ASPETTI DI PROCESSO IN CATALISI OMOGENEA

Mario Marchionna
EniTecnologie SpA
San Donato Milanese (MI)
mario.marchionna@enitecnologie.eni.it

Nel passaggio di scala dal laboratorio all'impianto industriale in un processo di catalisi omogenea, alcuni aspetti giocano un ruolo assai importante: tra questi verranno brevemente descritti il disegno del reattore, la separazione dal prodotto del catalizzatore ed il riciclo di quest'ultimo.

La catalisi omogenea con metalli di transizione si è sviluppata industrialmente in stretto parallelismo alla crescita della chimica organometallica come scienza (1). Prove convincenti del suo impatto sono rappresentate dai milioni di prodotti ottenuti annualmente con questo genere di processi: prodotti da oxo-sintesi, tereftalati, acido o anidride acetica, acetaldeide…
Nonostante questo, si deve riconoscere che la catalisi eterogenea domina comunque il palcoscenico industriale, coprendo circa l'85% di tutti i processi catalitici industrialmente applicati.
Uno degli aspetti che più limitano la catalisi omogenea in questo confronto è sicuramente la presenza di un solvente (o più in generale di un mezzo liquido) che, da una parte, comporta una difficile e costosa separazione del catalizzatore e dall'altra implica una limitazione al campo di temperature di applicazione (≤200-250 °C). Considerato tutto ciò, l'attenzione sarà focalizzata nel seguito sui tre principali aspetti di processo che giocano un ruolo importante nel trasformare un processo di catalisi omogenea di laboratorio in un'applicazione commerciale di successo: il disegno del reattore (del quale si tratteranno solo i principi basilari), la separazione dei prodotti e del catalizzatore, ed il riutilizzo di quest'ultimo (2). Qualche accenno verrà anche dato ad altri aspetti rilevanti (per esempio disattivazione del catalizzatore).
Infine, sulla base dell'esperienza dello scrivente verrà riportato un esempio specifico di applicazione di quanto descritto prima in maniera teorica.

Disegno del reattore

Le reazioni catalitiche in fase omogenea sono in genere condotte o in reattori agitati o in reattori tubolari. I primi offrono un notevole grado di rimescolamento mentre i tubolari operano in condizioni *plug flow*. Le concentrazioni dei reagenti sono uniformi su tutto il reattore nel primo caso (particolarmente adatto per reazioni di ordine zero nel reagente) mentre sono decrescenti lungo la lunghezza del tubo nel secondo caso.

Reattori agitati

Il principale aspetto da tenere in considerazione è quello di avere una buona miscelazione, soprattutto in presenza di una fase gas che deve essere ben dispersa nel liquido. Una buona miscelazione favorisce inoltre un trasferimento di calore uniforme.
Un reattore agitato è costituito generalmente da un cilindro, spesso provvisto di deviatori di flusso per evitare la formazione di vortici durante l'agitazione. Un distributore è in genere presente sul fondo per introdurre il gas nella fase liquida.
Il trasferimento di calore viene gestito tramite l'impiego di camice riscaldanti o di serpentini ad immersione.
Quando l'agitatore viene impiegato, sono disponibili differenti disegni (2): specialmente per le reazioni di polimerizzazione, agitatori di disegno sofisticato sono i migliori per fronteggiare l'aumento di viscosità nel mezzo liquido e per governare il notevole sviluppo di calore (3). In alcuni casi si può fare a meno dell'agitatore come in qualche reazione di carbonilazione (processo Eastman Kodak per la produzione di anidride acetica); in questo caso, il gas viene insufflato nel liquido ed il desiderato regime fluodinamico è ottenuto in assenza di agitazione meccanica.

Reattori tubolari

Il reagente è inviato da un'estremità del tubo con l'ausilio di una pompa e la fase ricca nel prodotto è rimossa dall'altra estremità del tubo. Gli altri reagenti, se ve ne sono, possono essere introdotti o all'entrata del reattore (equi-corrente) o all'uscita dello stesso (contro-corrente). Il tubo può essere riempito con dei solidi inerti per favorire una migliore miscelazione. Il calore è in genere rimosso (o addizionato) tramite tubi raffreddanti (o riscaldanti) posizionati parallelamente al reattore, oppure per mezzo di scambiatori di calore esterni.

