

**BACCALAUREAT PROFESSIONNEL
INDUSTRIES DE PROCÉDES**

SESSION 2001

E1 . A1 . ETUDE D'UN PROCÉDE INDUSTRIEL : U11

Durée : 3 heures

Coefficient : 3

SOMMAIRE

Texte du sujet :

Ce sujet comporte 13 feuilles numérotées de 1/13 à 13/13

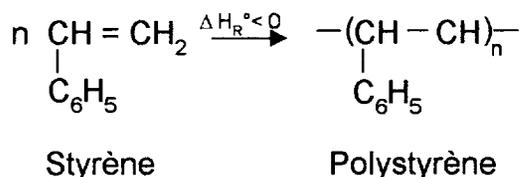
Ce sujet comporte 9 annexes dont 4 à rendre avec la copie

A rendre avec la copie :

- annexe 2 : feuille 6/13 schéma de principe
- annexe 3 : feuille 7/13 schéma récapitulatif du bilan matière
- annexe 4 : feuille 8/13 tableau d'évolution des paramètres de conduite du réacteur de polymérisation
- annexe 5 : feuille 9/13 régulation de la température de polymérisation

1/ Principe du procédé

Le polystyrène choc est obtenu par polymérisation, en continu, du styrène et du polybutadiène. Ce dernier apporte au polymère final ses propriétés mécaniques.

**2/ Description du procédé**

Le schéma de procédé est fourni en annexe 1 page 5/13

a - Dissolution

Après broyage, dans B, le polybutadiène est introduit dans le dissolvant A₁, préalablement alimenté en styrène et en huile. Cette dissolution s'effectue sous agitation, sur une durée comprise entre 3 heures et 9 heures en fonction de la qualité des produits fabriqués.

b - Prémélange

La dissolution précédente est introduite dans le ballon R où se trouve également recyclé le styrène n'ayant pas réagi ainsi que l'éthylbenzène.

c - Préchauffage

Le chauffage, dans E₁, à une température de 60°C par un fluide caloporteur, du prémélange effluent de R, permet d'initier le greffage du styrène et du polybutadiène.

d - Prépolymérisation

La synthèse du polystyrène s'effectue dans A₂ avec un taux de conversion de 25% sur le styrène en présence d'un inhibiteur de réaction.

e - Polymérisation

Cette étape permet d'augmenter le taux de conversion sur le styrène. Elle est obtenue dans trois réacteurs horizontaux agités montés en série (de A₃ à A₅)

f - Dévolatilisation

Les dévolatiliseurs D₁ et D₂ assurent une séparation entre :

- le polymère.
- le styrène et l'éthylbenzène (recyclés vers R)

Les deux appareils en série fonctionnent sous vide et permettent d'obtenir un taux de monomères résiduels inférieur à 150 ppm en masse.

g - Granulation

Le polymère, effluent de D₂, est acheminé vers une filière suivie d'un granulateur Z.

h - Séparation

Les granulés de polystyrène sont transportés, par air pulsé, jusqu'à la trémie de stockage S dans laquelle l'air est séparé des granulés de polystyrène.

SUJET

3/ Compréhension du procédé

(13,5/60)

3-1/ Compléter le schéma de principe du procédé de fabrication, fourni en annexe 2 page 6/13, en faisant apparaître :

- Le nom des différentes opérations unitaires.
- La lettre repère relative à chaque opération unitaire.
- Les réactifs entrants et les produits sortants du procédé.
- Les liaisons, à l'aide de flèches, entre les différents symboles du schéma.

3-2/ Expliquer la raison pour laquelle les deux dévolatiliseurs fonctionnent sous vide.

4/ Bilan matière sur le procédé

(13/60)

4-1/ Compléter le tableau de bilan matière, fourni en annexe 3 page 7/13, en justifiant, par un calcul, chaque valeur inscrite.

4-2/ Calculer le taux de conversion, sur le styrène, de la réaction de polymérisation.

Les conditions générales du procédé sont les suivantes :

- Recyclage total de l'éthylbenzène.
- La totalité de l'huile et du polybutadiène introduits est incorporée dans le polystyrène choc.
- Le taux de recyclage, en styrène est de 32,93%.
- Remarque : L'inhibiteur de réaction étant en quantité négligeable il ne sera pas pris en compte dans le bilan matière.

