



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione  
Insegnamento di **Chimica Generale**  
083424 - CCS *CHI* e *MAT*



POLITECNICO DI MILANO



# Metrica di Reazioni Sostenibili

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



Metrica di Reazioni Chimiche o “Green Metrics” :

- **Economia Atomica**
- Efficienza massiva di reazione
- Fattore stechiometrico
- Fattore di Impatto Ambientale Teorico
- Fattore di Impatto Ambientale Reale
- Riciclo Reagenti, Solventi, Catalizzatori

## Trasformazione Chimica



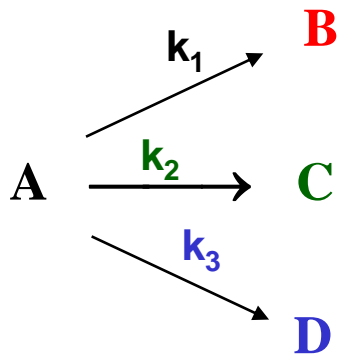
**A, B = Reagenti**

**C = Prodotto**

**Co-prodotti = prodotti formati intrinsecamente nella reazione**

**Sotto-prodotti = prodotti formati in reazioni parallele o consecutive**

# Reazioni Parallele



processi monomolecolari

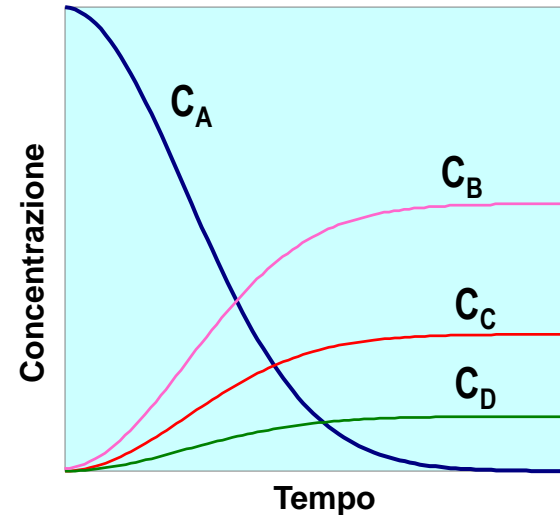
**Espressioni delle velocità**

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)[A]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_3[A]$$



**Resa**: Frazione in moli di un reagente convertito in un prodotto

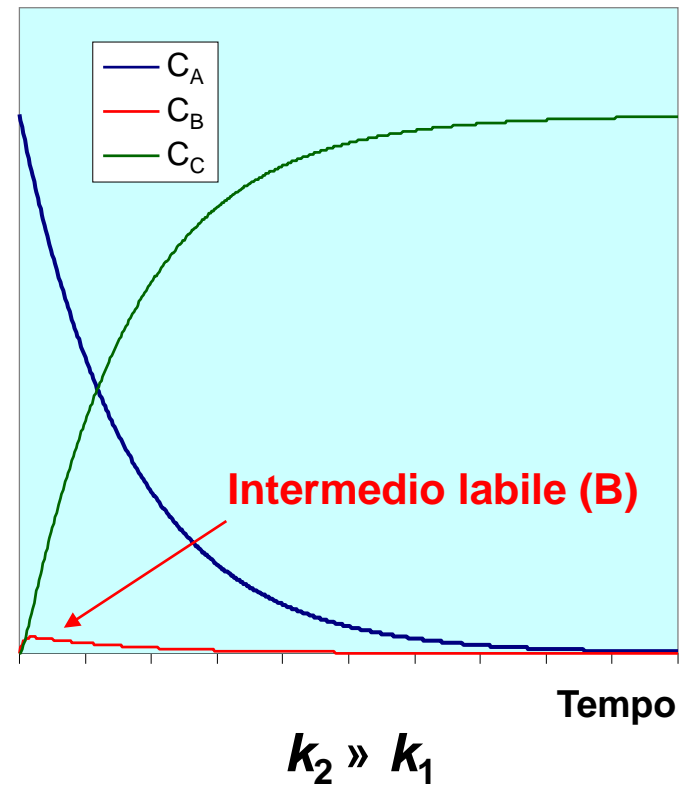
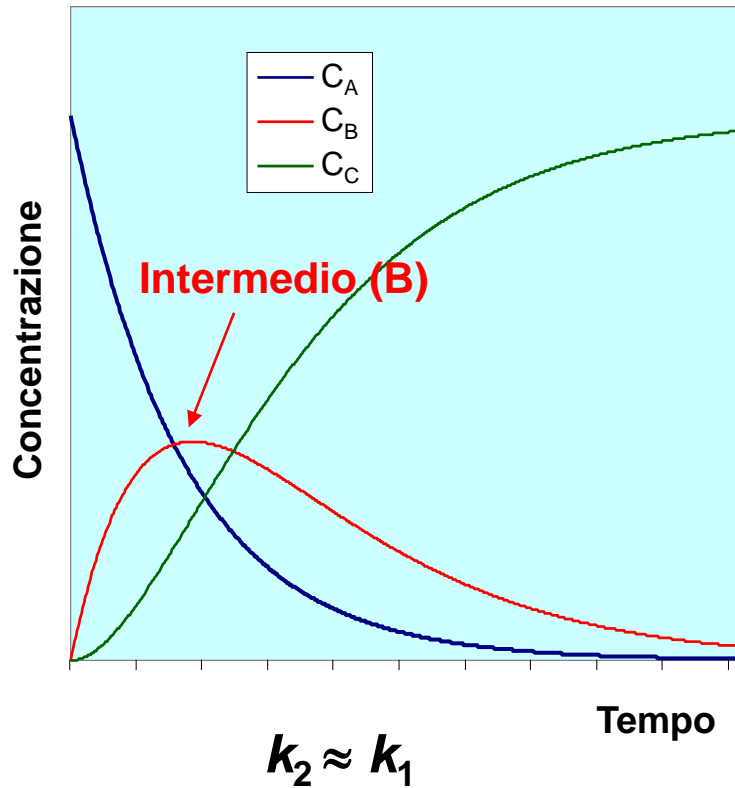
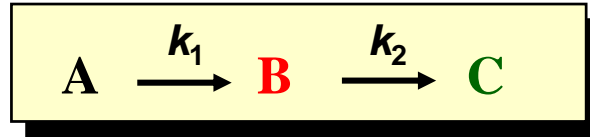
**Selettività**: Proporzione di un reagente che è convertita in quel prodotto (di norma in %)

