

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Génie mécanique



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des procédés
Domaine : Science et technologie
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux
Thème

**Gestion des déviations dans l'analyse de la composition du GNL
par chromatographie en phase gazeuse selon la norme ASTM
D1945 : Application d'une carte de contrôle pour l'assurance
qualité**

Soutenu le : 30/06/2025

Présenté Par :

1) Melle. ARMAS Mérieme

Devant le jury composé de :

Dr. MERABATENE Meriem	MCB	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. TABTI Affaf	MCA	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. CHOUAT Nadjat	MCA	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante

Année Universitaire 2024/2025



Remerciement :

Je remercie Allah, infiniment, pour Sa grâce, Sa force et Son soutien tout au long de ce parcours.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue dans ce travail.

*Un remerciement tout particulier à mon encadrante de mémoire, Mme **Chouat Nadjat**, pour sa disponibilité, ses conseils précieux et son accompagnement bienveillant durant tout ce projet.*



Dédicace

À Allah سبحانه وتعالى, Le Meilleur des protecteurs. À Lui reviennent toute louange et toute gratitude.

À moi-même, pour avoir été forte malgré tout, pour ne pas avoir abandonné, et pour avoir cru en moi, même dans les moments les plus difficiles.

À ma mère, KERMAS DALILA, pour son amour inconditionnel et ses prières silencieuses et son soutien

À mon père, ARMAS MOHAMED, pour son soutien et sa force constante.

À mon frère, MOUSSA, et à ma sœur, SOULEF, pour leurs affections et leur présence réconfortante.

À la mémoire de mes grands-parents maternels, KERMAS MOHAMED et KERMAS KHEIRA - رحمهما الله -, dont les âmes nobles continuent d'inspirer mon chemin et d'habiter tendrement ma mémoire.

À mon cher grand père ARMAS BAROUDI

Et ma mes chères grandes mères BAKHTA & ZAHRA

À mes tantes : NAWEL, HOURIA, YAMINA, KHEIRA pour leur amour profond.

À mes cousines, mes sœurs de cœur SOHEIR, MAMOUN, YOUSRA, CHAHINEZ

Tout particulièrement IMEN et son mari DJAMEL AZZOUZ, pour leur accueil chaleureux, accompagnement, motivation, soutien durant mon stage.

À mes nièces : LILYA, MARAM et MIRNA.

Et à toutes mes chères amies RAWDA, IKGHAM, SAFAA, NAELA pour leur présence fidèle et leurs soutiens.

À mes fidèles abonnés de MADE BY MEYYOM, pour leur confiance, leur encouragement.

À mes élèves du lycée Berhail Miloud A (Terga) et du lycée Akid Emirouche (Aïn El Kihel), pour les moments partagés et l'empreinte positive qu'ils ont laissée dans mon cœur

الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي بَلَّغَنِي وَمَنِّهِ بَلَّغَنِي نَهَائِي هَذَا الْمَشْوَارِ الْعِلْمِيِّ وَخَتَامِ دِرَاسَتِي



Table des matières

Remerciements

Dédicace

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé

Introduction générale.....1

CHAPITRE I. Chromatographie en phase gazeuse et analyse du GNL

I.1. INTRODUCTION 5

I.2. NORME ASTM D1945 5

I.2.1. OBJECTIFS ET IMPORTANCE DE LA NORME 6

I.2.2. PRINCIPAUX COMPOSANTS ANALYSES 6

I.2.3. EXIGENCES ET SPECIFICATIONS NORMATIVES 7

I.2.4. LIMITES ET DEFIS D'APPLICATION 7

I.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE 7

I.3.1. PRINCIPES DE SEPARATION DES COMPOSANTS GAZEUX 8

I.3.2. CALIBRATION ET MODES DE DETECTION 8

I.3.3. PRINCIPES DE SEPARATION DES COMPOSANTS GAZEUX 9

I.4. REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE SELON LA NORME ASTM D1945 11

I.4.1. DEFINITIONS DE LA REPETABILITE ET DE LA REPRODUCTIBILITE 11

I.4.2. LIMITES DE REPRODUCTIBILITE SELON LA NORME ASTM D1945 12

I.4.3. IMPORTANCE DE CES PARAMETRES DANS L'ANALYSE DU GNL.....12

CHAPITRE II. Carte de Contrôle \bar{X} et son Application dans l'Analyse du GNL

II.1. INTRODUCTION 16

II.2. FONDEMENTS THEORIQUES DE LA CARTE \bar{X} 16

II.2.1. DEFINITION ET OBJECTIFS	17
II.2.2. CONSTRUCTION DE LA CARTE \bar{X}	18
II.2.3. ANALYSE DES DEVIATIONS.....	21
II.3. AVANTAGES ET LIMITES DE LA CARTE \bar{X}	22
II.3.1. AVANTAGES.....	22
II.3.2. LIMITES	22
II.3. APPLICATION DANS LA CPG POUR L'ANALYSE DU GNL.....	23

CHAPITRE III. Procédures expérimentales

III.1. PROTOCOLE D'ANALYSE PAR CPG.....	31
III.1.1. APPAREILLAGE ET MATERIEL UTILISE.....	31
III.1.2. DESCRIPTION DE LA DETECTION DES COMPOSES	33
III.1.3. CONDITIONS AMBIANTES.....	35
III.1.4. POINT DE PRELEVEMENT.....	35
III.1.5. VERIFICATION DE LA REPETABILITE.	36
III.2. ELABORATION DES CARTES DE CONTROLE.....	37
III.2.1. METHODOLOGIE POUR L'ELABORATION DES CARTES.....	37
III.2.2. SUIVI RIGOUREUX DES 24 INJECTIONS.....	38

CHAPITRE IV. Résultats et discussions

IV.1 RESULTATS ANALYTIQUES.....	43
IV.1.1. DONNEES ISSUES DES 30 INJECTIONS DU GAZ ETALON	43
IV.2. ETABLISSEMENT ET EXPLOITATION DES CARTES DE CONTROLE.....	47
IV.2.1. CARTE DE CONTROLE DE L'AZOTE (N ₂).....	47
IV.2.2. CARTE DE CONTROLE DU METHANE (CH ₄).....	50
IV.2.3. CARTE DE CONTROLE DE L'ETHANE (C ₂ H ₆).....	51
IV.2.4. CARTE DE CONTROLE DU PROPANE (C ₃ H ₈).....	54
IV.2.5. CARTE DE CONTROME DU BUTANE (i-C ₄).....	55
IV.2.6. CARTE DE CONTROME DU BUTANE (n-C ₄).....	57
IV.2.7. CARTE DE CONTROME DE L'ISO-PENTANE (i-C ₅).....	59
IV.2.8. CARTE DE CONTROME DU n-PENTANE (n-C ₅).....	61
IV.2.9. CARTE DE CONTROME DU COMPOSANT C ₆ +	63

IV.2.10. CARTE DE CONTROME DU DIOXYDE DE CARBONE (CO ₂).....	65
IV.2.11. CARTE DE CONTROME DU DIOXYDE DE L'HELIUM (He).....	67
Conclusion générale	71

LISTE DES FIGURES

Figure III.1: Chromatographe Perkin Elmer CLARUS 580 model 2306-P.	31
Figure III.2: Système d'introduction de l'échantillon : (A) Vanne 2 à 10 voies, et (B) Vanne 5 à 08 voies	31
Figure III.3: Etat initial ou 'ready' de la voie TCD-A.	33
Figure III.4: Introduction de l'échantillon (vanne 2 en position ON)	34
Figure III.5: Etat "ready" de la voie TCD-B (vanne 5 en position OFF).	34
Figure III.6: Introduction de l'échantillon (vanne 5 en position ON).	34
Figure III.7: Vanne 5 en position OFF.	35
Figure III.8: Schéma descriptive du point d'échantillonnage.	35
Figure IV.1: Certificat de qualité du gaz étalon utilisé pour les injections chromatographiques.	44
Figure IV.2: Carte de contrôle de la concentration molaire du N ₂ sur 24 injections.	48
Figure IV.3: Carte de contrôle de la concentration molaire du méthane sur 24 injections.	51
Figure IV.4: Carte de contrôle de la concentration molaire de l'éthane sur 24 injections.	53
Figure IV.5: Carte de contrôle de la concentration molaire du propane sur 24 injections.	55
Figure IV.6: Carte de contrôle \bar{X} de la concentration molaire du butane (C ₄).	57
Figure IV.7: Carte de contrôle de la concentration molaire du n-butane (n-C ₄).	59
Figure IV.8: Carte de contrôle \bar{X} de l'i-C ₅	61
Figure IV.9: Carte de contrôle \bar{X} du n-pentane).	63
Figure IV.10: Carte de contrôle \bar{X} du C ₆₊).	65
Figure IV. 11: Carte de contrôle \bar{X} du CO ₂	67
Figure IV.12: Carte de contrôle \bar{X} de l'hélium).	69

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau III. 1: Colonnes raccordées à la vanne 02 et à la vanne 05.</u>	32
<u>Tableau III.2: Critères de répétabilité des composants selon la norme ASTM D1945-14 (19).</u>	37
<u>Tableau IV.1: Résultats de ces 30 injections du gaz étalon.</u>	45
<u>Tableau IV.2: Paramètres clés pour l'établissement des cartes de contrôles.</u>	46
<u>Tableau IV.3: Valeurs de l'azote durant les 24 injections.</u>	48
<u>Tableau IV.4 : Valeurs du méthane durant les 24 injections.</u>	50
<u>Tableau IV.5: Valeurs d'éthane durant les 24 injections.</u>	52
<u>Tableau IV.6: Valeurs du propane durant les 24 injections.</u>	54
<u>Tableau IV.7: Valeurs du butane C4 durant les 24 injections.</u>	56
<u>Tableau IV.8: Valeurs du n-butane (n-C₄) durant les 24 injections.</u>	58
<u>Tableau IV.9: Valeurs de l'i-pentane (i-C₅) durant les 24 injections</u>	60
<u>Tableau IV.10: Valeurs du n-pentane (n-C₅) durant les 24 injections.</u>	62
<u>Tableau IV.11: Valeurs du C₆₊ durant les 24 injections.</u>	64
<u>Tableau IV.12: Valeurs du CO₂ durant les 24 injections.</u>	66
<u>Tableau IV.13 : Valeurs de l'hélium (He) durant les 24 injections.</u>	68

Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre du contrôle qualité de l'analyse de la composition du gaz naturel liquéfié (GNL) produit par le complexe industriel GL3/Z de Sonatrach à Bethioua. Il porte spécifiquement sur la gestion des déviations analytiques lors de l'analyse de la composition du GNL par chromatographie en phase gazeuse, selon la norme ASTM D1945.

L'objectif principal est d'établir une méthode de surveillance statistique du procédé analytique. À cette fin, des séries de 30 injections de gaz étalon ont été réalisées pour calculer les moyennes et écarts-types de chaque composant du gaz. Ces données ont ensuite servi de base pour analyser 24 injections hebdomadaires successives, dans le but d'identifier toute dérive potentielle.

Les résultats ont démontré une bonne stabilité du système d'analyse, ainsi qu'une conformité des concentrations des différents composants aux spécifications du gaz étalon. Ce travail contribue à l'amélioration de la maîtrise métrologique du laboratoire, tout en s'inscrivant dans une démarche d'assurance qualité conforme à la norme ISO/IEC 17025.

الملخص

يهدف هذا البحث إلى مراقبة جودة تحليل مكونات الغاز الطبيعي المُسال (GNL) الذي يُنتج في مجمع GL3/Z التابع لشركة سوناطراك في بتيوية. يركز العمل على إدارة الانحرافات في التحاليل الكيميائية باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا الغازية وفقاً للمعيار الأمريكي ASTM D1945.

الهدف الأساسي هو تطبيق منهجية إحصائية لمراقبة ثبات النتائج. تم إجراء 30 عملية حقن للغاز العياري لحساب المتوسطات والانحرافات المعيارية، ثم تم تتبع 24 حقنة أسبوعية لتقييم استقرار النظام وكشف أي انحراف محتمل.

أظهرت النتائج استقراراً جيداً في أداء النظام التحليلي وتوافقاً في تركيزات المكونات مع معايير الغاز العياري. ويُمكن أن يُسهّم هذا العمل في تحسين المراقبة المترولوجية داخل المختبر، ويدعم جهود ضمان الجودة وفقاً لمعيار ISO/IEC 17025.

Abstract

This thesis focuses on the quality control of liquefied natural gas (LNG) composition analysis carried out at the GL3/Z complex of Sonatrach in Bethioua. The study specifically addresses the management of analytical deviations in the gas composition analysis using gas chromatography, according to the ASTM D1945 standard.

The main objective is to implement a statistical process control approach. A reference gas was injected 30 times to establish baseline averages and standard deviations for each component. These values were then used to analyze 24 weekly injections, aimed at detecting any significant drift in the analytical system.

The results showed good stability and repeatability, with measured concentrations remaining within acceptable limits. This work contributes to strengthening metrological control and supports a broader quality assurance strategy aligned with ISO/IEC 17025 requirements.

Introduction Générale

L'étude de la composition du gaz naturel liquéfié (GNL) joue un rôle crucial dans le domaine de la liquéfaction, où la précision et la fiabilité des résultats sont indispensables pour assurer la qualité du produit. Cependant, le GNL est un carburant propre et efficace qui se distingue par sa composition précise en hydrocarbures légers (méthane, éthane, propane) et en composants traces (azote et gaz rares). La conformité de cette composition aux normes internationales a un impact direct sur des éléments essentiels tels que la sécurité, la performance énergétique et la rentabilité économique du produit lors du transport et de son utilisation [1].

Toutefois, la méthode analytique de référence pour analyser ces paramètres est la chromatographie en phase gazeuse (CPG), en se basant principalement sur la norme ASTM D1945. Elle établit les procédures requises afin de mesurer de manière précise les composants du GNL avec une grande précision. Néanmoins, tout comme toute approche analytique, la CPG peut être soumise à des fluctuations et des écarts qui peuvent compromettre l'exactitude et la reproductibilité des résultats. Différentes sources peuvent être responsables de ces déviations, telles que des défauts matériels, des fluctuations environnementales, des erreurs humaines, ou encore des problèmes dans la préparation et l'injection des échantillons [2].

Dans un contexte industriel à haut débit, l'émergence de telles déviations peut engendrer des problèmes de conformité, des pertes économiques, voire des risques pour la sécurité. Ainsi, il devient essentiel de mettre en place des stratégies solides afin de surveiller et rectifier ces différences. Les cartes de contrôle statistiques se démarquent parmi les outils disponibles pour assurer un contrôle de qualité rigoureux en raison de leur capacité à repérer rapidement les anomalies dans les processus analytiques. Grâce à ces instruments, il est possible de surveiller la stabilité des analyses en repérant les anomalies dès leur apparition, ce qui permet de réduire les écarts susceptibles de compromettre les résultats finals [3].

Par ailleurs, cette recherche vise à améliorer l'analyse du GNL en intégrant une approche basée sur l'utilisation de cartes de contrôle pour le suivi des paramètres essentiels de la chromatographie en phase gazeuse. Le but essentiel est d'assurer une analyse constante, précise et conforme aux normes tout en minimisant les risques de non-conformité. L'objectif de cette étude est également de proposer des suggestions concrètes pour améliorer le processus d'analyse et d'explorer les moyens d'automatiser la gestion des déviations.

