

CAP Industries Chimiques

EP1

Analyse, organisation et communication technologique

Session 2005

Le dossier relatif à cette épreuve comporte :

Dossier technique DT (2 pages)

Dossier ressource DR (3 pages)

Dossier questionnaire : (7 pages)

- Page 1, 2 et 3 : Etude du procédé
- Page 4 et 5 : Bilan matière
- Page 6 : Sécurité
- Page 7 : Maintenance

IMPORTANT : TOUT le dossier est à rendre.

CAP Industries Chimiques

EP1

**Analyse, organisation
et
communication technologique**

Session 2005

DOSSIER RESSOURCE

- DR1 : sécurité fiche acide acétique (3 pages)
- DR2 : étiquetages des produits dangereux.

Acide éthanoïque



Numéro CAS : 64-19-7

R : 10 - 35

S : 23 - 26 - 45

Formule moléculaire brute : $C_2H_4O_2$

Principaux synonymes

Acide acétique Acide acétique glacial

L'acide acétique glacial est considéré pratiquement pur à 99,5 % et plus, l'eau étant la principale impureté. Les autres impuretés possibles dépendent du procédé utilisé pour le fabriquer. On peut détecter de petites quantités d'acétaldéhyde, d'anhydride acétique, d'acide formique, de diacétyle, d'acétate de méthyle, d'acétoacétate d'éthyle, de fer, de mercure, d'iode, de brome et des chlorures.

L'acide acétique glacial est un liquide transparent et incolore à odeur âcre et pénétrante. La présence d'acétoacétate d'éthyle comme impureté peut être responsable de la coloration jaunâtre du produit.

Caractéristiques de l'exposition

L'exposition à l'acide acétique glacial en milieu de travail se produit autant par les vapeurs que par le liquide, puisque son point d'ébullition est élevé (plus élevé que celui de l'eau) et que sa volatilité est faible (légèrement inférieure à celle de l'eau).

Exposition aux vapeurs

L'odeur de l'acide acétique peut être détectée à partir de 0,074 ppm. Cette valeur étant inférieure à la VEMP (10 ppm ou 25 mg/m³), à la VECD (15 ppm ou 37 mg/m³), et à la valeur de DIVS (50 ppm ou 123 mg/m³), l'odeur peut être un signe d'avertissement adéquat à une exposition dangereuse.

VEMP: Valeur d'exposition moyenne pondérée (VEMP)

DIVS :danger immédiat pour la vie

VECD: Valeur d'exposition de courte durée (VECD)

Exposition au liquide

Si l'acide acétique glacial entre en contact avec la peau, il y demeurera sans s'évaporer à cause de sa faible volatilité. Cependant, il ne sera pas absorbé car il agit de manière corrosive sur la peau. Lors du contact accidentel avec la peau ou les yeux, l'acide acétique étant très soluble dans l'eau, il peut être éliminé et son action corrosive peut être freinée en utilisant rapidement de l'eau en abondance.

Inflammabilité

L'acide acétique glacial est un liquide combustible. Il peut s'enflammer s'il est chauffé modérément, en présence d'une source d'ignition ou au contact des oxydants forts. Les vapeurs sont plus lourdes que l'air et peuvent parcourir une grande distance vers une source d'ignition et provoquer un retour de flamme.

Explosibilité

L'acide acétique glacial peut exploser au contact des oxydants forts.

Les vapeurs peuvent former un mélange explosif avec l'air.

Moyens d'extinction

Dioxyde de carbone (CO₂), mousse antialcool, poudre chimique sèche, eau pulvérisée.

Ne pas utiliser de jets d'eau. Utiliser de l'eau pulvérisée pour refroidir les contenants exposés au feu.

Techniques spéciales

Porter un appareil de protection respiratoire autonome et des vêtements de protection couvrant tout le corps. Éloigner les contenants de la zone d'incendie, si cette opération peut être effectuée sans risque.

Produits de combustion

Monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, eau

Mise à jour : 2005-04-01

Mesures de protection

La *Loi sur la santé et la sécurité du travail* vise l'élimination des dangers à la source. Lorsque des mesures d'ingénierie et les modifications de méthode de travail ne suffisent pas à réduire l'exposition à cette substance, le port d'équipement de protection individuelle peut s'avérer nécessaire. Ces équipements de protection doivent être conformes à la réglementation.