$$\text{Selettività: } S_B = \frac{C_B}{(C_{A0} - C_A)} = \frac{100k_1}{(k_1 + k_2 + k_3)}\%$$

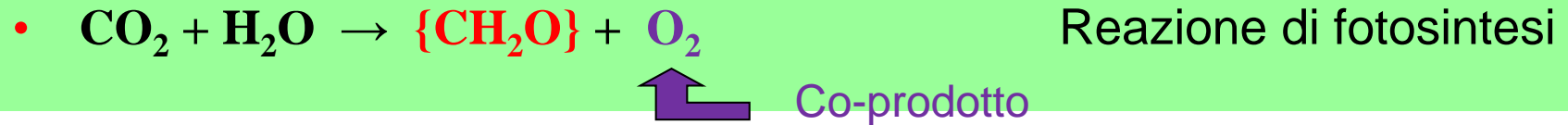
La selettività è costante a qualunque conversione del reagente per reaz. parallele.



# Reazioni Consecutive



# Co-Prodotti e Sottoprodotti



- $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ← Sotto-prodotti di reazione parallela
- $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{OH}$  ← Reazione di sintesi del metanolo
- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  ← Sotto-prodotti di reazione consecutiva

$$\text{Resa \%} = \frac{(\text{quantità reale del prodotto ottenuto})}{(\text{quantità teorica di prodotto ottenibile})} \times 100$$

$$\text{Conversione \%} = \frac{(\text{quantità di } [\text{reag}_{\text{iniz.}} - \text{reag}_{\text{recuperato}}])}{(\text{quantità di reagente iniziale})} \times 100$$

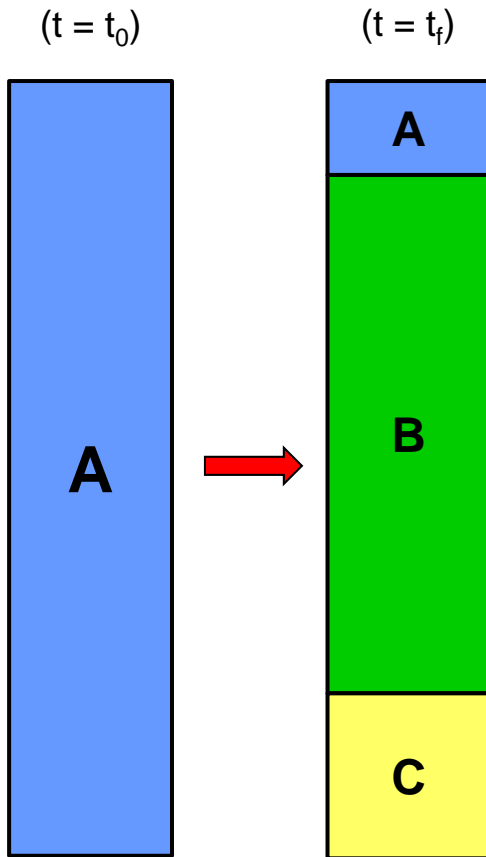
$$\text{Selettività \%} = \frac{(\text{quantità di prodotto recuperato})}{(\text{quantità di reagente convertito})} \times 100$$

In  
moli!!

