

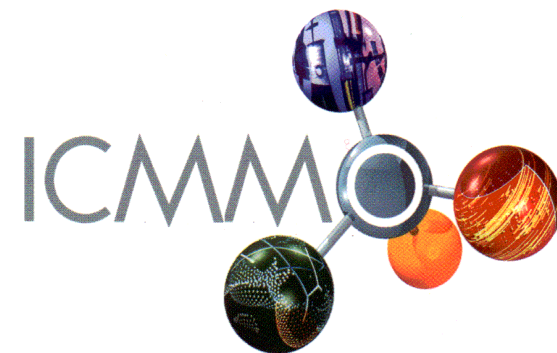
# Chimie éco-compatible : Quelques avancées en recherche

Marie-Christine SCHERRMANN

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

Université Paris Sud

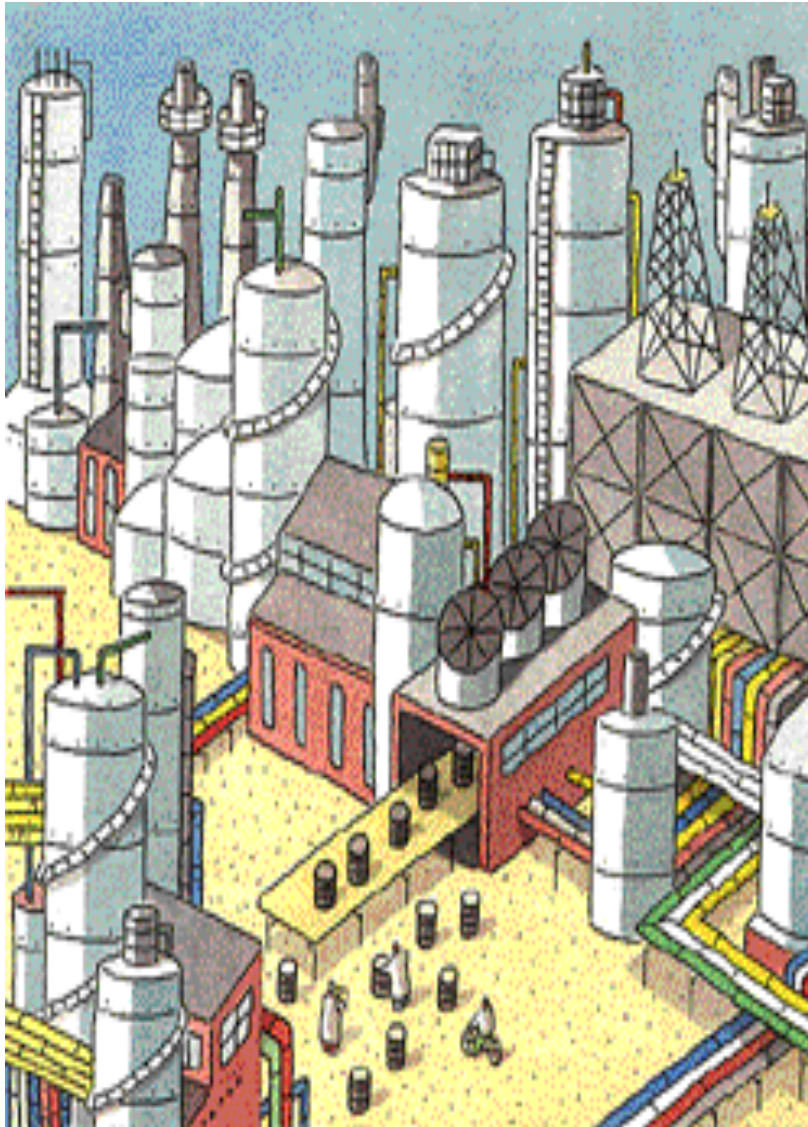
[marie-christine.scherrmann@u-psud.fr](mailto:marie-christine.scherrmann@u-psud.fr)



# Chimie éco-compatible

but : concevoir des produits et des procédés chimiques en vue de

- ◆ réduire les besoins en matières premières non renouvelables
- ◆ éliminer l'utilisation ou la synthèse de substances dangereuses
- ◆ minimiser la production de rejets et déchets



→ combustibles



→ Solvants



→ Chimie lourde

0.1 M				
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Cl <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> H	F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Cl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
pH 2.91	2.00	1.39	1.23	1.21

→ Plastiques



→ Fibres



→ Chimie fine



→ huiles





Sources

produits

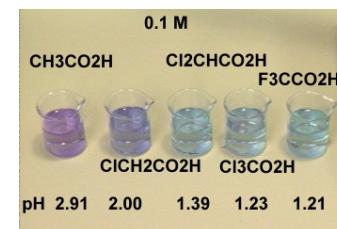
→ combustibles



→ Solvants



→ Chimie lourde



→ Plastiques



→ Fibres

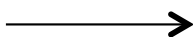
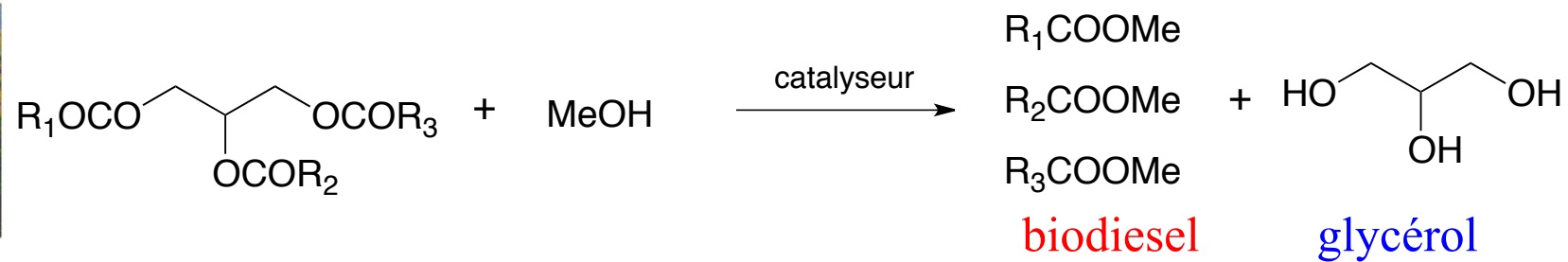