Voies respiratoires

Porter un appareil de protection respiratoire si la concentration dans le milieu de travail est supérieure à la VEMP (10 ppm ou 25 mg/m³) ou à la VECD (15 ppm ou 37 mg/m³).

Peau

Porter un équipement de protection de la peau. La sélection d'un équipement de protection de la peau dépend de la nature du travail à effectuer.

Yeux

Porter un équipement de protection des yeux s'il y a risque d'éclaboussures. La sélection d'un protecteur oculaire dépend de la nature du travail à effectuer et, s'il y a lieu, du type d'appareil de protection respiratoire utilisé.

Stabilité

L'acide acétique est stable dans les conditions normales d'utilisation. Par contre, étant hygroscopique, il absorbe l'humidité de l'air.

Incompatibilité

L'acide acétique réagit violemment, avec risque d'incendie et d'explosion, avec les agents oxydants forts, tels que l'acide nitrique et les nitrates, le trioxyde de chrome, le peroxyde d'hydrogène ou le peroxyde de sodium.

Il est incompatible avec les bases, la réaction pouvant dégager une importante quantité de chaleur.

Il est aussi incompatible avec les produits suivants : l'amino-2 éthanol, l'acide chlorosulfonique, l'éthylène diamine, l'éthylène imine, l'isocyanate de phosphore, le pentafluorure de brome, l'acide sulfurique fumant, le thiosulfate d'ammonium, le trichlorure de phosphore et le trifluorure de chlore.

La réaction de l'acide acétique avec l'anhydride acétique en présence d'eau est violente et peut provoquer une explosion.

En présence d'air et d'humidité, il attaque la plupart des métaux usuels, avec dégagement d'hydrogène, un gaz inflammable et explosible.

La présence de mercure parmi les impuretés de l'acide acétique peut provoquer la corrosion prématurée de l'aluminium, matériau d'usage courant pour les contenants d'acide.

Produits de décomposition

Thermique, par pyrolyse à 442 °C : méthane, dioxyde de carbone, cétène et eau.

Manipulation

L'acide acétique glacial est un liquide combustible et corrosif.

Il doit être manipulé conformément au RSST, au *Code des liquides inflammables et combustibles NFPA 30* et au CNPI. Manipuler à l'écart des sources d'ignition, des flammes nues et des étincelles, dans un endroit bien ventilé.

Éviter tout contact avec la peau et les yeux. Si ce produit est manipulé ou transvasé régulièrement ou fréquemment, des douches oculaires ou des douches de secours conformes doivent être mises à la disposition des travailleurs, et être situées aux environs du poste de travail. Ne jamais verser d'eau dans ce produit. Porter un appareil de protection des yeux.

Ventiler adéquatement sinon porter un appareil de protection respiratoire approprié.

Entreposage

L'acide acétique glacial étant un liquide combustible et corrosif, il doit être entreposé selon les dispositions prévues par le *Code des liquides inflammables et combustibles NFPA 30*, le CNPI et par le RSST. Entreposer à l'écart de toute source de chaleur et d'ignition, dans un récipient hermétique, tenu fermé, portant une identification claire de son contenu, placé dans un endroit frais, sec et bien ventilé, à l'abri des matières oxydantes, des bases et des autres produits incompatibles. Entreposer dans un endroit avec sol cimenté résistant à la corrosion. Les réservoirs et les cuves de liquide corrosif doivent être munis d'un dispositif anti-débordement.

Fuites

En cas de fuite ou de déversement, contenir la fuite si on peut le faire sans risque. Éliminer toutes les sources d'ignition.

Ne pas toucher aux contenants endommagés ou aux produits déversés. Ne pas verser d'eau sur le produit répandu ou au point de fuite. Empêcher l'infiltration dans les cours d'eau, les égouts et les endroits confinés.