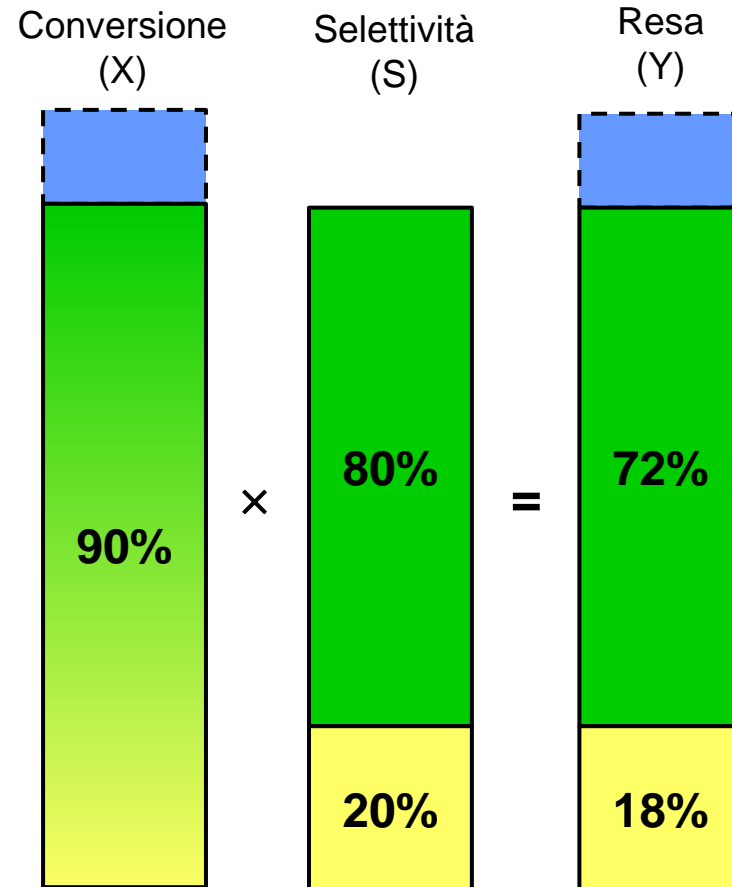


# Relazioni tra Conversione (X), Selettività (S) e Resa (Y)

Reazione

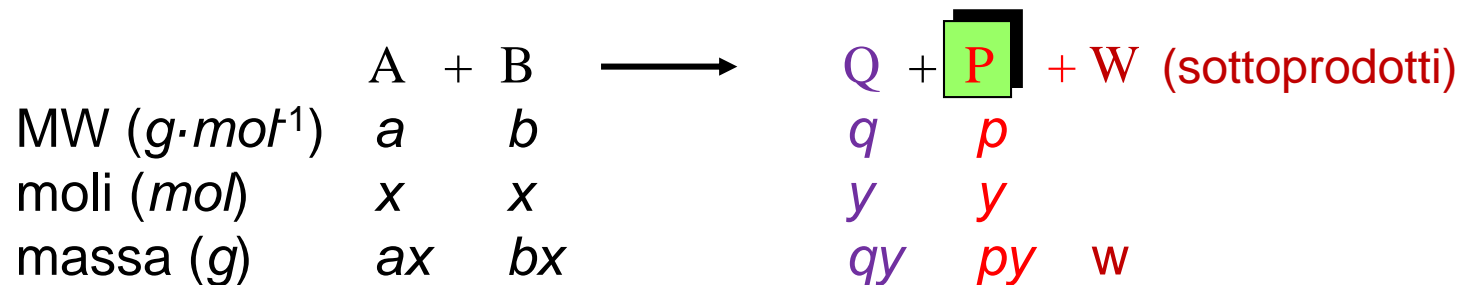


Calcoli





# Stechiometria per Reazioni con Coprodotti Q e Sottoprodotti W (condizioni stechiometriche)



**Legge Conservazione Massa:**  $ax + bx = qy + py = qy + py + w$

**Economia Atomica,  $AE = \frac{p}{a+b} = \frac{p}{q+p+w}$**       **Resa,  $\varepsilon = \frac{py}{px} = \frac{y}{x}$**

Efficienza massiva di reazione,  $RME = \frac{py}{ax+bx} = \frac{p\varepsilon}{a+b} = (\varepsilon)(AE)$

Fattore di impatto ambientale basato su MW,  $E = \frac{q}{p}$

Fattore di impatto ambientale basato su masse reali,  $E_m = \frac{qy+w}{py} = \frac{1}{(\varepsilon)(AE)} - 1$



$$\text{Economia Atomica (A.E.)}^* = \frac{\text{MW del Prodotto C}}{\text{MW di A} + \text{MW di B}}$$



- Definita: “calcolo di quanti reagenti rimangono nel prodotto finale”
- *Semplice calcolo*
  - Non tiene conto di solventi, catalizzatori, resa di reazione, ed eccesso molare dei reagenti
  - Più il numero è grande, maggiore è la percentuale di tutti i reagenti che compare nel prodotto
    - (0 < AE < 1)

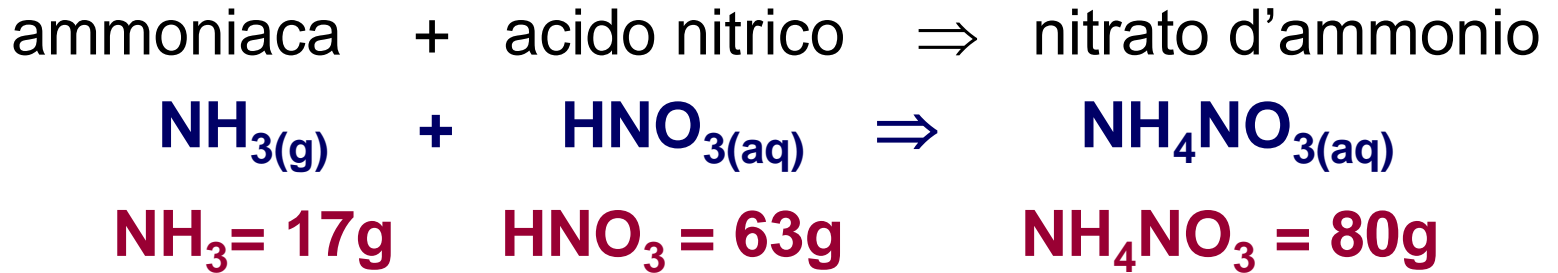
B. M. Trost, *Science* 1991, 254, 1471  
*Acc. Chem. Res.*, 35, 695 (2002)





## Un Semplice Esempio di Calcolo di AE

Nella produzione del nitrato d'ammonio ...



