

UN'INDUSTRIA CON UNA CHIMICA SOSTENIBILE, PER NON PRODURRE ARMI CHIMICHE

Ferruccio Trifirò

In questa nota descriverò quali sono le possibilità per eliminare l'impiego per usi civili di sostanze tossiche che possono essere utilizzate come armi chimiche, quali l'acido cianidrico, il cloro ed il fosgene, trovando delle sostanze alternative. L'acido cianidrico ed il fosgene hanno un largo utilizzo nella produzione di monomeri per polimeri e da diverse anni sono state proposte alternative ad il loro uso. Il cloro ha diversi impieghi nella produzione di farmaci, nel trattamento delle acque, della carta e della polpa di legno, nella produzione di PVC ed è anche il coprodotto della produzione di NaOH. Anche se in alcuni processi chimici sono già state trovate alternative all'uso del cloro ed alcuni composti clorurati sono stati eliminati dal mercato per la loro tossicità è impossibile una forte riduzione del suo uso.

La Chimica Giano bifronte



Introduzione

Quando fu utilizzato il cloro in Siria molti si chiesero: ma non erano passate tutte le armi chimiche siriane da Gioia Tauro prima di essere distrutte e quindi era responsabilità dell'OPCW (l'organizzazione per la proibizione delle armi chimiche) non avere ben controllato la loro distruzione? In realtà il cloro (Cl_2), pur essendo proibito il suo utilizzo come arma chimica, a causa del suo vasto utilizzo a scopi pacifici, non è sotto controllo dell'OPCW. Sono, invece, sotto controllo dell'OPCW molte altre sostanze utilizzabili come armi chimiche o come reagenti per produrle, come per esempio i composti di arsenico, l'acido cianidrico (HCN) ed il fosgene (COCl_2).

Il contenuto di questa nota è tratto dall'ultima conferenza che ho presentato presso l'OPCW all'Aia il 20 ottobre 2017 [1], dopo sei anni di incarico come consulente scientifico. L'obiettivo della conferenza era quello di spiegare come è possibile eliminare dalla produzione industriale sostanze chimiche tossiche, che potrebbero essere utilizzate anche come armi chimiche, in particolare HCN, Cl_2 e COCl_2 . In una precedente conferenza sempre all'OPCW, pubblicata poi come articolo su questa rivista [2] dal titolo "The two faces of arsenic compounds under control of OPCW and Reach" avevo riportato anche le vie per eliminare dal mercato i composti di arsenico, eliminazione che almeno per l'Europa era stata appena realizzata con la direttiva Reach.

L'eliminazione di queste sostanze altamente tossiche, non è solo obiettivo dell'OPCW, ma rientra anche in una strategia di chimica sostenibile. La diminuzione dell'uso del Cl_2 e l'eliminazione di quello di HCN e COCl_2 dal mercato diminuirebbe il rischio di incidenti catastrofici nella loro produzione e utilizzo industriale, di formazione di sottoprodotti tossici nel loro impiego, ma anche il rischio di essere usati come armi chimiche da terroristi, o utilizzati da questi per innescare incidenti in impianti chimici e di essere impiegati da governi in conflitti come in Siria.

In questa nota farò riferimento essenzialmente a dei lavori che ho realizzato insieme ad aziende chimiche nel passato, e che non avevano a quei tempi nessun riferimento all'eliminazione di armi chimiche, ma il loro obiettivo era solo realizzare processi senza l'utilizzo di reagenti altamente tossici con produzione di sottoprodotti e coprodotti altamente

tossici e quindi avevano solo lo scopo di creare una chimica sostenibile. Volevo evidenziare nel mio intervento all'OPCW che l'eliminazione dal mercato di sostanze tossiche era anche obiettivo dell'industria da molti anni e di altre organizzazioni internazionali.

Eliminazione dei cianuri

I cianuri sono noti come veleni da molti secoli, l'acido cianidrico (HCN) ed il cloruro di cianogeno (ClCN) si legano ai metalli degli enzimi, soprattutto Fe, ed impediscono il trasporto di ossigeno e la respirazione cellulare. Durante la prima guerra mondiale sono stati usati come armi chimiche dalle truppe francesi [3]. L'HCN non era una buona arma chimica, perché era troppo volatile, per questo motivo hanno provato successivamente il ClCN, ma anche questo non è stato molto usato. Anche gli americani e gli italiani hanno utilizzato HCN contro le truppe tedesche e austriache nel 1916.