Porter un équipement de protection couvrant tout le corps, étanche aux vapeurs incluant un appareil de protection respiratoire autonome. Couvrir le déversement d'un mélange de carbonates de sodium et de calcium, de bentonite et de sable. Une mousse antivapeur peut être utilisée pour réduire les émanations. Utiliser des outils anti-étincelles propres pour récupérer le matériel et le mettre dans des contenants de plastique pour élimination ultérieure.

Déchets

Pour de petits déversements, les déchets neutralisés peuvent être jetés aux ordures. Pour les plus grands déversements, consulter le bureau régional du ministère de l'Environnement.

Propriétés toxicologiques

Ce produit est irritant et corrosif pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et digestives. La gravité des symptômes peut varier selon les conditions d'exposition (durée de contact, concentration du produit, etc.).

Le contact avec les yeux peut causer des dommages permanents, incluant la cécité. Lors d'accidents, on a observé des lésions à la cornée (opacification immédiate et anesthésie) suivies quelques jours plus tard d'une inflammation de l'iris. Les lésions à la cornée étaient toujours présentes quelques mois après l'accident.

Sur la peau, il cause des brûlures graves avec des ulcérations profondes.

L'exposition aux vapeurs cause l'irritation des yeux et des voies respiratoires supérieures. Les symptômes associés à l'inhalation de fortes concentrations sont des larmoiements, des douleurs à la poitrine, des difficultés respiratoires, de la toux et dans certains cas une bronchopneumonie.

L'exposition accidentelle à de fortes concentrations peut également provoquer un syndrome d'irritation bronchique. Suite à l'ingestion, on observe des brûlures de la bouche et des voies digestives avec l'œdème du larynx, des vomissements de sang, une perforation possible de l'œsophage et de l'estomac, un état de choc et possiblement la mort. De l'hémolyse et des dommages rénaux ont aussi été rapportés dans quelques cas.

Des dermatites de contact de type irritatif peuvent survenir lors de contacts répétés avec ce produit produisant de l'assèchement, des fissurations et de l'hyperkératose.

Effets aigus

Aucune donnée autre que l'irritation ou la corrosion n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Effets chroniques

Deux études effectuées chez des travailleuses d'une industrie alimentaire (conservation de légumes) ont rapporté une faible augmentation de la prévalence de symptômes respiratoires (toux, douleurs thoraciques, sinusite, etc.) ainsi qu'une diminution de la fonction pulmonaire. Cependant, ces travailleuses étaient exposées simultanément à des vapeurs d'acide acétique variant de 19 à 40 mg/m³, à des valeurs pics non mesurées ainsi qu'à des poussières organiques (2,5 à 7,8 mg/m³).

Un résumé d'étude cité par l'ACGIH, mentionne une diminution de certains paramètres physiques et physiologiques chez des volontaires exposés à des concentrations supérieures à 15 mg/m³ pendant 15 à 22 jours. Ces résultats n'ont pas été corroborés par d'autres études.

L'exposition répétée ou prolongée peut engendrer une certaine tolérance, c'est-à-dire que les effets irritants seront perçus à des concentrations plus élevées.

Il est détecté dans le lait maternel chez l'humain.

Premiers secours

Inhalation

En cas d'inhalation des vapeurs, amener la personne dans un endroit aéré et la placer en position semi-assise. Si elle ne respire plus, pratiquer la respiration artificielle. Lui donner de l'oxygène, la maintenir au chaud et la transférer au service médical d'urgence le plus près.

Contact avec les yeux

Rincer abondamment les yeux avec de l'eau pendant au moins 20 minutes. Consulter un médecin.

Contact avec la peau

Rincer la peau avec de l'eau pendant 20 minutes ou jusqu'à ce que le produit soit éliminé. Consulter un médecin.

Ingestion

En cas d'ingestion, rincer la bouche. Faire boire un verre d'eau. Ne pas faire vomir et consulter un médecin. Ne jamais administrer quoi que ce soit par la bouche à une personne inconsciente ou qui a des convulsions.

