

Importance de la catalyse en chimie verte et dans l'industrie

1. La chimie verte :

1.1. Définition :

Le concept de « chimie verte » (« green chemistry ») a été développé aux États-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques.

Définition : La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses

1.2. Principes :

La chimie verte s'appuie sur 12 principes : (ceux non directement liés au programme de terminale S ont été écrit en petit)

- 1. Prévention :** il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
- 2. Économie d'atomes :** les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
- 3. Synthèses chimiques moins nocives :** lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.
- 4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires :** les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.
- 5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires :** lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.
- 6. Amélioration du rendement énergétique :** les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.
- 7. Utilisation de matières premières renouvelables :** lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non-renouvelables.
- 8. Réduction de la quantité de produits dérivés :** lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.
- 9. Catalyse :** les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.
- 10. Conception de substances non-persistantes :** les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.
- 11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution :** des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.
- 12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents :** les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.

1.3. La catalyse : un pilier de la chimie verte :

La catalyse joue un rôle central dans la chimie moderne, en effet elle permet en général de :

- réduire la consommation d'énergie, ce qui présente un intérêt économique et environnemental,
- diminuer les efforts de séparation puisqu'elle augmente la sélectivité des réactions,
- diminuer la quantité (car variété) de réactifs utilisés.

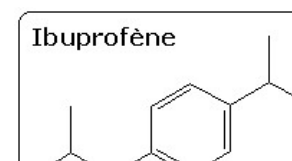
2. Exemple de la synthèse de l'ibuprofène :

DOCUMENT

O. Chaumette d'après le site de l'ENS (Ecole Normale Supérieure) de Cachan - <http://culturesciences.chimie.ens.fr/>

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire et le principe actif de plusieurs anti-douleurs commerciaux (Advil®, Nurofen®...)

La molécule a été découverte par la société Boots dans les années 1960 et cette société a breveté une synthèse qui a longtemps été la méthode de choix pour la production industrielle. Cette synthèse a permis de produire annuellement des milliers de tonnes d'ibuprofène mais elle s'est accompagnée de la formation d'une quantité encore plus importante de sous-produits non utilisés et non recyclés qu'il a fallu détruire ou retraiter.



Dans les années 1990, la société BHC à mis au point un procédé « vert », c'est à dire reposant sur les principes de la chimie verte. La nouvelle voie de synthèse est beaucoup plus efficace que la voie traditionnelle : la quantité de sous-produit est considérablement réduite, de plus l'unique sous-produit formé est valorisé.

Voici la comparaison des deux procédés :

2.1. Le procédé Boots :

C'est un procédé en 6 étapes sans utilisation de catalyseur.

Dans le schéma de synthèse ci-contre, on a représenté **en vert les atomes qui se retrouvent dans la molécule cible** et **en rouge ceux qui forment des sous-produits à retraiter**.

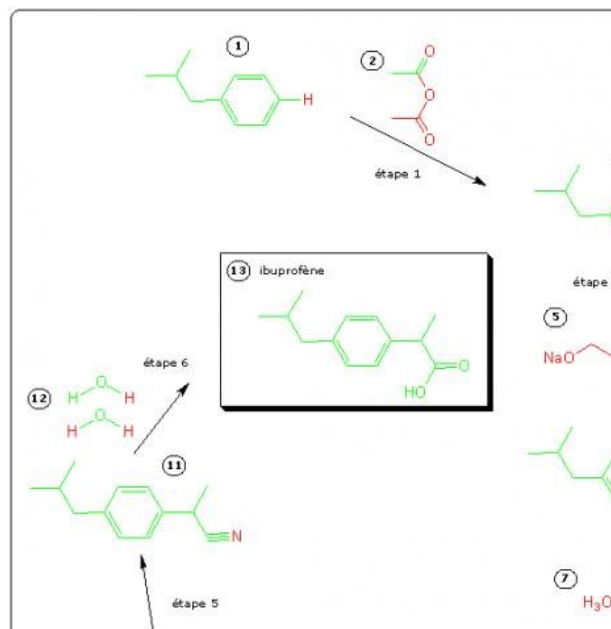
On se rend compte qu'un grand nombre d'atomes ne se retrouveront pas dans la molécule d'ibuprofène et devront être éliminés.

L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique : on calcule le rapport entre la quantité d'ibuprofène obtenu et la quantité de réactif utilisée. Ce rendement ne tient pas compte de la quantité de sous-produits formés et de leur élimination/traitement.