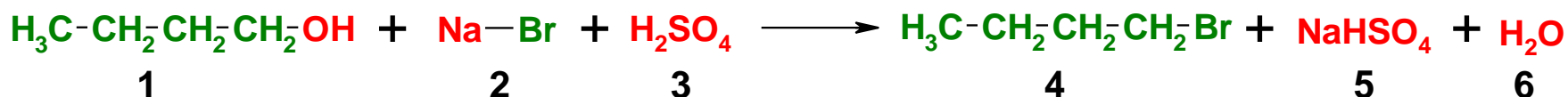
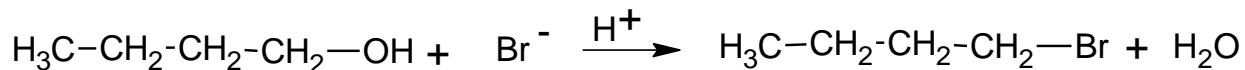
l'economia atomica per la reazione è:

$$\text{Economia Atomica} = \frac{80\text{g}}{(17\text{g} + 63\text{g})} \times 100 = 100\%$$

Siccome non ci sono prodotti di scarto in questa reazione, l'economia atomica del processo è 100%.

## Un Altro Esempio di Calcolo di AE

- Sintesi dell'1-bromobutano a partire da n-butanolo:



Formula Reagenti	MW Reagenti	Atomi Utilizzati	Peso Atomi Utilizzati (g)	Atomi non Utilizzati	Peso degli Atomi non Utilizzati (g)
1 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	74	4C,9H	57	OH	17
2 NaBr	103	Br	80	Na	23
3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	—	0	2H,4O,S	98
Totale 4C,12H,5O, BrNaS	275	4C,9H,Br	137	3H,5O,Na,S	138

$$\% \text{ Economia Atomica} = (\text{MW di atomi usati} / \text{MW di tutti i reagenti}) \times 100 = (137/275) \times 100 = 50\%$$



**Efficienza Atomica** = Resa% × Economia Atomica

$$RME = \frac{py}{ax + bx} = \frac{p\varepsilon}{a + b} = (\varepsilon)(AE)$$

- **Importanza:**
  - Si può usare al posto di Resa e Economia Atomica  
*Esempio:* l'economia atomica può essere del 100% ma le rese solo del 5%. In questo caso, la reazione non può essere un buon processo sostenibile!!
- Più l'**RME** è vicina al **100%**, più il processo è pulito nel prodotto voluto.
  - (0-100%)



$$\text{Efficienza \% del Carbonio} = 100 \times \frac{\text{Massa di Carbonio nel Prodotto}}{\text{Massa di Carbonio nei Reagenti}}$$

$$\text{CE} = 100 \times \frac{(\# \text{ moli di Prodotto}) \times (\# \text{ di atomi di Carbonio in Prodotto})}{(\text{moli di A} \times \text{Carboni in A}) + (\text{moli di B} \times \text{Carboni in B})}$$



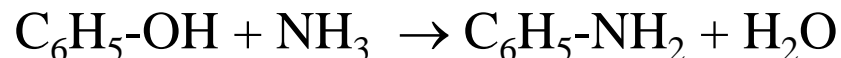
- *Definizione*: “la percentuale di carbonio nei reagenti (A + B) che rimangono nel prodotto finale C” (Constable *et al.*)
  - Prende in considerazione rese e stechiometria
- *Importanza*: direttamente correlate ai gas ad effetto serra
  - E' meglio un numero **grande**
    - (0-100%)



## Efficienza Atomica e Efficienza Massiva

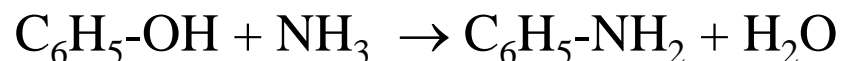
### • Efficienza Atomica

- la frazione di atomi di partenza incorporata nel prodotto desiderato



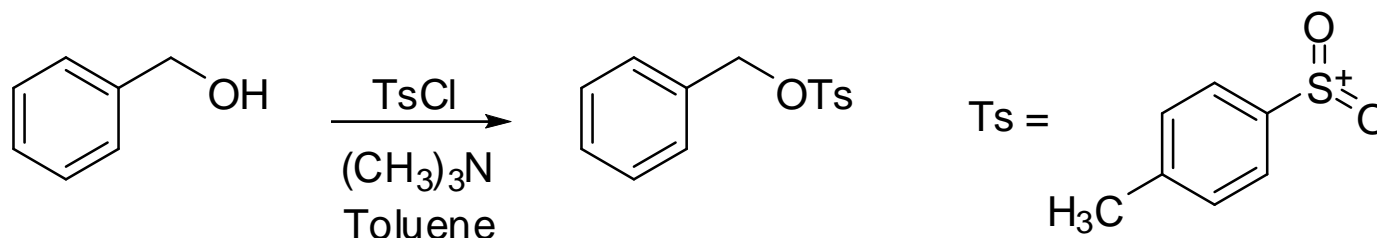
- Carbonio - 100%
- Idrogeno –  $(7/9) \times 100 = 77.8\%$
- Ossigeno –  $(0/1) \times 100 = 0\%$
- Azoto - 100% Efficienza atomica =  $(93/111) \times 100 = 83.8\%$

### • Efficienza Massiva (base 1 mole di prodotto, resa 100%)



- Massa nel Prodotto =  $(6 \text{ C}) \cdot (12) + (7 \text{ H}) \cdot (1) + (0 \text{ O}) \cdot (16) + (1 \text{ N}) \cdot (14) = 93 \text{ g}$
- Massa nei Reagenti =  $(6 \text{ C}) \cdot (12) + (9 \text{ H}) \cdot (1) + (1 \text{ O}) \cdot (16) + (1 \text{ N}) \cdot (14) = 111 \text{ g}$
- Efficienza Massiva (resa 100%) =  $(93/111) \times 100 = 83.8\%$
- Efficienza Massiva (resa 50%) =  $0.5 \times (93/111) \times 100 = 41.9\%$

