



---

**Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses  
et du Système général harmonisé de classification  
et d'étiquetage des produits chimiques****Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses****Quarante et unième session**

Genève, 25 juin-4 juillet 2012

Point 3 a) de l'ordre du jour provisoire

**Inscription, classement et emballage:****Propositions d'amendements à la Liste des marchandises  
dangereuses du chapitre 3.2****Proposition de critères de classement et de prescriptions  
d'emballage pour les gaz adsorbés dans des matières solides****Communication du Council on Safe Transportation of Hazardous  
Articles (COSTHA)<sup>1</sup>****Introduction**

1. Le classement des gaz adsorbés sur des matières solides poreuses (adsorbants) a été examiné par le Sous-Comité à sa quarantième session (voir le document informel INF.42). Il s'agit de gaz de la classe 2 adsorbés sur une matière poreuse solide inoffensive, à une pression inférieure à 101,3 kPa à la température de 20 °C.
2. Un résumé des observations reçues à la suite des débats de la réunion ainsi que des informations techniques sur ce mode d'emballage figurent dans l'annexe au présent document.

---

<sup>1</sup> Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2011-2012, adopté par le Comité à sa cinquième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/76, par. 116, et ST/SG/AC.10/38, par. 16).

## I. Explication et justification de la proposition

### A. Nécessité d'introduire une nouvelle condition de transport pour les gaz adsorbés sur une matière solide

3. Une nouvelle condition de transport pour les gaz adsorbés sur une matière solide poreuse devrait être introduite dans le Règlement pour décrire avec précision l'état physique d'un gaz à l'état adsorbé. Les propriétés physiques d'un tel gaz diffèrent sensiblement de celles d'un gaz comprimé ou liquéfié en raison des forces d'attraction qui s'exercent entre l'adsorbant et les molécules de gaz adsorbé. Ces forces entraînent une diminution de l'énergie que possèdent normalement les molécules gazeuses et donc de la pression du gaz par rapport aux formes comprimées ou liquéfiées.

4. Ces différences entre l'état physique du gaz adsorbé et celui d'un gaz transporté dans d'autres conditions sont décrites ci-après à l'aide de plusieurs exemples:

a) Le **méthane** peut être transporté sous forme comprimée ou en tant que gaz réfrigéré selon le mode d'emballage et de remplissage. Le Règlement type de l'ONU définit un gaz comprimé comme un gaz qui, lorsqu'il est emballé sous pression pour le transport, est entièrement gazeux à -50 °C; cette catégorie comprend tous les gaz ayant une température critique inférieure ou égale à -50 °C.

Pour emballer le méthane sous forme comprimée, une énergie mécanique doit lui être appliquée au moyen d'un compresseur afin d'augmenter le nombre des molécules gazeuses qui peuvent être contenues dans un récipient à pression. Pour obtenir les quantités habituellement utilisées, le gaz doit atteindre des pressions relativement élevées, en général supérieures à 5 000 kPa.



Quand le méthane est adsorbé sur une matière microporeuse carbonée, il n'est pas nécessaire de le comprimer pour en obtenir des quantités suffisantes dans le récipient. Par exemple, lorsque 1,75 Kg de méthane est *comprimé* dans une bouteille de 50 litres, la pression atteint 5 000 kPa alors qu'avec la même quantité de méthane *adsorbé* dans un récipient de 50 litres, elle est inférieure à 101,3 kPa à 20 °C.

b) L'emballage sous forme de gaz adsorbé convient mieux, en général, pour les gaz liquéfiés car leurs propriétés permettent une adsorption plus efficace que les gaz comprimés. Comme dans le cas d'un gaz comprimé, il faut fournir de l'énergie pour liquéfier un gaz dans un récipient. Ainsi, certains gaz peuvent être liquéfiés soit par compression soit par réfrigération au cours du processus de remplissage. Une fois liquéfié, le gaz sera maintenu à l'état liquide par la force de sa propre pression de vapeur à l'intérieur du récipient.