Trasferimento di massa

Le reazioni operanti in fase gas-liquido (comuni ad una gran parte di processi operanti in catalisi omogenea) richiedono che il gas reagente sia efficacemente trasferito alla fase liquida. Questo passaggio è poi seguito dalla diffusione delle specie reagenti alla fase liquida in cui è sciolto il catalizzatore.
Questi processi di trasferimento di materia dipendono da alcune variabili, segnatamente la temperatura, l'idrodinamica della bolla, l'attività del catalizzatore e le proprietà fisiche della fase liquida, come densità, viscosità, solubilità del gas in tale fase e tensione interfacciale. In genere, nei processi industriali operanti con catalisi omogenea, la velocità di reazione è controllata dalla reazione chimica, che è lo stadio più lento; però, per reazioni molto veloci come i processi di trasferimento protonico, la velocità di diffusione può giocare un ruolo importante. Una rassegna più comprensiva sui regimi cinetici in catalisi omogenea può essere trovata altrove (4).

Materiali di costruzione

La corrosione costituisce un'importante preoccupazione nei processi industriali; catalizzatori di metalli di transizione e soprattutto alcuni co-catalizzatori facilitano l'insorgere di fenomeni di corrosione. I reattori sono generalmente di acciaio inossidabile AISI 316 ma quando necessario viene impiegato l'Hastelloy C.
Quest'ultimo è un materiale ideale quando sono presenti alogeni ed acidi (come nella carbonilazione del metanolo ad acido acetico), però costa 3-4 volte di più dell'acciaio 316.

Separazione del prodotto e recupero/riciclo del catalizzatore omogeneo

La separazione del prodotto dai reagenti non presenterebbe nulla di diverso dalle normali operazioni di una sintesi organica, se non fosse per la presenza del catalizzatore omogeneo; le operazioni unitarie sono quelle tipiche: distillazione, estrazione liquido-liquido o gas-liquido, filtrazione…
La presenza del catalizzatore in fase liquida complica però fortemente la materia poiché anch'esso deve essere separato e questo deve essere fatto cercando di preservarne la stabilità quanto più possibile.
In molti processi industriali di catalisi omogenea un efficiente recupero del catalizzatore metallico è quindi essenziale per la fattibilità commerciale della tecnologia, sia quando sono presenti metalli preziosi, sia per prevenire ogni problema di inquinamento a valle, come la contaminazione del prodotto, l'avvelenamento di altri catalizzatori, la deposizione di metalli su unità di processo, trattamento effluenti…
Diverse tecniche sono oggetto di considerazione industriale per il recupero del catalizzatore dal mezzo di reazione, che descriverò brevemente nel seguito.

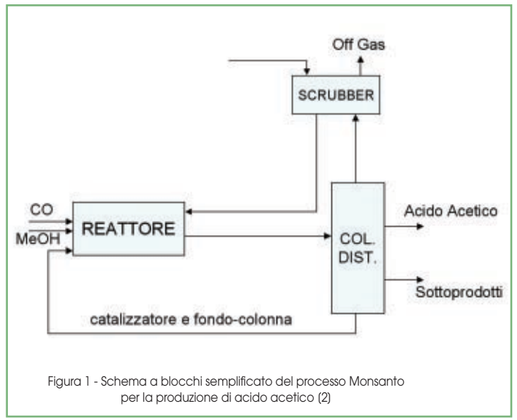


Figura 1 - Schema a blocchi semplificato del processo Monsanto per la produzione di acido acetico (2)