## Esempio di RME di Reazione



Reagente	Alcol benzilico	10.81 g	0.10 mol	MW 108.1
Reagente	Tosil cloruro	21.9 g	0.115 mol	MW 190.65
Solvente	Toluene	500 g		
Ausiliario	Trietilammina	15 g		MW 101
Prodotto	Estere solfonato	23.6 g	0.09 mol	MW 262.29

**Economia Atomica** =  $[262.29 / (108.1 + 190.65 + 101)] \times 100 = 65.8\%$

**Efficienza Atomica** =  $0.90 \times 65.8\% = 59.2\%$

**Efficienza del Carbonio** =  $[(0.09 \times 14) / (0.1 \times 7 + 0.115 \times 7)] \times 100 = 83.7\%$

**Efficienza Massiva di Reazione** =  $[23.6 / (10.81 + 21.9)] \times 100 = 70.9\%$

**Fattore-E** =  $[(10.81 + 21.9 + 500 + 15) - 23.6] / 23.6 = 22.2 \text{ Kg scarto} / 1 \text{ Kg Prod}$



## Fattore di Impatto Ambientale (E)

$$\text{Fattore } E = \frac{\text{Scarti Totali (Kg)}}{\text{Prodotto (Kg)}}$$

*Dipende dalla definizione di 'refluo'*

- Include:
  - Solo i composti usati nel processo
  - o i composti necessari per gli abbattimenti
- Misura molto utile per i processi industriali
- Il fattore E si può spezzare in due diverse sotto-categorie:
  - Reflui organici
  - Reflui acquosi
- **Più basso** è il numero, più si è vicini allo scarto zero
  - (0-∞)



## Resa Massiva Effettiva (EMY)

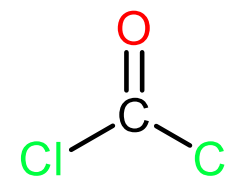
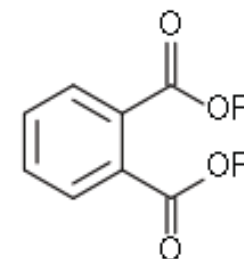
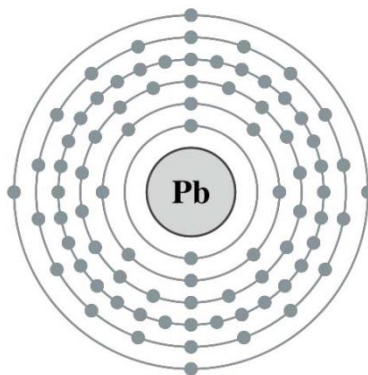
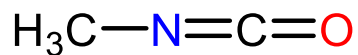
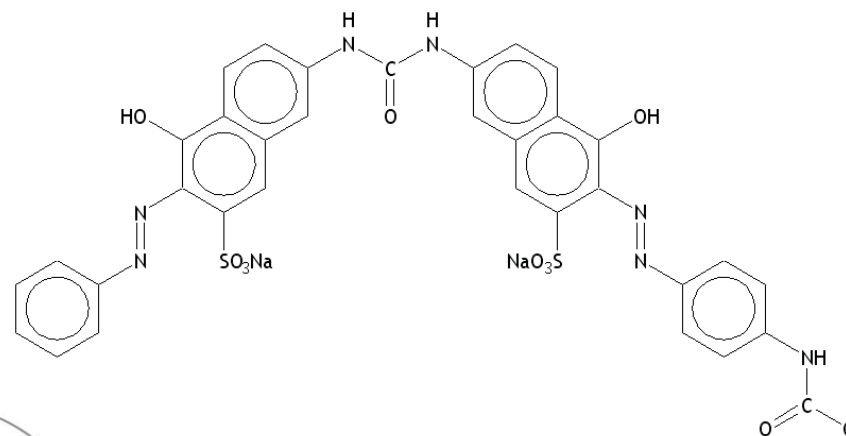
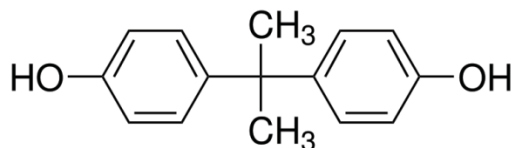
$$\text{Resa Massiva Effettiva (\%)} = 100 \times \frac{\text{Prodotto (Kg)}}{\text{Reagenti Pericolosi (Kg)}}$$

- *Definizione*: “la percentuale in massa del prodotto desiderato relativa alla massa dei materiali non salubri usati nella sua sintesi” (Hudlicky *et al.*)
- Cos'è salubre? Chi decide?
- *Questa metrica ignora i recuperi (RME)*
  - Non considera solventi benigni. Cosa succede se solventi buoni sono combinati *in-situ* con altri non-benigni per formare soluzioni tossiche?
- Come per l'economia atomica, un valore percentuale elevato di EMY è **migliore**
  - (0-100%)