L'arsine est l'un des gaz qui présente des différences significatives selon qu'il est à l'état adsorbé ou à l'état liquéfié. C'est un gaz extrêmement toxique et inflammable, très utilisé en microélectronique pour fabriquer des dispositifs à semi-conducteurs. Presque tous les appareils électroniques grand public, les ordinateurs et les automobiles contiennent des circuits électroniques dont le procédé de fabrication fait intervenir l'arsine. La majeure partie de l'arsine utilisée par ce secteur est fournie à l'aide de la technologie d'emballage des gaz adsorbés.

Un colis type contenant de l'arsine liquéfié est une bouteille de 2,2 litres renfermant 1 200 grammes de gaz à la pression de 1 400 kPa qui est la pression de vapeur du liquide à 20 °C. Étant donné que la température critique de l'arsine est de 99,85 °C, ce gaz est considéré comme un gaz liquéfié à faible pression.

Lorsque 1 200 grammes d'arsine sont emballés dans une bouteille de 2,2 litres contenant un certain adsorbant, la pression de la bouteille est inférieure à 101,3 kPa à 20 °C. Une réduction de pression aussi impressionnante résulte des forces qui s'exercent entre l'arsine gazeux et les pores adsorbants. Dans cet exemple, l'arsine n'est pas à l'état liquéfié mais à l'état adsorbé. En plus de l'arsine, le tableau ci-après montre, pour plusieurs gaz utilisés en microélectronique, les différentes pressions selon qu'ils sont à l'état adsorbé ou à l'état liquéfié. Dans chaque cas, la pression à l'état adsorbé est sensiblement inférieure à celle de l'état liquéfié.

	État adsorbé		Nom du gaz	État liquéfié		
	Pression (en kPa)			Pression (en kPa)		
	20 °C	55 °C		20 °C	55 °C	
	86,2	251	Arsine	1 516	2 965	
	86,2	251	Phosphine	3 495	6 550 <sup>1</sup>	
	86,2	251	Trifluorure de bore <sup>2</sup>	5 515	6 839	

<sup>1</sup> Pression de la phosphine liquéfiée à la température critique (51,6 °C).

<sup>2</sup> Pour un taux de remplissage de 0,227.

## B. Nouvelles rubriques à ajouter à la Liste des marchandises dangereuses

5. Il est proposé d'ajouter à la Liste des marchandises dangereuses six nouvelles rubriques pour les différents types de gaz qui peuvent être adsorbés sur des matières solides poreuses. Les motifs justifiant la création de ces nouvelles rubriques sont les suivants:

a) Six nouvelles rubriques sont nécessaires pour qu'un numéro ONU et une désignation et description de transport soient disponibles pour chacune des divisions de la classe 2 ainsi que pour toute combinaison de risque subsidiaire associée au risque primaire;

b) Des descriptions génériques ont été choisies, afin de limiter le nombre des numéros ONU nécessaires, compte tenu de l'existence de nombreux gaz qui peuvent être adsorbés sur des matières solides;

c) Les nouvelles rubriques génériques devront comporter le nom technique figurant entre crochets immédiatement à la suite de la nouvelle désignation et description de transport comme il est spécifié dans la disposition spéciale **274**, dans la colonne 6 de la Liste des marchandises dangereuses;

d) Il semble plus judicieux de créer des rubriques génériques plutôt que des rubriques spécifiques pour chaque gaz puisqu'il existe plus de 10 gaz couramment emballés dans des colis contenant du gaz adsorbé. Avec les progrès de la technologie, on peut s'attendre à ce que, à l'avenir, d'autres gaz soient utilisés, ce qui obligerait à modifier à nouveau le Règlement chaque fois qu'un nouveau gaz est introduit dans le format d'emballage pour les gaz adsorbés. Les gaz d'importance commerciale qui sont actuellement expédiés à l'état de gaz adsorbés sont les suivants:

Nom technique du gaz	Numéro ONU
Arsine	UN2188
Phosphine	UN2199
Germane	UN2192
Chlore	UN1017

<i>Nom technique du gaz</i>	<i>Numéro ONU</i>
Tetrafluorure de silicium	UN1859
Tetrafluorure de germanium	UN3308
Pentafluorure de phosphore	UN2198
Trifluorure de phosphore	UN3308
Pentafluorure d'arsenic	UN3308
Séléniure d'hydrogène	UN2202
Trifluorure de bore	UN1008

