Direttiva Severo II. L'individuazione di tali tecniche è resa complessa dalla grande varietà di processi esistenti e dall'enorme numero di sostanze pericolose che possono generarsi.

Sviluppi futuri permetteranno di fissare criteri specifici per l'analisi e la simulazione delle condizioni operative che si possono verificare a seguito della perdita di controllo di un sistema chimico, in modo da permettere in maniera univoca il campionamento, l'identificazione e la quantificazione dei prodotti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances, Official Journal of the European Communities, L 10/13, Brussels, 14 gennaio 97.
- [2] Hemminger, W., Hohne, G., *Calorimetry – Fundamentals and Practice*, VCH Publisher, Weinheim, 1984.
- [3] Ampelli, C., Di Bella, D., Lister, D. G., Maschio, G., *Analisi di sicurezza di processi altamente reattivi mediante l'uso di tecniche calorimetriche integrate*, Convegno Nazionale su "Valutazione e Gestione del Rischio negli Insediamenti Civili ed Industriali (VGR 2002)", Atti del convegno, Pisa 15-17 ottobre 2002.
- [4] Clark, J. D., Shah, A. S., Peterson, J. C., Grogan, F. M. and Camden, S. K., *Application of reaction calorimetry toward understanding the large scale chemistry of ethyl diazoacetate*, *Thermochimica Acta*, 367-368, 2001, pp. 75–84.
- [5] Patai, S., *The chemistry of diazonium and diazo groups*, J. Wiley & Sons, New York, 1978.
- [6] Calvani, S., *Sviluppo di una metodologia per l'identificazione di prodotti formati durante runaway di processi chimici*, Tesi in Ingegneria Chimica, Università di Pisa, 2002.
- [7] Barontini, F., Cozzani, V., Petarca, L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2001, p. 3270.
- [8] Marsanich, K., Barontini, F., Cozzani, V., Creemers, A., e Kersten, R., *Different scale experimental techniques to approach the problem of substances generated in the loss of control of chemical systems: a study on ethyl diazoacetate decomposition*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 17, 2004, pp. 9-22.
- [9] Clark, J.D., Shah, A.S., Peterson, J.C., Patelis, L., Kersten, R.J.A., Heemskerk, A.H. , Grogan, M. and Camden, S., *The thermal stability of ethyldiazoacetate*, *Thermochimica Acta*, 386, 2002, pp. 65-72.