Le plan global de cette investigation, après une introduction générale, est divisé en deux grandes sections :

Une partie théorique, qui englobe :

- Chapitre I : Les règles essentielles de la chromatographie en phase gazeuse utilisées pour étudier la composition du GNL conformément à la norme ASTM D1945.
- Chapitre II : Nous aborderons, dans ce chapitre, les concepts de contrôle de qualité analytique, en mettant l'accent sur l'utilisation des cartes de contrôle statistiques pour surveiller les déviations analytiques.

Une partie pratique, comprenant :

- Chapitre III : Détaille les protocoles d'analyse du GNL par CPG, ainsi que la création de cartes de contrôle pour surveiller les déviations.
- Chapitre IV : Analyse des résultats, étude des raisons des déviations repérées, et échange sur l'efficacité des cartes de contrôle pour garantir la fiabilité des analyses.

Enfin, une conclusion globale résumera les résultats clés, proposera des suggestions pour améliorer constamment les analyses, et suggérera des possibilités d'étendre cette méthodologie à d'autres domaines industriels.

Références bibliographiques :

[1] S. Kuczyński, M. Łaciak, A. Szurlej, T. Włodek, Impact of Liquefied Natural Gas Composition Changes on Methane Number as a Fuel Quality Requirement, *Energies* 13 (2020) 5060.

[2] ASTM D1945-14, Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography (2019).

[3] T. Sałaciński, J. Chrzanowski, T. Chmielewski, Statistical Process Control Using Control Charts with Variable Parameters, *Processes* 11 (2023) 2744.

CHAPITRE I.

Chromatographie en phase gazeuse et analyse du GNL

Table des matières

CHAPITRE I. Chromatographie en phase gazeuse et analyse du GNL

I.1. INTRODUCTION.....	5
I.2. NORME ASTM D1945	5
I.2.1. OBJECTIFS ET IMPORTANCE DE LA NORME.....	6
I.2.2. PRINCIPAUX COMPOSANTS ANALYSES	6
I.2.3. EXIGENCES ET SPECIFICATIONS NORMATIVES	7
I.2.4. LIMITES ET DEFIS D'APPLICATION	7
I.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	7
I.3.1. PRINCIPES DE SEPARATION DES COMPOSANTS GAZEUX.....	8
I.3.2. CALIBRATION ET MODES DE DETECTION	8
I.3.3. PRINCIPES DE SEPARATION DES COMPOSANTS GAZEUX.....	9
I.4. REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE SELON LA NORME ASTM D1945....	11
I.4.1. DEFINITIONS DE LA REPETABILITE ET DE LA REPRODUCTIBILITE.....	11
I.4.2. LIMITES DE REPRODUCTIBILITE SELON LA NORME ASTM D1945.....	12
I.4.3. IMPORTANCE DE CES PARAMETRES DANS L'ANALYSE DU GNL.....	12

I.1. INTRODUCTION

La technique de chromatographie en phase gazeuse (CPG) joue un rôle crucial dans le domaine de la liquéfaction du gaz naturel. Elle est notamment connue pour sa fiabilité dans la séparation, l'identification et la mesure des composants gazeux, comme ceux du gaz naturel liquéfié (GNL). Néanmoins, la composition du GNL, qui est principalement constituée de méthane, d'éthane, de propane et d'autres hydrocarbures légers, ainsi que de traces de gaz inertes, nécessite une analyse approfondie afin de s'assurer de sa conformité aux spécifications techniques et aux normes internationales [1].

Par ailleurs, la connaissance de la composition du GNL est essentielle dans le domaine industriel pour diverses raisons : elle assure la sécurité des installations, assure la performance énergétique du produit et respecte les engagements contractuels avec les clients. En outre, les propriétés du GNL ont une influence directe sur sa densité, son pouvoir calorifique et ses caractéristiques de combustion, des paramètres essentiels pour son transport et son usage [2].

La norme ASTM D1945 est utilisée comme référence pour l'analyse de la composition du GNL en utilisant la CPG. Les exigences en matière de préparation, de calibration et d'interprétation des résultats sont précisées dans cette norme, ce qui permet de standardiser les analyses et de minimiser les sources de variabilité potentielles. Cependant, la précision et la fiabilité des résultats obtenus sont influencées par de multiples éléments, tels que la qualité de la calibration, les performances des équipements et les compétences des analystes [3].

Dans cette perspective, ce chapitre examine les bases théoriques de la chromatographie en phase gazeuse et son utilisation dans l'analyse des éléments du GNL. Il débute en exposant de manière approfondie la norme ASTM D1945 et son utilisation dans les analyses de GNL. Par la suite, il examine les principes essentiels de la chromatographie en phase gazeuse, en mettant l'accent sur les mécanismes de séparation, les méthodes de calibration et les méthodes de détection employées pour obtenir des résultats analytiques fiables.

I.2. NORME ASTM D1945

La méthode standard de test pour l'analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse (ASTM D1945) est une méthodologie largement utilisée pour l'analyse de la composition du gaz naturel, y compris le gaz naturel liquéfié (GNL). Le GNL propose un cadre rigoureux et

reproductible pour repérer et mesurer les hydrocarbures légers et autres composants. Dans les activités industrielles, cette norme revêt une importance capitale, car il est essentiel de garantir la fiabilité des analyses afin d'assurer la qualité du produit, la sécurité des procédés et le respect des exigences contractuelles [4].

I.2.1. OBJECTIFS ET IMPORTANCE DE LA NORME

La norme ASTM D1945 a pour objectif principal [3], de mesurer les principaux éléments du GNL, tels que le méthane, l'éthane, le propane et les butanes, ainsi que les gaz inertes tels que l'azote et l'hélium.

Organiser les méthodes analytiques de manière standardisée, afin de faciliter une comparaison fiable des résultats entre divers laboratoires et sites industriels.

Assurez-vous que les données analytiques soient suivies, ce qui est essentiel pour assurer le contrôle de qualité et la validation des produits.

Il est essentiel de réaliser des analyses conformes à cette norme afin d'évaluer des caractéristiques essentielles du GNL, telles que :

Le rôle crucial du pouvoir calorifique dans les transactions commerciales.

La densité relative à un impact sur le déplacement et le stockage.

Les opérations de liquéfaction et de regazéification sont influencées par le comportement cryogénique.

I.2.2. PRINCIPAUX COMPOSANTS ANALYSES

La norme standardisée ASTM D1945 met l'accent sur différents éléments essentiels du gaz naturel liquéfié [3], qui sont :

Le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8), l'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) et le n-butane ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$) sont des hydrocarbures légers. Les gaz inertes comprennent l'azote (N_2), le dioxyde de carbone (CO_2), et l'hélium. Les pentanes ($i\text{-C}_5$, $n\text{-C}_5$ et néo- C_5) et autres hydrocarbure plus lourds (C_{6+}) peuvent être présents mais avec des concentrations très faibles.

Après avoir identifié et mesuré ces éléments, il est possible de calculer des indices précis, comme l'indice de Wobbe, qui ont un impact direct sur les performances des équipements consommateurs de gaz telles que les turbines à gaz.

I.2.3. EXIGENCES ET SPECIFICATIONS NORMATIVES

La norme établit diverses exigences [3], afin d'assurer la précision et la fiabilité des analyses :

Il est essentiel de prélever et de manipuler les échantillons dans des conditions qui préviennent toute altération de leur composition, telle que la condensation ou la perte de composants volatils.

Pour calibrer le détecteur et établir des facteurs de réponse pour chaque composant, il est nécessaire d'utiliser un gaz étalon certifié.

L'efficacité de l'équipement : Il est essentiel que le chromatographe ait une résolution adéquate afin de distinguer les éléments d'intérêt et de les détecter avec la présence du détecteur à conductivité thermique (TCD).

Il est essentiel que les analyses respectent les critères de précision établis par la norme, en admettant des écarts-types acceptables pour chaque composant.

I.2.4. LIMITES ET DEFIS D'APPLICATION

Malgré la solidité de la norme ASTM D1945, certains obstacles peuvent se présenter :

Les résultats peuvent varier en raison d'erreurs humaines, de variations des conditions opératoires ou de défauts d'équipement.

L'impact des polluants : Il est possible que la présence de composés soufrés ou d'autres impuretés perturbe les analyses.

La difficulté de la calibration : Il est essentiel de choisir avec soin les gaz étalons afin de couvrir l'ensemble des composants analysés, ce qui peut entraîner des coûts élevés.

Afin de relever ces défis, il est possible d'intégrer des outils de contrôle qualité tels que les cartes de contrôle statistiques dans le processus d'analyse, ce qui permet de détecter rapidement les anomalies et les dérives dans les résultats [5].

I.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) représente une technique analytique efficace et couramment employée afin de séparer, repérer et mesurer les composants volatils et semi-volatils présents dans un mélange complexe. La CPG est une technique privilégiée dans le

domaine de l'analyse du gaz naturel liquéfié (GNL) en raison de sa sensibilité, de sa précision et de sa capacité à fournir des résultats rapides et reproductibles. Dans cette partie, nous examinons les principes essentiels de la séparation en phase gazeuse, ainsi que les méthodes de calibration et les méthodes de détection propres à l'analyse du GNL [6].

I.3.1. PRINCIPES DE SEPARATION DES COMPOSANTS GAZEUX

La chromatographie gazeuse est basée sur la distinction des éléments d'un mélange en fonction de leurs interactions différentes avec une phase stationnaire et de leur volatilité. La description des principaux mécanismes impliqués dans cette séparation est donnée ci-dessous :

Phase mobile (élément transporteur) : Le transport des échantillons injectés à travers la colonne chromatographique est assuré par un gaz inerte, comme l'hélium, l'azote ou l'hydrogène. Il est essentiel que ce gaz soit pur et dépourvu de contaminants afin d'éviter toute interférence lors des tests.

La phase stationnaire : En général, il s'agit d'un liquide ou d'un polymère disposé sur un support solide à l'intérieur de la colonne. La rétention de chaque composant est influencée par les interactions entre les molécules de l'échantillon et cette phase stationnaire.

Le temps de rétention de chaque composant du mélange varie en fonction de sa polarité, de sa taille moléculaire et de sa volatilité. La volatilité ou l'interaction des substances avec la phase stationnaire sont plus rapides, tandis que les composants plus lourds ou polaires sont retenus plus longtemps.

Le GNL est souvent analysé à l'aide de colonnes capillaires qui garantissent une bonne résolution et qui sont recouvertes de phases stationnaires qui sont spécialement conçues pour séparer les hydrocarbures légers et les gaz inertes [7].

I.3.2. CALIBRATION ET MODES DE DETECTION

I.3.2.1. Calibration en chromatographie en phase gazeuse

L'étape de calibration est essentielle afin d'assurer la précision quantitative des résultats. Elle nécessite l'emploi de gaz étalons qui contiennent des mélanges connus de composants similaires et concentrations proches au GNL à analyser. On utilise deux méthodes principales :

1. La méthode des facteurs de réponse qui consiste à associer chaque composant à un facteur de réponse particulier, qui est déterminé expérimentalement en analysant un étalon valide.

On calcule les concentrations des échantillons en multipliant par ce facteur l'aire du pic correspondant.

2. La méthode de normalisation interne qui implique l'ajout d'un composant interne de concentration connu à l'échantillon afin de corriger les fluctuations causées par les conditions d'injection et de détection [8].

I.3.2.2. Détection et interprétation

Il est nécessaire d'ajuster les détecteurs utilisés en CPG en fonction des particularités des échantillons analysés. Les deux détecteurs les plus fréquents pour le GNL sont :

Détecteur de flamme ionisée (FID) :

Il est sensible aux hydrocarbures et aux produits combustibles comprenant du carbone.

Un gaz inerte tel que l'azote ou le dioxyde de carbone ne convient pas avec ce détecteur, et c'est la raison pour laquelle il n'est pas conseillé par la norme ASTM D1945.

Détecteur thermique à conductivité (TCD) :

En tant qu'outil universel, il permet de repérer à la fois les hydrocarbures et les gaz inertes. Le TCD est moins sensible, mais il est très utile pour analyser des mélanges complexes.

Toutefois, les chromatogrammes obtenus constituent des représentations graphiques de l'intensité du signal détecté à travers le temps. Chaque pic est associé à un élément particulier, identifié par son temps de rétention par rapport à ceux d'un étalon. Cependant, l'analyse qualitative se base sur la localisation des pics.

La quantité est calculée en fonction de l'aire des pics, qui est proportionnelle à la concentration des composants dans l'échantillon. Par ailleurs, les exigences spécifiques de l'étude du GNL par chromatographie en phase gazeuse incluent l'analyse de sa structure moléculaire pour évaluer son pouvoir calorifique et son indice de Wobbe, l'identification des impuretés telles que le dioxyde de carbone et l'azote qui peuvent affecter les performances des installations, ainsi que l'analyse des variations de composition entre les lots afin de garantir une qualité constante conforme aux attentes du contrat [8].

I.3.3. PRINCIPES DE SEPARATION DES COMPOSANTS GAZEUX

Dans une colonne de chromatographie, la séparation des composants gazeux est basée sur des principes physiques et chimiques essentiels qui ont un impact sur le temps de rétention des

molécules. L'interaction entre la phase mobile (gaz vecteur) et la phase stationnaire (matériau fixé à l'intérieur de la colonne) est responsable de ces principes. Quand un échantillon est introduit dans la colonne, ses éléments sont constamment répartis entre la phase mobile et la phase stationnaire. Il existe plusieurs cycles d'adsorption (vers la phase stationnaire) et de désorption (vers la phase mobile) pour les molécules. La phase stationnaire interagit avec les molécules par des forces de Van der Waals, des interactions dipolaires ou des liaisons hydrogène, en fonction de la nature de la phase stationnaire. Cependant, les molécules plus volatiles ou moins retenues quittent la phase stationnaire plus rapidement afin de migrer avec le gaz porteur. La durée de rétention de chaque molécule dans la colonne est influencée par le temps passé dans la phase stationnaire [8].

I.3.3.1. Paramètres influençant la séparation

La séparation est influencée par une série de facteurs liés à la colonne, à la phase mobile et aux caractéristiques des analytes.

La phase stationnaire est de nature :

Les composés polaires, tels que les polymères d'oxydes d'éthylène, sont étroitement liés aux phases polaires, telles que le CO₂. Pour séparer les hydrocarbures, les phases apolaires, telles que le polysiloxane, sont parfaites.

La température de la colonne :

Une température excessive diminue les interactions entre les analytes et la phase stationnaire, ce qui entraîne une diminution de la séparation. La discrimination entre les molécules de tailles et de polarités différentes est améliorée à une température optimale.

Toutefois, un débit excessivement rapide du gaz vecteur restreint le temps de contact avec la phase stationnaire, ce qui diminue la résolution.

L'analyse est prolongée par un débit trop lent, ce qui peut entraîner une diffusion excessive des pics. Les colonnes longues et étroites permettent d'améliorer la résolution tout en prolongeant le temps d'analyse [8].

Les éléments constitutifs du GNL, dont le méthane, l'éthane, le propane, le butane et d'autres gaz traces, se distinguent principalement par leurs points d'ébullition et leurs interactions avec la phase statique. Les hydrocarbures légers, tels que le méthane, qui est très volatil, traverse rapidement la colonne, suivi par les autres composants en fonction de leur poids moléculaire

augmentant. Les gaz inertes sont qui sont l'hélium, l'azote et le dioxyde de carbone, bien qu'ils interagissent peu, sont séparés par des phases stationnaires appropriées [9].