CAP Industries Chimiques

EP1

Analyse, organisation et communication technologique

Session 2005

QUESTIONNAIRE

Barème

- Cheminement des fluides	10 points
- Nomenclature	10 points
- Schéma de principe	15 points
- Composition des lignes d'écoulement	6 points
- Questions	2 points
- Bilan matière 1	8 points
- Bilan matière 2	7 points
- Hygiène et sécurité	12 points
- Maintenance	10 points

TOTAL : 80 points

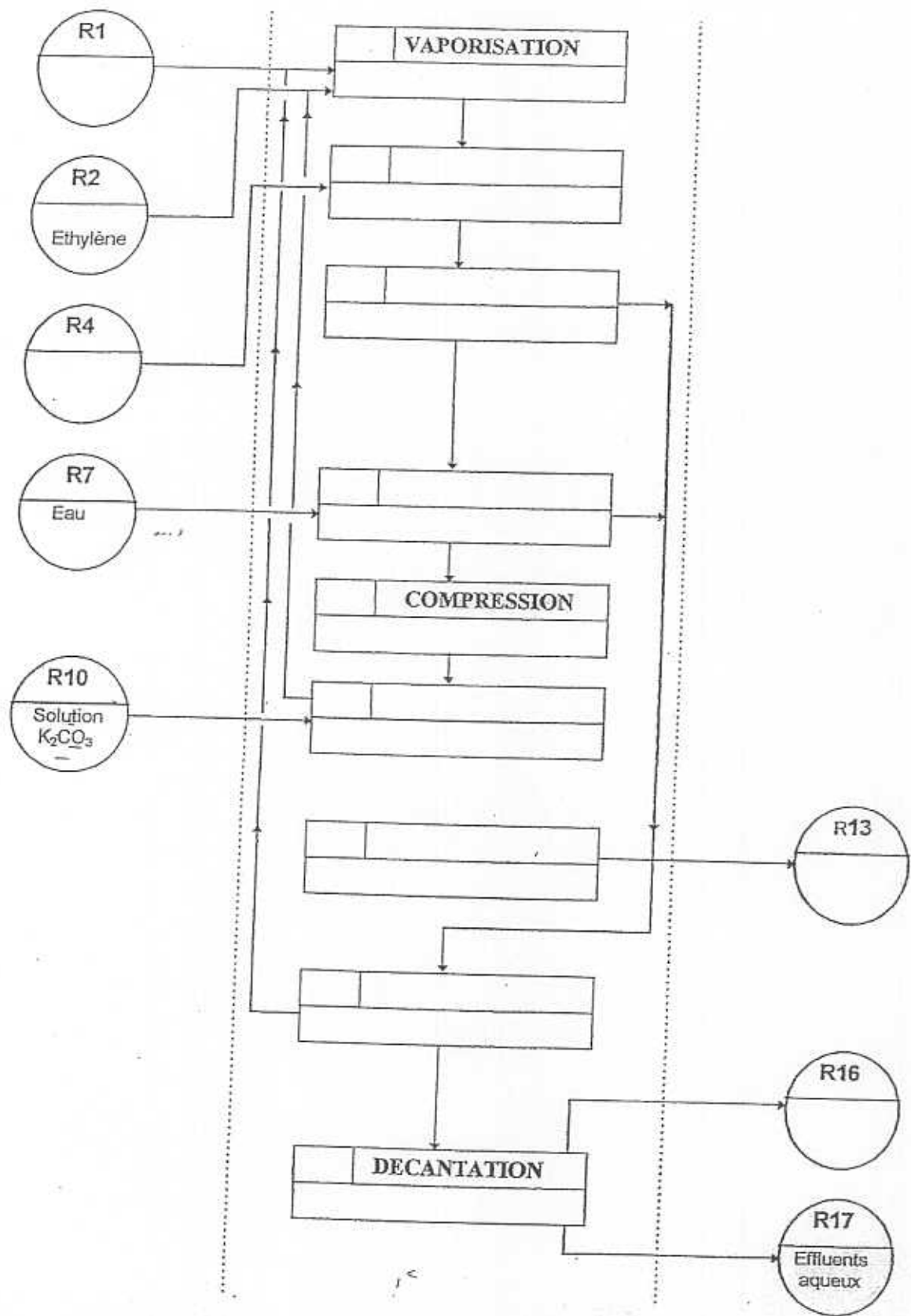
Travail demandé

- 1) Surligner sur le schéma de procédé DT2 le cheminement de l'acide éthanoïque et celui de l'éthanoate de vinyle. (Prendre 2 couleurs différentes)
- 2) Compléter la nomenclature ci-dessous. Selon le cas, donner le repère, le nom et la fonction exacte de l'appareil.