# Tossicità e Impatto Ambientale





## Parametro Chiave di un Processo Chimico

- **Intensità Massiva di Processo :**

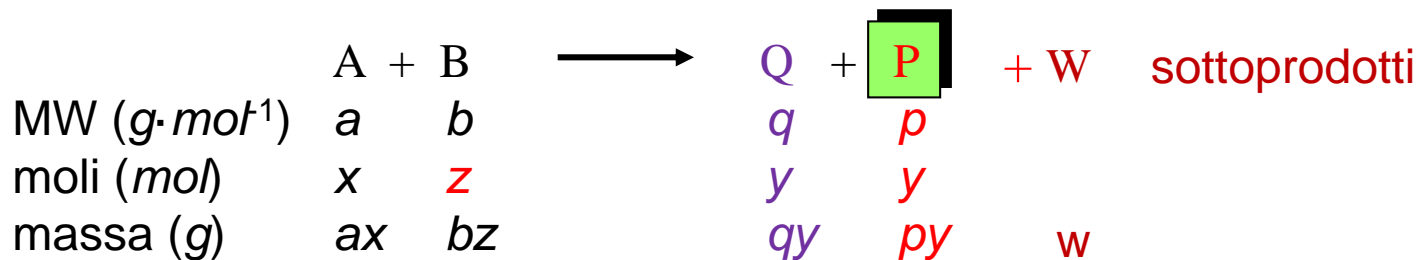
$$PMI = \frac{(A_n + S_n)}{(P + Q)}$$

- $A_n$  = massa delle materie prime immesse nel processo meno ogni quantità di prodotto riciclato e recuperato come parte intrinseca del processo
- $S_n$  = massa dei materiali ancillari meno ogni quantità di prodotto riciclato e recuperato come parte intrinseca del processo
- $P$  = massa del prodotto recuperato,
- $Q$  = massa del co-prodotto recuperato

*L'acqua deve essere inclusa o considerata un reagente chimico?*



# Stechiometria per Reazioni con Coprodotti Q e Sottoprodotti W (condizioni **non** stechiometriche)



**Legge Conservazione Massa:**  $ax + bz = qy + py + w, z > x, \phi = z - x$

Economia Atomica,  $AE = \frac{p}{a+b} = \frac{p}{q+p}$       Resa,  $\varepsilon = \frac{py}{px} = \frac{y}{x}$

Efficienza massiva di reazione,  $RME = \frac{py}{ax+bx} = \frac{py}{ax+bz} = \frac{p\varepsilon}{a+b+(b\phi/x)} = \frac{(\varepsilon)(AE)}{SF}$

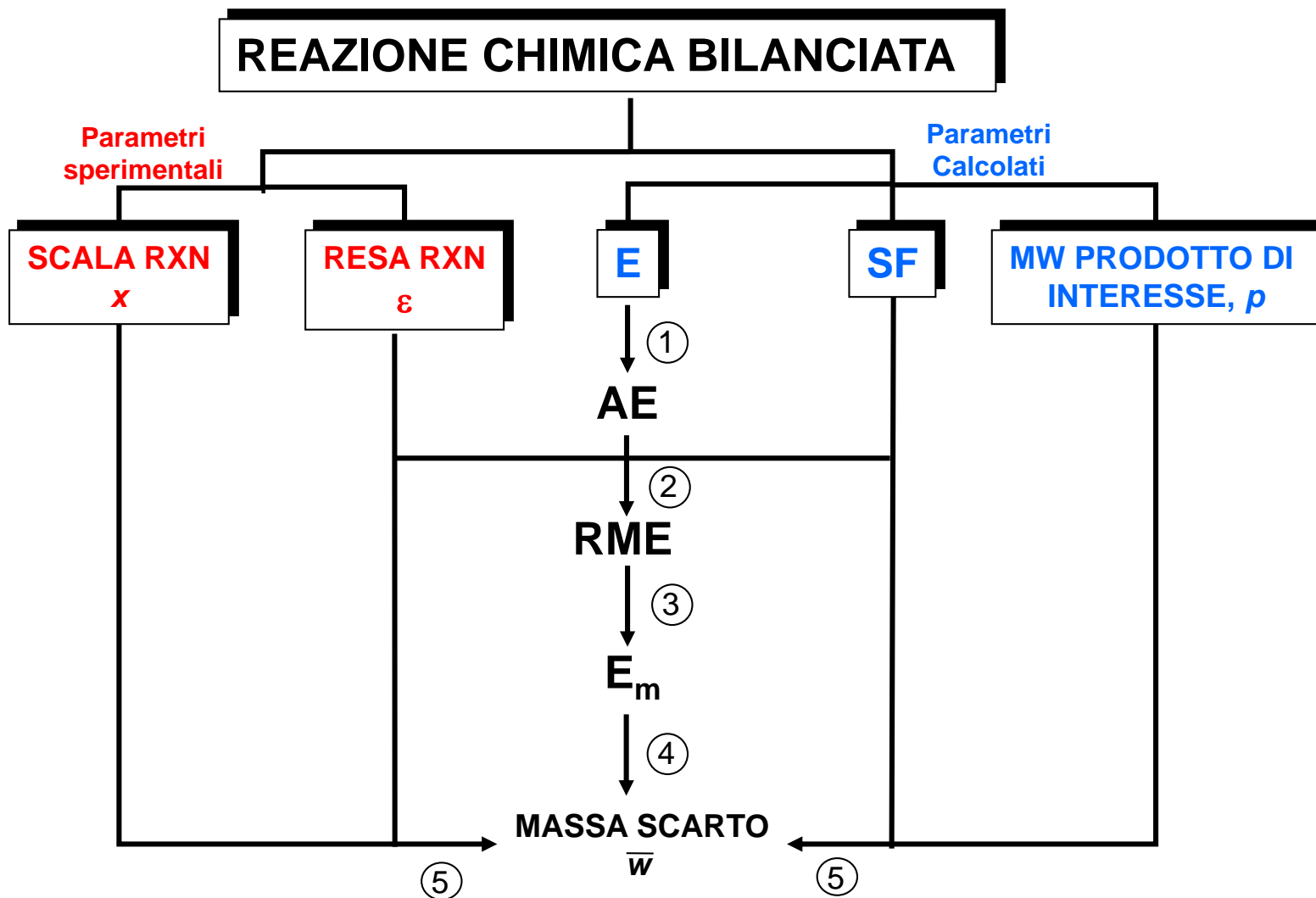
Fattore stechiometrico,  $SF = 1 + \frac{b\phi}{x(a+b)} = 1 + \frac{b\phi}{x(q+p)}$