5/ Conduite et contrôle :

(15/60)

La polymérisation du styrène s'effectue sous l'action contrôlée de la température, en présence d'un initiateur de polymérisation (peroxyde).

On utilise également un inhibiteur de réaction : l'éthylbenzène qui permet d'augmenter la fluidité du mélange.

La fluidité du mélange, ou "Melt Index", augmente avec la température et diminue avec la longueur des chaînes de polymères. Plus les chaînes sont longues, plus le taux de conversion est important. Le "Melt Index" permet de caractériser le polystyrène obtenu.

5-1/ Remplir le tableau d'évolution, des différents paramètres de conduite du réacteur de polymérisation avant action des systèmes de régulation, fourni en annexe 4, page 8/13.

La température dans le réacteur de polymérisation est régulée par circulation d'un fluide de chauffage (gilotherm) dans un serpentin selon la boucle représentée sur le schéma A à l'annexe 5 page 9/13.

5-2/ Remplir le tableau de variation de l'annexe 5.

5-3/ L'introduction de l'huile procédé peut générer une perturbation thermique : on envisage donc la possibilité de monter une boucle en cascade qui doit permettre de contrôler la température du mélange réactionnel en fonction de la température d'alimentation de l'huile procédé.

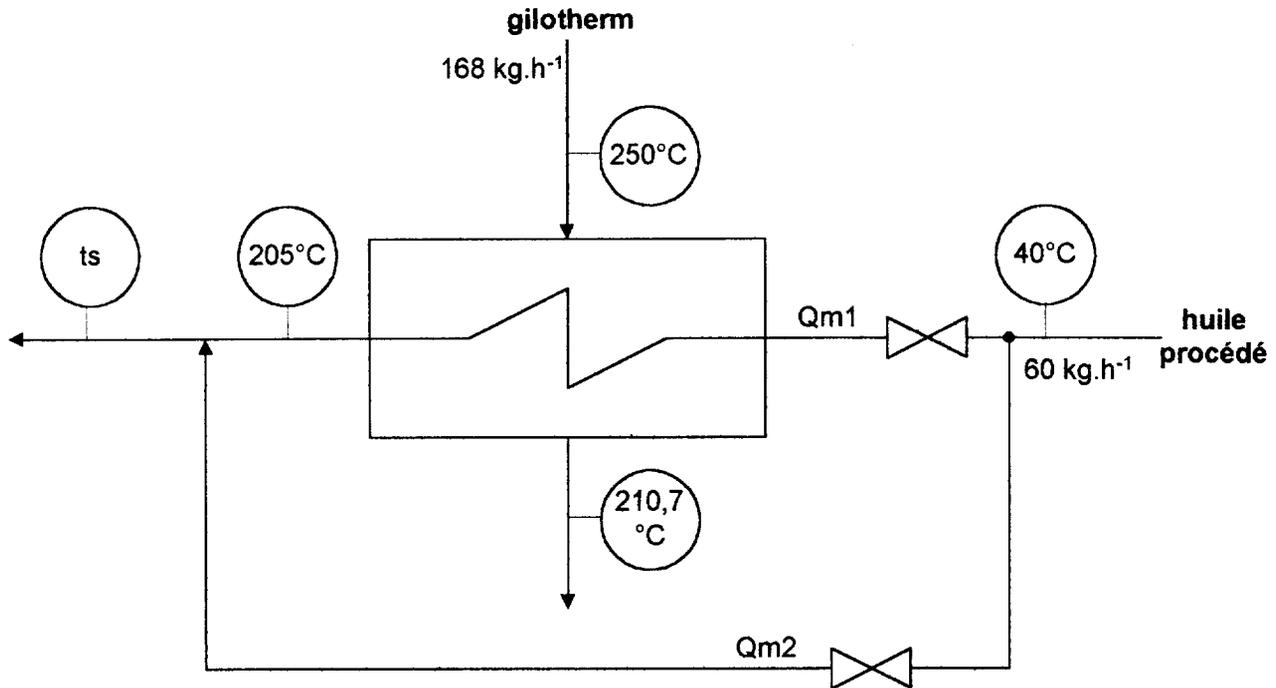
Représenter tous les éléments de cette boucle sur le schéma B de l'annexe 5.