Repère	Nom	Fonction
E3		
	Réacteur multitubulaire à lit fixe	
		Absorption des vapeurs réactionnelles dans l'acide éthanoïque
D 12		
S15		

- 3) A partir des documents DT1 et DT2, Compléter le schéma de principe ci-après : Nom des réactifs à gauche, nom des opérations au centre (préciser le repère et les conditions opératoires) et nom des produits de réaction à droite.

Réactifs	Opérations	Produits
----------	------------	----------



4) Compléter la composition des lignes d'écoulement 11, 12, 13 et 14 du tableau ci-dessous

N° ligne	Acide éthanoïque	Ethylène	Dioxygène	Ethanoate de vinyle	Eau	CO ₂	K ₂ CO ₃
1	X						
2		X					
3	X	X					
4			X				
5		X		X	X	X	
6	X						
7	X			X	X		
8	X	X				X	
9					X		
10	X				X		
11							
12							
13							
14							
15	X			X	X		
16	X						
17					X		
18				X			

5) Quel est le rôle du catalyseur utilisé ?

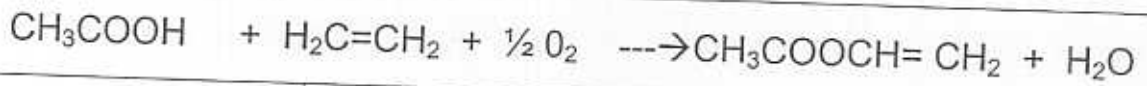
6) Quelles sont les conséquences d'une réaction exothermique ?

7) Bilan matière - réaction 1

Les débits massiques seront calculés en kg/h et les débits molaires en mole/h

Compléter le tableau ci-dessous

Une usine produit 19 000 tonnes par an d'éthanoate de vinyle.



	Calculs	Résultats (préciser l'unité)
Masse molaire CH_3COOH		
Masse molaire $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		
Masse molaire O_2		
Masse molaire $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$		
Masse molaire H_2O		
Débit massique journalier d'éthanoate de vinyle produit. (1an : 365 j)		
Débit massique horaire d'éthanoate de vinyle produit.		
Débit molaire horaire d'éthanoate de vinyle produit.		
Débit molaire d'acide éthanoïque utilisé (réaction 1)		
Débit massique d'acide éthanoïque utilisé		
Débit molaire de O_2 utilisé		
Débit molaire d'éthylène utilisé + excès de 11 %		