I.3.3.2. Efficacité et résolution chromatographique

L'efficacité et la résolution de la séparation sont souvent évaluées par, le nombre de plateaux théoriques (N) correspond à la performance de la colonne utilisée. L'augmentation du nombre témoigne d'une meilleure séparation. Toutefois, le facteur de séparation (α), évalue la disparité de migration entre deux analytes. Plus α est élevé, plus la discrimination est élevée. La résolution, en règle générale, qui est supérieure à 1.5 est requise pour une séparation complète. Ces principes font de la CPG une solution idéale pour l'analyse des mélanges complexes de GNL. Ils assurent la précision de la séparation des hydrocarbures légers et des gaz inertes. Ils rendent la méthode d'analyse plus précise pour identifier les composants, même à des concentrations faibles. Cependant, la reproductibilité des résultats joue un rôle crucial dans le suivi qualité [10].

I.4. REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE SELON LA NORME ASTM D1945

I.4.1. DEFINITIONS DE LA REPETABILITE ET DE LA REPRODUCTIBILITE

La répétabilité et la reproductibilité sont deux concepts essentiels en chromatographie, particulièrement dans l'analyse des composants du gaz naturel liquéfié, afin d'assurer la fiabilité des résultats analytiques.

Répétabilité : Elle représente la variation maximale tolérée entre des résultats obtenus pour un même échantillon dans des conditions identiques (même opérateur, même appareil, même laboratoire) sur une courte période de temps.

Reproductibilité : Elle exprime la variation maximale acceptable entre des résultats obtenus pour un même échantillon, mais dans des conditions différentes (laboratoires distincts, équipements variés, opérateurs différents).

Ces critères permettent d'évaluer la robustesse des méthodes analytiques utilisées, en s'assurant qu'elles génèrent des résultats fiables, comparables et conformes aux normes en vigueur [11].

I.4.2. LIMITES DE REPRODUCTIBILITE SELON LA NORME ASTM D1945

La norme ASTM D1945 fournit des spécifications claires concernant les limites de reproductibilité et de répétabilité pour chaque composant analysé dans le GNL. Ces limites varient en fonction des concentrations des composants, garantissant ainsi une précision adéquate pour chaque catégorie de composés (hydrocarbures légers, azote, dioxyde de carbone, etc.).

Par exemple :

Pour des hydrocarbures majeurs tels que le méthane (C1), la norme fixe des limites strictes afin de minimiser les écarts entre les laboratoires.

Pour des composants mineurs comme l'azote (N₂), des tolérances légèrement plus larges sont prévues, reflétant les défis techniques liés à leur faible concentration [3].

I.4.3. IMPORTANCE DE CES PARAMETRES DANS L'ANALYSE DU GNL

L'application rigoureuse des concepts de répétabilité et de reproductibilité dans les laboratoires garantit :

La fiabilité des résultats analytiques : Les analyses chromatographiques conformes à la norme ASTM D1945 fournissent des données précises pour la composition du GNL, un critère essentiel pour son usage industriel.

L'intercomparabilité des résultats entre laboratoires : Les limites normatives favorisent une standardisation des résultats dans le cadre de transactions commerciales ou de contrôles qualité.

La prévention des erreurs d'interprétation : La connaissance des écarts admissibles permet de différencier les variations analytiques dues à des incertitudes normales de celles résultant de dysfonctionnements instrumentaux.

En respectant les limites de la norme, les laboratoires peuvent optimiser leurs pratiques, garantir la conformité des analyses et renforcer la confiance des parties prenantes dans les résultats obtenus [11].

Références bibliographiques

- [1] T. Sałaciński, J. Chrzanowski, T. Chmielewski, Statistical Process Control Using Control Charts with Variable Parameters, *Processes* 11 (2023) 2744.
- [2] S. Mokhatab, J.Y. Mak, J.V. Valappil, D.A. Wood, Chapter 1 - LNG Fundamentals, From: *Handbook of Liquefied Natural Gas*, 2014, p. 1–106.
- [3] ASTM D1945-14, Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography (2019).
- [4] George C Rhoderick, Analysis of natural gas: the necessity of multiple standards for calibration, *Journal of Chromatography A* 1017 (2003) 131–139.
- [5] A. Nijhuis, S. de Jong, B.G.M. Vandeginste, The application of multivariate quality control in gas chromatography, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 47 (1999) 107–125.
- [6] B. Ferreiro, J. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui, C. Vázquez, A. Pérez, M. Rey, C. Vales, Fast quality control of natural gas for commercial supply and transport utilities, *Fuel* 305 (2021) 121500.
- [7] J. Luong, R. Gras, H.J. Cortes, R.A. Shellie, Multidimensional gas chromatography for the characterization of permanent gases and light hydrocarbons in catalytic cracking process, *Journal of Chromatography A* 1271 (2013) 185–191.
- [8] PerkinElmer. Hand Over - Manuel opératoire de chromatographie en phase gazeuse (version 3.0), PerkinElmer Inc, (2020).
- [9] S. Kuczyński, M. Łaciak, A. Szurlej, T. Włodek, Impact of Liquefied Natural Gas Composition Changes on Methane Number as a Fuel Quality Requirement, *Energies* 13 (2020) 5060.
- [10] M.A. Corbally, C.E. Freye, Development of a Gas Chromatography with High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry Methodology for BDNPA/F, *ACS Omega* 8 (2023) 30330–30334.
- [11] P. Konieczka, J. Namieśnik, Estimating uncertainty in analytical procedures based on chromatographic techniques, *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 882–891.

CHAPITRE II.

Carte de Contrôle \bar{X} et son
Application dans l'Analyse du
GNL

Table des matières

CHAPITRE II. Carte de Contrôle \bar{X} et son Application dans l'Analyse du GNL

II.1. INTRODUCTION	16
II.2. FONDEMENTS THEORIQUES DE LA CARTE \bar{X}	16
II.2.1. DEFINITION ET OBJECTIFS	17
II.2.2. CONSTRUCTION DE LA CARTE \bar{X}	18
II.2.3. ANALYSE DES DEVIATIONS	21
II.3. AVANTAGES ET LIMITES DE LA CARTE \bar{X}	22
II.3.1. AVANTAGES.....	22
II.3.2. LIMITES.....	22
II.3. APPLICATION DANS LA CPG POUR L'ANALYSE DU GNL	23

II.1. INTRODUCTION

Dans l'industrie du gaz naturel liquéfié, le contrôle qualité analytique joue un rôle essentiel pour garantir la conformité aux normes internationales et la sécurité des opérations. Les analyses de composition du GNL, réalisées principalement par chromatographie en phase gazeuse (CPG), nécessitent une précision et une fiabilité élevées, en raison des enjeux économiques et stratégiques qu'elles impliquent. Cependant, des déviations analytiques peuvent survenir, en raison de la complexité des processus ou de facteurs environnementaux, mettant en péril la qualité des résultats.

Pour répondre à ces défis, l'intégration des cartes de contrôle statistiques s'avère être une solution efficace. Parmi ces outils, la carte de contrôle \bar{X} se distingue par sa capacité à surveiller les moyennes des sous-groupes de données analytiques, détectant ainsi les dérives systémiques ou progressives qui pourraient passer inaperçues autrement. La carte \bar{X} , en traçant les variations de moyenne autour d'une valeur centrale, offre un mécanisme robuste pour identifier les anomalies, tout en fournissant des indications claires sur les performances globales du processus analytique [1].

Ce chapitre explore les principes fondamentaux de la carte de contrôle \bar{X} et son application spécifique à l'analyse du GNL. Après une présentation des bases théoriques, l'accent sera mis sur sa construction et son utilisation dans un cadre industriel. Les étapes clés incluent la collecte des données, le calcul des limites de contrôle, et l'interprétation des déviations identifiées.

Enfin, l'importance de cet outil dans le cadre du suivi des analyses CPG sera discutée, notamment pour détecter des problèmes tels que des calibrations incorrectes ou des variations non maîtrisées des paramètres opératoires. Ce chapitre pose ainsi les bases conceptuelles nécessaires pour l'application pratique de la carte \bar{X} dans le cadre du contrôle qualité analytique, en vue d'une méthodologie robuste pour garantir la fiabilité des résultats analytiques du GNL [2].

II.2. FONDEMENTS THEORIQUES DE LA CARTE \bar{X}

La carte de contrôle \bar{X} est un outil statistique essentiel dans le contrôle de la qualité analytique. Elle repose sur les principes fondamentaux de l'analyse des variations pour surveiller la stabilité des processus [1], Conçue pour suivre les moyennes des échantillons ou sous-groupes, elle

permet de détecter des dérives ou des anomalies systématiques qui pourraient compromettre la précision et la fiabilité des résultats [1].

Dans le cadre de l'analyse du gaz naturel liquéfié (GNL) par chromatographie en phase gazeuse (CPG), où des normes strictes comme l'ASTM D1945 sont appliquées, la carte \bar{X} joue un rôle clé. Elle offre une méthodologie structurée pour identifier les variations hors contrôle, qu'elles soient dues à des facteurs instrumentaux, environnementaux ou opérationnels [2].

Avant d'aborder les applications spécifiques, il est essentiel de comprendre les bases théoriques qui sous-tendent cet outil. Cette section explore la définition de la carte \bar{X} , ses objectifs principaux, ainsi que les concepts statistiques fondamentaux qui guident sa construction et son interprétation. Cette compréhension établira un cadre solide pour son intégration dans les processus analytiques du GNL [3].

II.2.1. DEFINITION ET OBJECTIFS

La carte de contrôle \bar{X} est un outil statistique utilisé pour surveiller les variations dans les moyennes d'échantillons tirés d'un processus. Dans le contexte du contrôle qualité, elle permet d'évaluer si un processus est sous contrôle statistique, c'est-à-dire exempt de variations non aléatoires. Plus précisément, elle se concentre sur la mesure des moyennes des sous-groupes, qui sont calculées pour des échantillons répétés prélevés sur une période donnée. Ces moyennes sont comparées à des limites de contrôle définies à partir des caractéristiques statistiques du processus [1].

La carte \bar{X} est construite en traçant les moyennes des échantillons sur un graphique, où l'axe vertical représente la moyenne et l'axe horizontal correspond aux périodes ou échantillons successifs. Trois lignes principales sont tracées :

La ligne centrale (CL) : Représente la moyenne générale des données du processus.

Les limites de contrôle (UCL et LCL) : Correspondent aux bornes supérieures et inférieures, calculées à partir de la variabilité naturelle du processus (± 3 écarts-types (σ) par rapport à la moyenne).

L'objectif principal de la carte \bar{X} est d'identifier rapidement des dérives ou des anomalies dans un processus. Cela inclut :

Détection des variations non aléatoires : Les points qui dépassent les limites de contrôle ou qui suivent des tendances anormales (comme une série croissante ou décroissante) indiquent un problème systématique.

Surveillance continue : Elle permet une évaluation en temps réel de la performance du processus, favorisant des ajustements immédiats si nécessaire.

Amélioration de la qualité : En réduisant les variations, la carte \bar{X} contribue à améliorer la cohérence et la fiabilité des résultats analytiques.

Réduction des coûts : En détectant les problèmes à un stade précoce, elle minimise les pertes liées aux erreurs ou aux produits non conformes [1].

Dans le cadre de l'analyse du GNL par CPG, la carte \bar{X} est particulièrement utile pour surveiller des paramètres critiques, tels que les proportions en méthane, éthane, ou propane. Elle aide à identifier les déviations liées aux conditions opératoires, à l'instrumentation (comme une usure de la colonne chromatographique) ou aux calibrations [4].

En résumé, la carte \bar{X} est un outil puissant qui allie simplicité d'application et pertinence analytique, favorisant un contrôle rigoureux et une amélioration continue dans les environnements exigeants comme celui de l'industrie du GNL.

II.2.2. CONSTRUCTION DE LA CARTE \bar{X}

La construction d'une carte \bar{X} nécessite une méthodologie rigoureuse pour garantir qu'elle reflète fidèlement la stabilité et la performance d'un processus analytique. Dans le cadre de l'analyse de la composition du GNL par chromatographie en phase gazeuse, cette démarche est adaptée pour identifier, suivre et maîtriser les variations dans les résultats analytiques.

Étape 1 : Collecte des données

Pour établir une carte \bar{X} robuste, 30 injections d'un même échantillon étalon de GNL sont réalisées dans des conditions opératoires constantes et conformes à la norme ASTM D1945-14(19) [3]. Ce nombre d'injections permet d'obtenir une base statistique fiable pour calculer les paramètres nécessaires : la moyenne (\bar{X}) et l'écart type (σ).

L'utilisation du même échantillon garantit que les variations observées proviennent uniquement du système analytique (instrument, opérateur, environnement) et non d'une source externe comme des fluctuations de l'échantillon [2].

Étape 2 : Détection des valeurs aberrantes

Avant de procéder aux calculs, un test statistique, tel que le test de Grubbs, est appliqué pour identifier et exclure d'éventuelles valeurs aberrantes [5].

Le test de Grubbs est basé sur la statistique G , qui est calculée pour chaque valeur suspecte dans un ensemble de données. La formule pour la statistique de Grubbs est (Equation II.1) :

$$G = \frac{|X_{suspect} - \bar{X}|}{\sigma} \quad (\text{Eq. II.1})$$

D'où :

G est la statistique de Grubbs ;

$X_{suspect}$ est la valeur suspecte (valeur à tester comme étant aberrante),

\bar{X} est la moyenne des échantillons,

σ est l'écart-type des échantillons.

Ensuite, pour déterminer si la valeur est effectivement une valeur aberrante, on compare G à une valeur critique $G_{critique}$. Si G est supérieur à $G_{critique}$, alors la valeur est considérée comme aberrante.

La valeur critique $G_{critique}$ peut être trouvée dans des tables de Grubbs ou calculée à partir de l'Equation II.2 :

$$G_{critique} = \frac{(n-1)}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{t^2}{n-2+t^2}} \quad (\text{Eq. II.2})$$

D'où :

n est le nombre total d'observations ;

t est la valeur de Student pour un niveau de signification donné.

Si la statistique G dépasse $G_{critique}$, la valeur X suspect est considérée comme une valeur aberrante et peut être exclue des calculs ultérieurs.

Ces valeurs, si elles ne sont pas corrigées, peuvent fausser les estimations de la moyenne et de l'écart type, compromettant ainsi la fiabilité des limites de la carte.

Étape 3 : Calcul des paramètres

Les deux paramètres fondamentaux pour la construction de la carte \bar{X} sont :

- La moyenne (\bar{X}) : Représente la valeur centrale autour de laquelle les résultats devraient se regrouper si le processus est stable. Elle est calculée selon l'Equation II.3 suivantes :

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{X}_i \quad (\text{Eq. II.3})$$

D'où :

\bar{X} est la moyenne des échantillons ;

n est le nombre d'échantillons (dans votre cas, 30 injections) ;

X_i est la valeur individuelle de chaque observation.

- L'écart type (σ) : Mesure la dispersion des données autour de la moyenne. Il est calculé par l'Equation II.4 :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (\text{Eq. II.4})$$

Ces paramètres sont calculés à partir des injections validées après le test de Grubbs.