→ Chimie fine

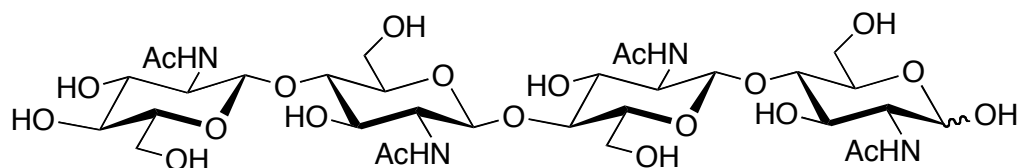


↘ huiles

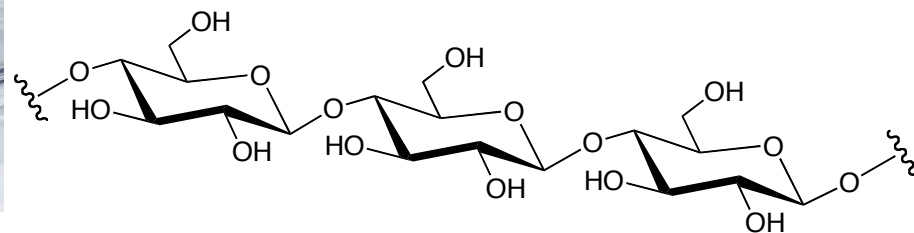




+ exo-squelette

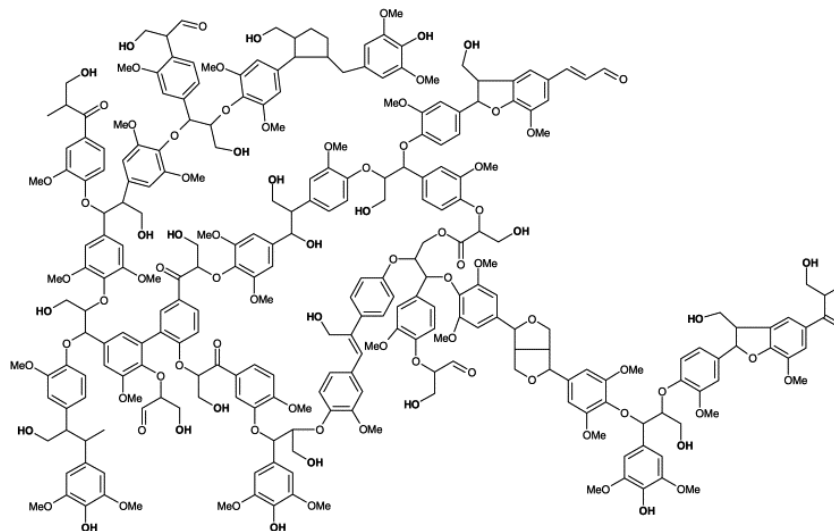


chitine

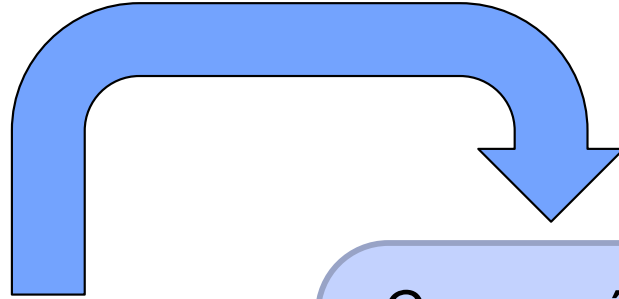


cellulose

+ lignine



réactions d'oxydation



**Pétrole**

**hydrocarbures**

**Alcanes :  $C_nH_{2n+2}$**

**Alcènes :  $C_nH_{2n}$**

**Composés aromatiques**

Composés  
organiques  
de base :  
Alcools  
Aldéhydes  
Acides...

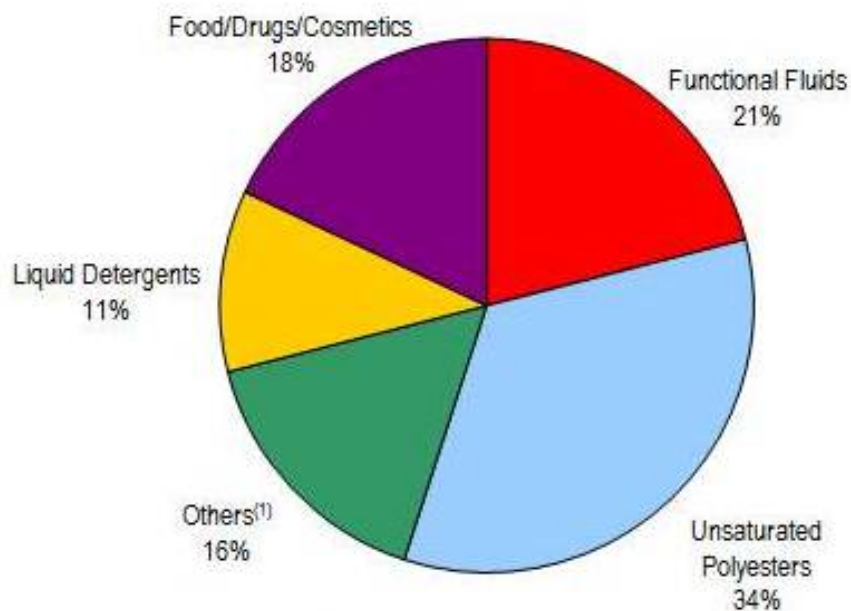
**Glucides  $C_n(H_2O)_n$**   
**Produits oxygénés**

**Biomasse**  
**Sous produits**

réactions de réduction

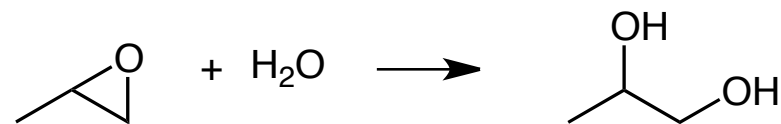
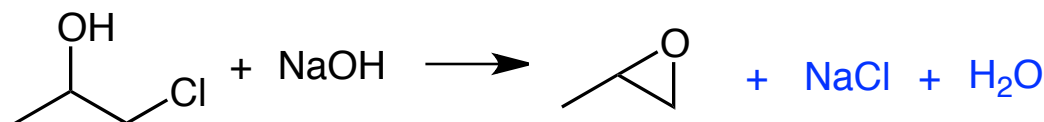
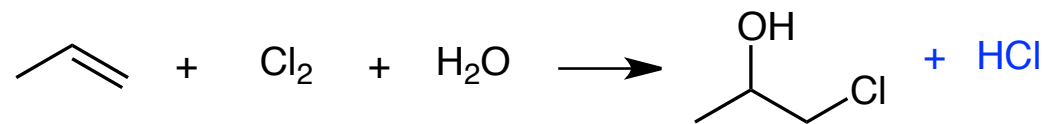


## Global Propylene Glycol Demand



**Total = 1.6 Million Metric Tons per Year**

<sup>(1)</sup> Includes pet foods, plasticizers, paints and coatings, tobacco humectant, etc.



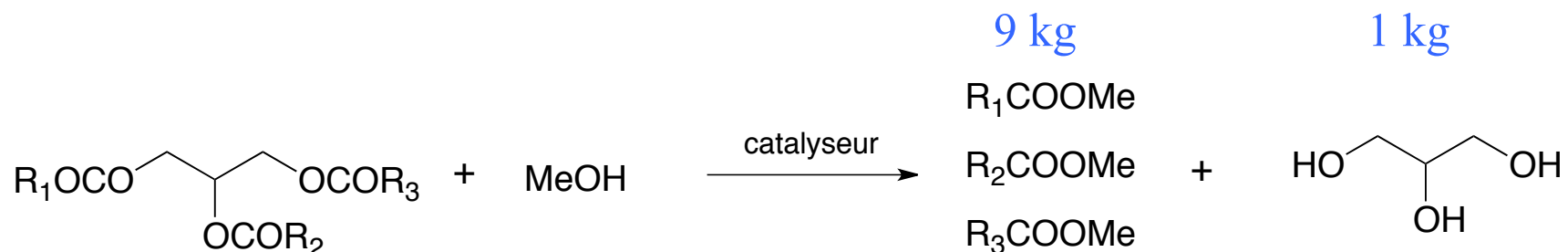
➤ Économie d'atome :

$$\text{EA} = \left[ \frac{M_{\text{produit}}}{\sum (M_{\text{réactifs et substrat}})} \right] \times 100$$

