

BACCALAUREAT PROFESSIONNEL

INDUSTRIES DES PROCEDES

**EPREUVE : E1 - A1 : ETUDE
D'UN PROCEDE INDUSTRIEL**

DUREE EPREUVE : 3 heures

COEFFICIENT : 3

**DOSSIER
RESSOURCES**

CODE SPECIALITE

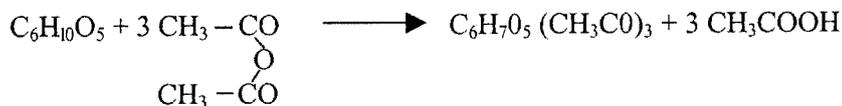
04.06.IP STA

PROCEDE DISCONTINU DE FABRICATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE

I-PRINCIPE DU PROCEDE

L'acétate de cellulose est obtenu par estérification des fonctions alcools de la cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ récupérée à partir du coton ou de la pâte à papier. Il est utilisé pour faire des films photographiques, des films d'emballage (Cellophane), des fibres textiles, des bandes magnétiques, des laques, des filtres

La réaction est réalisée par l'anhydride acétique en milieu acide acétique glacial utilisé comme solvant de l'acétate obtenu.



Elle est catalysée par l'acide sulfurique à 98%.

La fin de réaction de ce procédé discontinu est le passage en solution de l'acétate de cellulose. Cette première étape est exothermique et libère 1.03 kJ/g de cellulose et 3.3 kJ/g d'eau qui détruit une partie de l'anhydride acétique chargé.

La seconde étape est l'hydrolyse partielle de l'acétate par la vapeur d'eau.

L'acétate est ensuite relargué par de l'eau et lavé, ce qui a pour conséquence de produire une grande quantité d'acide acétique dilué à 30%. La reconcentration et la purification de cet acide dilué est le principal poste de consommation d'énergie du procédé.

II- DESCRIPTION DU PROCEDE

La cellulose pure à 96% arrive en rouleaux de 300 kg et on libère les fibres après déroulage, découpage et déchetage en présence de 6% en masse d'eau pour prévenir les risques d'incendie. Le duvet ainsi formé est chargé dans un réacteur agité de pré-traitement (A6) dans lequel on charge une partie de l'acide acétique glacial et l'acide sulfurique; H_2SO_4 représente 7% par rapport à la masse de cellulose chargée. Cette réaction appelée dégradation dure 1 heure à 40°C; l'acide attaque la cellulose et diminue son degré de polymérisation moyen.

On transfère le contenu du réacteur dans le réacteur d'estérification (A9) par une pompe volumétrique à engrenages.

Le réactif d'acétylation est composé d'anhydride acétique et d'acide acétique glacial; il est préparé dans un mélangeur refroidi à 15°C (A8).

Ce mélange est alors coulé lentement sur la pulpe de cellulose prétraitée; la réaction d'estérification appelée acétylation dure 10 à 15 heures dans un réacteur agité dont la température est maintenue à 50°C.

Au début de la réaction, la production d'énergie est rapide et c'est la fusion de l'acide acétique dans la masse pâteuse qui permet de contrôler la température. En fin de réaction, il est parfois nécessaire de chauffer pour assurer l'obtention de l'acétate de cellulose.

A noter que l'excès d'anhydride est détruit par l'eau et que toute la cellulose a réagi (contrôle au microscope pour détecter la présence ou non de fibres de cellulose).

La solution d'acétate de cellulose est alors transférée dans un réacteur d'hydrolyse (A12) où le nombre de groupements « acétyl » est diminué par injection de vapeur d'eau. Au début de cette étape, on neutralise aussi l'acide sulfurique par addition d'acétate de sodium (ou de magnésium). L'hydrolyse se passe sous agitation à 100°C et dure environ 10 heures. Elle s'accompagne d'un début de précipitation de l'acétate de cellulose.

Dans une quatrième cuve (A13), l'acétate de cellulose est totalement précipité par addition d'acide acétique très dilué. On filtre alors la suspension obtenue sur un filtre rotatif à tambour (S14) sans lavage, pour éviter de diluer le filtrat qui est envoyé directement vers l'installation de récupération de l'acide acétique.