Étape 4 : Définition des limites de surveillance et de contrôle

Deux types de limites sont établis :

a. Limites de surveillance ($\bar{X} \pm 2\sigma$) :

Ces limites permettent de détecter des variations modérées et d'anticiper une éventuelle dérive avant qu'elle n'atteigne les limites de contrôle. Elles sont essentielles pour [1] :

- Identifier les tendances à un stade précoce.
- Réagir de manière proactive pour éviter des écarts plus importants.
- Réduire les fausses alertes tout en maintenant un suivi rigoureux.

b. Limites de contrôle ($\bar{X} \pm 3\sigma$) :

Ces limites définissent les bornes extrêmes où toute variation est considérée comme exceptionnelle et nécessitant une intervention immédiate. Elles servent à [1] :

- Assurer la conformité avec les spécifications analytiques.
- Identifier les défaillances graves du système (calibration incorrecte, dérive instrumentale, etc.).
- Maintenir la qualité et la fiabilité des analyses dans le temps.

Étape 5 : Construction graphique

Les paramètres calculés (\bar{X} , $\bar{X} \pm 2\sigma$, $\bar{X} \pm 3\sigma$) sont tracés sur un graphique où l'axe des abscisses représente les numéros des injections et l'axe des ordonnées les valeurs des analyses. Les points correspondant aux moyennes des échantillons sont ensuite placés pour visualiser leur dispersion par rapport aux limites établies [1], [2].

Étape 6 : Interprétation et actions correctives

La carte \bar{X} est utilisée pour surveiller en temps réel les résultats des analyses :

- Si un point dépasse une limite de contrôle ($\bar{X} \pm 3\sigma$), une intervention immédiate est requise pour identifier et corriger la cause de la déviation.
- Si un point dépasse une limite de surveillance ($\bar{X} \pm 2\sigma$), une enquête préliminaire est recommandée pour éviter une dérive plus importante [1].

II.2.3. ANALYSE DES DEVIATIONS

Dans le contexte de l'exploitation d'une carte de contrôle selon la méthode de Shewhart [6], les dérives ou anomalies dans les données sont identifiées par des règles statistiques précises. Ces cas indiquent que le processus pourrait ne plus être sous contrôle statistique. Voici les principaux cas de dérives :

1. Point(s) en dehors des limites de contrôle : Si un ou plusieurs points sont situés au-delà des limites de contrôle (supérieure ou inférieure), cela indique une anomalie majeure nécessitant une investigation.

2. Tendance ou dérive progressive : Une suite de 6 à 7 points consécutifs augmente ou diminue de manière monotone (montée ou descente continue), suggérant une dérive systématique dans le processus.

3. Suite de points du même côté de la ligne centrale : Si 8 à 9 points consécutifs se trouvent tous au-dessus ou en dessous de la ligne centrale (moyenne), cela peut indiquer un biais dans le processus.

4. Alternance excessive ou insuffisante : Une alternance trop régulière ou une absence d'alternance dans les données (points qui changent rarement ou trop souvent de côté par rapport à la moyenne) indique un comportement atypique.

5. Concentration anormale des points : Une accumulation inhabituelle de points à proximité de la limite de contrôle ou de la ligne centrale suggère une instabilité ou une surcorrection dans le processus.

6. Cycles ou motifs répétitifs : Si les points suivent un motif répétitif ou périodique, cela peut refléter une cause systématique, comme des variations dues à des équipements ou des procédures.

7. Valeurs aberrantes (outliers) : Un point isolé très éloigné de la ligne centrale, même s'il est à l'intérieur des limites de contrôle, peut nécessiter une attention particulière [L.S. Nelson, The Shewhart Control Chart—Tests for Special Causes, Journal of Quality Technology 16 (1984) 237-239.] [7].

II.3. AVANTAGES ET LIMITES DE LA CARTE \bar{X}

II.3.1. AVANTAGES

La carte de contrôle \bar{X} s'impose comme un outil d'une grande valeur pour le suivi de la qualité analytique, en particulier dans des contextes industriels exigeants tels que l'analyse du gaz naturel liquéfié (GNL). Sa facilité d'interprétation et d'utilisation constitue l'un de ses principaux atouts. Les résultats sont directement exploitables, ce qui permet aux opérateurs, même avec une formation limitée en statistiques avancées, de détecter rapidement des anomalies dans le processus analytique [1].

L'un des points forts de la carte \bar{X} réside dans son efficacité pour identifier les tendances systémiques. Par exemple, des dérives progressives dans les données, qui pourraient signaler une usure des colonnes chromatographiques ou des variations environnementales, peuvent être rapidement mises en évidence. De plus, la carte \bar{X} offre une vue synthétique de l'état général du processus, facilitant ainsi les prises de décision stratégiques pour maintenir la conformité des analyses [6].

De plus, sa flexibilité en fait un outil parfaitement adapté aux environnements industriels où les analyses sont répétitives et continues, comme dans le cas des complexes de liquéfaction du GN. Son application au suivi de composants majeurs tels que le méthane, l'éthane ou le propane garantit une maîtrise constante des spécifications du produit final [2].

II.3.2. LIMITES

Malgré ses nombreux avantages, la carte de contrôle \bar{X} présente certaines limitations qu'il est essentiel de prendre en compte pour optimiser son utilisation [1]. Sa sensibilité limitée aux variations à petite échelle peut constituer un inconvénient dans certains cas où des fluctuations mineures mais significatives doivent être détectées. Cela peut nécessiter un couplage avec d'autres outils de contrôle, comme la carte des étendues (R), qui permet une meilleure

évaluation des variations à l'intérieur d'un même lot d'échantillons. De plus, pour garantir la pertinence des résultats, la carte \bar{X} exige un échantillonnage rigoureux et une base de données statistiquement représentative. Une collecte insuffisante ou biaisée des données peut compromettre la fiabilité des limites de contrôle, augmentant ainsi le risque de fausses alarmes ou, à l'inverse, de non-détection d'anomalies critiques. Cependant, ces limites soulignent la nécessité d'un cadre méthodologique solide pour la mise en œuvre des cartes de contrôle \bar{X} , en s'appuyant sur une formation adaptée des opérateurs et sur l'intégration d'outils complémentaires pour pallier ses faiblesses [8].

Par ailleurs, la carte de contrôle \bar{X} se positionne comme un pilier incontournable pour assurer la qualité des analyses chromatographiques du GNL. Sa capacité à détecter les déviations analytiques majeures et à identifier des tendances offre une garantie supplémentaire pour le respect des normes industrielles. Notre travail à venir mettra en œuvre cette méthodologie, en se focalisant sur des cas réels issus de l'analyse en chromatographie en phase gazeuse. Ce chapitre théorique constitue une base solide pour exploiter pleinement les cartes \bar{X} et leurs nombreuses applications dans le suivi de la qualité analytique, assurant ainsi une maîtrise optimale des processus industriels [1].

II.3. APPLICATION DANS LA CPG POUR L'ANALYSE DU GNL

L'utilisation des cartes \bar{X} dans le cadre de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour l'analyse du gaz naturel liquéfié offre un outil essentiel pour garantir la fiabilité et la précision des mesures. En intégrant cette méthodologie dans le suivi des paramètres analytiques critiques et la détection des déviations systémiques, il est possible d'optimiser le processus analytique, d'assurer une conformité aux normes industrielles et de minimiser les erreurs opérationnelles [9].

II.3.1. SURVEILLANCE DES PARAMÈTRES ANALYTIQUES CRITIQUES

Dans l'analyse du GNL, la précision des résultats repose principalement sur le suivi rigoureux des composants majeurs, tels que le méthane, l'éthane, le propane, et d'autres hydrocarbures légers [10]. Ces composants constituent la base des spécifications de qualité du GNL, influençant à la fois ses propriétés calorifiques et son acceptabilité sur le marché. Cependant, l'application de la carte \bar{X} permet de surveiller en continu les variations des paramètres analytiques critiques, notamment :

Les temps de rétention : Une stabilité dans les temps de rétention garantit que le système chromatographique fonctionne de manière cohérente, ce qui est essentiel pour l'identification correcte des composés. Toute dérive dans ces temps peut indiquer un problème au niveau de la colonne chromatographique, du débit de gaz vecteur ou de la stabilité thermique du système.

Les aires des pics chromatographiques : Ces aires sont directement corrélées à la concentration des composants dans le GNL. Des fluctuations non justifiées des aires peuvent résulter d'une variation dans la sensibilité du détecteur, d'erreurs de calibration ou de conditions opératoires instables.

En surveillant ces paramètres à l'aide des cartes \bar{X} , il devient possible de détecter rapidement les anomalies, de distinguer les variations normales des écarts significatifs, et de prendre des mesures correctives avant que les résultats ne soient compromis [10].

II.3.2. DETECTION DES DEVIATIONS SYSTEMIQUES ET LEURS CAUSES

Les cartes \bar{X} jouent un rôle central dans la détection des déviations systémiques, souvent invisibles à l'œil nu dans les données brutes. Ces déviations peuvent avoir des origines multiples, et leur identification est essentielle pour maintenir la qualité analytique. Parmi les problèmes typiques détectés par la carte \bar{X} , on retrouve :

Les dérives dues à des erreurs de calibration : Une calibration inadéquate du chromatographe peut entraîner des biais systématiques dans les résultats. Par exemple, des écarts réguliers dans les valeurs moyennes des aires des pics peuvent indiquer un décalage dans la réponse du détecteur ou une imprécision dans les standards de calibration.

Les instabilités liées aux fluctuations des conditions opératoires : Des variations dans la pression ou la température du système chromatographique, ou encore des changements dans la qualité du gaz vecteur, peuvent générer des écarts périodiques ou progressifs sur la carte \bar{X} . Ces instabilités doivent être rapidement identifiées pour éviter qu'elles n'affectent la séparation ou la quantification des composants [11].

II.3.2.1. Méthodologie pour identifier et corriger les sources de variabilité

Pour chaque déviation observée sur la carte \bar{X} , une approche méthodique est adoptée :

Analyse approfondie des données : Identifier les points hors limites, les tendances progressives ou les cycles répétitifs.

Évaluation des conditions opératoires : Vérifier la stabilité des paramètres critiques tels que la température, la pression, et le débit du gaz vecteur.

Inspection des équipements : Examiner l'état de la colonne chromatographique, la calibration des détecteurs, et la qualité des échantillons injectés.

Implémentation des corrections : Ajuster les conditions opératoires, recalibrer l'instrument, ou remplacer les composants usés pour rétablir la fiabilité du système.

En intégrant ces étapes dans une routine de contrôle qualité, l'application des cartes \bar{X} pour l'analyse du GNL constitue un pilier robuste pour détecter, comprendre, et corriger les sources de variabilité, garantissant ainsi une précision et une cohérence optimales [10].

Références bibliographiques

- [1] D.C. Montgomery, Introduction to Statistical Quality Control, 8th ed., Wiley, 2020.
- [2] ASTM D1945-14, Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, ASTM International, 2019.
- [3] ISO 7870-2, Statistical Process Control — Part 2: Shewhart Control Charts, Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2013.
- [4] S. Mokhatab, J. Y. Mak, J. V. Valappil, and D. A. Wood, Handbook of Liquefied Natural Gas, 1st ed., Gulf Professional Publishing, 2014.
- [5] F.E. Grubbs, “Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples,” *Technometrics*, vol. 11, no. 1, pp. 1–21, 1969.
- [6] L.S. Nelson, “The Shewhart Control Chart—Tests for Special Causes,” *Journal of Quality Technology*, vol. 16, no. 4, pp. 237–239, 1984.
- [7] K. Ishikawa, Guide to Quality Control, 2nd ed., Tokyo: Asian Productivity Organization, 1986.
- [8] ISO 5725-2, Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results — Part 2: Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method, Geneva: International Organization for Standardization, 2023.
- [9] B. Ferreiro, S. Pozo, A. Prada, and J. B. García, “Fast quality control of natural gas for commercial supply and transport utilities,” *Fuel*, vol. 305, Art. no. 121500, 2021.
- [10] PerkinElmer, Manuel opératoire de chromatographie en phase gazeuse, version 3.0, PerkinElmer Inc., 2020.
- [11] G.C. Rhoderick, “Analysis of natural gas: the necessity of multiple standards for calibration,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1017, pp. 131–139, 2003.

CHAPITRE III.

Procédures expérimentales

Table des matières

CHAPITRE III. Procédures expérimentales

III.1. PROTOCOLE D'ANALYSE PAR CPG.	31
III.1.1. APPAREILLAGE ET MATERIEL UTILISE.....	31
III.1.2. DESCRIPTION DE LA DETECTION DES COMPOSES.....	33
III.1.3. CONDITIONS AMBIANTES.....	35
III.1.4. POINT DE PRELEVEMENT.....	35
III.1.5. VERIFICATION DE LA REPETABILITE.	36
III.2. ELABORATION DES CARTES DE CONTROLE.	37
III.2.1. METHODOLOGIE POUR L'ELABORATION DES CARTES.....	37
III.2.2. SUIVI RIGoureux DES 24 INJECTIONS.	38

Liste des figures

Figure III.1: Chromatographe Perkin Elmer CLARUS 580 model 2306-P.....	31
Figure III.2: Système d'introduction de l'échantillon : (A) Vanne 2 à 10 voies, et (B) Vanne 5 à 08 voies.....	31
Figure III.3: Etat initial ou 'ready' de la voie TCD-A.	33
Figure III.4: Introduction de l'échantillon (vanne 2 en position ON).....	34
Figure III.5: Etat "ready" de la voie TCD-B (vanne 5 en position OFF).....	34
Figure III.6 : Introduction de l'échantillon (vanne 5 en position ON).	34
Figure III.7 : Vanne 5 en position OFF.	35
Figure III.8: Schéma descriptive du point d'échantillonnage.	35

Liste des tableaux

<u>Tableau III. 1: Colonnes raccordées à la vanne 02 et à la vanne 05.</u>	32
<u>Tableau III.2: Critères de répétabilité des composants selon la norme ASTM D1945-14 (19).</u>	37

III.1. PROTOCOLE D'ANALYSE PAR CPG.

III.1.1. APPAREILLAGE ET MATERIEL UTILISE.

Les analyses chromatographiques sont effectuées sur un chromatographe CLARUS 580 modèle ARNEL 2306-P (Figure IV.1) piloté par le logiciel TOTALCHROM 6.3.2.



Figure III.1: Chromatographe Perkin Elmer CLARUS 580 model 2306-P [2].

Les différents composants intervenants lors de l'analyse sont : Système d'introduction d'échantillon gazeux doté de 02 vanne (Figure IV.2) à voies multiples qui permettent l'introduction de l'échantillon dans le circuit gazeux (vanne 2 et vanne 5).

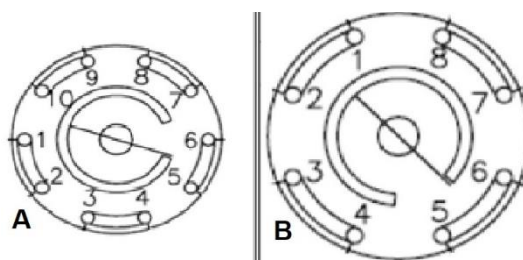


Figure III.2: Système d'introduction de l'échantillon : (A) Vanne 2 à 10 voies, et (B) Vanne 5 à 08 voies. [3]

- Un détecteur de conductibilité thermique à double bloc (TCD).

Trois colonnes remplies placées à l'intérieur du four. Il est noté que l'acheminement du gaz vecteur et l'échantillon vers une colonne dépends de l'action d'une vanne correspondante à cette dernière. Les différentes colonnes mises en jeu dans l'analyse sont représentées dans le Tableau IV.1 ci-dessous.

Tableau III. 1: Colonnes raccordées à la vanne 02 et à la vanne 05.