Fritz Haber, chimico tedesco (premio Nobel per la Chimica nel 1918), che aveva proposto l'uso di Cl_2 e COCl_2 come armi chimiche [3], dopo la prima guerra mondiale, è stato coinvolto nell'estrazione dell'oro dall'acqua di mare utilizzando HCN e successivamente ha brevettato l'HCN adsorbito su supporti inerti come disinfettante per prodotti agricoli con il nome di Zyklon [4]. L'HCN è molto pericoloso solo in ambienti chiusi, dove può raggiungere elevate concentrazioni. Purtroppo il Zyklon fu usato più tardi dai tedeschi (quando Haber era già morto) nella seconda guerra mondiale per eliminare nelle camere a gas i prigionieri ebrei nei lager in Polonia [4]. È anche noto che l'HCN è stato utilizzato dall'Iraq nella guerra contro l'Iran e contro i curdi nel nord dell'Iraq durante gli anni Ottanta.

Attualmente HCN è prodotto industrialmente con il processo Andrussov [5] messo a punto nel 1927 e che opera a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ con catalizzatore a base di Pt ed è la reazione catalitica che opera a più alta temperatura:

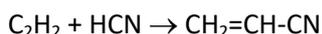


L'HCN può essere prodotto da microrganismi e dalla degradazione cianogenica di glucosidi. HCN è conosciuto sin dall'antichità; alcune piante contenenti glucosidi cianogenetici venivano usate dagli Egizi e dai Romani per eseguire condanne a morte. Oltre che a scopi suicidi od omicidi, trovavano impiego i distillati di noccioli di pesche e i distillati di lauroceraso.

L'HCN è utilizzato in grandi quantità per le seguenti reazioni industriali [6]: sintesi di acrilonitrile (monomero per fibre nitriliche e gomme ABS e per fibre di carbonio); sintesi di adiponitrile (monomero per nylon 6-6); sintesi di metilmetacrilato (monomero per le plastiche in plexiglas); sintesi di nitrili aromatici (materie prime per la sintesi di molti composti organici). Nel passato era utilizzato come insetticida di solito mediante fumigazione, ma adesso non più in Europa e in diversi altri Paesi.

La sintesi di acrilonitrile

La sintesi di acrilonitrile prima degli anni Sessanta era essenzialmente realizzata con la seguente reazione:



Dopo, a partire dagli anni Sessanta è stata utilizzata la sintesi da propilene ed NH_3 , messa a punto negli Stati Uniti dalla Sohio ed in particolare da Robert Grasselli, che alcuni fa ha scritto un articolo su questa rivista [7]. La sintesi per ammonossidazione del propilene è la seguente:



Attualmente il processo con HCN non è più utilizzato, ma c'è il pericolo che l'alto costo del petrolio possa farlo di nuovo tornare sul mercato producendo l'acetilene da carbone o da metano. Proprio per questo sono state messe a punto sintesi alternative a partire da propano, impurezza in molti gas naturali, già realizzate industrialmente e da biomasse.

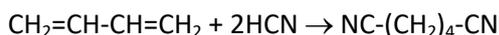
In Italia il primo impianto di acrilonitrile fu costruito da parte della SACSA/Edison nel 1961 a Marghera a partire da acetilene ed HCN e da propilene a Gela nel 1967 dall'Anic e successivamente a Priolo da Sincat a Marghera da Montedison e ad Assemini da Acrilsarda [8]. Adesso in Italia tutti gli impianti di sintesi di acrilonitrile sono stati chiusi e l'acrilonitrile viene importato.

La mia prima pubblicazione realizzata in Italia, apparsa su questa rivista, è stata proprio la sintesi di acrilonitrile dal propilene [9] con il titolo *"Ammonossidazione del propilene ad acrilonitrile"* ed in seguito collaborai su questa reazione con la SIR e l'Enichem. La sintesi di acrilonitrile è stata praticamente uno dei primi processi di chimica sostenibile.