### C. Nouvelle disposition spéciale «XYZ»

6. Il est nécessaire d'ajouter une nouvelle disposition spéciale «XYZ» pour établir les contrôles destinés à assurer l'emballage et le transport en toute sécurité des colis contenant un gaz adsorbés.

a) Le début de la nouvelle disposition spéciale «XYZ» instaure des contrôles qui limitent la pression du colis contenant un gaz adsorbé. Il est précisé que, dans les conditions normales de température et de pression, la pression absolue interne de l'emballage, lorsqu'il est complètement rempli et fermé, ne dépasse pas 101,3 kPa à 20 °C. L'expression «stabilisé à 20°» signifie que la totalité du contenu (gaz et adsorbant) du colis est à une température uniforme de 20 °C. En outre, lorsque l'emballage est complètement rempli et fermé, la pression ne peut être supérieure à 300 kPa à 50 °C; à aucun moment dans les conditions normales de transport, la pression interne du récipient à pression ne peut dépasser la pression de service; à aucun moment, la pression du récipient ne peut dépasser la pression d'épreuve à 65 °C.

b) Les deuxième et troisième parties de cette disposition spéciale «XYZ» sont destinées à faire en sorte que l'adsorbant soit compatible avec le gaz et la bouteille et que l'ensemble du système adsorbant-gaz soit aussi compatible avec la bouteille.

c) La quatrième partie est nécessaire pour spécifier l'épreuve d'étanchéité unique requise pour un colis de gaz adsorbant contenant un gaz de la classe 2, qui est décrite dans la norme ISO 11513:2011.

d) La cinquième partie spécifie les prescriptions de remplissage comme indiqué dans la norme ISO 11513:2011.

e) La sixième partie concerne les prescriptions en matière de contrôle et d'essai périodique conformément aux spécifications de la norme ISO 11513:2011.

### D. Nouvelle instruction d'emballage «P2YY»

7. La nouvelle instruction d'emballage «P2YY» contient des instructions d'emballage applicables spécialement aux gaz adsorbés dans une matière solide microporeuse.

a) Elle précise d'abord les bouteilles et les récipients à pression qui sont autorisés pour l'emballage de gaz adsorbés. Les bouteilles approuvées par l'autorité compétente sont autorisées de la même façon par l'instruction d'emballage P201. Les bouteilles satisfaisant aux prescriptions de la norme ISO 11510:2011 sont incluses car cette

norme de conception autorise des adsorbants monolithiques ce qui exige une bouteille soudée. Les bouteilles satisfaisant aux prescriptions de la norme ISO 9809-1:1999 sont incluses car elles sont couramment utilisées pour des colis contenant du gaz adsorbé avec des adsorbants granulaires qui peuvent être versés dans la bouteille par les ouvertures normalisées.

b) L'instruction d'emballage spécifique que la pression de remplissage du colis doit être inférieure à 101,3 kPa à 20 °C.

c) La pression d'épreuve minimale de 21,7 bar qui est spécifiée est sept fois plus élevée que la pression interne autorisée dans la bouteille à 50 °C.

d) La pression d'éclatement minimale de 94,5 bar est égale à celle qui est spécifiée dans la norme ISO 11513:2011.

e) Pour les gaz de la division 2.3 ayant une  $CL_{50}$  inférieure à 200 mg/m<sup>3</sup> (ppm), les prescriptions spécifiées dans la disposition spéciale d'emballage «k» de l'instruction d'emballage P200 s'appliquent à la nouvelle instruction d'emballage.

f) Par sécurité des bouchons ou chapeaux filetés assurant l'étanchéité sont exigés pour les gaz pyrophoriques adsorbés sur une matière solide poreuse.

g) Étant donné que la proposition actuelle inclut les gaz pour lesquels les dispositions spéciales des alinéas *a* à *d* de l'instruction d'emballage P200 s'appliqueraient aux gaz comprimés, il est logique que ces mêmes dispositions s'appliquent aux gaz lorsqu'ils sont adsorbés sur une matière solide afin d'assurer que la cargaison est compatible avec le récipient.

h) Il est suggéré un intervalle de dix ans pour les contrôles périodiques car les colis contenant du gaz adsorbé ne sont pas pressurisés et ne risquent pas une défaillance qui serait provoquée par la pression associée à un défaut mécanique dans la bouteille.