Vannes	Nom de colonne	Température maximale (C°)	Composition
Vanne 2	<p>Colonne 1</p> <p>1.5' Supelco 30% DC-200 on ChromosorbP-AW 60/80 1/8" Sf</p>	140	<p>Silicone : Polydiméthylsiloxane</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{---Si---O---Si---O---} \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
	<p>Colonne 2A</p> <p>24' Supelco 30% DC-200 on Chromosorb P-AW 60/80 1/8" Sf</p>	140	
	<p>Colonne 2B</p> <p>1,7' Supelco 30% DC-200 on Chromosorb P-AW 60/80 1/8" Sf</p>	140	
Vanne 5	<p>3A</p> <p>Silica Gel 60/80 in 1/8" Sf</p>	140	Gel de silice (SiOH) ₄ polymère d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium Na ₂ SiO ₃ (polaire)
	<p>3B</p> <p>HayeSep T 60/80 in 1/8" Sf</p>	140	Polydivinylbenzène : copolymère ethylene glycol
	<p>3C</p> <p>11' Molecular sieve 5A in 1/8" Sf</p>	175	La zeolithe Y Na[Si ₃ AlO ₈]

NB : L'augmentation de la température du four au-delà 175°C peut endommager les rotors des boucles d'injection de l'échantillon ainsi que les colonnes.

Connexion d'arrivée des gaz au Chromatographe (GC) : tous les gaz (vecteur et détecteur) sont connectés au GC en utilisant des raccords 1/8 in Swagelok à l'arrière de l'instrument. L'arrivée d'air pour les activateurs de vanne est connectée au bloc solénoïde par l'intermédiaire d'un tube flexible de longueur 8 ft et de diamètre 1/4".

Les gaz vecteurs utilisés sont de pureté supérieur ou égale à 99,999 % (l'Hélium et l'Azote) avec l'emplacement des filtres à différentes fonctions (élimination de l'humidité, oxygène et hydrocarbures).

Le gaz étalon certifié contenant l'Azote, le dioxyde de carbone, l'Hélium et les hydrocarbures allant du C1 au C6+ utilisé lors de l'étalonnage de la méthode chromatographique.

Cylindre de prélèvement en acier inoxydable type 316L.

III.1.2. DESCRIPTION DE LA DETECTION DES COMPOSES

L'analyse nécessite l'usage de deux vannes (vanne 2 et vanne 5) et leurs colonnes correspondantes et un détecteur de type TCD à double voix :

L'analyse se fait selon le chemin suivant :

- Voie A du TCD

Détection des hydrocarbures C1, C2, C3, i-C4, n-C4, i-C5, n-C5, C6+, CO₂ et le N₂. Le déplacement de l'échantillon dans les colonnes de la voie TCD-A est illustré sur les figures suivantes :

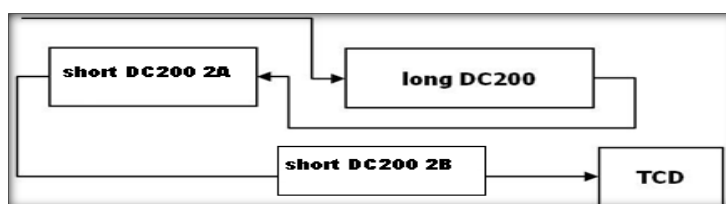


Figure III.3: Etat initial ou 'ready' de la voie TCD-A. [3]

NB : L'état "ready" (avant l'injection d'un échantillon) pour cette voie correspond à la vanne 2 en position OFF. Le gaz vecteur s'écoule dans les colonnes comme l'indique la Figure 5.

Quand l'échantillon est injecté en tournant la vanne 2 en position ON. Les gaz permanents (échantillon) passent sur la colonne courte DC200 (2A) et les premiers hydrocarbures à éluer de cette colonne sont ceux ayant le plus bas point d'ébullition (Figure IV.4).

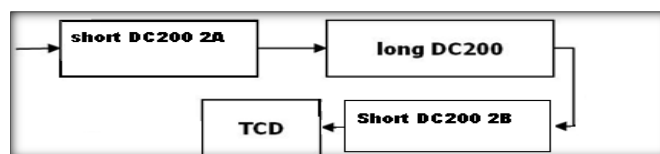


Figure III.4: Introduction de l'échantillon (vanne 2 en position ON). [3]

Quand le n-pentane est complètement élué dans cette courte colonne DC200 (2A), la vanne 2 est tournée à la position de départ OFF.

- **Voie B du TCD**

Dans cette voie se passe la détection de l'hélium. La Figure IV.5 ci-dessous illustrent le déplacement de l'échantillon dans les colonnes de la voie TCD-B pour séparer l'hélium.

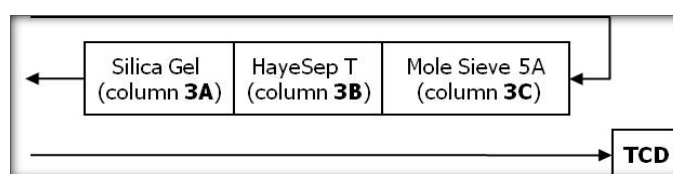


Figure III.5: Etat "ready" de la voie TCD-B (vanne 5 en position OFF) [3].

L'échantillon est injecté en tournant la vanne 5 en position ON (Figure IV.6). Les gaz sont séparés sur la colonne 3 constituée en fait de trois colonnes assemblées. Les analytes circulent dans la colonne de Silica Gel puis dans la colonne HayeSep T et enfin dans la colonne de Tamis Moléculaire. La colonne HayeSep T est utilisée comme une colonne de garde pour retarder les gaz lourds tel que de dioxyde de carbone qui pourrait détériorer définitivement le Tamis Moléculaire. La vanne 5 reste en position ON jusqu'à ce que l'hélium soit détecté par le TCD.

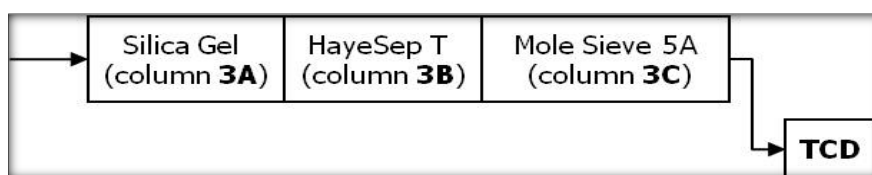


Figure III.6 : Introduction de l'échantillon (vanne 5 en position ON) [3].

Une fois que l'hélium est élué, la vanne 5 est tournée en position OFF pour inverser le débit de gaz vecteur dans la colonne 3 de façon à ce que les gaz restés dans la colonne HayeSep T soient rétro balayés vers un évent, protégeant ainsi la colonne du Tamis Moléculaire (Figure IV.7).

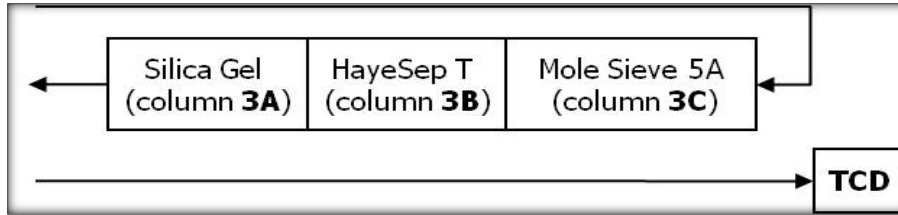


Figure III.7 : Vanne 5 en position OFF [3].

III.1.3. CONDITIONS AMBIANTES.

Le chromatographe Glarus 580 est installé dans un environnement propre, exempt de poussière et ne doit pas être exposé directement à la lumière solaire ou à toute vapeur corrosive, explosive ou inflammable.

La température ambiante du laboratoire doit être comprise entre 15 °C et 33 °C (60 et 90 °F) avec une humidité relative entre 20 et 80 %.

III.1.4. POINT DE PRELEVEMENT.

Le prélèvement de l'objet d'essai (échantillon) se fait au point « 71-S-002 » au niveau du quai de chargement des navires GNL. Le prélèvement de l'objet d'essai se fait conformément aux dispositions de prélèvement décrites par la Figure IV.8 ci-dessous.

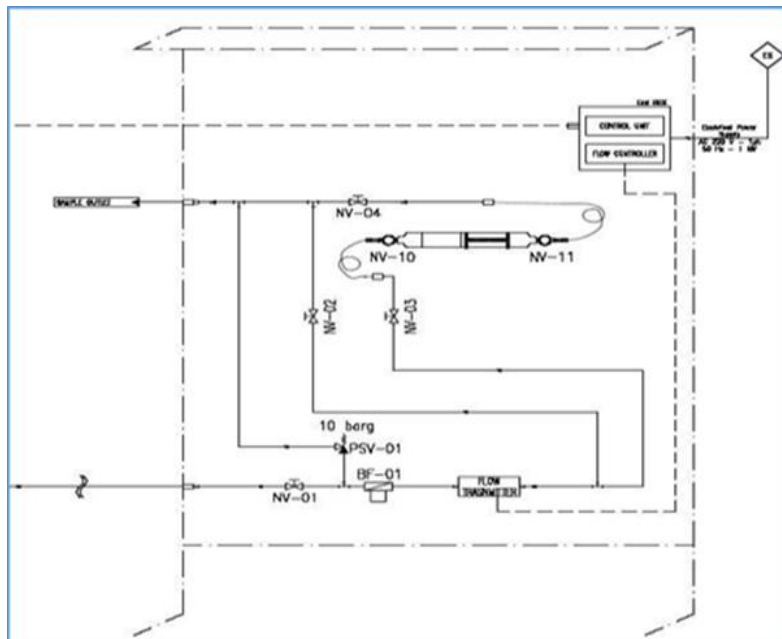


Figure III.8: Schéma descriptive du point d'échantillonnage [4].

Les dispositions de prélèvement de l'objet d'essai se fait comme suit :

1. S'assurer que le système de prélèvement sonde/vaporiseur est activé et opérationnel ;
2. Ouvrir les vannes (NV-01) et (NV-02) ;
3. Vérifier que les vannes (NV-03), (NV-04) sont fermées ;
4. Retirer les protections de chaque raccord à connexion rapide ;
5. Relier la bouteille de prélèvement en utilisant les raccords à connexion rapide appropriés ;
6. Ouvrir les vannes de cylindre de prélèvement (NV-10) et (NV-11) ;
7. Ouvrir les vannes à pointeau d'entrée (NV-03) et (NV-04) et fermer la vanne (NV-02) ;
8. Attendre quelques minutes (05 min) ;
9. Fermer la vanne de sortie du cylindre de prélèvement (NV-11) ;
10. Fermer la vanne d'entrée de cylindre de prélèvement (NV-10) après avoir attendu 5 min (opération de remplissage du cylindre de prélèvement) ;
11. Fermer la vanne à pointeau d'entrée (NV-03) et de sortie (NV-04) ;
12. Déconnecter le cylindre de prélèvement ;
13. Mettre les protections du cylindre de prélèvement ;
14. Maintenir le système de prélèvement sonde/vaporiseur activé et opérationnel en laissant les deux vannes (NV-01) et (NV-02) ouvertes légèrement.

III.1.5. VERIFICATION DE LA REPETABILITE.

Pour évaluer la répétabilité de la méthode chromatographique et vérifier son rapport de traçabilité métrologique, il est nécessaire de réaliser cinq (05) injections consécutives d'un gaz étalon dans des conditions opératoires constantes et sous les conditions de répétabilité définies. L'écart-type des concentrations mesurées des composants du gaz doit ensuite être calculé à partir des cinq injections. Ce calcul est effectué conformément à la norme ASTM D1945-14 (19), qui spécifie les méthodes de mesure des composants du gaz naturel. Une fois l'écart-type déterminé, il doit être comparé à l'écart-type de la répétabilité défini par la norme ASTM D1945-14 (19), ce qui permet de vérifier si les résultats obtenus respectent les critères de répétabilité requis par la norme. Le Tableau IV.2, ci-dessous, présente les critères de répétabilité de la norme ASTM D1945-14 (19), en fonction du pourcentage molaire des composants.

Tableau III.2: Critères de répétabilité des composants selon la norme ASTM D1945-14 (19).

Pourcentage molaire du composant (% mol)	Répétabilité (%)
0 à 0,09	0,01
0,1 à 0,9	0,04
1,0 à 4,9	0,07
5,0 à 10	0,08
Supérieur à 10	0,1

III.2. ELABORATION DES CARTES DE CONTROLE.

III.2.1. METHODOLOGIE POUR L'ELABORATION DES CARTES.

L'élaboration des cartes de contrôle repose sur une approche rigoureuse destinée à surveiller la performance et la fiabilité des analyses chromatographiques. Les étapes suivantes ont été appliquées :

Construction des cartes à partir des résultats des 30 injections répétées du gaz étalon :

Ces injections ont été réalisées dans des conditions standardisées, conformément à la norme ASTM D1945, pour garantir une représentativité statistique des données.

Pour chaque composant du gaz étalon (He, N₂, CO₂, C₁, C₂, C₃, i-C₄, n-C₄, i-C₅, n-C₅, C₆₊), les valeurs moyennes (μ) et les écarts types (σ) ont été calculés, en utilisant des formules standards. Ces paramètres servent de base pour définir les seuils de contrôle et d'alerte.

Les résultats anormaux ou extrêmes, susceptibles d'altérer la robustesse des cartes, ont été exclus grâce au test de Grubbs. Ce test statistique permet d'identifier les outliers avec un seuil de confiance fixé à 95 %. Une attention particulière a été portée à la justification de l'exclusion de ces données pour préserver la validité scientifique de l'approche.

Les limites de contrôle ont été fixées à $\mu \pm 3\sigma$, correspondant à un intervalle de confiance de 99.73 %. Toute mesure en dehors de ces limites est considérée comme une anomalie critique, signalant un possible problème systématique.

Les limites de surveillance ont été établies à $\mu \pm 2\sigma$, permettant de détecter les premières tendances de dérive dans les résultats analytiques. Ces limites agissent comme un indicateur précoce d'un éventuel dysfonctionnement.

III.2.2. SUIVI RIGOUREUX DES 24 INJECTIONS.

Une fois les cartes de contrôle établies, un suivi continu a été mis en place pour évaluer la stabilité et la précision des analyses réalisées sur 24 injections distinctes, effectuées dans des conditions expérimentales similaires.

Chaque injection a été analysée individuellement pour vérifier sa conformité par rapport aux limites de contrôle ($\mu \pm 3\sigma$) et aux limites de surveillance ($\mu \pm 2\sigma$). Les écarts doivent être soigneusement documentés, permettant de détecter toute dérive éventuelle du système.

Les résultats ont été tracés sur les cartes de contrôle, facilitant l'identification visuelle des tendances anormales ou des variations non prévues. Les anomalies potentielles ont été examinées pour en déterminer les causes. En cas de dépassement des limites de surveillance ou de contrôle, des mesures correctives ont été mises en œuvre, notamment le recalibrage de l'analyseur, l'inspection des colonnes chromatographiques ou encore la vérification des conditions de prélèvement et d'injection. Cette méthodologie garantit un contrôle de qualité rigoureux et assure la fiabilité des données analytiques, essentielles pour la conformité aux exigences réglementaires et pour une prise de décision éclairée dans le contexte industriel.

Références bibliographiques :

- [1] Laboratoire d'Accréditation, Manuel qualité du laboratoire, Réf. interne, Alger, Algérie, 2024.
- [2] PerkinElmer, Manuel opératoire de chromatographie en phase gazeuse – CLARUS 580, Version 3.0, PerkinElmer Inc., 2020.
- [3] PerkinElmer, Gas Chromatograph System Clarus Series User Guide, 2020.
- [4] Manuel qualité laboratoire GL3Z, Sonatrach, 2023.