Mesure le pourcentage théorique d'incorporation des atomes des substrats et réactifs dans le produit final.

$$\text{EA} = 40\%$$

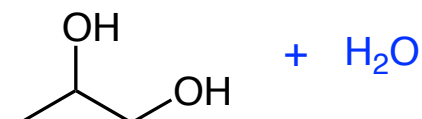
2,5 millions de tonnes + 15%/an  
+ 60% sous produit du biodiesel



+ H<sub>2</sub>

catalyseur

**EA = 81%**



**2006 *Presidential green chemistry challenge award***

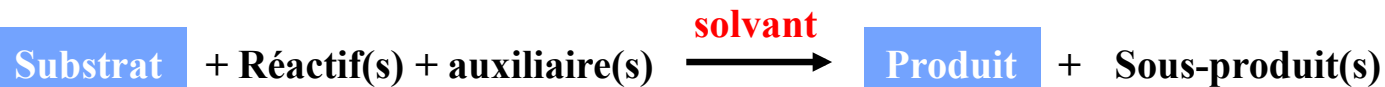
**2007 Dow commercialise le procédé**

**2012 Oleon et BASF inaugurent une unité de propylène glycol biosourcé**

$$EA = [M_{\text{produit}} / \Sigma(M_{\text{réactifs et substrats}})] \times 100$$

Mesure le pourcentage théorique d'incorporation des atomes des substrats et réactifs dans le produit final.

## Réaction



## Traitement

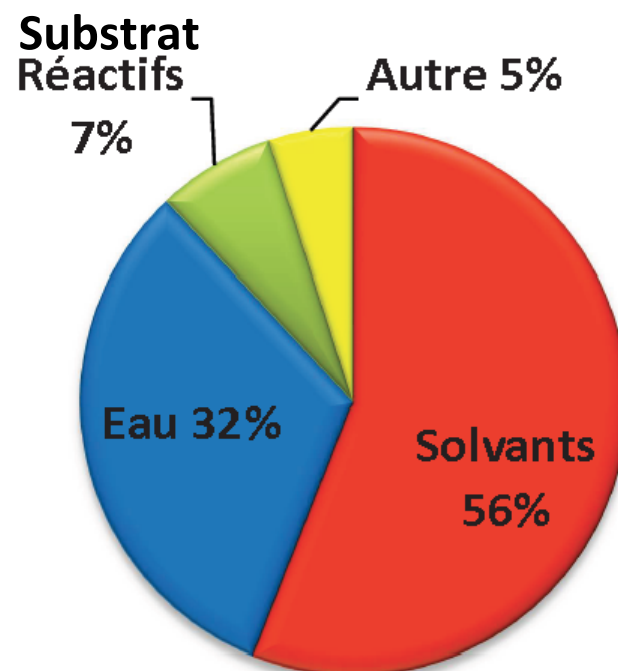
Neutralisation, extraction, ...

## Purification

Distillation, cristallisation, chromatographie...

$$MI = \frac{\text{masse totale utilisée dans le procédé}}{\text{masse du produit}}$$

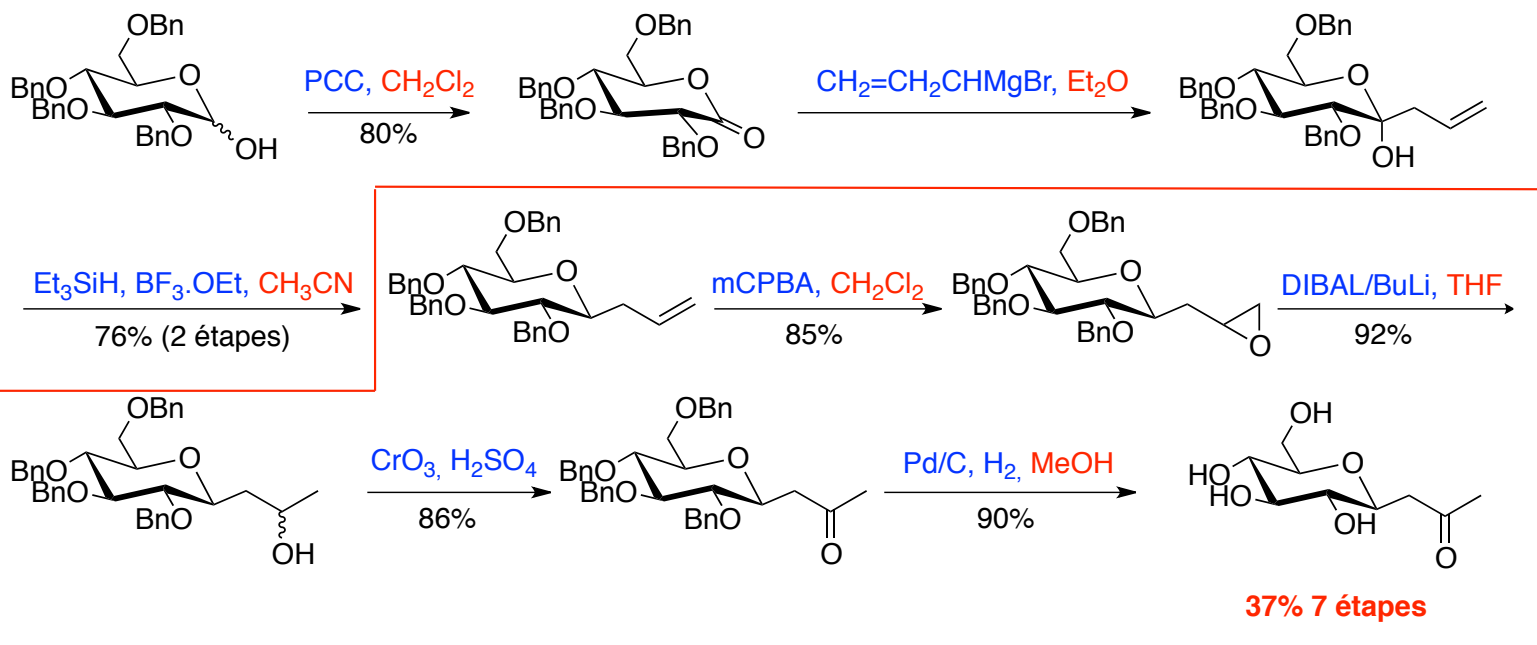
$$MI = MI_r + MI_w + MI_p$$



Composition en masse des matières utilisés pour la production d'un principe actif dans l'industrie pharmaceutique

R.K. Henderson, et al *Green Chem.* **2011**, 13, 854-862.

Augé J., Scherrmann M.-C. *New J. Chem.* **2012**, 36, 1091-1098.