8. Compte tenu des justifications et des observations ainsi formulées à la quarantième session du Sous-Comité, le COSTHA propose d'apporter les amendements suivants au Règlement type.

## II. Propositions

9. Modifier comme suit le 2.2.1.2 afin d'introduire une nouvelle condition de transport d'un gaz:

*«e) Gaz adsorbé sur une matière solide poreuse – un gaz qui, lorsqu'il est emballé pour le transport est adsorbé sur un matériel solide poreux de telle sorte que la pression interne du récipient est inférieure à 101,3 kPa à 20 °C et inférieure à 300 kPa à 50 °C.».*

10. Créer six nouvelles rubriques (numéros ONU 3 XXX, 3YYY, 3AAA, 3BBB, 3CCC et 3DDD) dans la classe 2.

a) Ajouter six nouvelles rubriques à la Liste des marchandises dangereuses, comme suit:

Numéro ONU	Nom et description	Classe ou Division	Risque subsidiaire	Groupe d'emballage	Dispositions spéciales	Quantités limitées et quantités exceptées		Emballages et GRV		Citernes mobiles et conteneurs pour vrac	
						(7)	(8)	Instructions d'emballage	Dispositions spéciales	Instructions de transport	Dispositions spéciales
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
3XXX	Gaz adsorbé sur une matière poreuse solide, inflammable, N.S.A.	2.1			274 XYZ	0	E0	P2YY			
3YYY	Gaz adsorbé sur une matière solide poreuse, N.S.A.	2.2			274 XYZ	0	E0	P2YY			
3AAA	Gaz adsorbé sur une matière solide poreuse, toxique, N.S.A.	2.3			274 XYZ	0	E0	P2YY			
3BBB	Gaz adsorbé sur une matière solide poreuse, toxique, inflammable, N.S.A.	2.3	2.1		274 XYZ	0	E0	P2YY			
3CCC	Gaz adsorbé sur une matière solide poreuse, toxique, corrosive, N.S.A.	2.3	8		274 XYZ	0	E0	P2YY			
3DDD	Gaz adsorbé sur une matière solide poreuse, toxique, comburante, corrosive, N.S.A.	2.3	5.1 8		274 XYZ	0	E0	P2YY			

b) Ajouter les six nouvelles rubriques N.S.A. à l'appendice A.

11. Ajouter une nouvelle disposition spéciale XYZ au chapitre 3.3.

XYZ: Cette rubrique s'applique aux gaz de la classe 2 adsorbés sur une matière solide poreuse à l'intérieur d'un récipient à pression muni d'un système de fermeture.

Le récipient à pression qui contient le gaz adsorbé doit se trouver à une pression inférieure à 101,3 kPa lorsque, après remplissage, il est fermé et stabilisé à 20 °C. La pression interne du récipient rempli ne doit pas dépasser 300 kPa à 50 °C. À aucun moment, dans les conditions normales de transport, sa pression interne ne peut dépasser la pression de service de la bouteille. En aucun cas la pression interne à 65 °C ne doit dépasser la pression d'épreuve du récipient.

La matière adsorbante doit être compatible avec le récipient à pression et ne pas former de composé dangereux avec le gaz à adsorber.

Le gaz combiné à la matière adsorbante ne doit pas altérer ou affaiblir le récipient à pression ou encore risquer de provoquer un effet dangereux (par exemple en catalysant une réaction).

La matière adsorbante ne doit pas répondre à la définition d'une classe de danger décrite dans le présent Règlement.

Chaque bouteille doit être soumise à une épreuve d'étanchéité à l'hélium comme indiqué dans la norme ISO 11513:2011.

Le remplissage doit être effectué selon la procédure indiquée à l'annexe A de la norme ISO 11513:2011.

Les contrôles et épreuves périodiques doivent satisfaire aux prescriptions de l'annexe B de la norme ISO 11513:2011.