SUJET

6/ Bilan thermique : (8/60)

Pour améliorer le fonctionnement de la boucle de régulation en cascade, le bypass a été équipé d'un "split range".

Ceci permet le contrôle de la température d'huile procédé, en réglant le débit d'huile bippassé et le débit d'huile passant dans l'échangeur.



6-1/ Déterminer le débit massique d'huile bippassé, si le rendement de l'échange thermique est de 74%.

6-2/ Calculer alors la température de sortie du mélange ts.

Capacité thermique massique moyenne à pression constante (C_p) : du gilothem = $1,9 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
: de l'huile procédé = $1,4 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

7/ Sécurité – Environnement : (10,5/60)

7-1/ Indiquer les risques spécifiques liés à la manipulation du styrène et indiquer, pour chacun de ces risques, une mesure de protection collective et/ou individuelle.

7-2/ Une personne doit intervenir dans une citerne de stockage de styrène pour réaliser une opération de maintenance. Après avoir vidé la capacité, le service sécurité réalise une mesure de la teneur en vapeur de styrène. On trouve une concentration de 55 mg de styrène par m³.

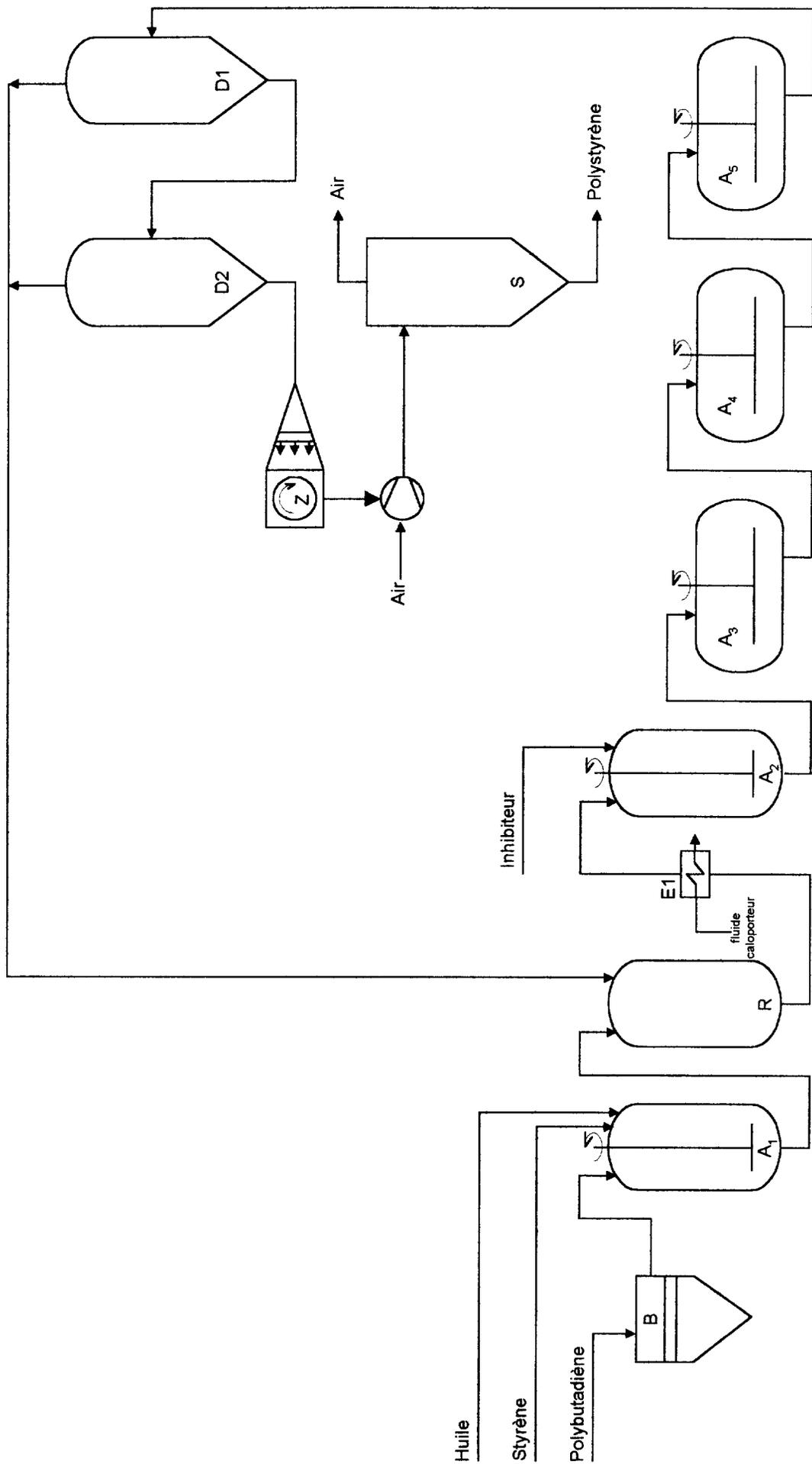
7-2-1/ Déterminer le nombre de ppm de styrène, en volume, dans la capacité (arrondir la valeur par excès)