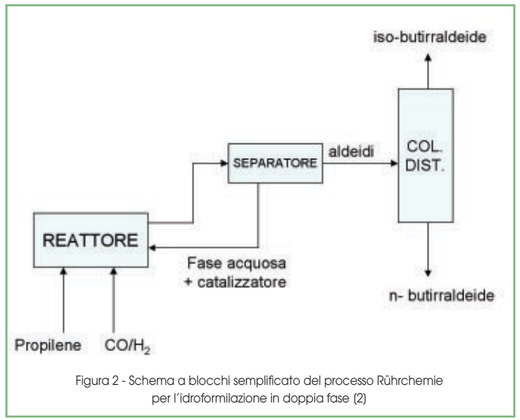


Figura 2 - Schema a blocchi semplificato del processo Rührchemie per l'idroformilazione in doppia fase (2)

Catalizzatori operanti "once-through"

Questo è il tipico caso quando si è in presenza di un catalizzatore estremamente attivo ed il metallo è presente in basse concentrazioni e non è troppo costoso, ad esempio nei processi di polimerizzazione o nel processo Dimersol-G (5). Per quest'ultimo, il catalizzatore è precipitato dal mezzo di reazione, filtrato e poi distrutto.
Alternativamente, il catalizzatore precipitato e rimosso dai prodotti di reazione può essere convertito in una forma attiva (complessi oleosolubili o simili) e riciclato al reattore, come per esempio nel processo di idroformilazione al cobalto. In alcuni processi di polimerizzazione, dove il catalizzatore è molto efficiente e viene quindi impiegato in concentrazioni irrisorie, il catalizzatore rimane nel prodotto, senza il bisogno di operare i processi di distruzione e rimozione.

Distillazione del prodotto

Quando il prodotto è molto volatile (ad esempio l'acetaldeide nel processo Wacker), il prodotto può essere facilmente distillato dalla miscela di reazione a pressione normale o applicando il vuoto a temperature moderate. In entrambi i casi il catalizzatore non viene esposto a temperature eccessive, si mantiene quindi stabile e può essere riciclato al reattore insieme ai fondi di distillazione.
Questo è il caso più usuale per separare il catalizzatore dal prodotto e per riciclarlo in reazione, come riportato ad esempio in Figura 1 per la carbonilazione del metanolo rodio-catalizzata; ovviamente, per prodotti molto alto-bollenti o per catalizzatori poco stabili, questo schema di separazione non è praticabile.

Estrazione liquido/liquido del catalizzatore

Il catalizzatore può anche essere estratto dalla miscela di reazione con un solvente di differente polarità, come ad esempio nel processo DuPont per la sintesi di adiponitrile da butadiene o nel processo SHOP (Shell Higher Olefin Process). Questo metodo è particolarmente utile nel caso di prodotti altobollenti.

Reazione in doppia fase liquido-liquido

Questa è un'estensione del metodo precedente: la reazione è condotta in presenza di due solventi immiscibili fra loro, come ad esempio nel processo Rührchemie di idroformilazione, dove il catalizzatore è un complesso idro-solubile di rodio sciolto nella fase acquosa, mentre il propilene e l'aldeide prodotta sono nella fase organica. La separazione del catalizzatore è così facilmente ottenuta per decantazione (Figura 2). È questo probabilmente il più famoso caso di semplificazione degli aspetti di recupero del catalizzatore omogeneo e sarà estesamente discusso, insieme a delle soluzioni alternative, nel prossimo paragrafo.

Metodi innovativi per il recupero e riciclo del catalizzatore omogeneo

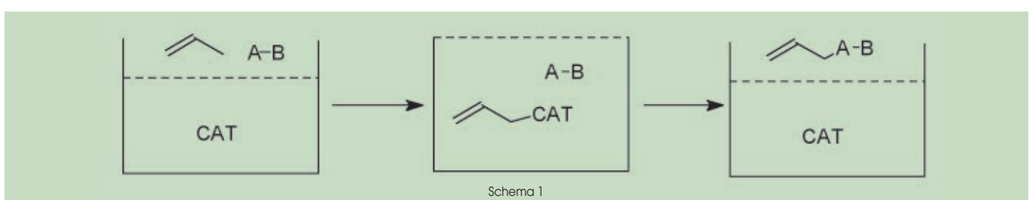
Due approcci sono stati principalmente considerati per superare i problemi del recupero del catalizzatore (6-8): l'eterogeneizzazione del catalizzatore su supporti solidi e la catalisi multifase.