Dans une optique de réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. On utilise comme indicateur de l'efficacité d'un procédé son **utilisation atomique (UA)** :

$$UA = \frac{\text{masse molaire du produit recherché}}{\text{somme des masses molaires de tous les réactifs utilisés}}$$

Exemple dans le procédé Boots :



Réactifs (masse molaire en g.mol ⁻¹)			Atomes utilisés dans l'ibuprofène		Atomes non utilisés dans l'ibuprofène	
1	C ₁₀ H ₁₄	134	10 C, 13 H	133	1 H	1
2	C ₄ H ₆ O ₃	102	2 C, 3H	27	2 C, 3 H, 3 O	75
4	C ₄ H ₇ ClO ₂	122,5	1 C, 1H	13	3 C, 6 H, 1 Cl, 2 O	109,5
5	C ₂ H ₅ ONa	68		0	2 C, 5 H, 1 O, 1 Na	68
7	H ₃ O ⁺	19		0	3 H, 1 O	19
9	NH ₃	33		0	1 N, 3 H, 1 O	33
12	H ₄ O ₂	36	1 H, 2 O	33	3 H	3
Total (masse molaire en g.mol⁻¹)			Ibuprofène		Déchets	
	C₂₀H₄₂NO₁₀ClNa	514,5	C₁₃H₁₈O₂	206	C₇H₂₄NO₈ClNa	308,5

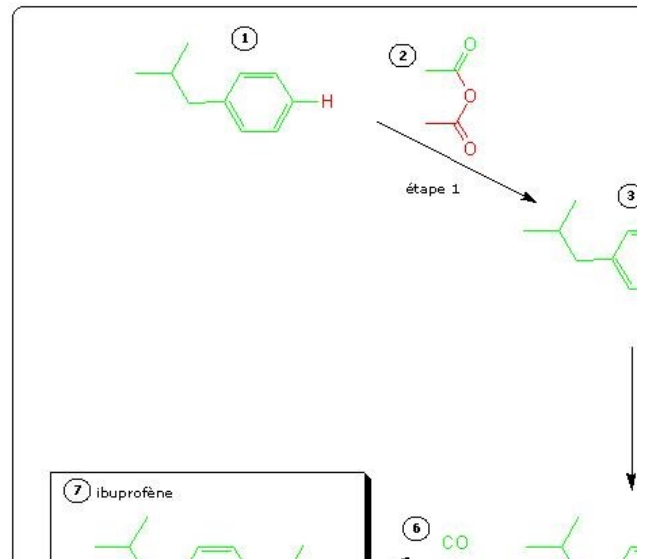
1. Que vous inspire le schéma de synthèse (mise à part sa complexité !)
2. Quelle est la somme des masses molaires de tous les réactifs utilisés ?
3. Quelle est la masse molaire du produit recherché ?
4. Montrer alors que l'utilisation atomique UA de cette synthèse est de 40%.
5. Expliquer ce que représentent ces 40% d'UA.
6. La production annuelle d'ibuprofène est de l'ordre de 13000 tonnes. Montrer que la quantité de déchet est de l'ordre de 20000 tonnes si on utilise le procédé Boots.

2.2. Le procédé BHC :

Cette synthèse est effectuée en 3 étapes et fait appel à des réactions catalysées. Le schéma de synthèse reprend les conventions précédentes : **les atomes qui se retrouvent dans la molécule cible sont en vert** et **ceux qui forment des sous-produits en rouge**.

Voici le bilan du procédé BHC :

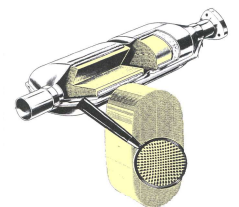
Réactif (g.mol ⁻¹)		Atomes utilisés dans l'ibuprofène		Atomes non-utilisés dans l'ibuprofène	
1	C ₁₀ H ₁₄	134	10 C, 13 H	133	1 H
2	C ₄ H ₆ O ₃	102	2 C, 3 H, 1 O	43	2 C, 3 H, 2 O
4	H ₂	2	2 H	2	
6	CO	28	CO	28	
Total (g.mol⁻¹)			Ibuprofène		Déchets
C ₁₅ H ₂₂ O ₄			C ₁₃ H ₁₈ O ₂		C ₂ H ₄ O ₂



1. Sans calcul, comparer les schémas de synthèse de l'ibuprofène des deux procédés en termes d'Utilisation Atomique.
2. Compléter la dernière ligne du tableau précédent.
3. Pourquoi les catalyseurs utilisés (qui ne figurent d'ailleurs pas sur le schéma) n'entrent pas en compte dans le calcul de masse molaire des réactifs ?
4. Calculer l'utilisation d'atomique UA du procédé BHC.
5. En déduire la masse de déchets correspondant à la production annuelle d'ibuprofène en utilisant ce procédé.
6. Conclure quand à l'intérêt de l'utilisation de catalyseurs dans cette synthèse.