L'acétate est alors lavé avec de l'eau de procédé dans une grande cuve agitée (A15), puis filtré de nouveau sur un second filtre rotatif à tambour (S16), comportant une zone de lavage par projection d'eau. Le filtrat et les eaux de lavage sont récupérés ensemble et constituent la solution acide très diluée utilisée pour la précipitation de l'acétate de cellulose.

Les fibres humides sont alors chargées sur le tapis d'un séchoir à air chaud à 150°C (F17). Les flocons d'acétate de cellulose sortant contiennent encore 5% d'eau et sont stockés dans des trémies fermées pour éviter la reprise d'humidité néfaste pour les étapes de mise en forme ultérieures.

La solution d'acide acétique à 30%, filtrat du premier filtre rotatif, est traitée par extraction liquide-liquide (D20) avec du benzène utilisé comme solvant. L'extrait formé d'acide acétique et de benzène, titre environ 10% en masse de CH_3COOH . La phase aqueuse récupérée à la base de la colonne ne contient plus que des traces d'acide acétique et sulfates et est directement rejetée à l'égout comme eaux résiduaires.

L'extrait est alors chargé au milieu d'une colonne à distiller (D21) qui assure la séparation sous pression atmosphérique du mélange normal et chaque constituant sera recyclé (vers A6 et D20).

Dans ce procédé, on peut ainsi traiter 5 tonnes d'acide acétique glacial pour 1 tonne d'acétate de cellulose produite avec environ 45 tonnes de benzène.

D'IDENTIFICATION DES PRODUITS (extrait)