Eterogenizzazione del catalizzatore su supporti solidi

Negli ultimi trent'anni numerosi articoli hanno trattato l'opzione di eterogeneizzare catalizzatori omogenei su supporti organici o inorganici (1). In linea di principio, il maggior vantaggio di questo approccio è costituito dalla facilità di separazione e riciclo del catalizzatore; d'altra parte, metalli e leganti sono spesso eluiti nel mezzo liquido e, in generale, si osserva una perdita di attività.
Finora, nessun processo è stato realizzato su larga scala impiegando questo approccio; si deve però ricordare che recentemente UOP e Chiyoda hanno sviluppato una nuova tecnologia (denominata *Acetica* e licenziata) per la sintesi di acido acetico per carbonilazione del metanolo. Il catalizzatore eterogeneizzato consiste di un complesso di rodio ancorato su una resina poli-vinil-piridinica, resistente a temperature e pressioni elevate (9); il complesso di rodio è in equilibrio tra la fase omogenea e quella solida ma l'equilibrio è fortemente spostato verso quest'ultima, per cui il catalizzatore è virtualmente immobilizzato. È stata riportata assenza di disattivazione dopo operazioni in continuo per più di 7.000 h.

Catalisi multifase

Il principio di questo approccio risiede nel fatto che il catalizzatore è *immobilizzato* in una fase liquida (acqua, solventi fluorurati, liquidi ionici…) mentre i prodotti idrocarburici si separano in una seconda fase. La fase contenente il prodotto è priva di catalizzatore e può essere facilmente separata, facilitando così il riciclo della fase catalitica (Schema 1). Differenti sottocasi possono essere presi in considerazione all'interno di questo schema generale:
- la catalisi omogenea è seguita da un'estrazione selettiva con una seconda fase;
- non viene aggiunta una seconda fase ma il prodotto ha caratteristiche tali che favoriscono la sua separazione dall'altra fase; que-



Schema 1

st'ultimo caso è tipico del processo SHOP (7, 10, 11), dove l'etilene è solubile nella fase polare mentre gli oligomeri superiori non lo sono.
Come riportato nel seguito, la catalisi in doppia fase è stata dimostrata negli ultimi trent'anni per diversi solventi.

Fase acquosa - Numerosi esempi di catalisi bifasica sono stati riportati in letteratura ma gli unici che finora hanno dato luogo a processi di rilevanza commerciale sono in doppia fase organico-acquosa: il processo Rührchemie di idroformilazione con complessi idro-solubili di rodio (12) e il processo Kuraray per la sintesi di *n*-ottanolo per telomerizzazione del butadiene con acqua, seguita dall'idrogenazione dell'ottadienolo (13). Malgrado questi successi, nei primi anni Novanta ci si aspettava forse qualcosa di più; devono però essere considerate alcune limitazioni (14), per esempio la stabilità del catalizzatore, spesso assai critica, e la limitata solubilità in acqua della maggior parte dei reagenti organici. Propilene e butadiene sono sufficientemente solubili in fase acquosa, per cui la reazione può facilmente avvenire all'interfaccia; in altri casi invece le limitazioni diffusive sono eccessive. Proprio a causa di queste limitazioni, differenti approcci sono stati recentemente presi in considerazione, come riportato nel seguito.

Solventi fluorurati - Solventi perfluorurati possono dar luogo facilmente a sistemi bifase; il catalizzatore stesso è in genere per-fluorurato e rimane nella fase fluorurata. Il concetto fu dimostrato da Horvath (15) ma finora nessun successo industriale è stato ottenuto, anche perché è difficile trovare un sistema ideale che confini i prodotti totalmente fuori dalla fase fluorurata (16). Ulteriore lavoro è quindi necessario per disegnare il solvente fluorurato ideale, ottimizzandone le caratteristiche di solubilità e polarità (17).

