



HAL
open science

Évaluation de la stabilité thermique et danger d'incendie des méthoxydes de sodium et de potassium

Guy Marlair, Agnès Janes

► **To cite this version:**

Guy Marlair, Agnès Janes. Évaluation de la stabilité thermique et danger d'incendie des méthoxydes de sodium et de potassium. Rapport Scientifique INERIS, 2013, 2012-2013, pp.12-14. ineris-01869450

HAL Id: ineris-01869450

<https://ineris.hal.science/ineris-01869450>

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Évaluation de la stabilité thermique et danger d'incendie des méthoxydes de sodium et de potassium

CONTRIBUTEURS



Guy Marlair

Agnès Janès

Les méthoxydes de sodium et de potassium (formules chimiques CH_3ONa et CH_3OK) sont promus depuis le milieu des années 2000 comme catalyseurs pour la production de biodiesel à partir de sources lipidiques. Lorsqu'une catalyse homogène en milieu acide est retenue pour la réaction de base dans la formulation de biodiesel, les méthoxydes de sodium ou de potassium sont souvent préférés aux formes hydroxydes parentes, car ils permettent une amélioration du rendement de conversion des triglycérides tout en réduisant les coûts de purification du biodiesel (Figure 1). Des incidents survenus à la mise en œuvre de ces produits, pour lesquels aucun retour d'expérience n'est formalisé, ainsi qu'une information relativement confuse, et parfois contradictoire, sur les dangers intrinsèques ont motivé la réalisation d'un programme exploratoire de caractérisation des dangers thermiques de ces produits. Ce travail s'est fait en collaboration avec le CERL⁽¹⁾ d'Ottawa. Les produits techniquement purs se présentent sous la forme de poudres blanches, formes sur lesquelles le travail a principalement porté. Les formes liquides commercialisées (solutions concentrées de 25 à 30% dans du méthanol) ont également été examinées (Tableau 1).

Démarches expérimentales

Un plan d'expérience a été établi pour cerner les propriétés de stabilité thermique des produits (frais ou âgés) dans différentes ambiances (air sec, air humide) et d'inflammabilité des poudres, jusqu'à l'analyse du danger d'explosion de poussière en cas de dispersion accidentelle dans l'air. Les méthodes expérimentales mises en œuvre ont été les suivantes : essais d'auto-échauffement en étuves isothermes, analyse thermique différentielle couplée à une analyse thermique gravimétrique (ATD-ATG), DSC (*Differential scanning calorimetry*), nanocalorimétrie isotherme, essais d'explosion en sphère de 20 litres, calorimètre de Tewarson pour l'analyse du comportement au feu.

Principaux résultats

De façon générale, les essais de stabilité thermique montrent une plus grande réactivité du méthoxyde de sodium par rapport au méthoxyde de potassium. Ces produits peuvent être le siège d'une réaction exothermique violente dès 100 °C. Ceci est toutefois très influencé par l'hygrométrie de l'air et le confinement. Une dégradation des produits par l'humidité de l'air est constatée dès la température ambiante. ➔

NOTE

(1) Canadian Explosives Research Laboratory.

Références

Kwok Q., Acheson B., Turcotte R., Janes A., Marlair G. *Fire and explosion hazards related to the industrial use of potassium and sodium methoxides*, Journal of Hazardous Materials, 2013, 250-251, pp. 484-490.