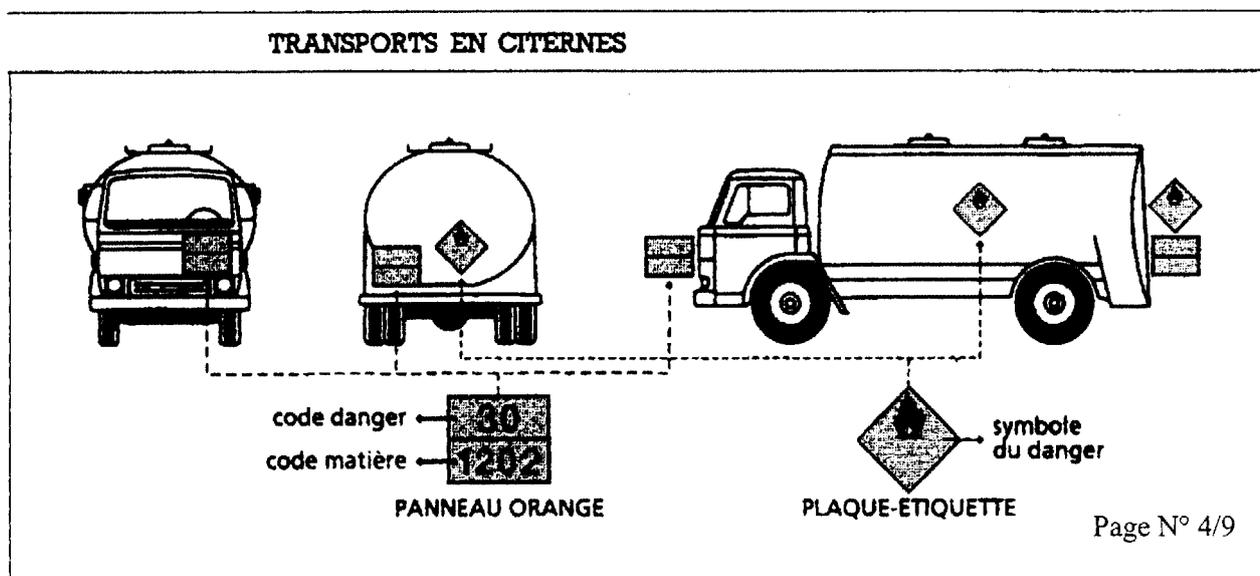
Les numéros de code danger

- 2 : émanation de gaz résultant de pression ou d'une réaction chimique
- 3 : inflammabilité de liquides ou de gaz ou matière liquide auto-échauffante
- 4 : inflammabilité de matières solides ou matières solides auto-échauffantes
- 5 : comburant
- 6 : toxicité
- 7 : radioactivité
- 8 : corrosivité
- 9 : danger de réaction violente spontanée
- 20 : gaz inerte
- 22 : gaz réfrigéré
- 23 : gaz inflammable
- 25 : gaz comburant
- 26 : gaz toxique
- 30 : matière liquide inflammable (point d'éclair de 21°C à 100°C)
- 33 : matière liquide inflammable (point d'éclair inférieur à 21°C)
- 36 : matière liquide auto-échauffante, toxique
- 38 : matière liquide auto-échauffante, corrosive
- 83 : matière corrosive et inflammable (point d'éclair de 21°C à 55°C).

Les classes de danger

- classe 1 : matière et objets explosibles
- classe 2 : gaz comprimés, liquifiés ou dissous sous pression
- classe 3 : matières liquides inflammables
- classe 4-1 : matières solides inflammables
- classe 4-2 : matières sujettes à l'inflammation spontanée
- classe 4-3 : matière qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables
- classe 5-1 : matières comburantes
- classe 5-2 : peroxydes organiques
- classe 6-1 : matières toxiques
- classe 6-2 : matières répugnantes ou susceptibles de produire une infection
- classe 7 : matières radioactives
- classe 8 : matières corrosives
- classe 9 : matières et objets dangereux divers

Exemples de signalisation des véhicules

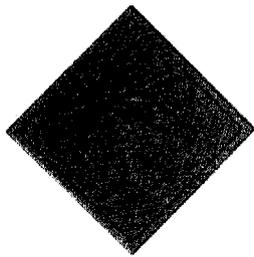


Transport Routier Intérieur et International (RTMDR/ADR)

Formats des étiquettes de danger

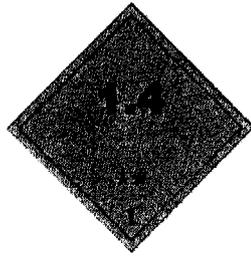
Colis : 100 mm x 100 mm
 Véhicules : 250 mm x 250 mm
 Conteneurs
 et Citernes :
 de plus de 3 m³ : 250 mm x 250 mm
 de moins de 3 m³ : 100 mm x 100 mm

1 – Etiquettes de Danger



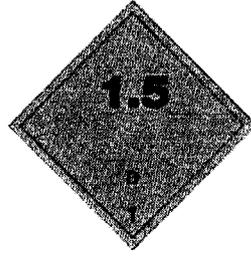
N° 1

* numéro de division
et groupe de compatibilité

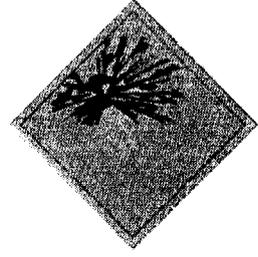


N° 1.4

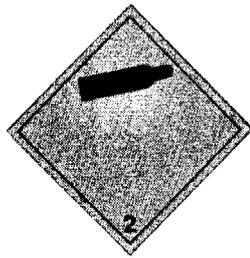
** groupe de
compatibilité



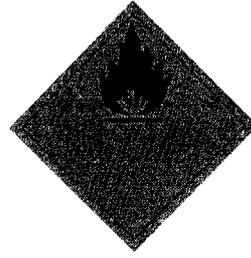
N° 1.5



N° 01



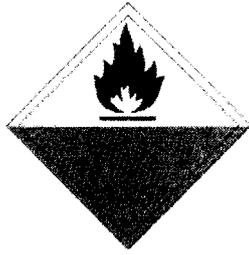
N° 2 (*)



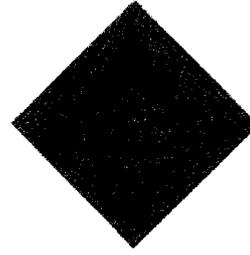
N° 3 (*)



N° 4.1



N° 4.2



N° 4.3 (*)



