

Chapitre 3: Paramètres de qualification.

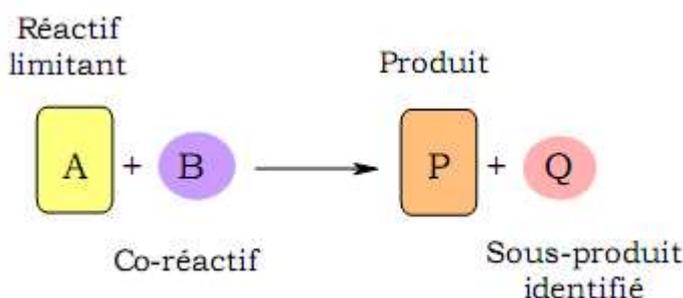
Introduction

L'environnement est désormais au centre des préoccupations des mondes économiques et industriels.

Il y a un peu plus de 15 ans, plusieurs chercheurs se sont attachés à proposer des paramètres permettant de qualifier une réaction du label de « chimie verte ».

1. Description des paramètres

L'équation de réaction est au centre de tous les calculs qui suivent. Nous distinguerons deux types de paramètres : ceux issus de paramètres théoriques (masses molaires, nombre d'atomes) et ceux issus de valeurs expérimentales (masses, volumes, etc.).



Equation d'une réaction chimique.

Choix des notations

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow pP + qQ$

A est le réactif limitant, **B** le co-réactif, **P** le produit principal et **Q** un sous-produit.

a, b, p et q sont les nombres stœchiométriques correspondants.

On note **C** le catalyseur.

SPR_i et **RPR_i** sont les solvants et réactifs utilisés pour les traitements post-réactionnels (PR).

On note **D**, l'ensemble des déchets.

Comme **A** est le réactif limitant :

$$\frac{n(A)}{a} < \frac{n(B)}{b}$$

La conservation de la masse lors de la réaction se traduit par :

$$m(A) + m(B) = m(P) + m(Q) + m(D)$$

on doit rajouter, pour le traitement réactionnel, les solvants et le catalyseur :

$$m(C) + \sum_i m(S)_i$$

et pour le traitement post réactionnel :

$$\sum_i m(S_{PR})_i + \sum_i m(R_{PR})_i$$

La masse totale utilisée pour la synthèse est donc :

$$m_{\text{totale}} = \sum_i (m_{\text{reactif}})_i + m(C) + \sum_i m(S)_i + \sum_i m(S_{PR})_i + \sum_i m(R_{PR})_i$$

Avec:

$$\sum_i (m_{\text{reactif}})_i = m(A) + m(B) = m(P) + m(Q) + m(D)$$

2. Économie de carbone, E_C

L'Économie de Carbone (*CE, Carbon Efficiency*) se calcule comme le rapport pondéré du nombre d'atomes de carbone du produit sur celui des réactifs :

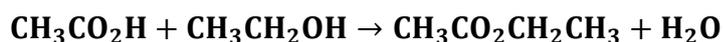
$$E_c = \frac{U_{\text{Produit}} \cdot n(C)_{\text{Produit}}}{\sum_i |U_i| \cdot (n(C)_{\text{reactifs}})_i}$$

Soit ici:

$$E_c = \frac{P \cdot n_c(P)}{a \cdot n_c(A) + b \cdot n_c(B)}$$

Une valeur de E_C de 1, met en évidence l'absence de disparition de composés carbonés dans les sous-produits.