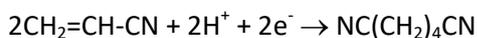
Inoltre proprio uno dei miei ultimi lavori scientifici è una review [10] sulla sintesi di acrilonitrile da biomasse scritta insieme a Robert Grasselli che aveva sviluppato il primo processo di ammonossidazione da propilene dal titolo *"Acrylonitrile from biomass - Still far from being a sustainable process"*. Quindi il processo da biomasse non sembra ancora ottimizzato ed è quindi è sempre possibile che ritorni sul mercato di nuovo il processo da acetilene ed HCN.

Sintesi di adiponitrile

L'adiponitrile è attualmente prodotto in gran parte con la seguente reazione [11]:



Alcune delle sintesi alternative proposte senza l'uso di HCN sono le seguenti:
la dimerizzazione elettrochimica dell'acrilonitrile



l'ammonossidazione dell'acido adipico



Sono stato coinvolto alcuni anni fa in un progetto di ricerca con Rhône-Poulenc Chimie (azienda francese che produce adiponitrile da butadiene e HCN per studiare la sintesi di acrilonitrile per ammonossidazione del propano:



L'interesse ad utilizzare il propano è che è una materia prima più economica del propilene da petrolio ed è presente nel gas naturale e nel GPL ed il suo utilizzo permetterebbe di ridurre il prezzo di produzione di acrilonitrile, obiettivo importante per rendere competitiva la produzione di adiponitrile con questo processo, rispetto a quello che usa HCN. Con Rhône-Poulenc ho realizzato un brevetto dal titolo *"Procédé de préparation de catalyseurs d'ammoxydation"* [12].

La sintesi di acido metacrilico

La sintesi di acido metacrilico è essenzialmente realizzata industrialmente [13] per reazione in più stadi a partire da acetone e HCN con le reazioni riportate in Fig. 1. Questo processo ha

diversi inconvenienti: l'uso di HCN, l'utilizzo di diversi stadi, la produzione di acetonecianidrina come intermedio sostanza tossica che in presenza di umidità può liberare HCN e produzione come coprodotto di solfato di ammonio in grandi quantità che è un rifiuto tossico a seguito della presenza di molti intermedi organici tossici.

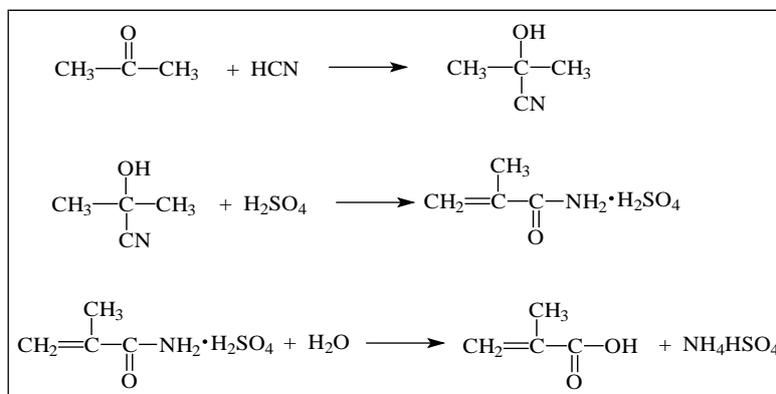


Fig. 1 - Sintesi di acido metacrilico

I processi alternativi proposti che non usano HCN sono molteplici e sono i seguenti: reazioni di condensazione a partire da etilene o da propilene per produrre metacroleina e poi ossidazione ad acido metacrilico; ossidazione di isobutene a metacroleina e poi ossidazione successiva ad acido metacrilico; ossidazione in uno solo stadio di isobutano ad acido metacrilico.

In passato ho anche collaborato con la francese Arkema (che ha ancora un impianto a Marghera che utilizza HCN), per ottenere l'acido metacrilico in un solo passaggio senza l'uso di HCN a partire da isobutano. Da questa collaborazione è stato realizzato l'articolo *"The Synthesis of Methacrylic Acid by Isobutane Oxidation: A New Route of Low Environmental Impact, Alternative to the Conventional Industrial Process"* [14].

