

Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses et du système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques

4 December 2015

Sous-comité d'experts du transport des marchandises dangereuses

Quarante-huitième session

Genève, du 30 novembre au 9 décembre 2015

Point 3 de l'ordre du jour provisoire

Inscription, classification et emballage

Sous-comité d'experts du système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques

Trentième session

Genève, du 9 au 11 décembre 2015

Point 2 de l'ordre du jour provisoire

Travaux conjoints avec le Sous-comité d'experts du transport des marchandises dangereuses (Sous-comité du TMD)

Pétrole brut – questions de classification et transport

Communication de l'expert du Canada

Objet

1. En référence au document ST/SG/AC.10/C.3/2014/49, rendre compte à deux sous-comités d'experts de l'ONU, soit le Sous-comité d'experts du transport des marchandises dangereuses (SCETMD-ONU) et le Sous-comité d'experts du système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SCESGH-ONU), sur les conclusions d'une étude ciblée d'échantillonnage et d'analyse pour évaluer la composition et les propriétés des pétroles bruts transportés par mode routier et ferroviaire au Canada.

Renseignements généraux et introduction

2. L'Amérique du Nord a connu une importante augmentation de son approvisionnement en pétrole brut, en raison d'une production croissante dans les sables bitumineux canadiens et de la récente expansion de la production du pétrole de schiste et du gaz naturel aux États-Unis d'Amérique et au Canada.

3. Le pétrole de schiste nord-américain se retrouve en grande partie dans des régions géographiques éloignées des oléoducs traditionnels utilisés pour le transport du pétrole brut et du gaz naturel, ce qui entraîne une augmentation du transport terrestre. En plus, le transport en surface (routier et ferroviaire) a permis de transporter le pétrole brut vers différentes raffineries situées sur le territoire nord-américain. Il est reconnu que ce pétrole brut contient des composants beaucoup plus volatiles que ce qui était traditionnellement transporté comme du pétrole brut UN 1267.

4. Cette augmentation exponentielle des déplacements terrestres de pétrole brut a incité les autorités américaines et canadiennes à considérer les répercussions sur la sécurité des transports et les éventuelles répercussions sur l'environnement. Une priorité a été accordée à ces efforts en raison d'une série d'accidents majeurs survenus à travers l'Amérique du Nord dans lesquels le transport ferroviaire du pétrole brut était concerné – y compris la

tragédie catastrophique qui a causé plusieurs décès et détruit une importante partie de Lac-Mégantic (Québec) en juillet 2013.

5. L'étude canadienne visait à vérifier l'application des exigences actuelles en matière de classification qui sont décrites dans le Règlement type de l'ONU pour la classe 3 - Liquides inflammables, et la classe 2 - Gaz.

6. Au total, 68 échantillons de pétrole brut devant être transporté par mode routier ou ferroviaire au Canada et représentatifs d'un vaste éventail de pétroles bruts ont été prélevés et analysés. Certains échantillons ont été prélevés sous pression, afin qu'ils puissent contenir leurs composants les plus volatiles, alors que d'autres ont été prélevés à la pression atmosphérique, afin que des analyses qui n'exigent pas que les échantillons soient pressurisés et scellés puissent être réalisées, ou lorsque le pétrole brut était trop visqueux pour qu'un échantillonnage sous pression soit réalisé.

7. Les échantillons ont été analysés pour en déterminer certaines des propriétés, y compris mais sans en exclure d'autres, le point initial d'ébullition (PIE), la pression de vapeur réelle, la pression de vapeur Reid (PVR), la composition, la concentration de sulfure d'hydrogène (H₂S) en phase de vapeur et l'inflammabilité de la phase de vapeur. L'annexe A présente la liste complètes des propriétés et des méthodes d'analyse.

Résultats et discussion

Pression de vapeur

8. La pression de vapeur est une propriété essentielle pour déterminer si une substance correspond à la définition d'un liquide ou d'un gaz, conformément aux critères de la classification de l'ONU.

9. La définition d'un liquide est énoncée au chapitre 1.2 du Règlement type de l'ONU :

(a) Liquide : sous-entend une marchandise dangereuse qui exerce, à 50 °C, une pression de vapeur inférieure ou égale à 300 kPa (3 bar), qui n'est pas complètement gazeuse à 20 °C et à la pression normale de 101,3 kPa et dont le point de fusion ou le point initial de fusion est inférieur ou égal à 20 °C à la pression normale de 101,3 kPa. Une matière visqueuse pour laquelle un point de fusion précis ne peut pas être défini doit être soumise à l'épreuve ASTM D 4359-90 ou à l'épreuve de détermination de la fluidité (épreuve de pénétromètre) prescrite à la section 2.3.4 de l'annexe A de *l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR)*.