3. Exemple des pots catalytiques :

L'accroissement du parc automobile mondial a provoqué une augmentation inquiétante des niveaux de pollution de l'air par émission de gaz toxiques (x par 3 depuis 1960)
 Les moteurs des voitures à essence (moteur à explosion) fonctionnent à partir de la combustion de l'essence :



- En théorie : cette combustion est totale donc il y a production de CO₂ et H₂O inoffensifs
- En réalité : la combustion est incomplète et il a émissions gazeuses:
 - De monoxyde de carbone CO : inodore, incolore, très toxique
 - D'HydroCarbures imbrûlés : notés HC (dont benzène C₆H₆)
 - D'oxydes d'azote : N₂O, NO, NO₂, responsables de la formation des pluies acides, d'ozone.

Des normes d'émanation de ces gaz ont été fixées. Pour entrer dans les limites imposées par ces normes, les constructeur on ajouté un catalyseur sur le trajet des gaz émis, c'est à dire dans le pot d'échappement. L'objectif est de transformer simultanément les gaz polluants en gaz inoffensifs

O. Chaumette d'après un diaporama d'une conférence d'Anouk Galtayries, Maître de Conférences à l'ENSCP Jussieu

1. Quel gaz inoffensif peut-on produire en transformant le monoxyde de carbone CO ? Compléter et équilibrer alors l'équation bilan : $CO + O_2 \rightarrow$ (il s'agit d'une oxydation)
2. Pour les hydrocarbures (comme le benzène), la présence de catalyseur comme le Palladium (Pd) ou le Platine (Pt) permet de réaliser la réaction suivante : $C_6H_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
 - Equilibrer l'équation.
 - Conclure quand à l'intérêt de l'utilisation de ce catalyseur.
3. Le Rhodium (Rh) permet la réduction du monoxyde d'azote en même temps que l'oxydation du CO suivant la réaction : $2 NO + 2 CO \rightarrow N_2 + 2 CO_2$. Que pensez-vous des gaz produits par cette réaction ?
4. L'utilisation du pot catalytique est-elle la solution au problème de réchauffement de la planète ?

Importance de la catalyse en chimie verte et dans l'industrie

Correction - Fiche professeur - durée 1h en classe entière

1. La chimie verte : partie à lire et commenter rapidement

2. Exemple de la synthèse de l'ibuprofène :

2.1. Le procédé Boots :

Réactif (g.mol ⁻¹)			Atomes utilisés dans l'ibuprofène		Atomes non-
1	C ₁₀ H ₁₄	134	10 C, 13 H	133	1 H
2	C ₄ H ₆ O ₃	102	2 C, 3 H	27	2 C, 3 H, 3 O
4	C ₄ H ₇ ClO ₂	122,5	1 C, 1 H	13	3 C, 6 H, 1 Cl, 2 O
5	C ₂ H ₅ ONa	68		0	2 C, 5 H, 1 O, 1 Na
7	H ₃ O ⁺	19		0	3 H, 1 O
9	NH ₃ O	33		0	1 N, 3 H, 1 O
12	H ₄ O ₂	36	1 H, 2 O	33	3 H

1. Que vous inspire le schéma de synthèse (mise à part sa complexité !)

Beaucoup d'atomes en rouge donc beaucoup d'atomes utilisés pour la synthèse qui n'interviennent pas dans la molécule d'ibuprofène. Donc beaucoup d'atomes à recycler/éliminer/retraiter.

2. Quelle est la somme des masses molaires de tous les réactifs utilisés ?

Lire le bas du tableau : 514,5 g/mol

3. Quelle est la masse molaire du produit recherché ?

C'est l'ibuprofène : 206 g/mol

4. Montrer alors que l'utilisation atomique UA de cette synthèse est de 40%.

UA = 206/514,5 = 0,40 soit 40 %

5. Expliquer ce que représentent ces 40% d'UA.

Que seulement 40% en masse des atomes utilisés dans la synthèse ont effectivement servi à former la molécule d'ibuprofène. 60% en masse n'ont servi qu'à réaliser la synthèse et sont des déchets.

6. La production annuelle d'ibuprofène est de l'ordre de 13000 tonnes. Montrer que la quantité de déchet est de l'ordre de 20000 tonnes si on utilise le procédé Boots.