Exemple : Estérification acide éthanoïque / éthanol :



$$E_c = \frac{n_c(P)}{n_c(A) + n_c(B)} = \frac{n_c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)}{n_c(\text{CH}_3 + \text{CO}_2\text{H}) + n_c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} = \frac{4}{4} = 100\%$$

3. Economie d'atomes, E_{At}

Chapitre 3 | Paramètres de qualification

On appelle économie d'atomes (*AE, Atom Economy*) la grandeur définie comme le rapport pondéré de la masse molaire du produit sur la somme des masses molaires des réactifs:

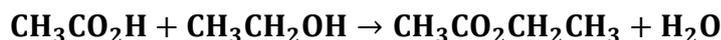
$$E_{At} = \frac{U_{Produit} \cdot M_{Produit}}{\sum_i |U_i| \cdot (M_{réactifs})_i}$$

C'est l'économie de carbone étendue à tous les atomes.

$$E_{At} = \frac{P \cdot M(P)}{a \cdot M(A) + b \cdot M(B)}$$

Une valeur proche de 1 de E_{At} met en évidence le peu de perte d'atomes en sous produits lors de la réaction. Dans une réaction sans sous-produit prévu, $E_{At} = 1$.

Exemple 1 : Dans le cas de l'estérification acide éthanoïque / éthanol, le sous-produit (Q) est l'eau :



$$E_{At} = \frac{M(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)}{M(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) + M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} = \frac{72}{90} = 80\%$$

Dans le cas de réactions successives : (1) $A+B=C$ (2) $C+D=E$ (3) $E+F=P$

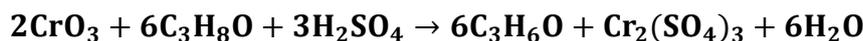
$$\text{Alors : } E_{At} = \frac{M(P)}{M(A)+M(B)+M(D)+M(F)}$$

Exemple 2: Hydrogénation du benzène :



$$E_{At} = \frac{M(\text{C}_6\text{H}_{12})}{M(\text{C}_6\text{H}_6) + 3M(\text{H}_2)} = 100\%$$

Exemple 3 : Oxydation chromique de propan-2-ol :



$$E_{At} = \frac{6M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})}{2 \cdot M(\text{CrO}_3) + 6M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) + 3M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{6 \cdot 58}{2 \cdot 100 + 6 \cdot 60 + 3 \cdot 98} = 41\%$$

On constate que les réactions d'addition sont privilégiées ($E_{At} = 100\%$) au profit des réactions à réactifs multiples ($E_{At} \sim 20-60\%$).

4. Rendement, ρ

Le rendement est le rapport pondéré de la quantité de matière du produit sur la quantité de matière du réactif limitant, ici, A :

$$\rho = \frac{a}{p} \cdot \frac{n(P)}{n(A)}$$

La masse de produit collecté est :

$$m(P) = n(P) \cdot M(P) = \rho \cdot n(A) \cdot M(P) \cdot \frac{p}{a}$$

Un rendement de 1, ou 100%, montre que la réaction a été totale par rapport à la quantité de réactif limitant.

5. Le facteur environnemental, ou économie de matière, E_m

Le facteur environnemental (*E Factor*) introduit par Roger Sheldon est défini comme le rapport de la masse totale de déchets sur la masse de produit :

$$E_m = \frac{\sum_i(m_{\text{déchets}})_i}{m_{\text{produit}}}$$

Un facteur environnemental E_m met en évidence l'importance de la masse de déchets générés lors d'une synthèse. Sa valeur idéale est la plus faible possible, en tendant vers zéro.

Si on se limite à la réaction :

$$E_m = \frac{m(A) + m(B) - m(P)}{m(P)}$$

Si on généralise à l'ensemble de la réaction et du traitement post-réactionnel :

$$E_{m,PR} = \frac{m_{\text{totale}} - m(P)}{m(P)}$$

Soit :

$$E_{m,PR} = \frac{\sum_i (m_{\text{reactif}})_i + m(C) + \sum_i m(S)_i + \sum_i m(S_{PR})_i + \sum_i m(R_{PR})_i - m(P)}{m(P)}$$

Le facteur environnemental molaire E_M peut également être exprimé en fonction des masses molaires:

$$E_M = \frac{M_{\text{Déchets}}}{M_{\text{Produit}}}, \text{ soit ici : } E_M = \frac{a.M(A) + b.M(B) - p.M(P)}{p.M(P)}$$