EA = 11%

Howard, S.; Withers, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10326

Pour la synthèse :  $\text{MI}_R = 2061$  kg de solvants organique / kg de produit

Pour les traitements :  $\text{MI}_w = 500$  kg de phases aqueuses / kg de produit

Pour les purifications (valeurs estimées) :

1 chromatographie :  $200 < \text{MI}_p < 1700$

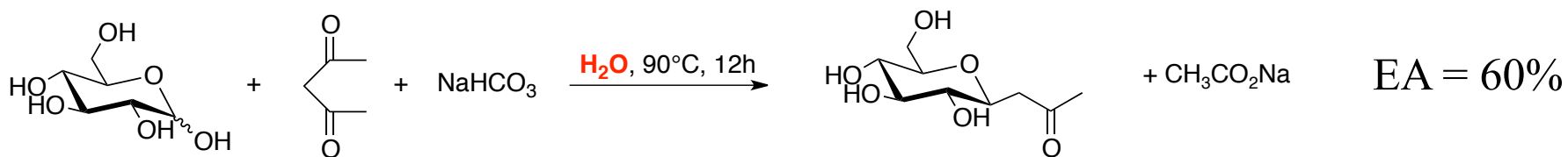
Au total sur 4 étapes et en ne considérant que les solvants :

$$3361 < \text{MI}_{\text{solvants}} < 9361$$

Facteur environnemental  $E = \frac{\text{masse de déchets}}{\text{masse du produit}} = \text{MI} - 1$

<b>Industrie</b>	<b>E = Kg sous-produit/Kg produit</b>
<b>Raffinerie de pétrole</b>	<b>&lt; 0,1</b>
<b>Chimie lourde</b>	<b>1-5</b>
<b>Chimie fine</b>	<b>5-50+</b>
<b>Industrie pharmaceutique</b>	<b>25-100+</b>

ces valeurs n'incluent pas l'eau



$$MI = \frac{\text{masse totale utilisée dans le procédé}}{\text{masse du produit}} = MI_R + MI_w + MI_p$$

$$MI_R = 2,26$$

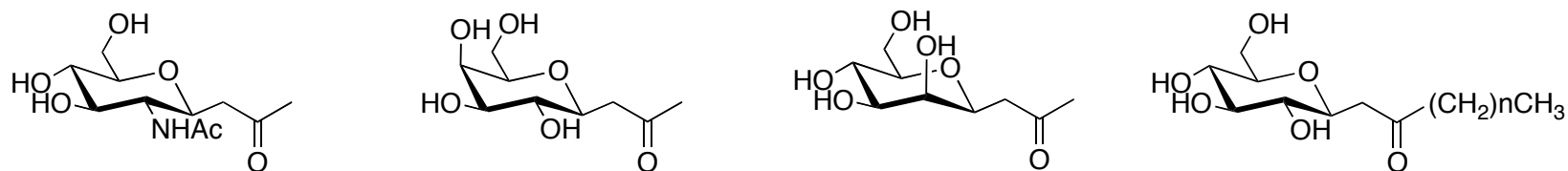
$$MI_w = 34,77$$

$$MI_p = 0$$

$$MI = 37,03$$

$$3361 < MI_{\text{solvents}} < 9361$$

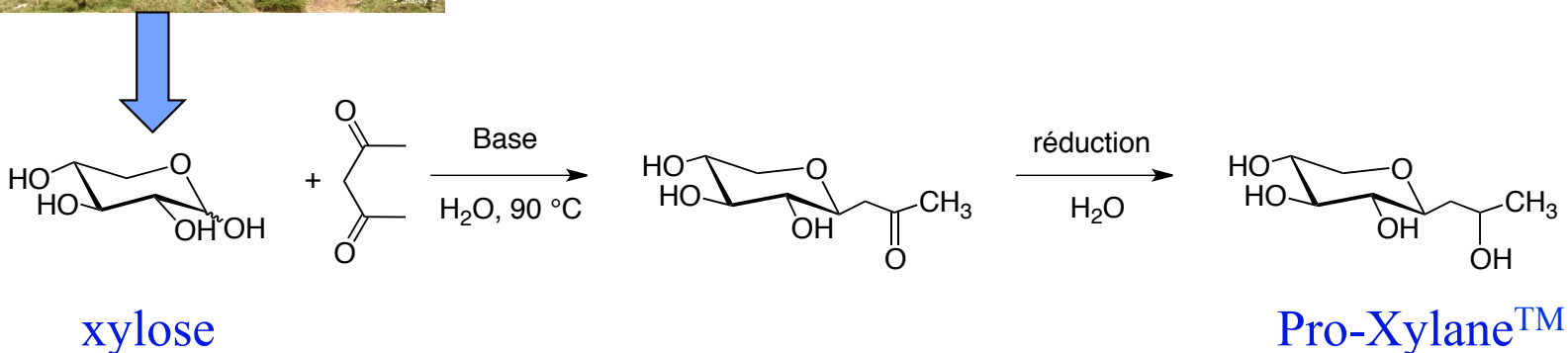
$$E = \frac{\text{masse de déchets}}{\text{masse du produit}} = MI - 1 = 36,03$$



Rodrigues, F.; Canac, Y.; Lubineau, A. *Chem. Commun.* **2000**, 2049.

Hersant, Y.; Abou-Jneid, R.; Canac, Y.; Lubineau, A.; Philippe, M.; Semeria, D.; Radisson, X.; Scherrmann, M.-C. *Carbohydr. Res.* **2004**, 339, 741.