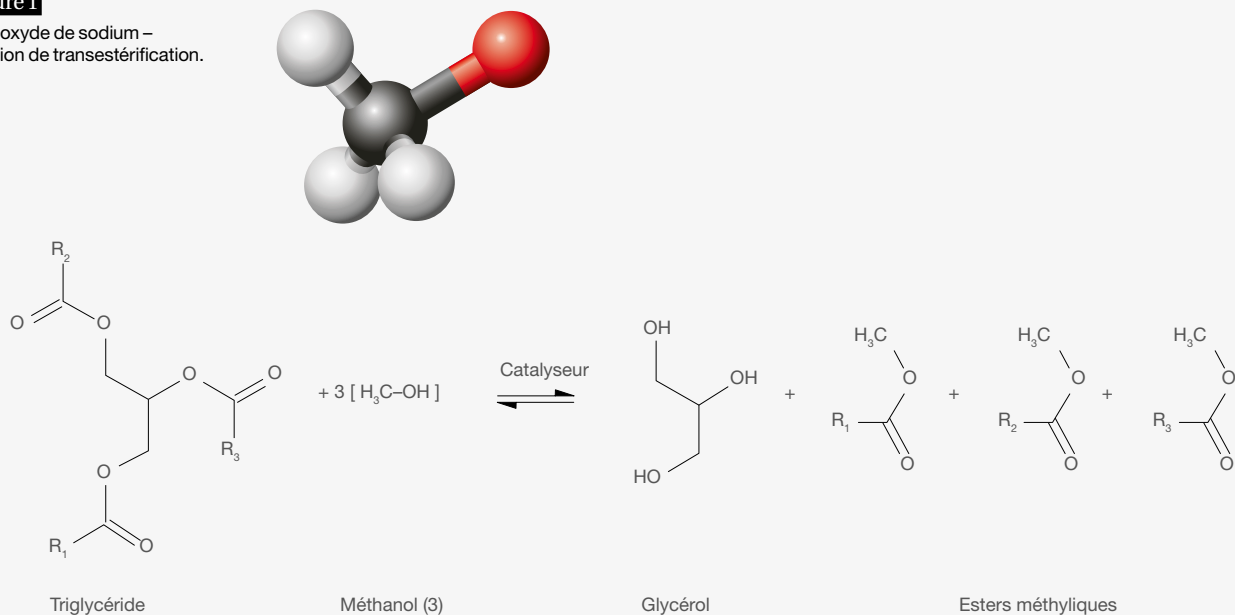
Kwok Q., Acheson B., Turcotte R., Janes A.,

Marlair G. *Thermal hazards related to the use of potassium and sodium methoxides in the biodiesel industry*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111, pp. 507-515.

Acheson B., Kwok Q., Turcotte R., Janes A., Marlair G. *On the fire and explosion risks triggered by*

use of sodium or potassium methoxides as catalysts for the production of biodiesel, 6th International seminar on fire and explosion hazards, 11-16 avril 2010, Leeds, UK [Communication orale].

OECD SDIS Methanolates, Initial Assessment report, avril 2006.

Figure 1Méthoxyde de sodium –
réaction de transestérification.**Tableau 1**Aper\u00e7u des propri\u00e9t\u00e9s des produits rapport\u00e9s
dans la litt\u00e9rature (OECD report, 2006).

Substance	Sodium methanolate	Potassium methanolate	Comment/Reference (sodium methanolate/potassium methanolate)
Property	Value	Value	
Physical state/color	Solid/white/	Solid/white to yellowish	Degussa, 1998; Degussa, 2002
Melting point	300 °C / Decomposition > 127 °C	300 °C (decomposition)	CRC 2001, IPCS 2001; BASF AG, 2002, 2003
Boiling point	n.a.	n.a.	Decomposes already below the melting temperature
Density	1.3 g/cm ³ (20 °C)	1.7 g/cm ³	Degussa, 2005; Roempp, 2003
Bulk density (20 °C)	0.45 g/cm ³	0.95 g/cm ³	Degussa, 1998; Degussa, 2002
Vapor pressure (25 °C)	0.000639 Pa	0.000639 Pa	Calculated; Degussa, 2003; Degussa, 2003 b
Water solubility	Decomposition, hydrolysis to methanol and sodium hydroxide	Decomposition, hydrolysis to methanol and potassium hydroxide	Sax, 2000; IPCS, 2001; Sax, 2000
Partition coefficient n-octanol/water (log value)	-0.74 (methanol)	-0.74 (methanol)	Due to rapid hydrolysis in water to methanol and sodium or potassium hydroxide, only the log K_{ow} of methanol is relevant. OECD, 2004
Henry's law constant	0.461 Pa m ³ /mol (methanol)	0.461 Pa m ³ /mol (methanol)	Due to rapid hydrolysis in water to methanol and sodium or potassium hydroxide, only the Henry's law constant of methanol is relevant. OECD, 2004
Autoignition temperature	50 - 60 °C	90 - 100 °C	Degussa, 2005; Degussa, 2004
pKa	15.5 (methanol)	15.5 (methanol)	Friedrich, Sonnefeld, and Jansen, 1998



➔ Les conditions d'inflammabilité et les profils de combustion des méthoxydes testés sous forme de solutions sont très voisins en termes de débit calorifique et produits de combustion émis du comportement du solvant seul; on observe néanmoins la formation en surface d'un résidu blanchâtre qui, selon toute vraisemblance, est une forme oxydée du métal alcalin (Na, K) correspondant **Photo 1**.