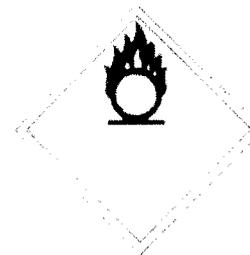
5.1

N° 5.1



5.2

N° 5.2

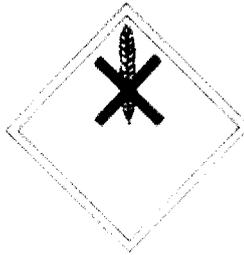


N° 05

(*) Pour les étiquettes n° 2, 3 et 4.3, le symbole de danger peut être noir ou blanc.



N° 6.1



N° 6.1A



N° 6.2
(RTMDR)



N° 7A



N° 7B



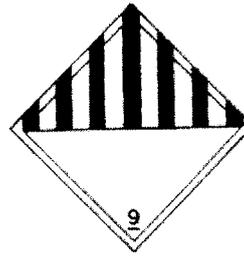
N° 7C



N° 7D



N° 8



N° 9

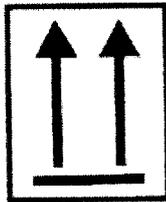
2 – Etiquettes de manutention

Format des étiquettes de manutention

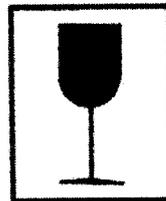
148 mm × 210 mm



N° 10



N° 11



N° 12

3 – Panneaux couleur orange

Format des panneaux

400 mm × 300 mm

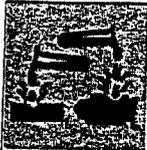
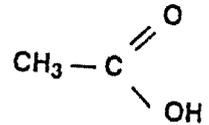


Véhicules-citernes et
véhicules-porte-conteneurs-citernes
d'un PMA > à 3,5 t



Toute unité de transport
(au delà des limites de poids
fixé au marg. 10011)

Acide acétique



C - Corrosif

ACIDE ACETIQUE ... (≥ 90 %)

- R 10 - Inflammable.
 - R 35 - Provoque de graves brûlures.
 - S 23 - Ne pas respirer les vapeurs (ou aérosols).
 - S 26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
 - S 45 - En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
- 200-580-7 - Etiquetage CE.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

- Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée sous l'une des rubriques suivantes :

2789-Acide acétique glacial ou en solution (plus de 80 %)

- Classe : 8
- Code danger : 83
- Chiffre/lettre : 32**b**2
- Code matière : 2789
- Etiquettes : 8 et 3

2790-Acide acétique en solution (de 50 % à 80 %)

- Classe : 8
- Code danger : 80
- Chiffre/lettre : 32**b**1
- Code matière : 2790
- Etiquette : 8

2790-Acide acétique en solution (de 25 % à 50 %)

- Classe : 8
- Code danger : 80
- Chiffre/lettre : 32**c**
- Code matière : 2790
- Etiquette : 8

CARACTERISTIQUES

Utilisation

- Fabrication de nombreux solvants (acétates d'éthyle, d'isopropyle, de butyle...).
- Fabrication de l'anhydride acétique, de certaines matières plastiques (acétate de cellulose), d'acétates métalliques.
- Industrie textile (opérations de teinture et d'impression).
- Fabrication de différents produits pharmaceutiques (aspirine...).
- Tannerie, parfumerie, photographie, imprimerie...

Propriétés physiques [1 à 7]

L'acide acétique pur est un liquide incolore, d'odeur piquante et pénétrante, qui se solidifie à 16,6 °C en donnant des cristaux transparents (acide acétique glacial ou cristallisable). Il est miscible en toutes proportions avec l'eau et de nombreux solvants organiques en particulier l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.