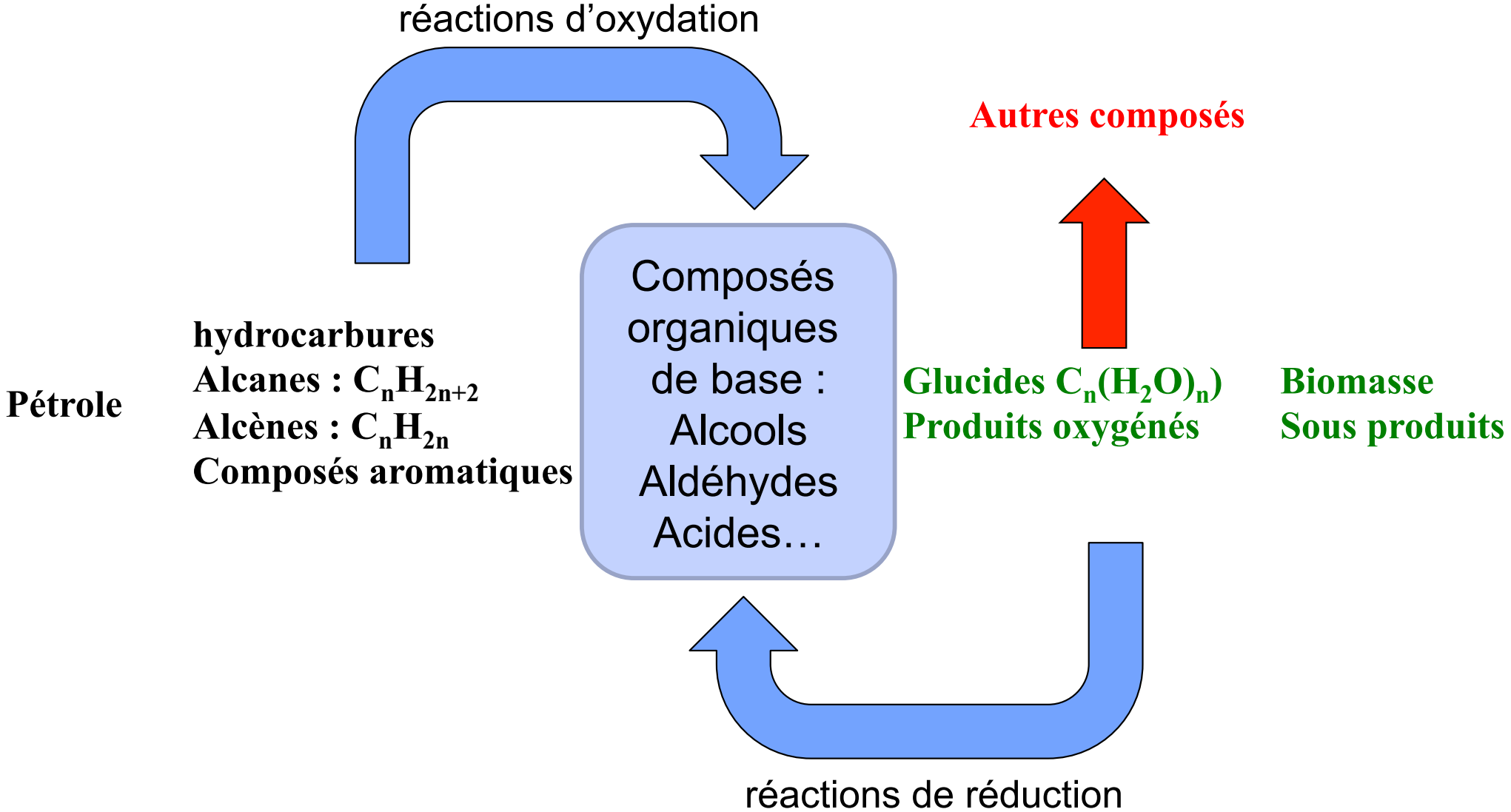
# L'ORÉAL

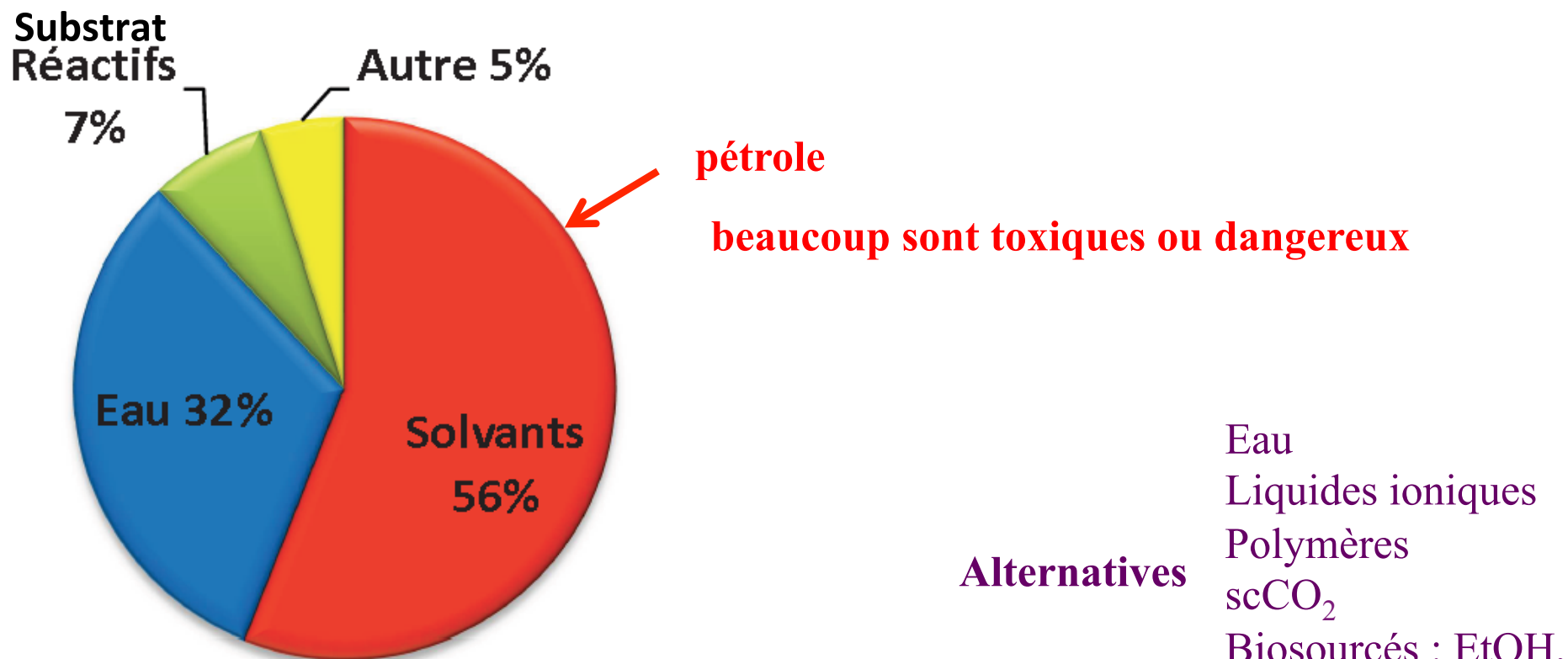


Procédé	base	réducteur	rendement	E
2004 (pilote)	NaHCO <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>	43%	14,9
2007 (1 <sup>er</sup> procédé industriel)	NaHCO <sub>3</sub>	catalyseur métal	70%	10,4
2012 (procédé industriel actuel)	NaOH	catalyseur métal	85%	<b>5,3</b>

Cavezza, A.; Boule, C.; Guéguiniat, A.; Pichaud, P.; Trouille, S.; Ricard, L.; Dalko-Csiba, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 845

Leseurre, L.; Merea, C.; Duprat de Paule, S.; Pinchart, A. *Green Chem.* **2014**, Advance Article





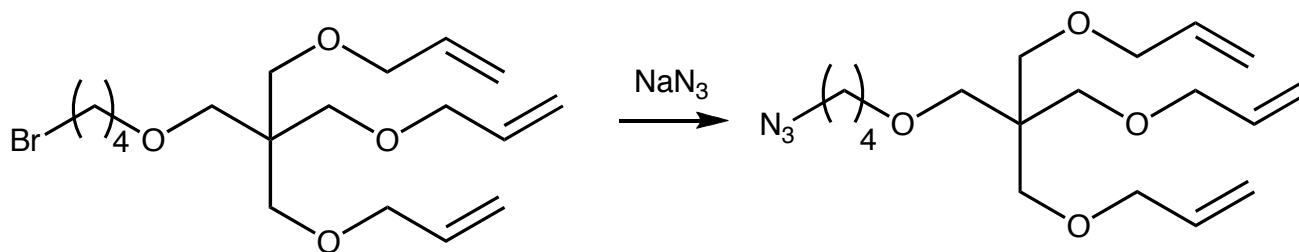
Composition en masse des matières utilisés pour la production d'un principe actif dans l'industrie pharmaceutique

### **Consommation de solvants neufs en Europe :**

**3,8 millions de tonnes (2007)**

**En baisse régulière : - 15 % entre 1994 et 2007**

- **recyclage des solvants**
- **utilisation plus modérée des solvants chlorés et hydrocarbonés en raison des pressions réglementaires.**