10. La définition d'un gaz est énoncée au chapitre 2.2 du Règlement type de l'ONU :

2.2.1.1 *Un gaz est une substance qui :*

(a) à 50 °C, a une pression de vapeur supérieure à 300 kPa;

(b) est complètement gazeuse à 20 °C à la pression standard de

101,3 kPa.

11. La pression de vapeur réelle¹ est expliquée comme la pression de vapeur exercée par le pétrole brut liquide et les gaz contenus à l'intérieur, à une température donnée et un ratio vapeur/liquide (V/L) précis.

12. La pression de vapeur Reid (PVR)² est expliquée comme la pression de vapeur exercée par le pétrole brut liquide à un ratio V/L de 4:1 à 37,8 °C.

13. Les pressions de vapeur relevées à l'aide de la méthode d'analyse de la pression de vapeur réelle indiquent que presque tous les pétroles bruts échantillonnés bouilleraient à la température d'analyse de 50 °C, si ces pétroles bruts étaient exposés à l'atmosphère (leur pression de vapeur réelle est supérieure à 101,3 kPa à 50 °C).

14. Un échantillon prélevé a satisfait à la définition de la classe 2.1 – Gaz inflammable, en raison de ses résultats de pression de vapeur et d'inflammabilité.

15. Les valeurs de pression de vapeur réelle obtenues sont supérieures aux valeurs de PVR pour les échantillons de pétrole brut analysés par les deux méthodes. Durant une analyse de pression de vapeur réelle, les composants volatiles demeurent dans l'échantillon pendant l'échantillonnage et l'analyse et ils contribuent au résultat de pression, ce qui n'est pas le cas pour une analyse de PVR : l'échantillonnage et la manutention permettent habituellement aux composants volatiles de s'échapper; leurs risques ne sont pas saisis pendant l'analyse, mais ils sont présents dans le transport.

Point initial d'ébullition

16. L'analyse du point initial d'ébullition (PIE) est utilisée pour déterminer les groupes d'emballage pour le transport des marchandises dangereuses de classe 3 – Liquides inflammables. La section 2.3.2.6 du Règlement type de l'ONU réunit le point d'éclair et le PIE pour l'attribution à un groupe de risques et groupe d'emballage.

17. La section 2.3.4 du Règlement type de l'ONU mentionne la méthode ASTM D86-07a comme méthode pour déterminer le PIE des produits pétroliers à la pression atmosphérique. L'industrie utilise couramment cette méthode qui est cependant problématique, car la méthode est ouverte à l'atmosphère – les fractions légères volatiles ne sont pas maintenues pendant l'analyse dans une méthode à vase ouvert. En plus, sa limitation physique ne permet pas de saisir les fractions légères qui s'échappent durant la détermination du PIE, ce qui rend la méthode inefficace pour déterminer les valeurs de PIE à 0 °C ou sous le point de congélation en raison de l'utilisation d'un condenseur refroidi à l'eau. Par conséquent, cette méthode ne permet pas de résoudre les contributions en termes de PIE des composants comme le méthane, l'éthane, le propane, etc. qui sont présents dans le pétrole brut et d'autres produits pour lesquels cette méthode pourrait être utilisée.

18. Le Canada a trouvé d'autres méthodes qui ne figurent pas dans le Règlement type de l'ONU, mais qui seraient plus appropriées pour les pétroles bruts, notamment ceux qui ont été récupérés dans le cadre de cette étude. Une analyse par injection à l'aide de la méthode ASTM D8003 ou d'une autre méthode ASTM permet d'injecter des échantillons pressurisés dans l'instrument analytique pour éviter de perdre des composants très volatiles et conserver l'intégrité d'un échantillon. La méthode ASTM D8003 a été utilisée pour la

¹ Pression de vapeur réelle : expression utilisée pour décrire la pression exercée par un liquide à un ratio vapeur/liquide (V/L) très bas et à une température donnée; sur le plan empirique, un résultat pour représenter le point de bulle, défini comme un ratio V/L de zéro jusqu'à disons 0,02 (limite inférieure de méthodes d'analyse comme ASTM D6377). Source : <http://goo.gl/0cDck5>

² Pression de vapeur Reid (PVR) : expression couramment définie par la méthode de détermination de la PVR ASTM D323 – utilisée pour décrire la pression exercée par un liquide saturé en air à un ratio V/L de 4:1 à 37,8°C. Source : <http://goo.gl/0cDck5>

détermination des fractions légères (C1 à nC9) et de concert avec la méthode ASTM D7169 pour la détermination des fractions C9 à C100.