Liquidi ionici - Questi composti sono liquidi a temperatura ambiente. Proprio per la loro caratteristica ionica non hanno un'apprezzabile tensione di vapore e non presentano quindi i problemi di volatilità che affliggono i tradizionali solventi organici; inoltre favoriscono una più facile separazione e riciclo del catalizzatore. Questi composti possono essere facilmente disegnati per ottenere le caratteristiche desiderate (18) e già un processo petrolchimico è disponibile per essere licenziato (anche se licenze non sono ancora state concesse): il *Difasol* di IFP (19) per la dimerizzazione dei *n*-buteni ad otteni con catalizzatori a base di nichel.
D'altra parte, ci vorrà del tempo per il successo commerciale di questo approccio, in quanto poco è noto riguardo gli stessi composti ionici, soprattutto per quanto riguarda le caratteristiche di tossicità (20). Un altro aspetto critico è rappresentato dal loro costo, sicuramente più elevato dei tradizionali solventi organici.

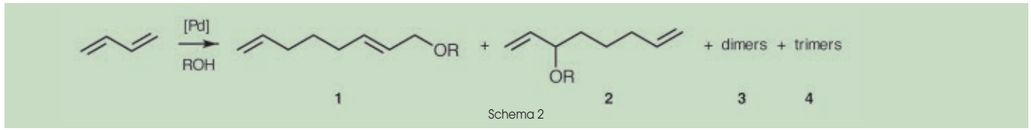
Altri approcci - Tra questi si ricorda l'impiego di CO_2 supercritica come un nuovo solvente "pulito" per operare in catalisi omogenea (21), oppure l'ancoraggio di complessi organometallici a strutture organizzate come micelle o simili (6, 22).

Disattivazione del catalizzatore omogeneo

Nell'area della catalisi omogenea c'è sempre stata meno attenzione, e certamente minor attenzione focalizzata, per gli aspetti di stabilità, decomposizione e rigenerazione del catalizzatore di quanto ce ne sia nel campo della catalisi eterogenea. D'altra parte, anche per la catalisi omogenea e per le sue molte applicazioni industriali, la stabilità del catalizzatore costituisce un aspetto chiave, assai simile in importanza ad attività e selettività. Nell'industria molta attenzione è quindi indirizzata a questo aspetto della catalisi omogenea anche se gli studi relativi non sono facilmente rintracciabili nelle riviste scientifiche e spesso neppure nella letteratura brevettale, costituendo questo un tipico aspetto di know-how.
Per nostra fortuna, è stata però recentemente pubblicata un'eccellente rivista sui meccanismi di disattivazione dei catalizzatori omogenei (23); nel seguito ne riporterò solo i più comuni.

Decomposizione a metalli

La formazione di un precipitato metallico è il più comune meccanismo di disattivazione di un catalizzatore omogeneo. La precipitazione è in genere causata dalla decomposizione o perdita di leganti (CO, H_2…), o anche dall'eliminazione riduttiva di HX o altri frammenti.



Schema 2

Decomposizione del legante

Molti processi catalitici omogenei raggiungono elevate attività e selettività grazie alla presenza di specifici leganti: quindi, la loro decomposizione è assai nociva per l'efficacia del processo. Tipici meccanismi di disattivazione sono dovuti all'ossidazione del legante (specialmente di fosfine ossidate da impurità presenti nelle cariche olefiniche come l'ossigeno stesso, perossidi…), ma anche alla decomposizione del legante, ad esempio la trifenilfosfina che viene spesso degradata a specie fosfuriche per perdita di derivati fenilici (benzaldeide, difenile) o i fosfiti che vengono facilmente idrolizzati in presenza di acidi.

Siti "dormienti"

Un altro tipico meccanismo di inibizione è costituito dalla formazione dei siti cosiddetti "dormienti": ad esempio, in reazioni con olefine, impurezze dieniche o acetileniche favoriscono la formazione di specie π-alliliche che non permettono l'attivazione dell'olefina.