8) Bilan matière - réaction 2

Les débits volumiques seront calculés en L/h et les débits molaires en mole/h

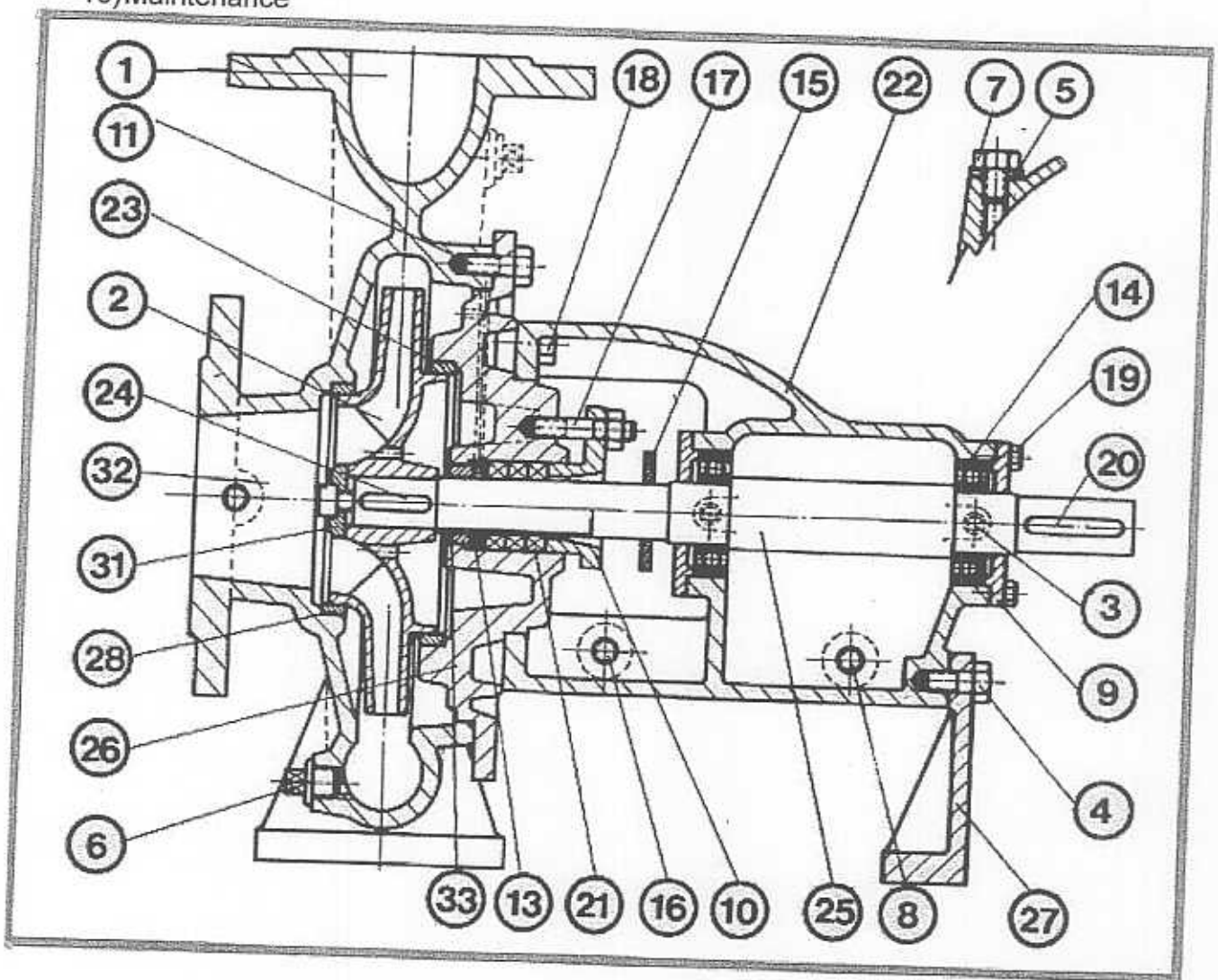
Compléter le tableau ci- dessous

Une usine introduit 28 000 moles par heure d'éthylène. Seulement 7 % de cet éthylène réagit selon la réaction 2 (ci-dessous)		
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + 3 \text{O}_2 \quad \text{---}\rightarrow \quad 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$		
	Calculs	Résultats (préciser l'unité)
Masse molaire CO_2		
Débit molaire horaire d'éthylène qui réagit	7 % de 27995,2 =	
Débit molaire horaire de CO_2 produit.		
Débit volumique horaire de CO_2 produit. 1 mole = 3,93 L dans les conditions opératoires de température et de pression		
Débit molaire horaire de O_2 utilisé. (réaction 2)		
On admet que le débit molaire de O_2 utilisé pour la réaction 1 est de 12 600 mol/h		
Débit molaire horaire total de O_2 utilisé. (réaction 1 + 2)		
Débit volumique horaire total de O_2 utilisé. 1 mole = 3,93 L dans les conditions opératoires de température et de pression		
Masses molaires : O : 16g/mole C : 12 g /mole H : 1 g/mole		

9) Hygiène et sécurité

Etude de la fiche toxicologique de l'acide éthanoïque	
	Réponses
Quel symbole doit figurer sur un récipient de stockage de l'acide acétique ?	
Parmi les phrases R et S suivantes, quelles sont celles qui doivent figurer sur une étiquette de récipient de stockage de l'acide acétique ? S2 S12 S16 S20 S23 S26 S45 R7 R10 R16 R35 R44	
Quelles sont les protections individuelles obligatoires pour manipuler l'acide acétique ?	
Que faire en cas de projections cutanées ou oculaires.	
Quelle est la valeur maximum de concentration des vapeurs d'acide acétique dans l'air ?	
En cas d'incendie, quels sont les agents d'extinction à utiliser ?	
Quelles sont les conditions de stockage à respecter ?	