Fattore di impatto ambientale basato su MW,  $E = \frac{q}{p}$

Fattore di impatto ambientale basato su masse reali,  $E_m = \frac{qy+w}{py} = \frac{1}{(\varepsilon)(AE)} - 1$



# Metrica di Reazioni Chimiche



# Formule Chiavi nella Metrica di Reazioni

$$\textcircled{1} \quad AE = \frac{1}{1+E}$$

$$\textcircled{2} \quad RME = \frac{\varepsilon(AE)}{SF}$$

$$\textcircled{3} \quad E_m = \frac{1}{RME} - 1$$

$$\textcircled{4} \quad \begin{cases} \bar{w} = px\varepsilon E_m \\ \bar{w}_j = E_m^j p_j x \left( \prod_{k=1}^j \varepsilon_k \right) \end{cases}$$

$$\textcircled{5} \quad \bar{w}_j = \begin{cases} x \left( \frac{P}{AE} \right) (SF) [1 - RME] & j = 1 \\ x \left( \frac{P_j}{(AE)_j} \right) \left( \prod_{k=1}^{j-1} \varepsilon_k \right) (SF)_j [1 - (RME)_j] & j > 1 \end{cases}$$

$$E = \frac{\sum MW \text{ sotto-prodotti}}{p}$$

$$SF = 1 + \frac{\sum \text{masse reagenti in eccesso}}{\sum \text{masse reagenti non in eccesso}}$$

$$= 1 + \frac{\sum_j b_j \phi_j}{x(a+b+\dots)} = 1 + \frac{(AE) \sum_j b_j \phi_j}{xp}$$

$$\Rightarrow E_m(\text{totale}) = \frac{\sum_{j=1}^n \bar{w}_j}{px \left( \prod_{j=1}^n \varepsilon_j \right)}$$

$$\Rightarrow PMC(\text{totale}) = \sum_{j=1}^n \frac{(RMC_j^{100})}{\varepsilon_j \varepsilon_{j+1} \dots \varepsilon_n}$$



$$RME = (\varepsilon)(AE)\left(\frac{1}{SF}\right)(MRP) = (\varepsilon)(AE)\left(\frac{1}{SF}\right)\left(\frac{1}{1 + \frac{\varepsilon(AE)[c+s+\omega]}{(SF)(m_p)}}}\right)$$

## Parametri:

$\varepsilon$  resa di reazione

AE economia atomica

SF fattore stechiometrico; SF = 1 implica nessun eccesso di reagenti  
SF > 1 implica un eccesso di reagenti usati

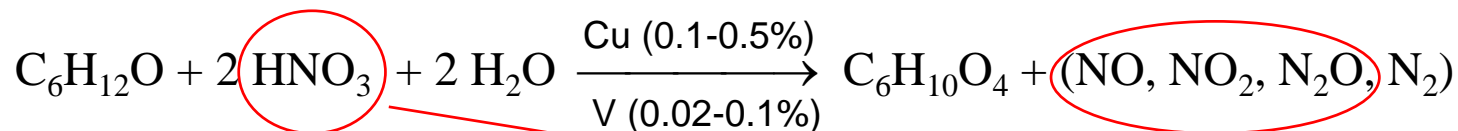
MRP parametro di recupero di materiali (reagenti, solventi, catalizzatori)

**Ricordare:** la base di tutto è sempre la legge di Lavoisier di conservazione della massa per reazioni/equazioni chimiche bilanciate!

Andraos, *J. Org. Proc. Res. Develop.* 2005, 9, 149; 404

## Esempio di Metrica di una Reazione Reale

Stabilire la metrica del **processo tradizionale** alla sintesi dell'acido adipico per ossidazione del cicloesanoone con acido nitrico al 65%.



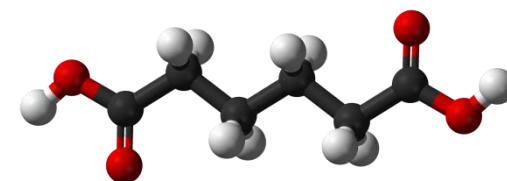
*Pericoloso*

*Riscaldamento globale  
Decompositori ozono*

Resa in Acido Adipico:  $\varepsilon = 92-96\%$

Calcolo economia atomica:

- Carbonio - 100%
- Ossigeno -  $(4/9) \times 100 = 44.4\%$
- Idrogeno -  $(10/18) \times 100 = 55.6\%$
- Azoto - 0%