In conclusione, la decomposizione dei catalizzatori omogenei gioca un ruolo fondamentale nel determinare il successo (o meno) di un processo industriale. Come particolare raccomandazione, ricordo che un'attenzione particolare non deve essere rivolta solo alle condizioni di reazione ma anche (e forse soprattutto) alle condizioni in colonna di distillazione dove avviene la separazione del catalizzatore da reagenti e prodotti. Poiché la temperatura ha una notevole influenza nel favorire la maggior parte dei meccanismi decompositivi, un'attenzione particolare deve essere dedicata proprio a questa sezione. Inoltre, una stringente purificazione della carica (specialmente per olefine, monossido di carbonio…) è spesso richiesta per evitare la disattivazione; si deve osservare che questo aspetto è spesso più difficile da governare in laboratorio che in un impianto industriale.

Sintesi del catalizzatore omogeneo

Concludendo, riporto anche qualche breve cenno qualitativo su come viene generato il catalizzatore. Gli ingredienti principali sono, in genere, un complesso (sale) metallico, un legante, con la possibile presenza di un co-catalizzatore. Si può scegliere tra due opzioni: quella di generare il catalizzatore in situ a partire da precursori commercialmente disponibili o di partire direttamente da un precursore preformato (ex situ), assai vicino come formulazione al catalizzatore direttamente operante in fase liquida. In genere, è una questione di costo a governare la scelta e la via in situ viene preferita perché più economica, soprattutto per i processi a larga scala; nel caso di applicazioni più fini può però essere necessario ricorrere a precursori ottenuti ex situ via sintesi anche sofisticate (24). Non si deve infine dimenticare che il legante è spesso un ingrediente chiave e può essere di gran lunga più costoso della controparte metallica.

Aspetti di sicurezza - Trattamento effluenti

Per quanto riguarda la sicurezza, non esiste alcuna peculiarità nei processi con catalisi omogenea rispetto a qualunque altro processo industriale; nel seguito si darà qualche esempio, ma soprattutto per ricordare che questo è un aspetto da tenere in dovuto conto. Ad esempio, alcuni catalizzatori come i metallo carbonili ($HCo(CO)_4$ e $Ni(CO)_4$) sono tossici e devono essere trattati con particolare attenzione, sia in normale operazione sia nel trattamento degli effluenti.
Per quanto riguarda questi ultimi, si deve ricordare che una buona parte dei processi catalitici omogenei implica la presenza di metalli di transizione e i limiti permessi negli effluenti non superano in genere la ppm di metallo residuo; ciò comporta una grande cura nella rimozione dei metalli dalle correnti. In genere, si precipita il metallo nella corrente liquida sotto forma di sale e lo si rimuove per filtrazione (o decantazione) confinando poi il sale in appositi serbatoi.

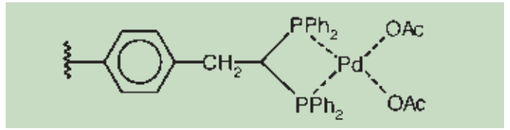
Case history: telomerizzazione del butadiene con catalizzatori al palladio

Sulla base della mia personale esperienza, tratterò nel seguito un caso specifico per esemplificare alcuni degli aspetti finora descritti su un piano teorico. Recentemente abbiamo ri-investigato la reazione di telomerizzazione del 1, 3-butadiene con alcoli (Schema 2) impiegando catalizzatori omogenei di palladio in presenza di monofosfine come leganti ancillari (25); in particolari condizioni operative si ottiene la sintesi selettiva di eteri ottadienilici (**1** e **2**) rispetto a ottatrieni (**3**) e trimeri del butadiene o anche telomeri superiori (**4**). Gli eteri ottadienilici, una volta saturati, possono essere precursori per 1-ottene o per componenti ossigenati per diesel. Lo studio dell'effetto del legante mise in luce che le fosfine alchiliche (fortemente elettron-donatrici, stericamente poco ingombrate ed impiegate con un rapporto molare P/Pd circa unitario) sono di gran lunga le preferite per ottenere conversioni e selettività quasi totali nei prodotti desiderati