12. Ajouter une nouvelle instruction d'emballage P2YY comme suit:

P2YY	INSTRUCTION D'EMBALLAGE	P2YY
Cette instruction s'applique aux numéros ONU 3XXX, 3YYY, 3AAA, 3BBB, 3CCC, 3DDD		
1.	Les emballages suivants sont autorisés s'il est satisfait aux dispositions générales d'emballage de la section 4.1.6.1.	
	a) Les bouteilles et les récipients à gaz comprimé satisfaisant aux prescriptions en matière de construction, d'épreuve et de remplissage fixées par l'autorité compétente.	
	b) Les bouteilles construites conformément aux spécifications des normes ISO 11513:2011 et ISO 9809-1:1999.	
2.	La pression de chaque bouteille ou récipient à gaz rempli doit être inférieure à 101,3 kPa à 20 °C.	
3.	La pression d'épreuve minimale de la bouteille est de 21,7 bar.	
4.	La pression d'éclatement de la bouteille ne doit pas être inférieure à 94,5 bar.	
5.	Spécifications applicables aux emballages de gaz adsorbés qui contiennent des gaz toxiques ayant une CL <sub>50</sub> inférieure ou égale à 200 ml/m <sup>3</sup> (ppm).	
	a) Les sorties des robinets doivent être munies de bouchons ou de chapeaux de maintien en pression assurant l'étanchéité des récipients à pression avec un filetage adapté aux sorties des robinets.	
	b) Les robinets doivent être du type presse-étoupe et à membrane non perforée ou d'un type presse-étoupe parfaitement étanche.	
	c) Après le remplissage, tous les récipients à pression doivent subir une épreuve d'étanchéité.	
	d) Les robinets doivent pouvoir supporter la pression d'épreuve du récipient à pression et lui être raccordés directement par filetage conique ou par d'autres moyens conformes aux prescriptions de la norme ISO 10692-2:2001.	
	e) Les récipients à pression ne doivent pas être munis d'un dispositif de décompression.	
6.	Les emballages de gaz adsorbés contenant des gaz pyrophoriques doivent être munis de bouchons ou de chapeaux filetés assurant l'étanchéité dont le filetage correspond à celui des valves des robinets.	
7.	Les dispositions spéciales de l'instruction d'emballage P200 qui concernent la compatibilité avec le matériau (4, a, b, c et d) s'appliquent aux emballages destinés au gaz spécifique qui est adsorbé.	
8.	L'intervalle entre chaque contrôle et épreuve périodique doit être de dix ans.	

13. Modifier comme suit le 6.2.1.1.5:

La pression d'épreuve dans les bouteilles, les tubes, les fûts à pression et les cadres de bouteilles doit être conforme à l'instruction d'emballage P200 ou, pour les produits chimiques sous pression, à l'instruction d'emballage P206. Dans les récipients cryogéniques fermés, elle doit être conforme à l'instruction d'emballage P203. La pression d'épreuve d'un dispositif de stockage à hydrure métallique doit être conforme à l'instruction d'emballage P205. La pression d'épreuve de la

bouteille pour un gaz adsorbé sur une matière solide doit être conforme à l'instruction P2YY.

14. Au 6.2.2.1.1, ajouter ISO 11513:2011 au tableau pour les bouteilles «UN».



## Annexe

English only

### **Discussions Held in Previous UN Meeting and General Product Information**

In December 2011, COSTHA presented an informal paper (40/INF.42) to the UN/SCETDG on adsorbed toxic gases. Those commenting on INF 42/COSTHA agreed that adsorbed gases were not adequately addressed in the Model Regulations but preferred retaining a classification calling these materials gases rather than [toxic] solids. A formal summary of comments from the meeting was published and is cited below:

### **Comments from UN/SCETDG COSHTA Informal Paper**

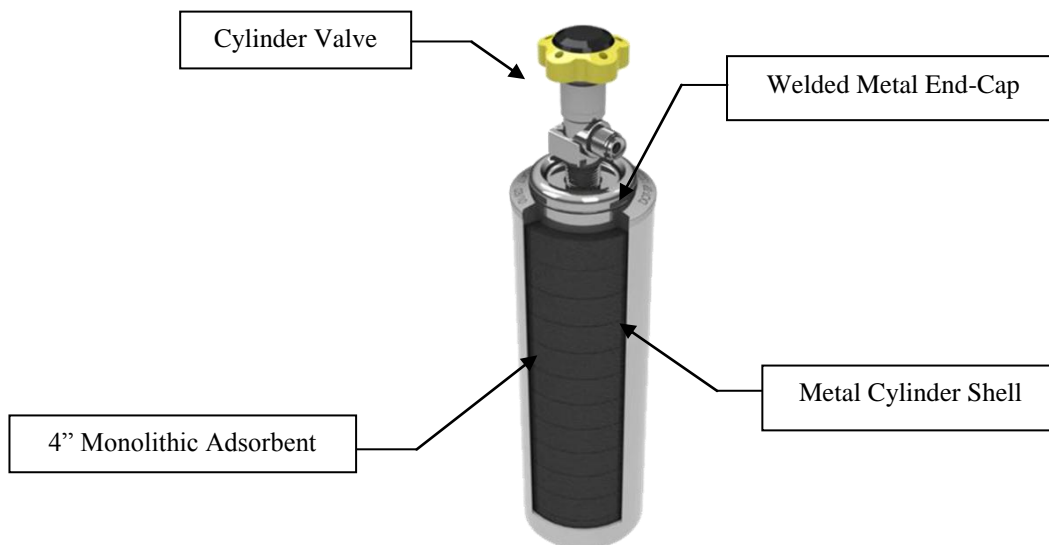
#### **ADSORBED TOXIC GASES**

*(UN/SCETDG/40/INF.42 – COSTHA)* – In this information paper COSTHA questioned whether adsorbed gas technology was adequately addressed in the Model Regulations through this INF paper. Specifically, COSTHA requested comments from the Sub-Committee as to whether adsorbed gases should be considered gases or whether they more resemble solids. While time was short, Canada and Austria provided specific comments that adsorbed gases are not adequately addressed, and individual entries for such gases may be necessary to adequately address. However both Canada and Austria were adamant that the material was in fact a gas and should, at least at this stage, remain classified as a toxic gas. These comments were in alignment with comments received earlier in the week from CGA and EIGA. The Chairman noted additional comments would be welcome in the margins of the meeting or following the session via email.

### **Information on the products being considered**

Traditionally, gases are compressed or liquefied under high pressure and contained within a pressure rated cylinder. Gas under pressure is extremely hazardous as the contents can escape if the cylinder or the valve is damaged during transport, resulting in a release of highly toxic, flammable and/or corrosive gas to the environment. Due to this inherent hazard, the packaging and transportation of hazardous gases is tightly regulated to protect life, property and the environment.

Technology advances in the area of gas stabilization have resulted in packaging systems where internal cylinder pressures are at or below atmospheric conditions. The practice of [reversibly] adsorbing the gas onto a porous solid [adsorbent] has grown as a means to transport hazardous gases in a safer condition, relative to traditional compressed gas or liquefied gas cylinders. In practice, end-users apply a vacuum to the cylinder to provide the motive force to reverse the gas/solid complex and to pull the vapor out. The packaging consists of a metal cylinder shell filled with an adsorbent material, an end cap welded to the cylinder shell and a cylinder valve. Figure 1 is an example of an adsorbed gas packaging system.



**Figure 1**

### **Adsorbed Gas Packaging System**

When gases are adsorbed onto a porous solid, the following changes in gas properties and conditions take place.

1. Relative to conventional high pressure gases, when adsorbed on a porous solid, gases exist in a more stable condition within the matrix. Energy is released during the adsorption process. Pressure is dramatically reduced as the gas "complexes" with the solid [typically a highly activated pure carbon]. As a result, the stabilized gas exhibits a reduced chemical reactivity with respect to oxidation and/or deflagration. For example, when germane (UN 2192) is adsorbed on a solid, experiments have shown a deflagration reaction cannot be initiated by an electrical arc. When this same experiment is carried out with pressurized germane, all of the germane decomposes to elemental hydrogen and germanium metal.