**Solvant**

**Température**

**temps**

**Rendement**

**E = Kg déchets/kg produit**

**DMF**

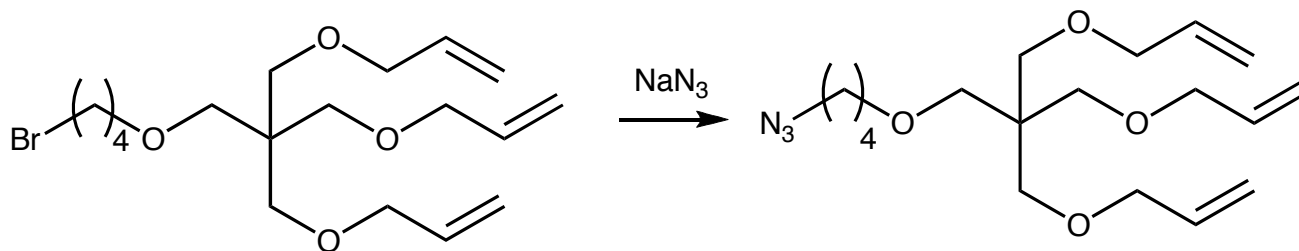
**60°C**

**12 h**

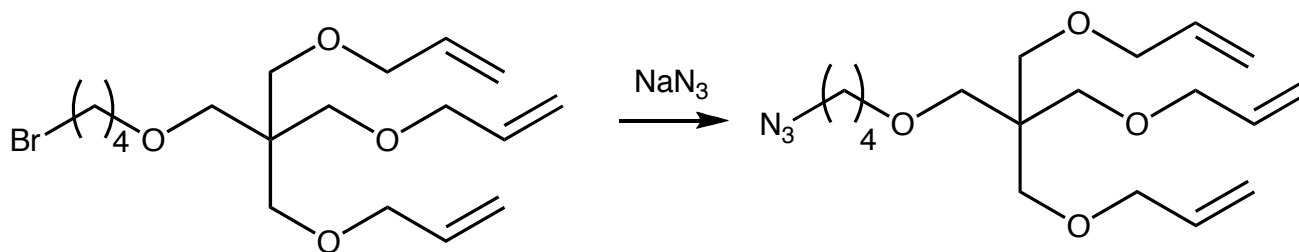
**98 %**

**60,9**





Solvant	Température	temps	Rendement	E = Kg déchets/kg produit
DMF	60°C	12 h	98 %	60,9
eau + TBAB	120°C (MO)	1 h	96 %	28,9



Solvant

Température

temps

Rendement

E = Kg déchets/kg produit

DMF

60°C

12 h

98 %

60,9

eau + TBAB

120°C (MO)

1 h

96 %

28,9

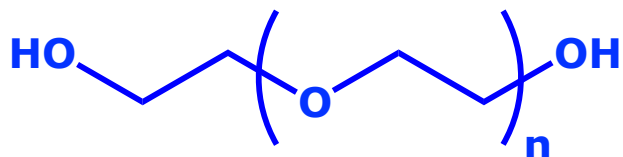
PEG 400

60°C

2 h

98 %

7,9

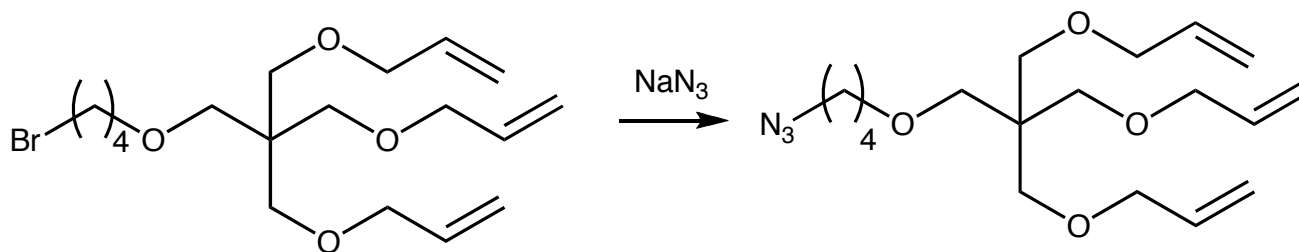


**PEG 400 n = 8 +/- 1**

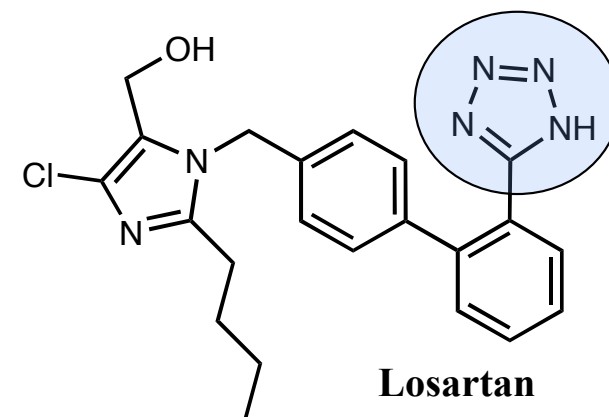
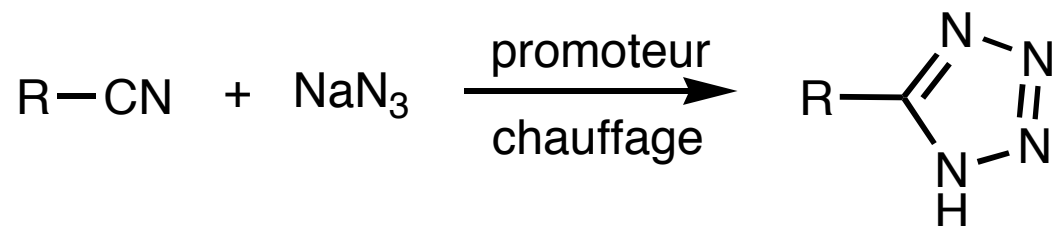
**PEG 2000 n = 47 +/- 10**

**PEG 6000 n = 140 +/- 24**

- Disponibles dans une grande gamme de masse molaire
- Entrent dans la composition de produits de consommation (Consommation approuvée par la *Food and Drug Administration*).