Sintesi di benzonitrile

Un altro processo che utilizza HCN è la sintesi di benzonitrile (Fig. 2) preso come esempio per la sintesi di nitroaromatici [15]. Il benzonitrile può essere sintetizzato da benzene ioduro, benzene bromuro con CuCN.

Nel passato ho lavorato sull'ammonossidazione del toluene a benzonitrile con NH₃ ed O₂ da cui è scaturito l'articolo *"Mechanistic Analysis of Toluene Ammoxidation to Benzonitrile on Vanadium-Titanium Oxides Vanadium-zeolite catalysts for the ammoxidation of xylenes"* [16].

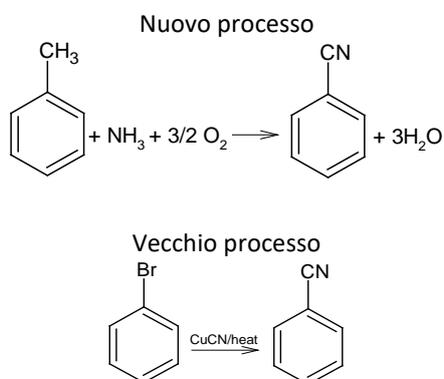


Fig. 2 - Ammonossidazione del toluene

Eliminazione del cloro

Il cloro è un reagente chimico tossico utilizzato in grandi quantità nell'industria e nei servizi. Agli inizi del Novecento, era stato sviluppato il processo elettrochimico per la produzione di NaOH da NaCl e quindi una grande quantità di Cl₂ era stata ottenuta come coprodotto. Il Cl₂ è stato utilizzato dai tedeschi come arma chimica nella prima guerra mondiale, poi in Irak nel 2007 e recentemente in Siria. Fritz Haber (premio Nobel per la Chimica nel 1918), che nel 1911 era diventato direttore dell'Istituto di Chimica Fisica ed elettrochimica di Berlino e quindi coinvolto direttamente con la produzione del cloro, lo propose come arma chimica e fu utilizzato per la prima volta il 22 aprile 1915 a Ypres dalle truppe tedesche sotto la sua supervisione. Haber era presente nel campo di battaglia, controllando le operazioni di distribuzione da bombole di cloro [3]. Il Cl₂ fu utilizzato anche perché le truppe tedesche mancavano di esplosivo, ne avevano consumato in grande quantità all'inizio del conflitto e perché c'era una guerra di trincea. Come arma chimica il cloro ha il vantaggio che non deve essere sintetizzato, quindi è a basso costo.

Il Cl₂ attualmente è prodotto nel mondo per elettrolisi di NaCl con il processo a membrana in maggiore quantità ed in minore misura con il processo a diaframma e con il processo a mercurio, l'utilizzo di quest'ultimo sta fortemente diminuendo per la tossicità del mercurio [17]. Nella produzione di Cl₂ si coproduce NaOH e H₂ ed il Cl₂ ha le seguenti applicazioni industriali [18]:

- 1) come reagente in molte reazioni, ma senza rimanere nel prodotto finale formando in gran parte HCl come coprodotto;
- 2) come reagente rimanendo nel prodotto finale;
- 3) come agente di purificazione o disinfestazione fuori dall'industria chimica.

In particolare, il Cl₂ è utilizzato nell'industria farmaceutica in maggiore quantità non rimanendo nel prodotto finale e rimanendo in minore misura nel prodotto finale, nella produzione di PVC che è una delle plastiche più usate e nel trattamento non solo delle acque, ma anche della carta e nella pasta di legno. In tutte queste applicazioni è difficile trovare alternative all'uso del Cl₂. Inoltre il Cl₂ è coprodotto nella produzione di NaOH reagente molto utile e non eliminabile dal mercato.

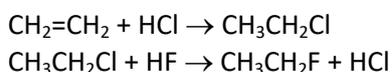
Riporterò alcuni esempi di sostituzione del cloro nell'industria chimica come reagente per produrre intermedi, senza rimanere nel prodotto finale e le motivazioni di questi cambiamenti sono tutte state motivate dal desiderio di eliminare la formazione di sottoprodotti clorurati tossici che possono avere un forte impatto ambientale.