2. Maximum pressures expected during transport [50 °C] are low and shown in Figure 2 for a sample of Class 2.3 gases commonly being transported in the adsorbed state. As temperature is increased, the added thermal energy causes some of the adsorbed gas to be desorbed and results in a modest "gas under pressure" condition. Typically this occurs at or above 26 °C. Cooling the cylinder back below this crossover temperature restores the cylinder to a sub-atmospheric pressure state. The maximum pressure reached at 50 °C is ~ 240 kPa (35 psia) for each of the gases

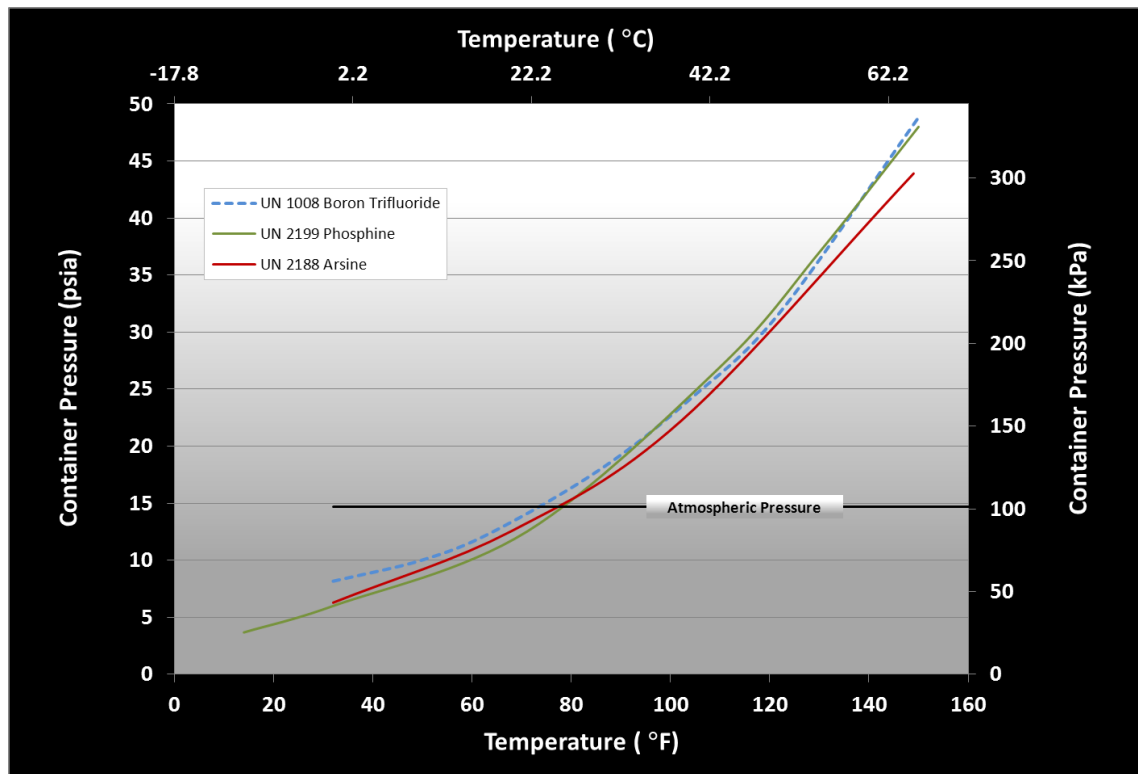


Figure 2

#### Change in Container Pressure as a Function of Temperature

As the main purpose is to store and transport highly toxic materials, the threat of inhalation and poisoning is present with adsorbed gas packages at temperatures above 26 °C. For that reason, a Class 2 classification is maintained.

3. Another characteristic of adsorbed gases is that only a fraction of the total stored gas inventory would be lost during a release incident. A compressed gas package has the potential to rapidly lose 100% the stored inventory from failed or compromised packaging. In contrast, the adsorbed gas packaging's porous solid exerts attractive forces on the gas and therefore losses to the environment are less. Because the pressure driver is much lower with an adsorbed gas, release rates are also proportionately lower.