7-2-2/ Indiquer si cette teneur est satisfaisante pour une intervention dans le respect des normes de sécurité en vigueur. Justifier votre réponse.

7-3/ Indiquer la raison pour laquelle le polystyrène final doit renfermer moins de 150 ppm de styrène.

SUJET

Annexe 1



**SCHEMA DE PROCEDE SIMPLIFIE
POLYSTYRENE CHOC**

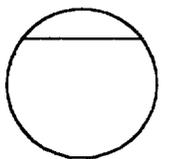
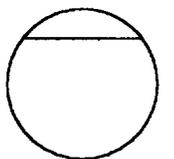
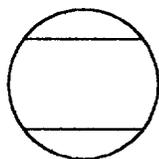
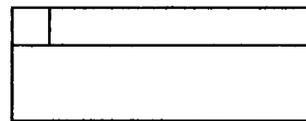
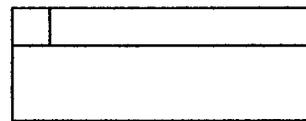
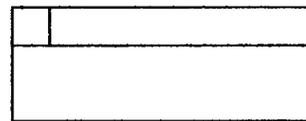
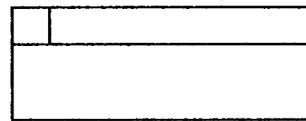
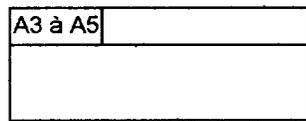
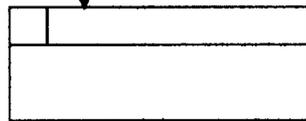
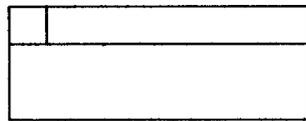
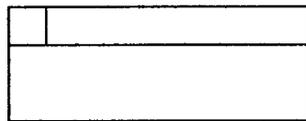
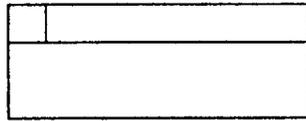
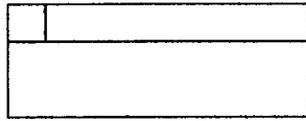
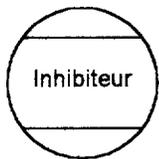
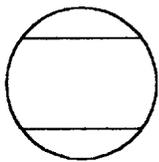
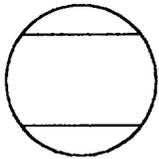
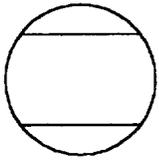
**SCHEMA DE PRINCIPE
POLYSTYRENE CHOC**