CHAPITRE IV.

Résultats et discussions

Table des matières

CHAPITRE IV. Résultats et discussions

IV.1 RESULTATS ANALYTIQUES	43
IV.1.1. DONNEES ISSUES DES 30 INJECTIONS DU GAZ ETALON	43
IV.2. ETABLISSEMENT ET EXPLOITATION DES CARTES DE CONTROLE	47
IV.2.1. CARTE DE CONTROLE DE L'AZOTE (N ₂)	47
IV.2.2. CARTE DE CONTROLE DU METHANE (CH ₄).....	50
IV.2.3. CARTE DE CONTROLE DE L'ETHANE (C ₂ H ₆).....	51
IV.2.4. CARTE DE CONTROLE DU PROPANE (C ₃ H ₈).....	54
IV.2.5. CARTE DE CONTROLE DU BUTANE (i-C ₄).....	55
IV.2.6. CARTE DE CONTROLE DU BUTANE (n-C ₄).....	57
IV.2.7. CARTE DE CONTROLE DE L'ISO-PENTANE (i-C ₅).....	59
IV.2.8. CARTE DE CONTROLE DU n-PENTANE (n-C ₅)	61
IV.2.9. CARTE DE CONTROLE DU COMPOSANT C ₆ +	63
IV.2.10. CARTE DE CONTROLE DU DIOXYDE DE CARBONE (CO ₂).....	65
IV.2.11. CARTE DE CONTROLE DU DIOXYDE DE L'HELIUM (He).....	67

Liste des figures :

Figure IV.1: Certificat de qualité du gaz étalon utilisé pour les injections chromatographiques. 44

Figure IV.2: Carte de contrôle de la concentration molaire du N₂ sur 24 injections. 48

Figure IV.3: Carte de contrôle de la concentration molaire du méthane sur 24 injections..... 51

Figure IV.4: Carte de contrôle de la concentration molaire de l'éthane sur 24 injections..... 53

Figure IV.5: Carte de contrôle de la concentration molaire du propane sur 24 injections. 55

Figure IV.6: Carte de contrôle \bar{X} de la concentration molaire du butane (C₄)..... 57

Figure IV.7: Carte de contrôle de la concentration molaire du n-butane (n-C₄)..... 59

Figure IV.8: Carte de contrôle \bar{X} de l'i-C₅..... 61

Figure IV.9: Carte de contrôle \bar{X} du n-pentane). 63

Figure IV.10: Carte de contrôle \bar{X} du C₆₊)..... 65

Figure IV. 11: Carte de contrôle \bar{X} du CO₂..... 67

Figure IV.12: Carte de contrôle \bar{X} de l'hélium)..... 69

Liste des tableaux :

Tableau IV.1: Résultats de ces 30 injections du gaz étalon.....	45
Tableau IV.2: Paramètres clés pour l'établissement des cartes de contrôles.	46
Tableau IV.3: Valeurs de l'azote durant les 24 injections.....	48
Tableau IV.4 : Valeurs du méthane durant les 24 injections.....	50
Tableau IV.5: Valeurs d'éthane durant les 24 injections.....	52
Tableau IV.6: Valeurs du propane durant les 24 injections.....	54
Tableau IV.7: Valeurs du butane C4 durant les 24 injections.	56
Tableau IV.8: Valeurs du n-butane (n-C ₄) durant les 24 injections.....	58
Tableau IV.9: Valeurs de l'i-pentane (i-C ₅) durant les 24 injections	60
Tableau IV.10: Valeurs du n-pentane (n-C ₅) durant les 24 injections.....	62
Tableau IV.11: Valeurs du C ₆₊ durant les 24 injections.	64
Tableau IV.12: Valeurs du CO ₂ durant les 24 injections.....	66
Tableau IV.13 : Valeurs de l'hélium (He) durant les 24 injections.....	68

IV.1 RESULTATS ANALYTIQUES

IV.1.1. DONNEES ISSUES DES 30 INJECTIONS DU GAZ ETALON

Dans le cadre de la mise en place d'un système de contrôle statistique pour la surveillance continue de la composition du gaz naturel liquéfié (GNL), une première étape essentielle consiste à réaliser des injections répétées d'un gaz étalon. Ce gaz étalon, composé de plusieurs éléments, dont N₂, CO₂, He, C1, C2, C3, ... C6+, a été utilisé pour calibrer et valider le chromatographe.

Par ailleurs, avant d'effectuer les injections de gaz étalon, un certificat de qualité a été fourni, garantissant la composition précise et la pureté du gaz utilisé. Ce certificat garanti que le gaz étalon respecte les spécifications et les normes requises pour les analyses chromatographiques. La Figure IV.1 présente ce certificat, permettant de valider la traçabilité et la conformité des gaz utilisés lors des injections, assurant ainsi la fiabilité des résultats obtenus pour l'établissement de la carte de contrôle.

L'objectif principal de ces injections est de permettre la construction d'une carte de contrôle des moyennes \bar{X} , une méthode statistique qui permet de suivre la stabilité de la composition du gaz dans le temps. Les 30 injections réalisées ont permis d'obtenir une série de mesures précises des concentrations des différents composants chimiques, qui ont ensuite été utilisées pour calculer les moyennes et les limites de surveillance et de contrôle. Ces données servent à définir les attentes en termes de variabilité et de stabilité pour les analyses futures. De plus, elles offrent une base de référence essentielle pour détecter toute dérive dans les analyses de gaz lors du processus de liquéfaction.

CERTIFICAT DE CALIBRATION		Page 1 de 2
Effectué par: EffecTech	Date d'Émission: 9 novembre 2020	Certificat No.: 20/1461/01
		Nom du signataire responsable Nom: Alan Boulton Signataire: 
Dove House Dove Fields Uttoxeter Staffordshire ST14 8HU United Kingdom www.effectech.co.uk		 
Client	: Air Products Societe S.A.S. 45 avenue Victor Hugo, Bâtiment 270 Parc des Portes de Paris, 93300 AUBERVILLIERS, France.	
Numéro de cylindre	: 669039	
Numéro de PR	: 376652	
Référence fabricant	: 010012314745	
Lot d'inspection	: 040007945150	
Date de la certification	: 5 novembre 2020	
Description	: Mélanges de calibration multi-composants destinés à l'analyse du gaz naturel	
Composition	composés	fraction molaire (% mol/mol)
	hélium	0.2066 ± 0.0039
	azote	5.764 ± 0.015
	dioxyde de carbone	0.2030 ± 0.0011
	méthane	83.047 ± 0.027
	éthane	7.055 ± 0.018
	propane	2.2869 ± 0.0069
	iso-butane	0.3971 ± 0.0012
	n-butane	0.5962 ± 0.0018
	iso-pentane	0.11843 ± 0.00069
	n-pentane	0.14790 ± 0.00084
	n-hexane	0.1779 ± 0.0019
Supplementary Information		
The information provided in this section is outside the scope of UKAS accreditation		
Date de validité	: 5 novembre 2025	
Pression de remplissage	: 32 bar	
Taille bouteille	: 50 litres (capacité en eau)	
Matériau de la bouteille	: aluminium	
Raccord de sortie vanne	: AFNOR Type E	
Ne pas utiliser en dessous d'une pression de	: 3 bar	
Température minimale de stockage (et de transport)	: -1°C	
Température minimale d'utilisation	: 1°C	
Mélange certifié par les méthodes d'analyses EffecTech et suivant la norme ISO 6143 : 2001 - Analyse de gaz — Détermination de la composition des mélanges étalons — Méthodes de comparaison		
EffecTech est un organisme accrédité par UKAS, selon la norme ISO/IEC 17025 : 2005, pour la calibration effectuée sur le certificat ci-joint. L'incertitude de mesure mentionnée est basée sur une incertitude standard multipliée par un facteur $k=2$, donnant un intervalle de confiance d'approximativement 95%. Ce calcul d'incertitude a été effectué suivant les spécifications demandées par l'UKAS.		
<small> Ce certificat a été établi suivant les conditions d'accréditation du laboratoire UKAS (United Kingdom Accreditation Service). Il fournit une traçabilité de mesures suivant les normes standards reconnues et les unités de mesures établies au laboratoire NPL (National Physical Laboratory) ou par d'autres instituts nationaux de métrologie. Ce certificat ne peut être reproduit que dans sa totalité, excepté avec l'approbation écrite du laboratoire émetteur. </small>		

Figure IV.1: Certificat de qualité du gaz étalon utilisé pour les injections chromatographiques [1].

Le Tableau IV.1 présente les résultats de ces 30 injections du gaz étalon, où chaque injection a été réalisée à des intervalles réguliers dans le but d'étudier la répétabilité des mesures et la constance de la composition chimique du gaz. Ces données constituent la base sur laquelle la carte de contrôle des moyennes \bar{X} sera construite, permettant ainsi de garantir une surveillance optimale de la qualité du produit tout au long du processus de production du GNL.

Tableau IV.1:Résultats de ces 30 injections du gaz étalon.

Injections	Composants										
	N ₂	C1	C2	C3	C4		C5		C6+	CO ₂	He
	%	%	%	%	% Mol		% Mol		%	%	%
	Mol	Mol	Mol	Mol	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	Mol	Mol	Mol
1	5,751	83,084	7,056	2,270	0,396	0,596	0,119	0,145	0,182	0,195	0,207
2	5,756	83,075	7,059	2,271	0,391	0,596	0,116	0,146	0,179	0,203	0,208
3	5,755	83,067	7,062	2,269	0,396	0,598	0,117	0,145	0,181	0,203	0,206
4	5,756	83,059	7,063	2,274	0,396	0,597	0,119	0,150	0,176	0,203	0,206
5	5,758	83,072	7,058	2,269	0,393	0,597	0,119	0,147	0,179	0,202	0,205
6	5,761	83,056	7,062	2,271	0,396	0,597	0,122	0,150	0,176	0,204	0,206
7	5,757	83,067	7,060	2,270	0,394	0,595	0,117	0,147	0,185	0,202	0,205
8	5,757	83,061	7,064	2,270	0,395	0,595	0,122	0,147	0,183	0,202	0,205
9	5,758	83,064	7,062	2,270	0,394	0,595	0,115	0,150	0,185	0,203	0,204
10	5,764	83,054	7,064	2,269	0,396	0,597	0,118	0,147	0,181	0,205	0,206
11	5,767	83,047	7,067	2,271	0,395	0,597	0,116	0,144	0,188	0,203	0,205
12	5,765	83,051	7,067	2,271	0,395	0,596	0,118	0,149	0,179	0,204	0,205
13	5,766	83,060	7,057	2,271	0,396	0,597	0,116	0,145	0,187	0,201	0,205
14	5,767	83,052	7,061	2,271	0,396	0,595	0,117	0,148	0,182	0,205	0,205
15	5,790	83,038	7,057	2,270	0,395	0,595	0,118	0,145	0,185	0,203	0,204
16	5,763	83,056	7,060	2,269	0,396	0,595	0,120	0,147	0,185	0,204	0,205
17	5,761	83,075	7,056	2,270	0,393	0,595	0,117	0,143	0,182	0,202	0,205
18	5,761	83,054	7,059	2,273	0,395	0,598	0,120	0,147	0,185	0,204	0,205
19	5,764	83,050	7,061	2,272	0,398	0,597	0,114	0,144	0,187	0,202	0,213
20	5,773	83,040	7,061	2,270	0,397	0,597	0,121	0,148	0,183	0,205	0,207
21	5,761	83,080	7,050	2,269	0,396	0,596	0,118	0,150	0,183	0,196	0,202
22	5,765	83,068	7,050	2,269	0,396	0,598	0,120	0,149	0,181	0,195	0,209
23	5,766	83,055	7,060	2,271	0,395	0,597	0,118	0,146	0,182	0,203	0,206
24	5,769	83,058	7,057	2,269	0,394	0,595	0,116	0,145	0,184	0,203	0,211
25	5,765	83,053	7,058	2,272	0,395	0,596	0,120	0,148	0,186	0,202	0,205
26	5,778	83,044	7,061	2,268	0,395	0,594	0,119	0,145	0,187	0,203	0,206
27	5,769	83,047	7,059	2,271	0,396	0,596	0,120	0,150	0,181	0,204	0,207
28	5,766	83,056	7,061	2,273	0,395	0,595	0,118	0,148	0,179	0,204	0,205

29	5,768	83,057	7,058	2,270	0,396	0,594	0,115	0,147	0,182	0,202	0,211
30	5,764	83,055	7,065	2,272	0,398	0,594	0,117	0,145	0,179	0,204	0,207

Avant de procéder à l'analyse des résultats, il est essentiel de calculer les moyennes et les écarts-types de chaque composant à travers les 30 injections. Ces statistiques permettront d'établir les limites de contrôle et de surveillance des moyennes \bar{X} pour chaque composant, et de vérifier si les valeurs mesurées se situent à l'intérieur des plages acceptables. Ce processus constitue une étape clé pour assurer la fiabilité du système et la précision des mesures dans le cadre de la production de gaz naturel liquéfié.

Après l'application des équations Eq. II.1, Eq. II.2, Eq. II.3 et Eq. II.4 voici tous les paramètres des cartes de contrôles rassemblés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2: Paramètres clés pour l'établissement des cartes de contrôles.

Paramètre	Composants										
	N ₂	C1	C2	C3	C4		C5		C6+	CO ₂	He
	%	%	%	%	% Mol		% Mol		%	%	%
	Mol	Mol	Mol	Mol	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	Mol	Mol	Mol
Σ	0,006	0,011	0,004	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002
\bar{X}	5,763	83,059	7,060	2,271	0,395	0,596	0,118	0,147	0,182	0,202	0,206
LSS	5,775	83,081	7,068	2,273	0,398	0,598	0,122	0,151	0,189	0,208	0,210
LSI	5,752	83,036	7,052	2,268	0,393	0,594	0,114	0,143	0,176	0,197	0,202
LCS	5,781	83,092	7,072	2,275	0,399	0,600	0,124	0,153	0,192	0,210	0,212
LCI	5,746	83,025	7,048	2,266	0,392	0,592	0,112	0,141	0,173	0,195	0,200

Tel que :

σ : L'écart type de chaque constituant du gaz étalon pour les 30 injections ;

\bar{X} : La moyenne de chaque constituant du gaz étalon pour les 30 injections ;

LSS : Limite de surveillance supérieure = $\bar{X} + 2\sigma$;

LSI : Limite de surveillance inférieure = $\bar{X} - 2\sigma$;

LCS : Limite de contrôle supérieure = $\bar{X} + 3\sigma$;

LCI : Limite de contrôle inférieure = $\bar{X} - 3\sigma$.

IV.2. ETABLISSEMENT ET EXPLOITATION DES CARTES DE CONTROLE

Dans le cadre du contrôle qualité des analyses chromatographiques réalisées en laboratoire, les cartes de contrôle constituent un outil statistique essentiel pour évaluer la stabilité et la répétabilité du processus analytique dans le temps. Leur mise en œuvre repose sur les fondements de la maîtrise statistique des procédés (Statistical Process Control, SPC), tels que formalisés par Walter A. Shewhart. En permettant la détection précoce des dérives, des variations anormales ou des tendances significatives, les cartes de contrôle jouent un rôle central dans la surveillance métrologique continue du système d'analyse.