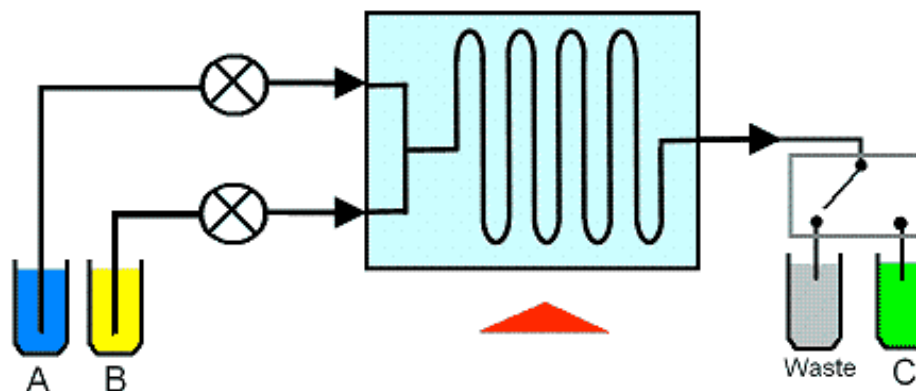
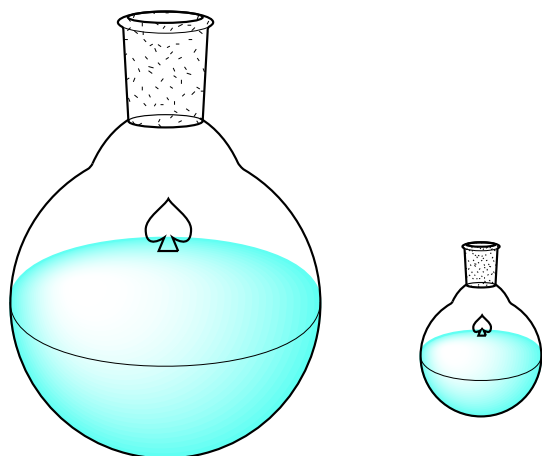


Solvant	Température	temps	Rendement	E = Kg déchets/kg produit
DMF	60°C	12 h	98 %	60,9
eau + TBAB	120°C (MO)	1 h	96 %	28,9
PEG 400	60°C	2 h	98 %	7,9
PEG 400 1 <sup>er</sup> recyclage	60°C	2 h	96 %	6,3
PEG 400 2d recyclage	60°C	2 h	99 %	5,8

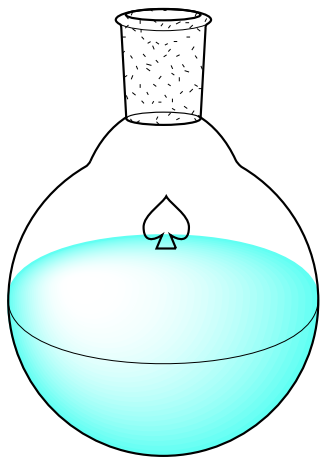


**NaN<sub>3</sub>**

**DANGERS CHIMIQUES :** Peut exploser après échauffement au-dessus du point de fusion, spécialement lors de chauffage rapide , en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. La solution dans l'eau est une base faible. Réagit avec le cuivre, le plomb, l'argent, le mercure et le disulfure de carbone pour former des composés particulièrement sensibles aux chocs. Réagit avec les acides, en formant l'acide azothydrique toxique et explosif.