à rendre avec la copie

Produits
Entrants

Opérations unitaires

Produits
Sortants



SUJET

Annexe 3

à rendre avec la copie

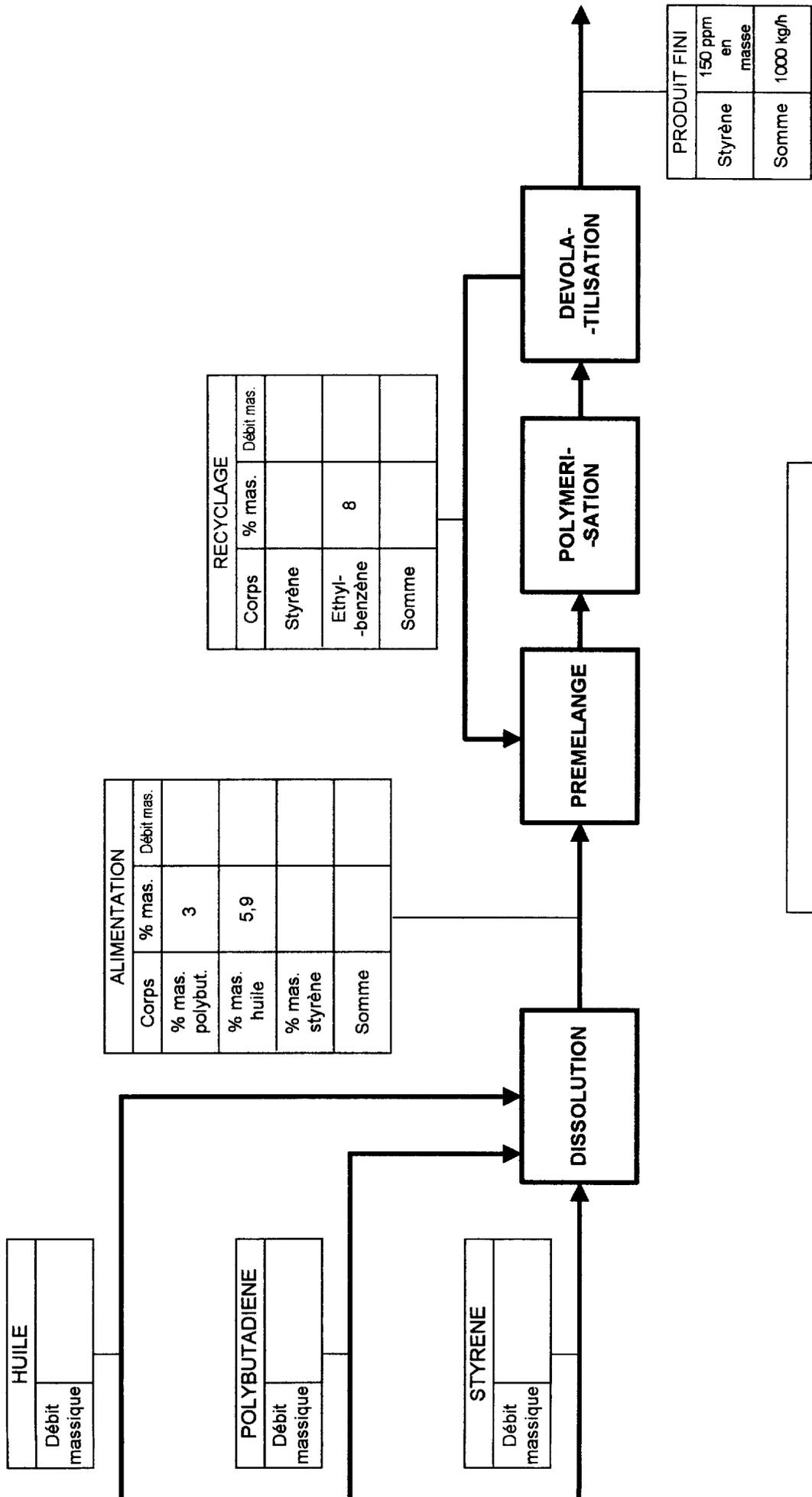
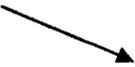
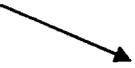
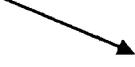


Schéma récapitulatif du bilan matière

Tableau d'évolution des paramètres de conduite du réacteur de polymérisation

Température (Réacteur)	Fluidité (Melt-Index)	Taux de conversion	Débit d'éthylbenzène d'alimentation	Recyclage du styrène
				
				
				
				