Dans cette section, les paramètres statistiques fondamentaux (moyenne, écart type, limites de surveillance et de contrôle) sont calculés pour chaque composant du gaz étalon à partir d'un ensemble de 30 injections successives réalisées dans des conditions rigoureusement répétables. Ces paramètres servent de référence pour tracer les cartes de contrôle associées à 24 injections hebdomadaires de suivi, effectuées sur une période de six mois. L'interprétation de ces cartes selon les règles de Shewhart permet de diagnostiquer d'éventuelles anomalies du système analytique et d'évaluer sa performance métrologique dans le temps.

Cette démarche s'inscrit pleinement dans une logique d'assurance qualité, conformément aux exigences de la norme ASTM D1945-14 et aux bonnes pratiques de laboratoire. Elle vise à garantir la traçabilité, la fiabilité et la conformité des résultats analytiques, en particulier dans un contexte industriel critique tel que le suivi de la composition des gaz dans les installations de liquéfaction de gaz naturel.

IV.2.1. CARTE DE CONTROLE DE L'AZOTE (N₂)

La présente section s'inscrit dans une démarche méthodique de surveillance statistique de la concentration molaire du N₂ sur une série de 24 injections consécutives, effectuées dans des conditions opératoires identiques, en vue de vérifier la stabilité du procédé et la répétabilité de la mesure analytique. Le Tableau IV.3 présente les valeurs des 24 injections du N₂ pour le suivi des dérives du chromatographe à partir de la carte de contrôle.

Tableau IV.3: Valeurs de l'azote durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
Azote (%)	5,771	5,775	5,752	5,758	5,766	5,766	5,769	5,765
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
Azote (%)	5,771	5,775	5,755	5,755	5,765	5,766	5,762	5,775
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
Azote (%)	5,774	5,762	5,751	5,755	5,770	5,772	5,762	5,764

A partir de ces données, les paramètres statistiques, à savoir la moyenne secondaire (\bar{X}_s) et l'écart-type secondaire (σ_s), ont été calculé respectivement selon les équations précédentes (Eq. II.3) et (Eq. II.4). Les valeurs des deux paramètres sont :

Moyenne secondaire (\bar{X}_s) = 5,7648 %mol ;

Ecart-type secondaire (σ_s) = 0,007 %mol.

Toutefois, les valeurs du Tableau IV.3 ont permis la construction de la carte de contrôle \bar{X} de Shewhart, représentée sur la Figure IV.2.

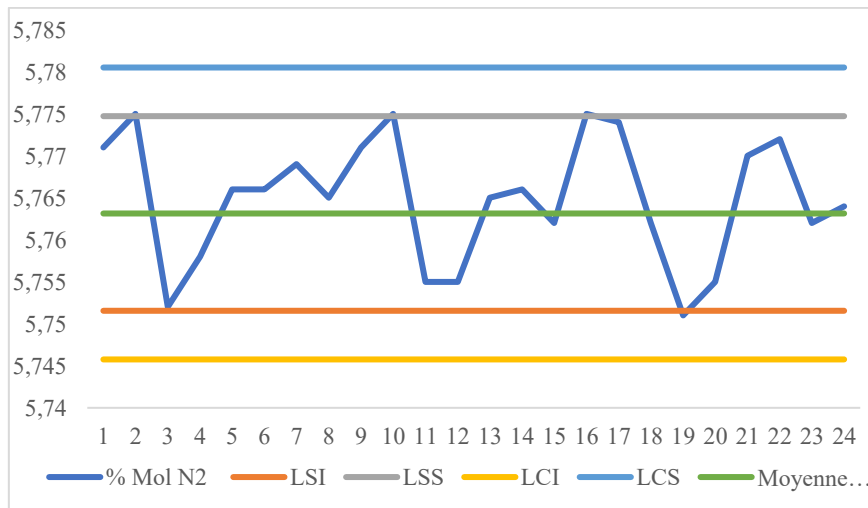


Figure IV.2: Carte de contrôle de la concentration molaire du N2 sur 24 injections.

Afin d'évaluer la stabilité du système dans le temps, l'écart-type de cette série récente ($\sigma_s = 0,007$ %mol) a été comparé à la variabilité historique ($\sigma_f = 0,006$ %mol), issue des 30 injections initiales réalisées lors de la phase de validation de la méthode.

L'augmentation relative de l'écart-type, est un indicateur direct de la dispersion croissante des mesures. Il est donné par l'équation IV.1 :

$$\Delta\sigma (\%) = \frac{\sigma_s - \sigma_f}{\sigma_f} \times 100 \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Telle que :

$\Delta\sigma$: L'écart-type relative ;

σ_f : L'écart-type primaire ;

σ_s : L'écart-type secondaire.

$$\Delta\sigma (\%) = \frac{0.007 - 0.006}{0.006} \times 100 = 16.67 \%$$

Cette hausse de 16,67 % de la dispersion analytique peut être attribuée à plusieurs causes potentielles :

- Vieillissement progressif de la colonne chromatographique, entraînant une diminution de la résolution ;
- Microvariations dans la pression ou le débit d'injection, influençant la reproductibilité des pics ;
- Interférences opérationnelles mineures, comme des changements d'opérateur, susceptibles d'introduire une variabilité, bien qu'il soit difficile de les dissocier d'une dérive analytique sans tests de répétabilité associés.

Il est important de souligner que cette étude s'intègre dans la stratégie d'accréditation du laboratoire selon la norme ISO/IEC 17025, et vise à démontrer le maintien de la conformité métrologique sur le long terme.

En dépit de l'augmentation modérée de la variabilité, l'analyse conjointe des données statistiques et de la carte de contrôle permet d'affirmer que le procédé demeure sous contrôle statistique, sans dépassement des limites ni dérive systématique. Toutefois, cette élévation de l'écart-type constitue un signal faible appelant à une surveillance continue de la performance analytique et à une maintenance préventive des équipements.

Par ailleurs, cette approche intégrée combinant carte de Shewhart et analyse de la dispersion temporelle, constitue un outil robuste de suivi qualité dans le contexte des analyses de gaz naturel liquéfié (GNL). Elle peut aisément être adaptée à d'autres composants majeurs (CH₄, CO₂, C₂H₆, etc.) afin d'optimiser la fiabilité globale des mesures dans les laboratoires d'analyse industrielle.

IV.2.2. CARTE DE CONTROLE DU METHANE (CH₄)

Le méthane (CH₄) constitue le composant principal des mélanges gazeux analysés dans le cadre de cette étude. Son suivi analytique rigoureux est crucial, non seulement en raison de sa prévalence dans le produit final, mais aussi du fait que toute déviation de sa teneur nominale peut affecter les propriétés physicochimiques du gaz naturel liquéfié. L'objectif de cette section est d'examiner la stabilité de la concentration du méthane à travers de 24 injections successives effectuées après établissement des paramètres de contrôle calculés sur la base des 30 premières injections. L'analyse repose à la fois sur l'interprétation statistique (moyenne et écart-type secondaire) et sur l'étude graphique à travers la carte de contrôle de type Shewhart. Le Tableau IV.4 donne les résultats expérimentaux de la teneur en méthane (%mol) pour 24 injections hebdomadaires.

Tableau IV.4 : Valeurs du méthane durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
Methane (%)	83,041	83,051	83,065	83,073	83,057	83,065	83,068	83,061
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
Methane (%)	83,063	83,053	83,062	83,061	83,062	83,041	83,063	83,053
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
Methane (%)	83,047	83,061	83,06	83,058	83,056	83,061	83,064	83,050

Les secondaires des paramètres statistiques sont :

Moyenne secondaire (\bar{X}_s) = 83,058 %mol

Écart-type secondaire (σ_s) = 0,008 %mol

Les valeurs primaires des paramètres statistiques sont :

Moyenne primaire (\bar{X}_f) = 83,059 %mol

Écart-type secondaire (σ_f) = 0,011 %mol

La moyenne secondaire a très légèrement diminué de 0,0012 % (- 0,0012 %), ce qui est négligeable et montre une excellente stabilité du signal analytique. Pour la variation relative de l'écart-type ($\Delta\sigma$ %) :

$$\Delta\sigma (\%) = \frac{0.008 - 0.011}{0.011} \times 100 = -27.27 \%$$

L'écart-type secondaire a diminué de 27,27 % (- 27,27 %) par rapport à l'écart-type primaire, ce qui indique une amélioration significative de la précision des mesures.

La Figure IV.3 présente le graphique de la carte de contrôle \bar{X} de Shewhart à partir des valeurs du Tableau IV.4.

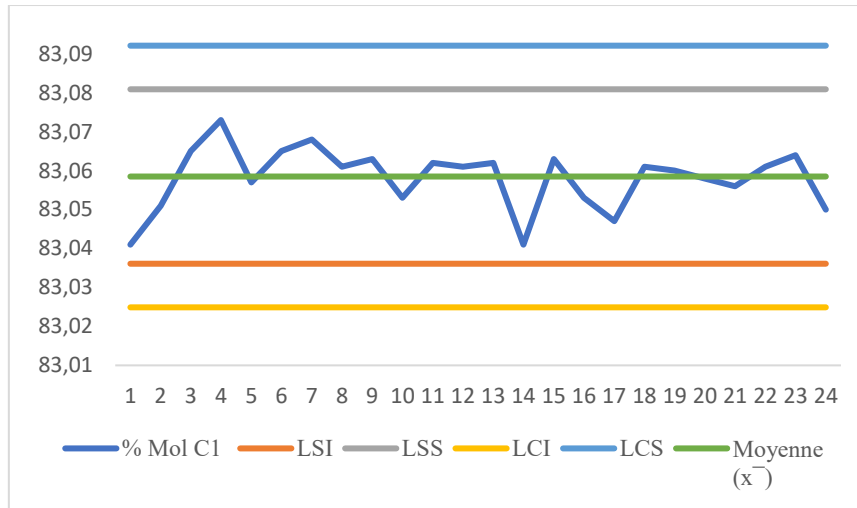


Figure IV.3: Carte de contrôle de la concentration molaire du méthane sur 24 injections.

On observe que toutes les valeurs sont restées contenues à l'intérieur des limites de contrôle, sans franchissement des bornes de tolérance ou de surveillance. Aucune tendance, oscillation systématique ou point hors contrôle n'est détectée.

La carte de contrôle du méthane confirme graphiquement ce que les statistiques numériques suggèrent : une stabilité remarquable du système analytique, sans dérive significative de la moyenne, et avec une réduction notable de la dispersion des résultats. Le fait que toutes les données soient contenues à l'intérieur des bornes, avec une répartition centrée et homogène, traduit un processus sous contrôle statistique. La réduction de l'écart-type secondaire, bien que significative (-27,27 %), n'a pas affecté les limites de contrôle déjà définies, mais a eu pour effet de réduire la variabilité observée autour de la moyenne, ce qui constitue une amélioration du système de mesure et renforce sa robustesse.

IV.2.3. CARTE DE CONTROLE DE L'ETHANE (C₂H₆)

L'éthane (C₂H₆) représente, après le méthane, l'un des principaux constituants du gaz naturel. Sa concentration joue un rôle essentiel dans la composition énergétique du gaz liquéfié ainsi

que dans le respect des spécifications de qualité du produit fini. La stabilité de son signal analytique est donc un indicateur critique de la performance du système d'analyse en ligne et de la fiabilité du procédé.

Dans cette section, une évaluation de la reproductibilité des mesures de l'éthane est effectuée à partir d'un ensemble de 24 injections hebdomadaires, réalisées après l'établissement des limites de contrôle basées sur les 30 premières injections de routine. L'analyse repose à la fois sur le calcul des paramètres statistiques secondaires (moyenne, écart-type) et sur l'étude graphique via la carte de contrôle \bar{X} de Shewhart. Cette démarche vise à identifier toute dérive éventuelle du système ou fluctuation inhabituelle dans la concentration de l'éthane, en distinguant les variations dues au bruit analytique normal de celles pouvant signaler une instabilité systémique. Le Tableau IV.5 représente les données expérimentales de la teneur en éthane (%mol) pour 24 injections hebdomadaires.

Tableau IV.5: Valeurs d'éthane durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
Éthane (%)	7,065	7,058	7,06	7,053	7,063	7,061	7,052	7,055
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
Éthane (%)	7,053	7,053	7,063	7,059	7,056	7,06	7,06	7,059
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
Éthane (%)	7,06	7,062	7,07	7,062	7,059	7,063	7,059	7,056

Moyenne secondaire (\bar{X}_s) : 7,0592 %mol

Écart-type secondaire (σ_s) : 0,00419 %mol

Paramètres primaires donnés :

Moyenne primaire (\bar{X}_p) : 7,060 %mol

Écart-type primaire (σ_p) : 0,004 %mol

La variation relative de la moyenne ($\Delta\bar{X}\%$) :

$$\Delta\bar{X} (\%) = \frac{7.0592 - 7.060}{7.060} \times 100 = -0.011 \%$$

Variation relative de l'écart-type ($\Delta\sigma\%$) :

$$\Delta\sigma (\%) = \frac{0.00419 - 0.004}{0.004} \times 100 = 4.83 \%$$

L'écart-type a légèrement augmenté, indiquant une légère perte de précision, mais qui reste faible et acceptable dans le cadre d'un suivi analytique rigoureux.

Le graphique de la carte de contrôle \bar{X} de Shewhart à partir des valeurs du Tableau IV.4 est représenté sur la Figure IV.4.

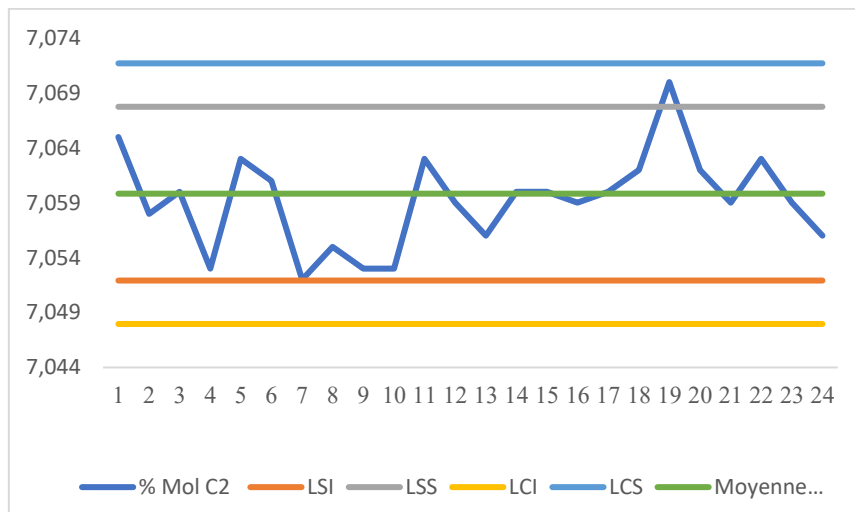


Figure IV.4: Carte de contrôle de la concentration molaire de l'éthane sur 24 injections.

Aucune des 24 valeurs individuelles n'a franchi les limites de contrôle. De plus, les valeurs sont bien réparties autour de la moyenne, sans motif de tendance ascendante ou descendante, sans cycle, ni regroupement anormal. Ceci signifie :

- Absence de dérive systématique ou de biais ;
- Processus stable et sous contrôle statistique ;
- Fiabilité élevée du système d'analyse sur la période considérée.

La valeur maximale observée (7,070 % mol) reste nettement en deçà de la limite supérieure, tandis que la valeur minimale (7,052 % mol) ne s'approche pas dangereusement de la limite inférieure. Cela renforce la confiance dans la robustesse du protocole analytique.