10) Maintenance



Compléter le tableau

Nom	N° nomenclature	Fonction
Presse étoupe		
Corps d'aspiration		
Roues		
Corps de refoulement		
Bouchon de vidange		

CAP Industries Chimiques

EP1

**Analyse, organisation
et
communication technologique**

Session 2005

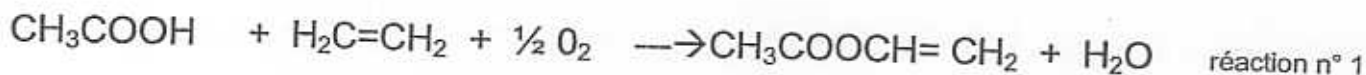
DOSSIER TECHNIQUE

- DT1 : Principe du procédé
- DT2 : Schéma de procédé

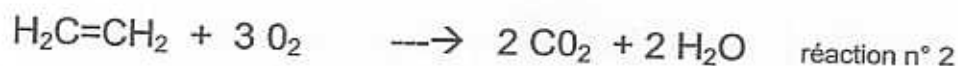
Fabrication de l'éthanoate de vinyle à partir d'éthylène gazeux

PRINCIPE DU PROCÉDÉ

L'éthanoate de vinyle est produit à partir d'éthylène C_2H_4 , d'acide éthanoïque CH_3COOH (appelé aussi acide acétique) et d'oxygène par une réaction d'acétoxylation de l'éthylène en phase gazeuse :



- o La réaction est effectuée en présence d'un catalyseur au palladium.
- o La teneur en oxygène doit être maintenue en dessous de la limite inférieure d'explosivité.
- o L'éthylène est introduit en excès de 11 %
- o 7 % de l'éthylène total introduit réagit avec du dioxygène pour donner du CO_2 et de l'eau selon la réaction :



- o 3% de l'éthylène introduit ne réagit pas.

DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

Le schéma de procédé est donné en annexe 1

- o De l'éthylène gazeux à la pression de 1 MPa (10^6 Pa) est envoyé dans l'évaporateur **E3** où il est mélangé à de l'acide éthanoïque qui passe alors en phase gazeuse à la température de 120 °C.

Le mélange est ensuite préchauffé à la vapeur puis mélangé à de l'oxygène avant d'être introduit dans le réacteur multitubulaire à lit fixe **K5** où s'effectue la réaction d'acétoxylation à 200 °C.

La forte exothermicité de la réaction est utilisée pour produire de la vapeur à basse pression dans la chaudière (générateur de vapeur).

- o Les vapeurs réactionnelles constituées par l'éthylène non converti, l'éthanoate de vinyle, le CO_2 et la vapeur d'eau sont refroidies puis les produits de la réaction, c'est à dire l'eau et l'éthanoate de vinyle sont absorbés dans de l'acide éthanoïque dans la colonne **D6**.

Les gaz non absorbés constitués par l'éthylène, le CO_2 et l'acide éthanoïque entraîné par les gaz lors de l'absorption sont lavés à l'eau dans la colonne de lavage **D8**.

L'eau et l'acide éthanoïque sont fortement miscibles.