Variation :  augmente  constante  diminue

Annexe 5

REGULATION DE LA TEMPERATURE DE POLYMERISATION

à rendre avec la copie

Schéma A

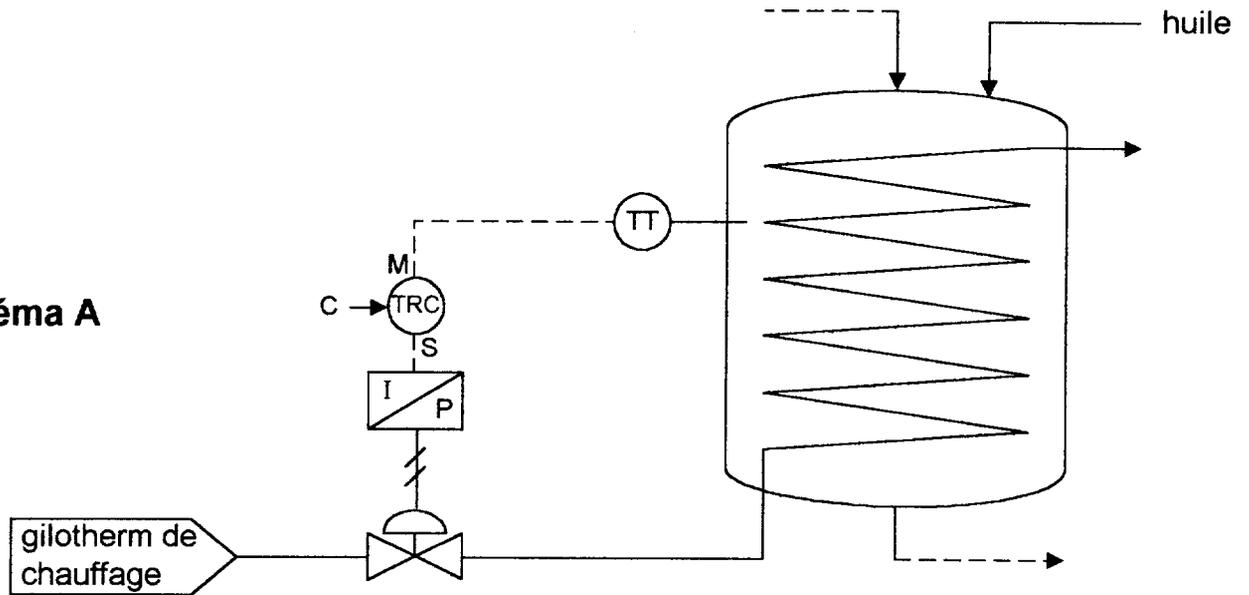
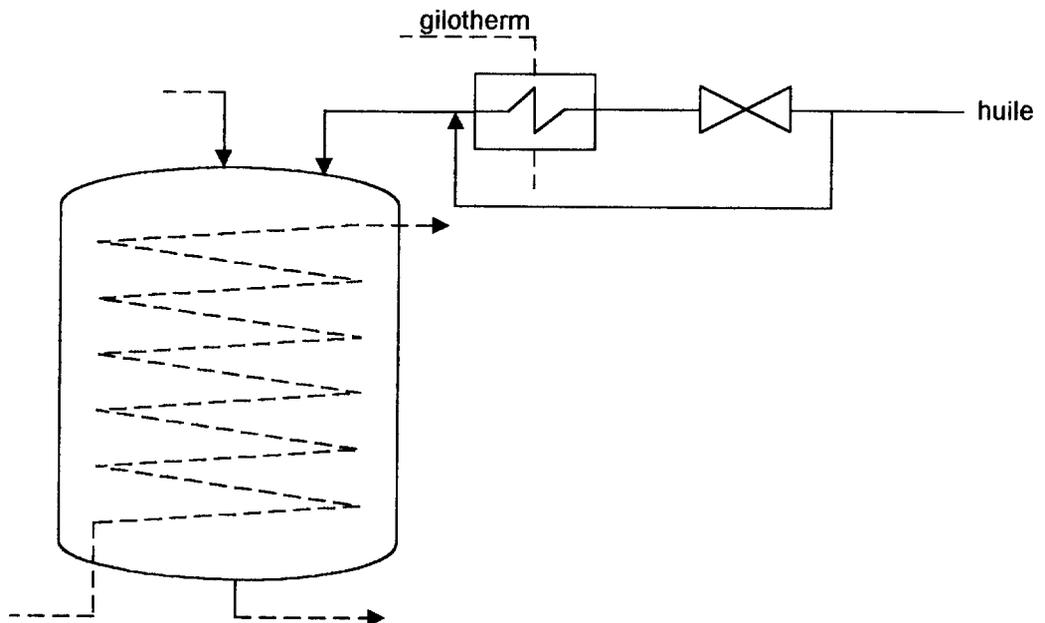