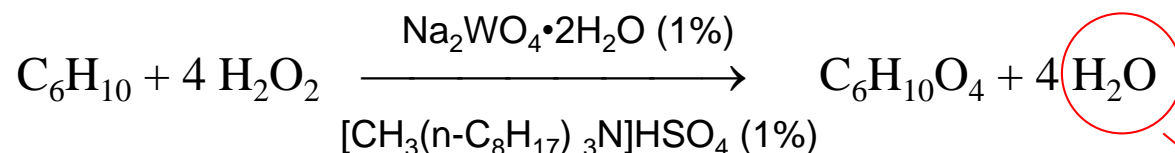
$$\text{Massa Prodotto} = (6 \text{ C})(12) + (10 \text{ H})(1) + (4 \text{ O})(16) = 146 \text{ g}$$

$$\text{Massa Reagente} = (6 \text{ C})(12) + (18 \text{ H})(1) + (9 \text{ O})(16) + (2 \text{ N})(14) = 262 \text{ g}$$

$$\text{Efficienza di Massa} = (146/262) \times 100 = \mathbf{55.7\%}$$

## Metrica di Confronto tra Diversi Processi

- Nuovo Processo – Ossidazione del cicloesene con acqua ossigenata

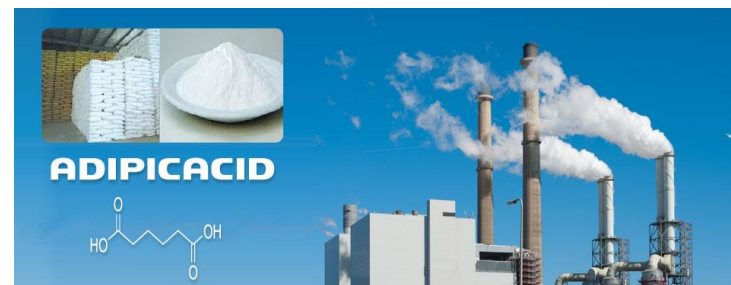


Coprodotto  
senza problemi

Resa in Acido Adipico:  $\varepsilon = 90\%$

Calcolo economia atomica:

- Carbonio - 100%
- Ossigeno -  $(4/8) \times 100 = 50.0\%$
- Idrogeno -  $(10/18) \times 100 = 55.6\%$



Massa Prodotto =  $(6 \text{ C})(12) + (10 \text{ H})(1) + (4 \text{ O})(16) = 146 \text{ g}$

Massa Reagente =  $(6 \text{ C})(12) + (18 \text{ H})(1) + (8 \text{ O})(16) = 218 \text{ g}$

**Efficienza di Massa** =  $(146/218) \times 100 = 67.0\%$



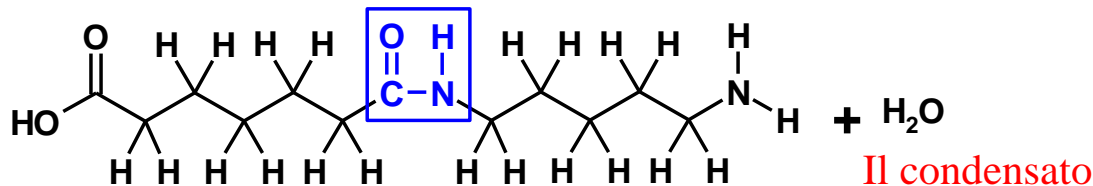
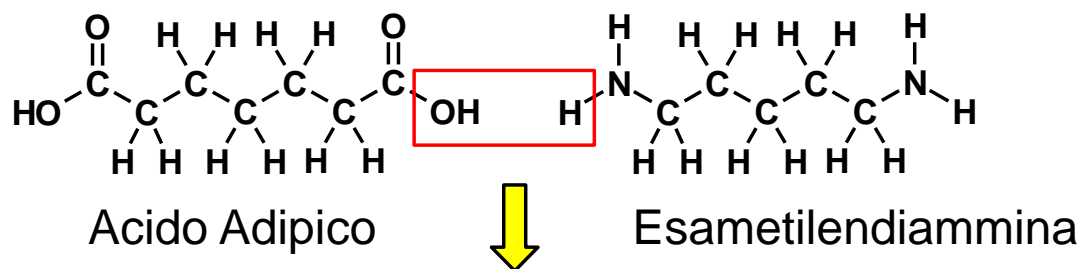


# Nylon-6,6 – Polimerizzazione per Crescita a Stadi

Reazioni di condensazione tra due molecole per eliminazione di una piccola molecola legando tra loro varie unità monomeriche.

- **Il monomero possiede gruppi difunzionali**
  1. uno avente due gruppi reattivi funzionali in una molecola
  2. altri aventi due monomeri difunzionali
- **Le due molecole reagenti possono avere qualsiasi lunghezza.**
- **Reazioni di condensazioni : quando si elimina parte della molecola.**
- **Dipende dalla funzionalità di gruppi reagenti.**

Nylon-6,6:  
Due  
monomeri  
difunzionali



Il polimero in crescita



## Polimeri Sintetici e Plastiche

- 1500: Alberi della **Gomma** presso i Maya
- 1839: C. Goodyear scopre la vulcanizzazione
- 1907: L. Bakeland inventa la **Bakelite** (isolante elettrico)
- 1920: Staudinger pubblica un lavoro fondamentale sulla polimerizzazione
- 1927: Produzione su larga scala del PVC (**polivinilcloruro**)
- 1930: Scoperta del **polistirene**
- 1938: W. Corothers (Du Pont) produce il **Nylon**
- 1941: Si sviluppa il **polietilene**
- 1940-1945: sviluppo dei **polimeri acrilici**
- 1954: Scoperta del **polipropilene** (Natta)
- 1971: Sviluppo del **Kevlar**
- 1976: L'industria dei polimeri e delle plastiche supera la produzione dell'acciaio