13 000 t représente 40% en masse des atomes de la synthèse donc les déchets représentent 60% en masse des atomes. Donc la masse de déchet est 60% x 13 000 / 40% = 19 500 t soit environ 20 000 t

On peut aussi raisonner sur la masse totale d'atomes utilisés : si 13000t représentent 40%, 100% représentent 32 500 t. La différence avec 13000t représente les déchets soit 19 500 t.

2.2. Le procédé BHC :

Réactif (g.mol ⁻¹)			Atomes utilisés dans l'ibuprofène		Atomes non-utilisés dans l'ibuprofène	
1	C ₁₀ H ₁₄	134	10 C, 13 H	133	1 H	1
2	C ₄ H ₆ O ₃	102	2 C, 3 H, 1 O	43	2 C, 3 H, 2 O	59
4	H ₂	2	2 H	2		
6	CO	28	CO	28		
Total (g.mol⁻¹)			Ibuprofène		Déchets	
	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	266	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206	C ₂ H ₄ O ₂	60

1. Sans calcul, comparer les schémas de synthèse de l'ibuprofène des deux procédés en termes d'Utilisation Atomique.

Il y a moins d'atomes rouge donc moins d'atomes « inutiles » qu'il faudra traiter. Donc une UA bien meilleure.

2. Compléter la dernière ligne du tableau précédent.

Somme de $134+102+2+28 = 266 \text{ g/mol}$ etc...

3. Pourquoi les catalyseurs utilisés (qui ne figurent d'ailleurs pas sur le schéma) n'entrent pas en compte dans le calcul de masse molaire des réactifs ?

Car ils n'interviennent pas dans le bilan des atomes consommés. Le catalyseur est régénéré ou reste intact (si adsorption comme avec le Pt : réaction en surface seulement)

4. Calculer l'utilisation d'atomique UA du procédé BHC.

$UA = 206/266 = 77\%$

5. En déduire la masse de déchets correspondant à la production annuelle d'ibuprofène en utilisant ce procédé.

13 000t représente 77% en masse des atomes donc les déchets : $13\ 000 \times 23\%/77\% = 3900 \text{ t}$ environ !

6. Conclure quand à l'intérêt de l'utilisation de catalyseurs dans cette synthèse.

Grace à la sélectivité, on réduit le nombre d'étapes donc le nombre d'atomes utilisés donc on augmente l'UA : moins de déchets.

+ le facteur cinétique du catalyseur.

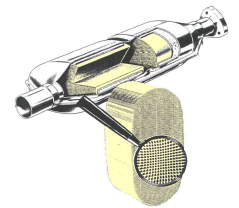
3. Exemple des pots catalytiques :

L'accroissement du parc automobile mondial a provoqué une augmentation inquiétante des niveaux de pollution de l'air par émission de gaz toxiques (x par 3 depuis 1960)
Les moteurs des voitures à essence (moteur à explosion) fonctionnent à partir de la combustion de l'essence :

En théorie : cette combustion est totale donc il y a production de CO_2 et H_2O inoffensifs

En réalité : la combustion est incomplète et il a émissions gazeuses:

- De monoxyde de carbone CO : inodore, incolore, très toxique
- D'HydroCarbures imbrûlés : notés HC (dont benzène C_6H_6)
- D'oxydes d'azote : N_2O , NO , NO_2 , responsables de la formation des pluies acides, d'ozone.



Des normes d'émanation de ces gaz ont été fixées. Pour entrer dans les limites imposées par ces normes: les constructeur on ajouté un catalyseur sur le trajet des gaz émis, c'est à dire dans le pot d'échappement. L'objectif est de transformer simultanément les gaz polluants en gaz inoffensifs

O. Chaumette d'après un diaporama d'une conférence d'Anouk Galtayries, Maître de Conférences à l'ENSCP Jussieu

1. Quel gaz inoffensif peut-on produire en transformant le monoxyde de carbone CO ?

C'est le CO_2 : $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$

2. $2\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Le catalyseur accélère la réaction avec O_2 (qui est très lente normalement donc ne se produit presque pas sans sa présence) et permet d'obtenir deux gaz inoffensifs.

3. Le Rhodium (Rh) permet la réduction du monoxyde d'azote en même temps que l'oxydation du CO suivant la réaction : $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$. Que pensez-vous des gaz produits par cette réaction ?

CO_2 : inoffensif et N_2 : aucun soucis car compose 80% de l'air.

4. L'utilisation du pot catalytique est-elle la solution au problème de réchauffement de la planète ?

Grosse production de CO_2 donc favorise effet de serre.