Tableau de variation

Grandeur réglée	Grandeur réglante	Type de vanne (FMA ou OMA)	Signal du régulateur (sortie S)	Sens d'action du régulateur direct=D inverse=I
Intitulé				
Variation				

Variation : \nearrow augmente \longrightarrow constante \searrow diminue

Schéma B



1 – Taux de conversion (τ_{tg})

$$\tau_{tg} = \frac{\text{quantité de réactif principal converti}}{\text{quantité de réactif principal introduit}} \times 100$$

2 – Taux de recyclage (τ_r)

$$\tau_r = \frac{\text{quantité de réactif recyclé}}{\text{quantité de réactif d'appoint}} \times 100$$

3 – Valeur limite de moyenne d'exposition

Il s'agit de la valeur admise pour la moyenne dans le temps des concentrations auxquelles un travailleur est effectivement exposé au cours d'un poste de 8 heures.

4 – Définition de la ppm (partie par million)

a- ppm en masse

Une ppm, en masse, d'une espèce chimique représente une masse d'un gramme de cette espèce chimique dans une tonne de mélange.

b- ppm en volume

Une ppm, en volume, d'une espèce chimique représente un volume d'un centimètre - cube de cette espèce chimique dans un mètre - cube de mélange.

5 – Volume molaire d'un gaz dans les C.N.T.P ($P = 101325 \text{ Pa}$; $T = 273,15 \text{ K}$) :

$$V_{\text{mol}} = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

1/ Propriétés physiques

Liquide incolore.

Produit peu soluble dans l'eau mais soluble dans les alcools, les cétones et les matières grasses.

Masse molaire : 104 g.mol⁻¹

Point d'ébullition sous pression atmosphérique : +146°C.

Point de fusion sous pression atmosphérique : -30,6°C.

Masse volumique à 25°C : 904 kg/m³.

Densité des vapeurs : 3,59.

Tension de vapeur : 6 mbar à 20°C

Valeur de saturation : 31g/m³

Point éclair : +31°C.

Limite inférieure d'explosivité : 1,1%

Limite supérieure d'explosivité : 8%

Température d'auto ignition : +490°C

2/ Propriétés chimiques

Sa polymérisation, très facile, est fortement exothermique et peut même devenir explosive. Elle est accélérée par la lumière, la chaleur, la présence de produits chimiques à pouvoir oxydant : au stockage, on lui injecte donc un antioxydant.

3/ Risques présentés par le produit

Phrases de risques : R10 ; R20 ; R36/38

Valeur limite de moyenne d'exposition (VME) : 50 ppm en volume

Produit mutagène

4/ Utilisations

Fabrication de polystyrène.

Industrie des caoutchoucs synthétiques.

Synthèses organiques.

PHRASES DE RISQUE

Les symboles de danger reportés sur l'étiquette sont complétés par la mention de risques particuliers attribués aux substances et préparations dangereuses (phrases R).