On trouve dans le commerce des solutions aqueuses d'acide acétique à diverses concentrations.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 60,05

Point de fusion : 16,6 °C

Point d'ébullition : 118,1 °C sous pression atmosphérique

Densité (D₂₀²⁰) : 1,049

Densité de vapeur (air = 1) : 2,07

Tensions de vapeur :
2,67 kPa à 29,9 °C
13,30 kPa à 63 °C
53,30 kPa à 99 °C

Points d'éclair :
40 °C en coupelle fermée

43 °C en coupelle ouverte

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

- limite inférieure : 5,4
- limite supérieure : 16 à 100 °C

Température d'auto-inflammation : 427 °C

Propriétés chimiques [1 à 7]

L'acide acétique est un produit stable ; il supporte la température du rouge sans subir de décomposition notable.

Les vapeurs de ce composé brûlent à l'air avec une flamme bleue en donnant du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Il réagit violemment (incendie et explosion) avec les oxydants puissants : acide nitrique et nitrates, le trioxyde de chrome, le peroxyde de sodium...

A l'état concentré, l'acide acétique réagit de façon violente avec les bases fortes.

Il attaque, en présence d'air et d'humidité, la plupart des métaux usuels, avec dégagement d'hydrogène. L'argent, le tantale et certains alliages tels que l'acier inoxydable, le « duriron », les alliages « nickel-molybdène-fer » et les alliages « silicium-manganèse-carbone » résistent à son action. Avec l'aluminium, il se forme une mince pellicule d'oxyde qui protège le métal contre une attaque profonde.

RISQUES

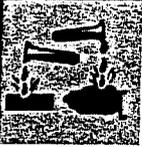
Risques d'incendie

L'acide acétique est un liquide inflammable (point d'éclair en coupelle fermée : 40 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air. Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone et les mousses « anti-alcool ».

Les récipients exposés au feu seront refroidis à l'eau.

D'autre part, du fait de son action corrosive sur de nombreux métaux, action qui s'accompagne de dégagement d'hydrogène, l'acide acétique peut être une source secondaire d'incendies et d'explosions : l'hydrogène, en effet, est un gaz très inflammable et explosible en mélange avec l'air (limites d'explosivité variant entre 4 et 75 % en volume).

Anhydride acétique $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$



C - Corrosif

ANHYDRIDE ACÉTIQUE

R 10 - Inflammable.

R 34 - Provoque des brûlures.

S 26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

RISQUES

Risques d'incendie [1, 3, 5]

L'anhydride acétique est un liquide inflammable (point d'éclair en coupelle fermée : 49,4 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mousses type « alcool ». L'eau n'est pas conseillée, toutefois elle pourra être utilisée en grande quantité pour les feux importants.

En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion de l'anhydride acétique, les personnes chargées de la lutte contre l'incendie seront équipées d'appareils de protection respiratoire autonomes et isolants.

CARACTÉRISTIQUES

Utilisation [1, 2]

Les deux principales applications de l'anhydride acétique sont :

- Agent d'acétylation, pour la fabrication :
 - d'esters acétiques, en particulier les acétates de cellulose;
 - de produits pharmaceutiques (aspirine...);
 - de produits agrochimiques.
- Agent de déshydratation.

Propriétés physiques [1, 2, 3]

L'anhydride acétique se présente sous la forme d'un liquide incolore, très mobile, lacrymogène et d'odeur piquante.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 102,09

Point de fusion : - 73 °C

Point d'ébullition : 139,5 °C sous pression atmosphérique

Densité (D_4^{20}) : 1,08112

Densité de vapeur (air = 1) : 3,52

Tensions de vapeur :

1 730 Pa à 40 °C

5 200 Pa à 60 °C

13 330 Pa à 80 °C

28 660 Pa à 100 °C

Points d'éclair :

49,4 °C en coupelle fermée

64,5 °C en coupelle ouverte

Température d'auto-inflammation : 392 °C

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

- limite inférieure : 2,7

- limite supérieure : 10,1

Propriétés chimiques [1, 3, 4, 5]

L'anhydride acétique s'hydrolyse au contact de l'eau en donnant l'acide acétique; cette réaction, lente à froid, est assez violente à chaud; de plus, elle devient explosive en présence de certains catalyseurs (acides, par exemple).

L'anhydride acétique réagit violemment avec les oxydants puissants (surtout l'acide chromique), avec les alcools ou les amines.

Il corrode le fer, l'acier et certains métaux.