Nel marzo 2009 Basf e Dow Chemical [18] hanno avviato un nuovo impianto a Anversa dove il propilene è ossidato ad epossido con perossido di idrogeno processo alternativo a quello ampiamente utilizzato tramite la sintesi di epicloridina sintetizzata per reazione fra Cl₂ e propilene. La reazione alternativa utilizzata è la seguente:

Un altro processo per la produzione di ossido di propilene che non usa Cl₂ era stato sviluppato molti anni fa negli Stati Uniti, è la epossidazione con terbutilidroperossido, ma ha lo svantaggio della coproduzione di isobutanolo, che non tutti possono trovare un utilizzo.

Avevo lavorato negli anni Settanta con la società francese Société Pétrole d'Aquitaine ed ho prodotto con loro un brevetto [19] dal titolo: *"Perfezionamento ai procedimenti di epossidazione delle olefine con idroperossidi e relativi sistemi catalitici altamente selezionati"*.

Un'altra reazione in cui viene impiegato il Cl₂ come intermedio è la produzione di composti fluorurati attraverso la seguente reazione:



Ho realizzato insieme all'industria italiana Ausimont (ora Solvay) un programma di ricerca con l'obiettivo di realizzare un processo senza l'uso di cloro per ossifluorurazione usando questa reazione:



Su questa tematica è stato pubblicato un articolo [20] dal titolo *"Preparazione di fluoruri di metalli di transizione come catalizzatori per la produzione sostenibile dell'ambiente"*. Anche in questa ricerca l'obiettivo era di eliminare sottoprodotti tossici clorurati.

Infine diversi composti clorurati sono stati eliminati dal mercato dalla Convenzione di Stoccolma firmata nel 2001 da 187 nazioni [21]. La Convenzione ha deciso di eliminare dal mercato 23 sostanze organiche perché sono POPs (sostanze inquinanti organiche persistenti) che sono sostanze tossiche stabili che evaporano e migrano in paesi freddi. Fra queste sostanze ci sono 12 composti clorurati utilizzati in gran parte come pesticidi ed anche la diossina sottoprodotto della combustione di rifiuti. Solventi alogenati sono stati eliminati anche dal Regolamento Reach in Europa.

Il Cl₂ è utilizzato anche in grande quantità nella disinfezione dell'acqua [22] delle piscine e sono stati proposti i seguenti diversi reagenti alternativi: perossidi, generatori di ozono e composti di bromo che sembrano l'alternativa migliore al cloro.

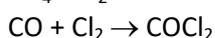
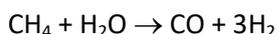
Eliminazione del fosgene

Il COCl₂ è stato sintetizzato per la prima volta nel 1812 da Davy a partire da CO e Cl₂ in presenza della luce e per questo prese il nome di fosgene dal greco *phos* (luce) e *gene* (nato) ed ha cominciato ad essere utilizzato agli inizi del Novecento per la sintesi di pitture e vernici, in particolare da parte della Basf in Germania [23]. La tossicità del fosgene è data essenzialmente dalla produzione di HCl per idrolisi e questo irrita fortemente le mucose delle vie respiratorie portando alla morte per soffocamento e per questo è sempre prodotto dove è utilizzato per eliminare il rischio di emissioni durante il trasporto.

Il COCl₂ è stato usato come arma chimica durante la prima guerra mondiale in miscela con il cloro per facilitare la sua dispersione essendo molto denso [3]. Il COCl₂, anche se non è noto come il gas mostarda o iprite come arma chimica, è stato quella che ha ucciso molte più persone. Tra le sostanze chimiche utilizzate nella prima guerra mondiale, circa l'85% delle 100.000 morti causate da armi chimiche è stata causata da fosgene.

Fritz Haber è stato coinvolto nel proporre il COCl₂ come arma chimica alle truppe tedesche, ma anche un altro padre della chimica il francese Victor Grignard (premio Nobel della Chimica del 1912) propose il un'industria francese alle truppe francesi sviluppando una nuova sintesi: il COCl₂ fu impiegato la prima volta dai francesi nel 1915 contro le truppe tedesche attraverso il lancio di apposite bombe [3]. L'anno successivo il 29 giugno 1916, gli italiani sul Monte San Michele, subirono per la prima volta un attacco chimico da parte degli austro-ungarici con il COCl₂. In questo caso però le bombole di gas non furono lanciate, ma vennero aperte creando così una nube tossica che venne poi sospinta dal vento. L'Italia ha utilizzato il COCl₂ nella guerra di Abissinia nel 1935 e successivamente fu utilizzato dall'Iraq.