19. L'analyse pour déterminer le PIE dans des échantillons pressurisés et scellés à l'aide des données de composition par la méthode ASTM D8003/ASTM D7169 pour des échantillons de pétrole brut a produit des lectures de point d'ébullition constamment inférieures aux résultats obtenus par la méthode ASTM D86 pour les échantillons analysés par les deux méthodes. La différence moyenne était de 46,3 °C en comparant les échantillons qui possédaient la proportion la plus élevée de fractions légères. Le PIE est la température à laquelle 0,5 pour cent en poids de l'échantillon a été élué, comme le définissent la méthode ASTM D7169 et le document American Petroleum Institute (API) Recommended Practice 3000.

20. Le PIE déterminé par la méthode ASTM D86 a fait en sorte que plusieurs échantillons de pétrole brut ont été placés dans le groupe d'emballage II (GE II), alors que les données des méthodes ASTM D8003/ASTM D7169 pour ces mêmes échantillons les ont placés dans le groupe d'emballage I (GE I). En utilisant les critères du PIE, 56 des 68 échantillons appartenaient au groupe d'emballage I (GE I), le groupe de risque le plus élevé pour les produits de classe 3 – Liquides inflammables.

21. Le tableau qui suit illustre les différences entre les déterminations du PIE selon la méthode utilisée : ASTM D86 et ASTM D8003/ASTM D7169.

Type d'échantillon	PIE moyen (°C), ASTM D86	PIE moyen (en °C), ASTM D8003 / ASTM D7169	Différence (Δ) moyenne (en °C)
Pétrole léger	35,3	-17,9	53,2
Pétrole à consistance modérée	92,8 (un point seulement)	5,8	87,0
Pétrole lourd dilué	30,9	-6,2	37,1
Brut de synthèse	35,8	-0,6	36,4
Bitume dilué	32,9	-0,6	33,5
Bitume synthétique	52,8	-0,6	53,4
Condensat	29,3	-11,4	40,7

Sulfure d'hydrogène (H₂S)

22. Le sulfure d'hydrogène est un gaz très toxique qui se retrouve normalement en quantités diverses dans le pétrole brut. Au Canada, Hygiène et sécurité du travail (HST) établit la limite d'exposition au sulfure d'hydrogène à 20 ppm. La limite de danger immédiat pour la vie et la santé (DIVS) se situe à 100 ppm. Entre 500 et 1000 ppm, la mort est imminente ou immédiate.

23. La présence de H₂S dans le pétrole brut est un danger connu inhérent à la manutention et au transport du pétrole brut. Même si le pétrole brut est couramment considéré comme un liquide, le danger que pose le H₂S existe dans l'espace vapeur situé au-dessus du pétrole brut dans un contenant; il peut aussi être présent dans une situation d'urgence lorsque le pétrole brut est exposé à l'atmosphère et que le H₂S peut se séparer de la solution.

24. Les concentrations de H₂S dans la phase vapeur pour les échantillons de pétrole brut canadien variaient entre 0 et 65 000 ppm; 26 des 68 échantillons de pétrole brut prélevés ont présenté des valeurs supérieures à 1000 ppm. Les concentrations de 20 de ces 26 échantillons se situaient entre 1000 et 20 000 ppm et les 6 autres échantillons ont présenté des concentrations variant entre 24 000 et 65 000 ppm. Il est important de préciser que l'analyse pour le H₂S est effectuée à 60 °C, selon la méthode d'essai; pour les pétroles

bruts qui sont trop volatiles (p. ex. le condensat), les analyses ont été effectuées à la température ambiante pour éviter toute perte de matières.

25. Les concentrations de H₂S relevées dans certains échantillons de pétrole brut sont beaucoup plus élevées que la valeur limite (seuil) de la norme de HST. Dans un scénario d'accident ou durant les opérations normales de transport et de manutention/transfert, ces pétroles bruts à concentration élevée de H₂S peuvent présenter un risque important pour les personnes qui traitent le pétrole brut.

26. Il importe de préciser que le taux de précision pour ces résultats d'analyse est de +/- 25 % et que la marge d'erreur de la méthode d'analyse est appréciable, mais que ces résultats indiquent l'ampleur du risque approximatif posé par le H₂S présent dans le pétrole brut.

Facteurs à considérer

27. Les pressions de vapeur élevées du pétrole brut pourraient exiger une classification de classe 2 – Gaz, en plus d'une révision de la sélection du contenant. Un pétrole brut qui satisfait à la définition de la désignation de classe 2.1 – Gaz inflammable, requiert l'utilisation d'un contenant plus robuste pour le transport (wagons-citernes ou citernes routières pressurisées).

28. L'utilisation d'échantillonnages et d'analyses sous pression pour le pétrole brut est un facteur important. Le risque posé par les fractions légères dissoutes ne peut pas être précisément saisi au moyen d'échantillonnages et d'analyses atmosphériques qui pourraient mener à l'utilisation de données erronées aux fins de classification.