Sa décomposition thermique peut donner naissance à des produits dangereux, tels que l'acide acétique et le monoxyde de carbone.

Certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements peuvent être attaqués par l'anhydride acétique.

Transport

Pour le transport de ce produit, se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport intérieur

- Règlement pour le transport par chemins de fer, par voies de terre et par voies de navigation intérieure des matières dangereuses. Arrêté du 15 avril 1945 modifié :

- Classe : 8
- Code danger : 83
- Groupe : 81226a
- Code matière : 1715
- Étiquettes : nos 8 et 3

- Règlement pour le transport et la manutention dans les ports maritimes des matières dangereuses. Arrêté du 27 juin 1951 modifié;

- Transport par air des matières dangereuses. Arrêté du 14 janvier 1983;

- Règlement pour le transport par mer des marchandises dangereuses. Il s'inspire très largement du Code OMI.

Benzène



T - Toxique



F - Facilement inflammable

BENZÈNE

R45 - Peut causer le cancer
R11 - Très inflammable

R48/23/24/25 - Toxique : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, contact avec la peau et ingestion.
S53 - Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation

S16 - Conserver à l'écart de toute source d'ignition. Ne pas fumer

S29 - Ne pas jeter les résidus à l'égout

S44 - En cas de malaise, consulter un médecin (si possible lui montrer l'étiquette)

CARACTERISTIQUES

Utilisation

Le benzène est utilisé comme matière première en synthèse organique dans la fabrication de nombreux produits : cyclohexane, phénol, styrène; dérivés nitrés et chlorés (surtout chlorobenzènes); colorants; détergents; médicaments...

L'utilisation du benzène en tant que solvant est sévèrement réglementée; toutefois, il est encore couramment employé dans les laboratoires de recherche et d'analyses.

Par ailleurs, il entre dans la constitution des carburants qui peuvent en contenir jusqu'à 5% en volume.

Propriétés physiques [1 à 7]

Le benzène est un liquide incolore, mobile, d'odeur aromatique agréable, perceptible à l'odorat à des concentrations de l'ordre de 12 ppm. Il est peu soluble dans l'eau (1,8 g/l à 25 °C), mais il est miscible à la plupart des solvants organiques et aux huiles minérales, végétales ou animales. En outre, c'est un excellent solvant des graisses, cires, résines...

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 78,11

Point de fusion : 5,5 °C

Point d'ébullition : 80,1 °C sous pression atmosphérique

Densité (D_{20}^{20}) : 0,8787

Densité de vapeur (air = 1) : 2,7

Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1) : 3

Tensions de vapeur :

13,33 kPa à 26,1 °C

26,66 kPa à 42,2 °C

53,32 kPa à 60,6 °C

Point d'éclair : -11,1 °C en coupelle fermée

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

limite inférieure : 1,2

limite supérieure : 8,0

Température d'auto-inflammation : 538 °C

Propriétés chimiques [1 à 8]

A température ordinaire, le benzène est un produit stable.

Il réagit avec de nombreux composés et constitue d'ailleurs une matière première importante en synthèse organique.

L'acide nitrique concentré et les mélanges sulfonitriques conduisent à la formation de nitrobenzènes, produits explosifs. L'acide sulfurique concentré donne de l'acide benzenesulfonique. Toutes ces réactions sont très exothermiques.

Les produits oxydants réagissent assez facilement avec le benzène, les réactions qui en résultent peuvent être dangereuses.

Les métaux usuels sont insensibles à l'action du solvant. En revanche, de nombreux caoutchoucs ou matières plastiques ne sont pas appropriés au contact du benzène.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° **Transport national** (route, chemin de fer)

- RTMD (arrêté du 15 avril 1945 modifié).

- Classe : 3
- Groupe : 30 201
- Étiquette : n° 3
- Code danger : 33
- Code matière : 1114

RISQUES

Risques d'incendie

Le benzène est un liquide très inflammable (point d'éclair : -11,1 °C en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

Les agents d'extinction préconisés sont les suivants : dioxyde de carbone, poudres chimiques, mousses, produits halogénés. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

ACETATE DE CELLULOSE