La réaction à la flamme des échantillons secs à l'air ne conduit pas à une combustion entretenue dans la masse. En revanche, l'échantillon développe des phénomènes d'incandescence, et les résidus peuvent être sources de point chaud si le contact à l'air est intensifié. Lorsque ces produits à l'état de poudres sont dispersés dans l'air, une atmosphère explosive se forme. La violence d'explosion est toutefois modérée et, dans tous les cas, très inférieure à celle des métaux.

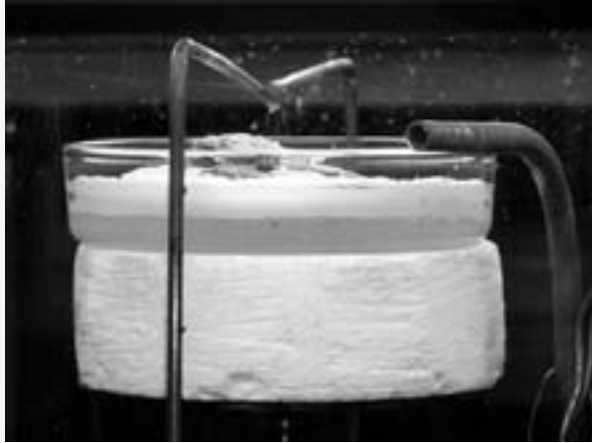
Conclusion

On peut conclure, pour ce qui concerne la mise en œuvre des poudres, que les risques liés à l'utilisation de ces produits sont principalement associés à une stabilité thermique complexe et fortement conditionnée par l'environnement ambiant et l'état de fraîcheur du produit. Dans les cas extrêmes, des décompositions exothermiques sont possibles à des températures voisines de l'ambiance. Soumis à de fortes chaleurs, le produit peut devenir une source indirecte d'inflammation par point chaud.

Ce travail comble en partie le manque d'information relative à la sécurité de mise en œuvre de ces produits dont l'importance en génie des procédés n'est plus à démontrer. Il sem-

Photo 1

Résidu blanchâtre formé en surface du méthoxyde de sodium liquide au cours de l'essai au calorimètre de Tewarson.



blerait utile de compléter l'analyse de l'influence de l'atmosphère et de l'humidité, et d'examiner l'influence potentielle des impuretés de fabrication, qui peuvent varier selon les procédés de fabrication des produits étudiés. Dans le cas de l'utilisation des méthoxydes étudiés pour la production de biodiesel, les résultats militent pour leur emploi sous la forme de solutions dans le méthanol, plus commodes de mise en œuvre et présentant un risque « simple » d'inflammabilité.

Collaboration

Richard Turcotte, Ressources naturelles Canada.

ABSTRACT

Sodium and potassium methoxides are used as an intermediary for a variety of products in several industrial applications. Current production of so called "1G-biodiesel" processes implies the use of methanol, caustic potash (KOH), and caustic soda

(NaOH) for which the hazards are well characterized. The more recent introduction of the direct catalysts CH_3OK and CH_3ONa may potentially introduce new process hazards. From an examination of existing MSDSs concerning these products, it appears that no consensus currently exists on their intrinsic hazardous properties. INERIS and the CERL (Canada) have embarked upon a joint effort to better characterize the thermal hazards associated with these catalysts. This work employs the

more conventional tests for water reactivity as an ignition source, and fire and dust explosion hazards, using isothermal nano-calorimetry, isothermal basket tests, the Fire Propagation Apparatus and a standard 20 L sphere, respectively. It was found that these chemicals can become self-reactive close to room temperature under specific conditions and can generate explosible dusts.