29. Les limitations de la méthode ASTM D5705 pour déterminer la concentration de H₂S confirme le besoin d'élaborer une méthode de mesure de la valeur de H₂S dans la phase vapeur qui répond au but visé et qui permet un contrôle des variables ayant une incidence sur la libération du H₂S (méthode d'échantillonnage, température, ratio V/L et agitation). La mesure de la concentration de H₂S dans la phase vapeur à l'aide de techniques d'échantillonnage appropriées et de conditions de température et d'espace de tête qui se situent dans la gamme normalement rencontrée durant les opérations ou le transport produirait une meilleure évaluation du risque. À cet égard, le Canada participe à un projet de recherche et développement de l'industrie qui est axé sur l'élaboration de normes d'essai pour l'analyse de la concentration de H₂S.

30. L'élaboration d'une méthode et la connaissance des concentrations de H₂S dans la phase vapeur contribueraient à éclairer les responsables de la réglementation et à fournir une orientation sur l'établissement de seuils pour le H₂S. Les conditions d'analyse pourraient ensuite être précisées dans un règlement. Le Canada fait actuellement progresser la recherche dans ce domaine et accueille favorablement toute donnée ou observation des parties intéressées du SCETMD-ONU.

Conclusion

31. Le Canada souhaite partager les données susmentionnées avec le SCETMD-ONU et le SCESGH-ONU pour considération. Les événements survenus en Amérique du Nord au cours des dernières années ont forcé le Canada à concentrer ses efforts de recherche sur la classification du pétrole brut. Les résultats obtenus dans cette première phase d'analyse sont pertinents pour tous les membres du SCETMD-ONU et du SCESGH-ONU lorsque le pétrole brut est extrait, transporté ou manipulé.

32. Le Canada continuera de partager ses résultats de recherche dès qu'ils seront disponibles avec le SCETMD-ONU et le SCESGH-ONU. Un exemplaire des résultats de recherche est présenté à l'annexe B.

Annexe A – Méthodes d’analyse utilisées

Méthode d’analyse	Titre
APHA 4500 S2-E	Sulphur in Water, Extractable (Methylene Blue Auto-Colourimetry) Produit : concentration de H ₂ S dans la solution, en mg/L Limite de détection : 0,002 mg/L
ASTM D56	Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester Produit : point d’éclair, en °C
ASTM D86	Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, Initial Boiling Point Produit : point initial d’ébullition (PIE), en °C
ASTM D93	Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester Produit : point d’éclair, en °C
ASTM D323M	Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method), Modified. Produit : pression de vapeur à un ratio V/L de 4:1 et à 50°C, en °C
ASTM D3828	Standard Test Methods for Flash Point by Small Scale Closed Cup Tester Produit : point d’éclair, en °C
ASTM D4007	Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure) Produit : contenu d’eau, pourcentage en volume
ASTM D5002	Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer Produit : densité, en kg/m ³
ASTM D5705	Measurement of Hydrogen Sulphide in the Vapor Phase Above Residual Oils Produit : concentration de H ₂ S dans la phase vapeur, en ppm
ASTM D6377	Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure of Crude Oil: VPCRx (Expansion Method) Produit : pression de vapeur à un ratio V/L de 0,2:1 et à 50°C, en kPa

Méthode d'analyse	Titre
ASTM D7169	<p>Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography</p> <p>Produit : distribution du point d'ébullition, pourcentage en masse</p>
ASTM D7678	<p>Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water and Wastewater Solvent Extraction using Mid-IR Laser Spectroscopy</p> <p>Produit : concentration d'hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) dans l'eau, en mg/L (ppm)</p>
ASTM D7900	<p>Standard Test Method for Determination of Light Hydrocarbons in Stabilized Crude Oils by Gas Chromatography</p> <p>Produit : composition des fractions légères, pourcentage en masse</p>
GOR/GC	<p>Atmospheric Flash of Hydrocarbon Samples for Gas-Oil Ratio Determination (GOR) Determination and Gas Composition by GC</p> <p>Produit : détermination du ratio gaz/pétrole (GOR), en m³/m³ et composition de la vapeur instantanée, pourcentage en masse</p>
ASTM D8003	<p>Standard Test Method for Determination of Light Hydrocarbons and Hydrocarbon Boiling Point Distribution and Cut Point Intervals in Live Crude Oils and Condensates via Gas Chromatography</p> <p>Produit : composition des fractions légères, pourcentage en masse</p>
ISO 10156	<p>Gaz et mélanges de gaz – Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie de robinets</p> <p>Produit : zone d'inflammabilité avec l'air, pourcentage de gaz dans l'air</p>

ANNEXE B – Rapport d’AITF

Voie INF.62/Add.1