La sintesi industriale del fosgene è:



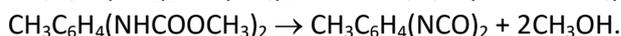
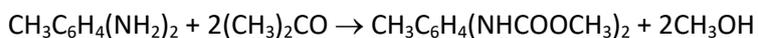
La prima reazione ha un largo utilizzo soprattutto per la produzione di idrogeno, mentre il secondo stadio è specifico per la sintesi di COCl₂ ed avviene sui 150-200 °C catalizzato da

carbonio attivo [24]. Gli usi principali del COCl_2 sono: la sintesi di isocianati come toluene diisocianato (TDI) e metilen difenil diisocianato (MDI) monomeri per la produzione di poliuretani e di carbonati aromatici e monomeri per la produzione di policarbonati [25].

A differenza della mia posizione con i precedenti gas tossici, non ho mai lavorato su sistemi alternativi all'uso del COCl_2 ma invece ho scritto articoli in difesa del suo utilizzo nell'impianto di produzione di toluendiisocianato nel sito petrolchimico di Marghera. C'era stato un referendum nel 2005 contro l'uso del cloro e del fosgene a Marghera (dopo un incidente nell'impianto di fosgene) e subito dopo il referendum l'azienda americana (la Dow) che aveva in mano l'uso del COCl_2 decise di chiudere l'impianto. Ho scritto proprio un articolo prima della chiusura definitiva dell'impianto da parte di Dow spinto da un sindacalista Angiolo Francini preoccupato di un effetto domino di chiusura di altri impianti al petrolchimico. Il titolo dell'articolo era *"L'orgoglio di sapere gestire prodotti pericolosi. Come operare in sicurezza con il fosgene"* [26]. Ho scritto anche un secondo articolo dal titolo *"Scompare anche la chimica dei poliuretani in Italia: la grande beffa"* [27] che ho scritto sempre su questa rivista quando la Dow aveva mandato l'avviso che avrebbero costruito un impianto come quello di Marghera insieme alla Basf in Europa, dopo avere chiuso quello di Marghera per sovrapproduzione. Uno dei motivi della chiusura poteva essere anche stato la paura di un attentato terroristico. Con il sindacalista Francini ho scritto subito dopo la chiusura dell'impianto che utilizzava fosgene un'altra nota dal titolo *"Presente e futuro del petrolchimico di Marghera"* [28] dove si erano fotografati i diversi interventi necessari per salvare il petrolchimico di Marghera. Alla morte di Francini avvenuta qualche anno fa nell'ultimo saluto nella chiesa di Martellago, gremita da centinaia di persone era stato detto di lui *"L'ultima colonna del Petrolchimico, da sempre a fianco dei lavoratori, uno degli esponenti migliori delle Acli"*.

Dell'impianto che utilizzava fosgene a Marghera mi aveva colpito l'alto livello di sicurezza e nell'articolo [26] avevo scritto che l'impianto era un esempio di tolleranza zero per tutte le emissioni tossiche ed era a basso rischio infatti operava rispettando: la sicurezza attiva (ad ogni recipiente un altro vicino vuoto per possibili travasi, valvole di sicurezza e dischi di rottura con sistemi di abbattimento del fosgene con NaOH etc.); la sicurezza passiva (apparecchiature a doppia parete, edifici e contenitori a chiusura ermetica etc.); la sicurezza gestionale (ovunque sistemi di allarmi e monitoraggio e formazione accurata del personale). L'impianto ovviamente non garantiva la sicurezza intrinseca che poteva essere rispettata solamente utilizzando un reagente diverso dal fosgene. Nella letteratura scientifica e brevettuale erano riportati i seguenti processi di sintesi di toluendiisocianato che non utilizzavano fosgene: la carbonilazione riduttiva, la carbonilazione ossidativa e la sintesi con dimetilcarbonato. I primi due processi utilizzavano CO e catalizzatori molto costosi.