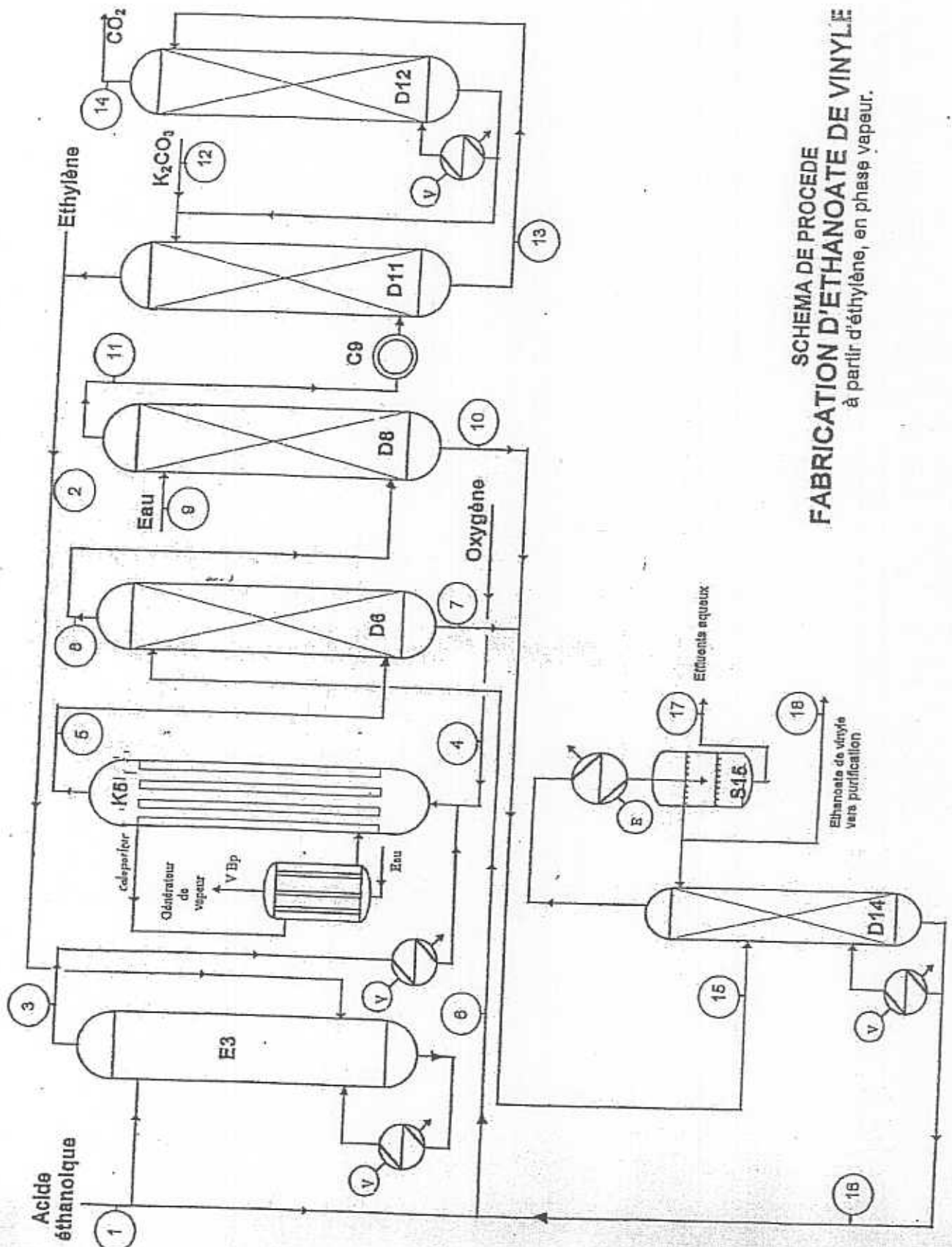
Les gaz lavés sont ensuite comprimés avant d'être envoyés dans la colonne d'absorption **D11** afin d'absorber le CO_2 . Le solvant est une solution de carbonate de potassium (K_2CO_3).

- o L'éthylène n'ayant pas réagi est ensuite recyclé et la solution de carbonate de potassium est régénérée dans la colonne de désorption **D12**.

- o Le pied de la colonne d'absorption **D6** (constitué par de l'acide acétique, de l'eau et de l'acétate de vinyle) et de l'acide acétique aqueux provenant de la colonne de lavage des gaz de recyclage **D8** sont distillés dans la colonne **D14**.

L'acide acétique est soutiré en pied de colonne tandis qu'en tête de colonne on obtient un mélange hétéro azéotropique qui, après décantation dans le séparateur **S15**, donne 2 phases : l'acétate de vinyle brut qui sera ensuite purifié et des effluents aqueux traités avant rejet.

Schéma de procédé



SCHEMA DE PROCEDE
FABRICATION D'ETHANOATE DE VINYLE
à partir d'éthylène, en phase vapeur.