Engineering Aspects in Homogeneous Catalysis

ABSTRACT

Attention is focussed on the engineering aspects that play an important role in translating a homogeneously-catalyzed laboratory process to a successful commercial one: reactor design, product and catalyst separation, and reuse of the latter comprising a description of alternative techniques to pure homogeneous catalysis. Some hint will be also given to other relevant aspects such as catalyst deactivation… Finally, a case history will be briefly described.



(25, 26). Così, dopo aver ottimizzato il sistema di reazione, il nostro interesse si rivolse alla risoluzione del problema del riciclo del catalizzatore per cercare di sviluppare il processo (il quale non venne poi sviluppato ma per considerazioni indipendenti dalla tecnologia). Impiegando fosfine altobollenti (più stabili ad alta temperatura) come $nHex_3P$, Oct_3P, $DodEt_2P$, scoprimmo che era praticamente impossibile operare una distillazione atmosferica perché la temperatura era troppo alta (200 °C) ed il sistema catalitico si decomponeva a palladio metallico. Operando *in vuoto*, il sistema era più stabile poiché la temperatura era più bassa (100-110 °C); trovammo però un'altra soluzione, più idonea al nostro caso che prevedeva l'integrazione della telomerizzazione con processi a valle, impiegando notevoli eccessi di metanolo che permettevano la distillazione dei prodotti dal catalizzatore, operando comunque a temperature relativamente basse (< 120 °C) e a pressioni supra-atmosferiche (27). Un altro problema che incontrammo fu l'ossidazione del legante fosfinico a fosfin-ossido con conseguente perdita di attività; dimostrammo però che, operando in condizioni strettamente anaerobiche e purificando al meglio la carica dienica, il catalizzatore rimaneva stabile. L'effetto della presenza di tracce di acetileni ed alleni nella carica butadienica (C_4 da Steam Cracking) fu provato nocivo all'attività del catalizzatore per la loro coordinazione preferenziale al centro metallico e per la formazione quindi di siti "dormienti" inattivi; si decise quindi di inserire uno stadio di pre-idrogenazione selettiva della carica C_4. In linea di principio, trovammo quindi soluzioni (almeno su scala di laboratorio) ai problemi individuati sul riciclo del catalizzatore; di fatto, parecchi ricicli vennero condotti su questa scala operando anche in continuo. Si deve però osservare che solo uno scale-up del processo potrebbe dare una reale conferma della validità delle soluzioni da noi scelte. Un altro approccio, seguito parallelamente, fu l'eterogenizzazione di complessi di palladio su resine organiche. Catalizzatori basati su resine contenenti fosfine chelanti ancorate si dimostrarono discretamente attivi e selettivi anche se con prestazioni peggiori rispetto ai corrispettivi omogenei (28). Non si trovarono perdite di palladio nella fase liquida (cataliticamente inattiva) e il catalizzatore rimase stabile dopo diversi ricicli. D'altra parte, sebbene riuscimmo a disegnare catalizzatori realmente eterogenei e stabili, rimase difficile trovare un sufficiente compromesso con le caratteristiche richieste di attività e selettività. Un altro approccio che tentammo fu l'impiego di fosfine solfonate in doppia fase. Questo approccio fu introdotto, proprio su questa reazione, dagli studi pionieristici di Kuntz alla fine degli anni Settanta (13). Noi trovammo che impiegando fosfine alchilsolfonate (come $Et_2PCH_2CH_2SO_3Na$) si otteneva un sistema che operava in una doppia fase organica/acquoso-metanolica, che era solo poco meno attivo del corrispondente omogeneo ma con prestazioni assolutamente soddisfacenti (29); la fase idrofilica veniva facilmente riciclata anche se alcuni problemi vennero evidenziati. Di nuovo, la fosfina veniva ossidata a fosfin-ossido (anche di più delle corrispondenti fosfine non-solfonate); inoltre, si notò una certa migrazione della fosfina dalla fase idrofila a quella organica e ci si rese conto che non è del tutto triviale gestire la separazione di fase in presenza di un co-solvente come il metanolo e di prodotti polari come gli eteri ottadienilici. In ogni caso, il sistema non venne sottoposto ad ottimizzazione ed, in linea di principio, le soluzioni a tutti questi problemi possono essere trovate. Di fatto, non è un caso che le uniche applicazioni su scala maggiore della telomerizzazione del butadiene siano state perseguite con questo approccio, sia per la reazione con acqua (13) che con ammoniaca (7), per cui è ragionevole che anche in questo caso possa rivelarsi l'approccio vincente, anche se altri approcci recentemente indagati da altri (30) devono essere parimenti rispettati.