Nell'articolo era stato suggerito di cambiare il processo utilizzando la sintesi con dimetilcarbonato. Le reazioni coinvolte nella sintesi con dimetilcarbonato sono le seguenti:



Questa terza via sembrava la migliore perché opera a bassa temperatura e pressione ed usa catalizzatori poco costosi, inoltre i primi due stadi del processo con fosgene ossia la sintesi del nitro benzene e dell'ammina non dovevano essere modificati.

Quindi per Marghera avevo proposto che si poteva eliminare il fosgene e utilizzare questo terzo processo per realizzare anche una sicurezza intrinseca, ma che comunque, per non illudere troppo la popolazione, avevo scritto che bisognava aspettare almeno quattro anni, per costruire un impianto dimostrativo di dimensioni di 1/10 di quello industriale per garantire la validità del nuovo processo.

Conclusioni

La convenzione dell'OPCW non solo è importante per spingere l'industria a fare ricerca per eliminare le sostanze tossiche che possono essere utilizzate come armi chimiche, ma che sono anche pericolose per gli addetti alla produzione, per i cittadini vicini agli impianti e per l'ambiente. Quindi per aumentare il livello di sicurezza degli impianti è opportuno minimizzare la presenza di sostanze utilizzabili come armi chimiche. Quindi il ruolo dell'OPCW è quello di aumentare la sicurezza della produzione chimica .

BIBLIOGRAFIA

- [1] https://www.opcw.org/fileadmin/OPCW/SAB/en/sab-26-01_e_.pdf (subitem 7d)
- [2] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2013, **95**(7), 82.
- [3] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2015, **97**(2), 15.
- [4] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2015, **97**(3), 53.
- [5] <https://www3.epa.gov/ttnecas1/regdata/EIAs/Cyanideeia.pdf>
- [6] <https://www.scribd.com/document/223590447/production-of-acrylonitrile>
- [7] R.K. Grasselli, *La Chimica e l'Industria*, 2012, **94**(9), 25.
- [8] G. Trinchieri, *Industrie Chimiche in Italia dal 1800 al 2000*, 2001, Arvan, Mira (VE).
- [9] I. Pasquon, F. Trifirò, P. Centola, *La Chimica e l'Industria*, 1967, **49**(11), 1151.
- [10] K. Grasselli, F. Trifirò, *Topic in Catalysis*, 2016, **59**(17-18), 1651.
- [11] https://www.researchgate.net/publication/279153496_A_review_of_adiponitrile_industrial_production_processes_and_associated_atom_economies
- [12] S. Albonetti, G. Blanchard *et al.*, France Patent 2,721,598 (1994).
- [13] http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/Tecnologia_e_Scienze_applicate/enciclopedia/inglese/inglese_vol_2/615-686_ING3.pdf
- [14] F. Cavani, E. Etienne *et al.*, 1st World Congress on "Environmental Catalysis-For a better World and Life", Pisa, maggio 1995, Atti p. 439.
- [15] <http://www.nature.com/articles/ncomms5123/tables/1>
- [16] P. Cavalli, F. Cavani *et al.*, *Ind. & Eng. Chem., Research*, 1987, **26**(4) 804.
- [17] <http://www.eurochlor.org/the-chlorine-universe/how-is-chlorine-produced.aspx>
- [18] <https://www.chemicalsafetyfacts.org/chlorine-post/>
- [19] F. Trifirò, S. Notarbartolo, I. Pasquon applicazione prioritaria 20735 A1971 brevetto italiano 919509.
- [20] M. Bernardi, A. Beghin *et al.* (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2006, **162**, 993.
- [21] <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>
- [22] <http://articles.bluehaven.com/3-ways-to-sanitize-your-pool-without-the-typical-chlorine-risks>
- [23] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082495X07800102>
- [24] www.prepchem.com/synthesis-of-phosgene/
- [25] http://www.c-f-c.com/specgas_products/phosgene.htm
- [26] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2005, **87**(8), 24.
- [27] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2006, **88**(10), 48.
- [28] F. Trifirò, A. Francini, *La Chimica e l'Industria*, 2006, **88**(9), 18.