4. Adsorbed gas cylinders are less likely to fail in a fire situation because the porous solid acts as both a thermal insulator and a heat sink. In simulated fire testing, cylinders containing gas adsorbed onto a porous solid survived three times longer than comparable high pressure cylinders over a broad range of test temperatures. Figure 3 shows the results of fire testing for standard pressurized liquefied cylinders of phosphine and phosphine adsorbed on a porous solid. The cylinders used in the tests contained equal amounts of phosphine (500 grams) in 2 liter cylinders.

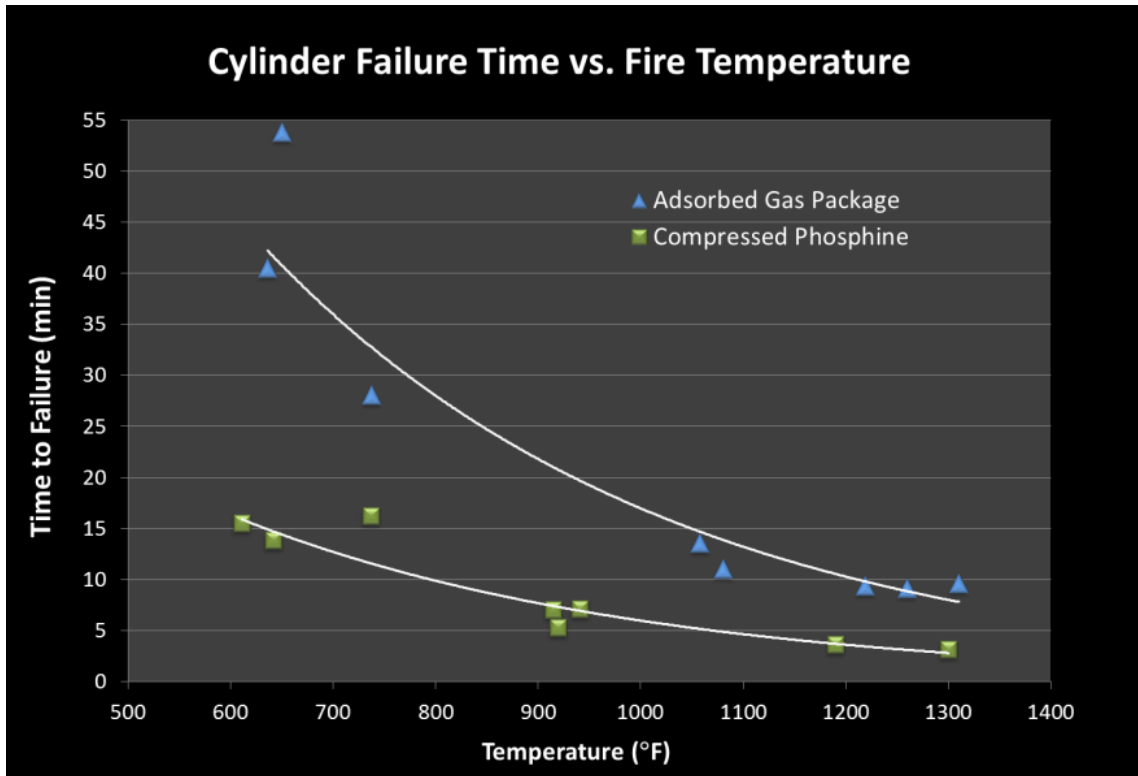


Figure 3

**Fire Survivability of Liquefied Phosphine vs. Adsorbed Phosphine**

5. The porous solid is typically a high surface area activated carbon. Purity must be high as to not contribute to decomposition of the stored gas. The porous solid can be of many shapes and sizes from granular to shaped monoliths. When shaped sorbents are used, a welded steel cylinder like that specified in ISO 11513:2011 is used for containment. Tests should be run to show the porous solid is stable with any gas to be adsorbed under the conditions of normal transport and use. Figure 4 shows the various adsorbent form factors used in adsorbed gas packagings. The picture shows examples of monolithic, bead, pellet and tablet carbon adsorbents.

6.



**Figure 4**  
**Typical Adsorbent Form Factors**

---