Bibliografia

(1) Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), 2nd Ed., Vols. 1-3, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
(2) Homogeneous Catalysis: Mechanism and Industrial Applications, S. Bhaduri, D. Mukesh (Eds.), Wiley, New York, 2000 e riferimenti ivi contenuti.
(3) T. Meyer, *Org. Proc. Res. & Dev.,* 2003, **7,** 297.
(4) M. Baerns, P Claus in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), Vol. 2, VCH, Weinheim, 1996, p. 684.
(5) Y. Chauvin *et al., Erdöl, Erdgas, Kohle,* 1990, **106**, 309.
(6) M. Marchionna, *Chim. & Ind.,* 2000, **82,** 823 e riferimenti ivi contenuti.
(7) W. Keim, *Green Chem.,* 2003, **5,** 105 e riferimenti ivi contenuti.
(8) S.K. Ritter, *Chem. Eng. News,* 2003, October 13, 66.
(9) N. Yoneda *et al., Appl. Catal. A: Gen.,* 2001, **221**, 253.
(10) B. Drießen-Hölscher, *Adv. Catal.,* 1998, **42,** 473.
(11) B. Drießen-Hölscher *et al., CatTech,* 1998, **2,** 47.
(12) C.W. Kohlpaintner *et al., Appl. Catal A: Gen.,* 2001, **221,** 219.
(13) N. Yoshimura, in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), Vol. 1, VCH, Weinheim, 1996, p. 351 e riferimenti ivi contenuti.
(14) P.W.N.M. Van Leeuwen *et al., CatTech,* 1999, **3,** 164.
(15) I. Horvath, *Acc. Chem. Res.,* 1998, **31,** 641.
(16) F. Benvenuti *et al., J. Mol. Catal. A: Chem.,* 2002, **178,** 9.
(17) L.P Barthel-Rosa, J.A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.,* 1999, **190-192,** 587.
(18) R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science,* 2003, **302,** 792.
(19) H. Olivier-Bourbigou *et al., Petrol. Tech. Quat. Autumn,* 1999, 141.
(20) R.P. Swatloski *et al., Green Chem.,* 2003, **5,** 361.
(21) P.B. Webb, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.,* 2004, 612.
(22) V. Chechnik, R.M. Crooks, *J. Amer. Chem. Soc.,* 2000, **122,** 1243.
(23) P.W.N.M. Van Leeuwen, *Appl. Catal A: Gen.,* 2001, **212,** 61.
(24) P.B. Kettler, *Org. Proc. Res. & Dev.,* 2003, **7,** 342.
(25) R. Patrini *et al., J. Mol. Catal. A: Chem.,* 1998, **129,** 179.
(26) F. Benvenuti *et al., J. Mol. Catal. A: Chem.,* 1999, **144,** 27.
(27) L. Tagliabue, R. Patrini, *It. Pat.* 1 283 169, 1998.
(28) F. Benvenuti *et al., J. Mol. Catal. A: Chem.,* 1999, **139,** 177.
(29) R. Patrini, M. Marchionna, *US Pat.* 5 510 541, 1996.
(30) B. Estrine *et al., Green Chem.,* 2003, **5,** 686.