LISTE DES PHRASES TYPE DE RISQUES (PHRASES R)		COMBINAISON DES PHRASES R	
R 1	Explosif à l'état sec	R 14/15	Réagit violemment en contact de l'eau en dégageant des gaz extrêmement inflammables
R 2	Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition	R 15/29	Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques et extrêmement inflammables
R 3	Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition	R 20/21	Nocif par inhalation et par contact avec la peau
R 4	Forme des composés métalliques explosifs très sensibles	R 20/22	Nocif par inhalation et par ingestion
R 5	Danger d'explosion sous l'action de la chaleur	R 20/21/22	Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R 6	Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air	R 21/22	Nocif par contact avec la peau et par ingestion
R 7	Peut provoquer un incendie	R 23/24	Toxique par inhalation et par contact avec la peau
R 8	Favorise l'inflammation des matières combustibles	R 23/24/25	Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R 9	Peut exploser en mélange avec des matières combustibles	R 23/25	Toxique par inhalation et par ingestion
R 10	Inflammable	R 24/25	Toxique par contact avec la peau et par ingestion
R 11	Facilement inflammable	R 26/27	Très toxique par inhalation et par contact avec la peau
R 12	Extrêmement inflammable	R 26/21/28	Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R 14	Réagit violemment au contact de l'eau	R 26/28	Très toxique par inhalation et par ingestion
R 15	Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables	R 27/28	Très toxique par contact avec la peau et par ingestion
R 16	Peut exploser en mélange avec des substances comburantes	R 36/37	Irritant pour les yeux et les voies respiratoires
R 17	Spontanément inflammable à l'air	R 36/37/38	Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau
R 18	Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif	R 36/38	Irritant pour les yeux et la peau
R 19	Peut former des peroxydes explosifs	R 37/38	Irritant pour les voies respiratoires et la peau
R 20	Nocif par inhalation	R 39/23	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation
R 21	Nocif par contact avec la peau	R 39/23/24	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau
R 22	Nocif en cas d'ingestion	R 39/23/24/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R 23	Toxique par inhalation	R 39/23/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion
R 24	Toxique par contact avec la peau	R 39/24	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau
R 25	Toxique en cas d'ingestion	R 39/24/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par ingestion
R 26	Très toxique par inhalation	R 39/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par ingestion
R 27	Très toxique par contact avec la peau	R 39/26	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation
R 28	Très toxique en cas d'ingestion	R 39/26/27	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau
R 29	Au contact de l'eau dégage des gaz toxiques	R 39/26/27/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R 30	Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation	R 39/26/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion
R 31	Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique	R 39/27	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau
R 32	Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique	R 39/27/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par ingestion
R 33	Danger d'effets cumulatifs	R 39/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par ingestion
R 34	Provoque des brûlures	R 40/20	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation
R 35	Provoque de graves brûlures	R 40/20/21	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation et par contact avec la peau
R 36	Irritant pour les yeux	R 40/20/21/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R 37	Irritant pour les voies respiratoires	R 40/20/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation et ingestion
R 38	Irritant pour la peau	R 40/21	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par contact avec la peau
R 39	Danger d'effets irréversibles très graves	R 40/21/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par contact avec la peau et par ingestion
R 40	Possibilité d'effets irréversibles	R 40/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par ingestion
R 41	Risque de lésions oculaires graves	R 42/43	Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau
R 42	Peut entraîner une sensibilisation par inhalation	R 48/20	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation
R 43	Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau	R 48/20/21	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par contact avec la peau
R 44	Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée	R 48/20/21/22	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R 45	Peut provoquer le cancer		
R 46	Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires		
R 48	Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée		
R 49	Peut provoquer le cancer par inhalation		
R 50	Très toxique pour les organismes aquatiques		
R 51	Toxique pour les organismes aquatiques		
R 52	Nocif pour les organismes aquatiques		
R 53	Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique		
R 54	Toxique pour la flore		
R 55	Toxique pour la faune		
R 56	Toxique pour les organismes du sol		
R 57	Toxique pour les abeilles		
R 58	Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement		
R 59	Dangereux pour la couche d'ozone		
R 60	Peut altérer la fertilité		
R 61	Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant		
R 62	Risque possible d'altération de la fertilité		
R 63	Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant		
R 64	Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel		

SUJET

PRINCIPALES UTILISATIONS DU POLYSTYRENE CHOC

EMBALLAGES	46%	Gobelets ;couverts jetables Bacs de crème glacée ; pots à yaourt Emballages de produits laitiers Boites et étuis.
AUDIO.VIDEO.TV	13%	Cassettes et boîtiers de cassettes audio Cassettes vidéo Boîtiers de CD ROM audio Boîtiers de téléviseur Façades d'appareils Hi-Fi
ELECTROMENAGER	14%	Façades Accessoires de réfrigérateur.
JOUETS	3%	
DIVERS	24%	Chaussures ; cabines de douche Accessoires pour salle de bain Porte manteaux ; bacs à fleurs Claviers d'ordinateur