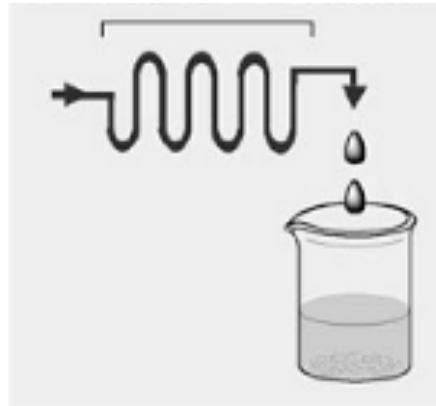


**microréacteurs & flux continu**

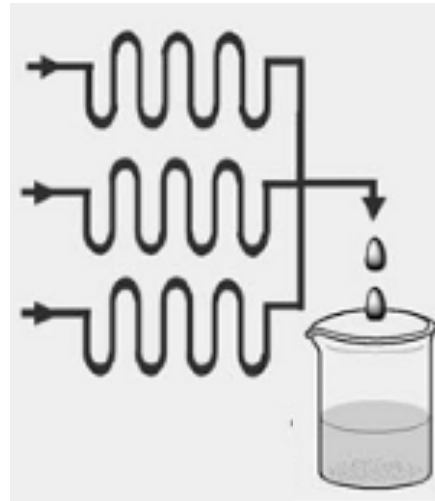


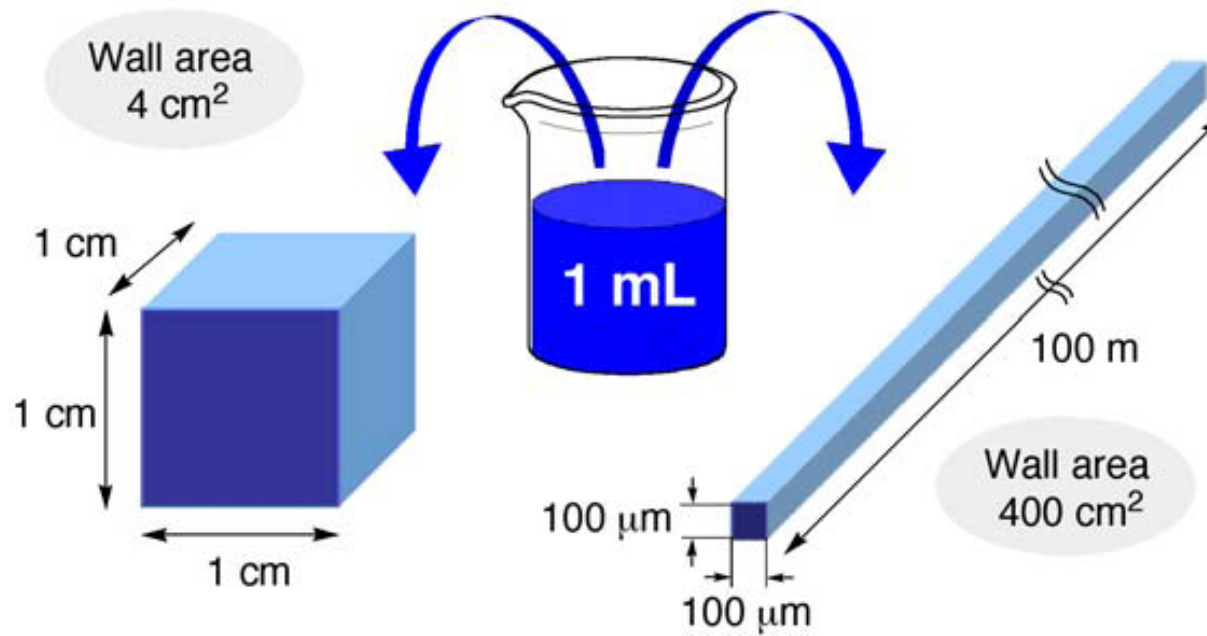
Echelle = volume

Echelle = temps



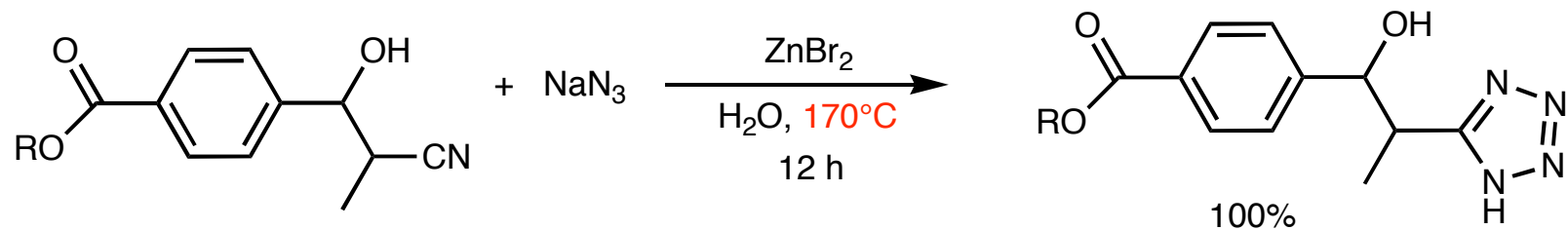
Echelle = temps\*nombre





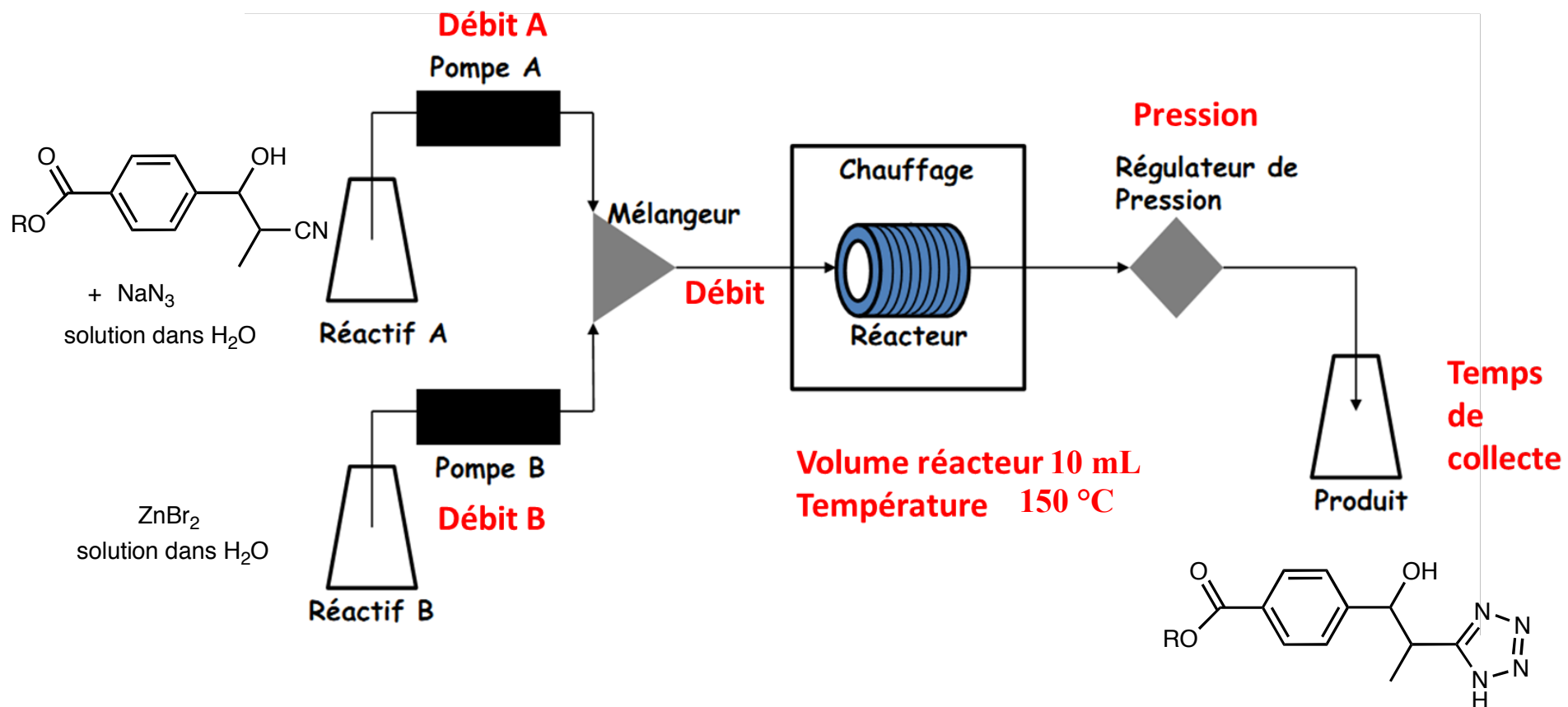
**Rapport Surface/  
Volume très  
élevé**

- Transfert de chaleur plus efficace → meilleure sélectivité, rendements augmentés = moins de déchets
- Transfert de masse plus rapide → diminution des temps de réactions
- Petits volumes dans le réacteur, automatisation → augmentation de la sécurité



## Milieu réactionnel avec risque potentiel

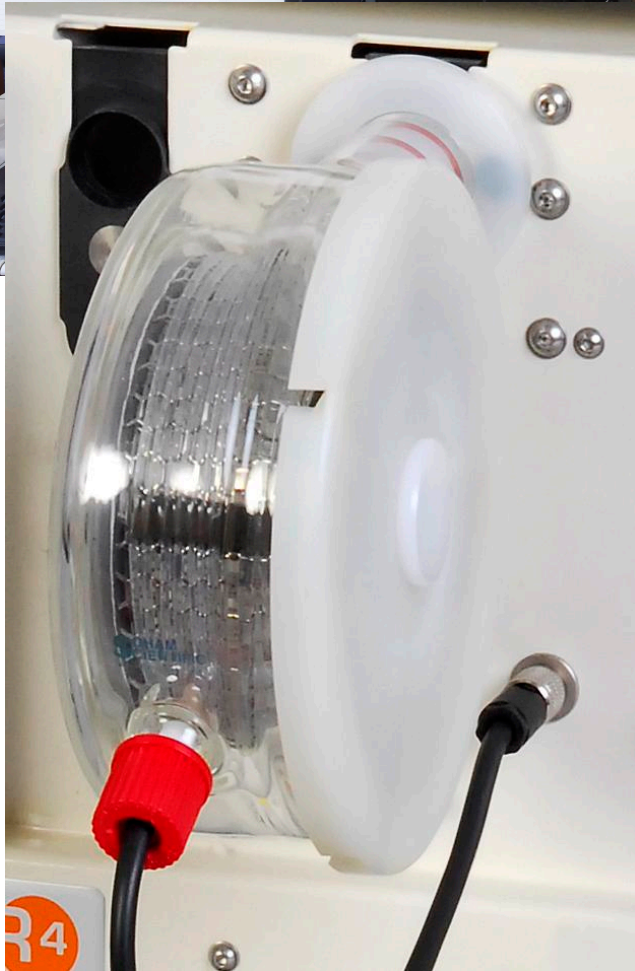






laboratoire (Vapourtec)

Unité composée de plusieurs microréacteurs en verre permettant une production annuelle jusqu'à 40 tonnes (Corning - Zeton).





# sous produits Matières premières

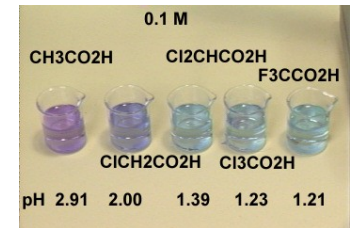
→ combustibles



→ Solvants



→ Chimie lourde



→ Plastiques



→ Fibres



→ Chimie fine



→ huiles





# Matières premières

- ✓ Développement de réactions économes en atomes
- ✓ Contrôle de la quantité de matière utilisée
- ✓ Utilisation de solvants alternatifs
- ✓ Mise en œuvre de nouvelles techniques