Les résultats de cette étude démontrent une stabilité exemplaire du système de mesure de l'éthane sur 24 injections successives. L'absence de points hors contrôle, la faible variation relative de la moyenne et de l'écart-type, ainsi que la distribution homogène autour de la valeur centrale attestent que :

- Le système analytique est stable, précis et fiable ;
- La méthodologie de contrôle qualité adoptée (statistique + graphique) est conforme aux meilleures pratiques industrielles et métrologiques.

IV.2.4. CARTE DE CONTROLE DU PROPANE (C₃H₈)

L'analyse du propane (C₃H₈), composant secondaire mais critique dans la chaîne de séparation cryogénique, doit faire l'objet d'un suivi rigoureux afin de garantir la stabilité de l'étalonnage et la représentativité des résultats. Le Tableau IV.6 illustre les données expérimentales concernant le pourcentage du propane (%mol) sur une période de 24 injections hebdomadaires.

Tableau IV.6: Valeurs du propane durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
C ₃ H ₈ (%mol)	2,271	2,269	2,270	2,272	2,271	2,269	2,269	2,271
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
C ₃ H ₈ (%mol)	2,272	2,271	2,273	2,271	2,27	2,272	2,268	2,273
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
C ₃ H ₈ (%mol)	2,268	2,271	2,274	2,273	2,267	2,272	2,270	2,272

Moyenne secondaire (\bar{X}_s) : 2,271 %mol

Ecart-type secondaire (σ_s) : 0,0017 %mol

Paramètres primaires donnés :

Moyenne primaire (\bar{X}_p) : 2,271 %mol

Écart-type primaire (σ_p) : 0,001 %mol

La variation relative de la moyenne ($\Delta\bar{X}\%$) :

$$\Delta\bar{X} (\%) = 0 \%$$

Variation relative de l'écart-type ($\Delta\sigma\%$) :

$$\Delta\sigma (\%) = 70 \%$$

Aucune variation a été détectée entre les moyennes. Cependant, l'écart type affiche une augmentation de 70 % indique une dispersion légèrement plus marquée autour de la moyenne, bien que la variabilité reste très faible en valeur absolue.

La Figure IV.5 illustre le diagramme de contrôle \bar{X} de Shewhart basé sur les données du Tableau IV.6.

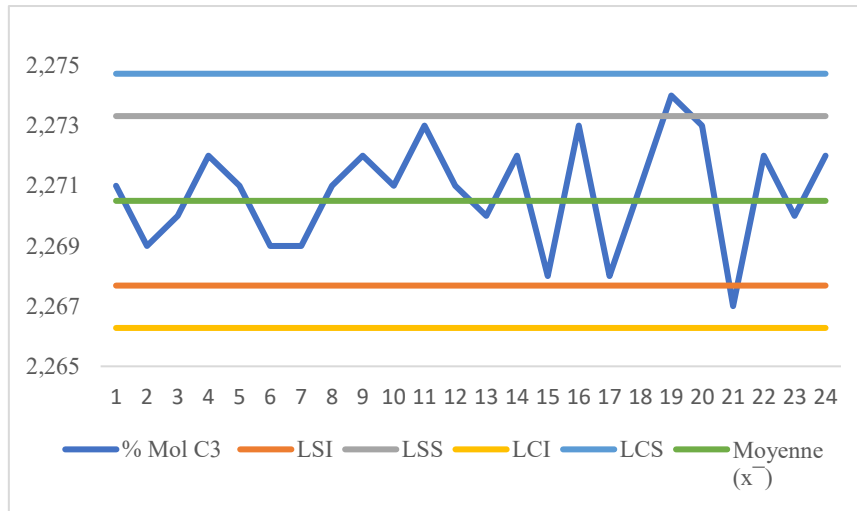


Figure IV.5: Carte de contrôle de la concentration molaire du propane sur 24 injections .

L'analyse des 24 injections de propane révèle une excellente stabilité du système de mesure. Aucun point ne dépasse les limites de contrôle, et les valeurs sont distribuées de manière équilibrée autour de la moyenne, sans indication de dérive, de cycle, de tendance directionnelle ou de regroupement anormal. Ce comportement atteste que :

- Le processus analytique est statistiquement stable et exempt de biais systématique ;
- Le système de mesure fonctionne dans un état de maîtrise, assurant une haute-fidélité des résultats ;
- La dispersion des données est faible et compatible avec une performance métrologique conforme aux standards industriels.

La concentration maximale observée (2,274 % mol) reste bien inférieure à la limite supérieure de contrôle, et la concentration minimale (2,267 % mol) ne s'approche pas dangereusement de la borne inférieure. Cette marge de sécurité renforce la fiabilité du protocole de quantification du propane.

Toutefois, la carte de contrôle et l'analyse statistique démontrent que le système analytique utilisé pour le dosage du propane est robuste, reproductible et sous contrôle statistique. Il n'existe aucun indicateur de dérive ou de variabilité excessive. Cela reflète non seulement la qualité de l'instrumentation et de l'étalonnage, mais aussi la rigueur du protocole de contrôle qualité appliqué.

IV.2.5. CARTE DE CONTROLE DU BUTANE (i-C₄)

Le butane (C₄), bien que présent en faible concentration, joue un rôle important dans l'évaluation de la qualité et de la pureté du gaz naturel liquéfié (GNL). Sa stabilité au cours du

temps permet de valider la performance analytique du système chromatographique. La présente section vise à établir une carte de contrôle de type Shewhart \bar{X} pour ce constituant à partir de 24 injections hebdomadaires successives.

Les paramètres statistiques de référence ont été déterminés à partir de 30 injections initiales du gaz étalon, comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Paramètre Valeur (%mol)

Moyenne (\bar{X}) 0,395

Écart-type (σ) 0,001

LSS ($\bar{X} + 2\sigma$) 0,397

LSI ($\bar{X} - 2\sigma$) 0,393

LCS ($\bar{X} + 3\sigma$) 0,398

LCI ($\bar{X} - 3\sigma$) 0,392

Tableau IV.7: Valeurs du butane C4 durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
C ₄ (%mol)	0,394	0,393	0,395	0,396	0,397	0,396	0,394	0,395
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
C ₄ (%mol)	0,395	0,394	0,396	0,396	0,397	0,396	0,395	0,395
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
C ₄ (%mol)	0,394	0,396	0,398	0,394	0,396	0,393	0,397	0,396

Paramètres statistiques secondaires :

- Moyenne secondaire (\bar{X}_s) = 0,3953 %mol
- Écart-type secondaire (σ_s) = 0,00146 %mol

Comparaison avec les valeurs primaires :

- $\Delta\bar{X} \% = ((0,3953 - 0,395) / 0,395) \times 100 \approx +0,076 \% \rightarrow$ négligeable
- $\Delta\sigma \% = ((0,00146 - 0,001) / 0,001) \times 100 \approx +46,0 \%$

L'écart-type secondaire a légèrement augmenté, ce qui suggère une légère élévation de la dispersion, tout en restant dans des limites tolérables.

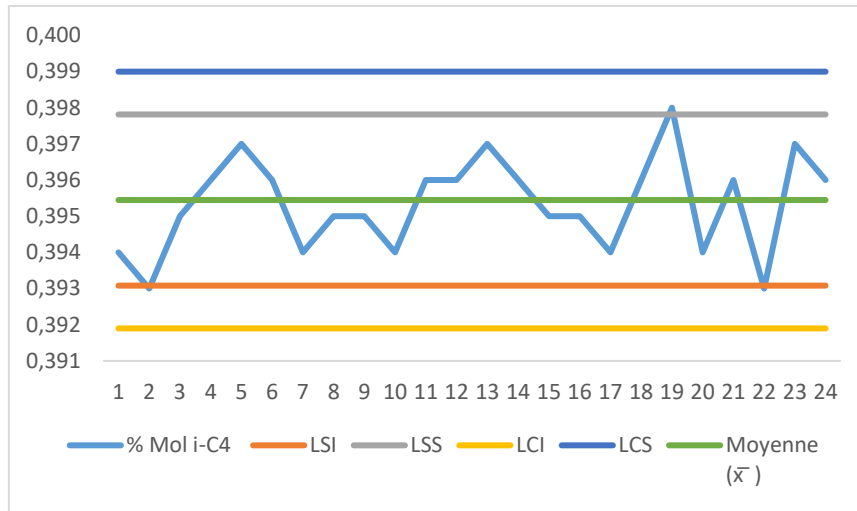


Figure IV.6: Carte de contrôle \bar{X} de la concentration molaire du butane (C_4) .

L'examen visuel de la carte montre que :

- Aucun point ne dépasse les limites de surveillance (LSI, LSS) ni de contrôle (LCI, LCS).
- Les valeurs sont bien réparties autour de la moyenne, sans tendance significative (ni montante, ni descendante).
- Pas de regroupement, ni de cycles, ni de points hors contrôle → le processus est statistiquement stable.

La valeur maximale observée (0,398 %mol) correspond exactement à la limite de contrôle supérieure (LCS), tandis que la valeur minimale (0,393 %mol) correspond à la limite de surveillance inférieure (LSI). Cette étroite oscillation autour des limites témoigne d'une haute sensibilité du système, sans débordement.

Le suivi du butane (C_4) par carte de contrôle \bar{X} démontre une stabilité remarquable du système analytique. L'élévation légère de la variabilité ne remet pas en cause la validité de la méthode. Cette analyse renforce la confiance dans la robustesse du protocole de quantification du C_4 et justifie pleinement son utilisation dans le cadre d'un programme d'assurance qualité conforme à la norme ASTM D1945.

IV.2.6. CARTE DE CONTROLE DU BUTANE (n- C_4)

Le n-butane (n- C_4), isomère linéaire du butane, est un composant mineur mais critique dans l'analyse de la composition du GNL. La stabilité de sa teneur est nécessaire pour garantir l'exactitude des mesures et la fidélité du système analytique. Afin de surveiller la performance

du chromatographe dans le temps, une carte de contrôle de type Shewhart a été construite à partir de 24 injections hebdomadaires.

Paramètres statistiques primaires (issus de 30 injections).

Paramètre Valeur (%mol)

Moyenne (\bar{X}) 0,596

Écart-type (σ) 0,001

LSS ($\bar{X} + 2\sigma$) 0,598

LSI ($\bar{X} - 2\sigma$) 0,594

LCS ($\bar{X} + 3\sigma$) 0,599

LCI ($\bar{X} - 3\sigma$) 0,593

Tableau IV.8: Valeurs du n-butane (n-C₄) durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
n-C ₄ (%mol)	0,597	0,596	0,596	0,598	0,598	0,596	0,597	0,595
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
n-C ₄ (%mol)	0,597	0,597	0,598	0,598	0,595	0,595	0,596	0,595
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
C ₄ (%mol)	0,598	0,595	0,594	0,597	0,598	0,596	0,595	0,597

Paramètres statistiques secondaires (24 injections)

- Moyenne secondaire (\bar{X}_s) = 0,5963 %mol
- Écart-type secondaire (σ_s) = 0,00121 %mol

Comparaison et analyse de la variation

Comparaison Résultat

$$\Delta\bar{X} (\%) \approx +0,05 \% \rightarrow \text{négligeable } \Delta\sigma (\%) ((0,00121 - 0,001) / 0,001) \times 100 \approx +21 \%$$

L'écart-type secondaire reste faiblement supérieur à celui de la phase de validation, ce qui indique une légère hausse de la dispersion, mais elle reste tolérable.

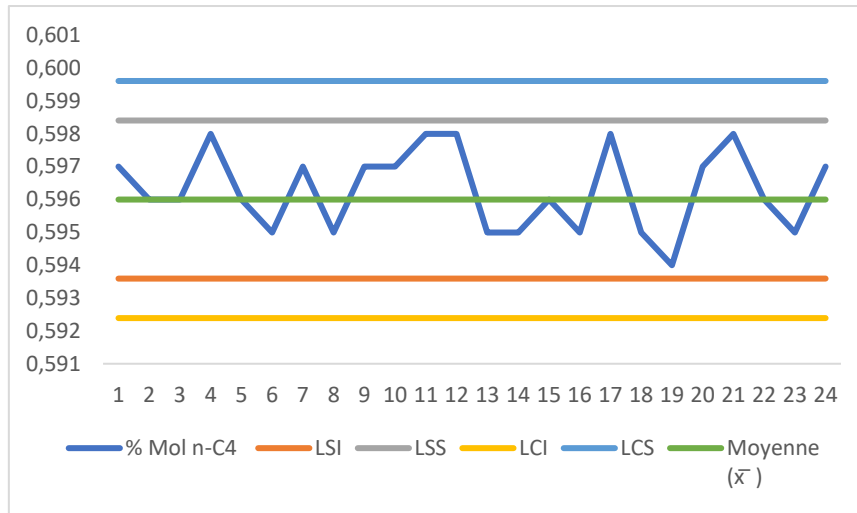


Figure IV.7: Carte de contrôle de la concentration molaire du n-butane (n-C₄).

L'analyse graphique révèle que :

- Aucun point ne dépasse les bornes de contrôle ni de surveillance ;
- Les données sont bien centrées autour de la moyenne ;
- Pas de dérive visible, ni de tendance croissante ou décroissante ;
- Pas d'oscillation périodique, ni de regroupement suspect.

Ainsi, le système analytique reste sous contrôle statistique, et la variabilité reste compatible avec une mesure de haute qualité.

Le suivi du composant n-C₄ confirme la stabilité et la fiabilité du système d'analyse. La légère hausse de la dispersion reste modérée, sans impact significatif sur la qualité métrologique. Ces résultats renforcent la robustesse du contrôle qualité dans le cadre des exigences normatives (ASTM D1945 et ISO/IEC 17025), et démontrent une maîtrise continue du procédé analytique

IV.2.7. CARTE DE CONTROLE DE L'ISO-PENTANE (i-C₅)

L'iso-pentane (i-C₅) est un hydrocarbure léger présent à l'état de trace dans le GNL, mais dont la stabilité de mesure est cruciale pour l'assurance qualité. La carte de contrôle suivante repose sur 24 injections hebdomadaires successives, évaluant la reproductibilité du signal chromatographique et la maîtrise du système de mesure.

Paramètres statistiques primaires (issus des 30 injections de gaz étalon)

Paramètre Valeur (%mol)

Moyenne (\bar{X}) 0,118

Écart-type (σ) 0,002

LSS ($\bar{X} + 2\sigma$) 0,122

LSI ($\bar{X} - 2\sigma$) 0,114

LCS ($\bar{X} + 3\sigma$) 0,124

LCI ($\bar{X} - 3\sigma$) 0,112

Tableau IV.9: Valeurs de l'i-pentane (i-C₅) durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
i-C ₅ (%mol)	0,117	0,117	0,121	0,114	0,114	0,115	0,120	0,119
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
i-C ₅ (%mol)	0,116	0,120	0,117	0,118	0,118	0,120	0,117	0,118
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
i-C ₅ (%mol)	0,119	0,117	0,116	0,120	0,118	0,117	0,119	0,116

Paramètres statistiques secondaires (basés sur les 24 injections)

- Moyenne secondaire (\bar{X}_s) = 0,11775 %mol
- Écart-type secondaire (σ_s) = 0,00170 %mol

Comparaison des paramètres

Comparaison Résultat

$\Delta\bar{X}$ (%)

$$((0,11775 - 0,118)/0,118) \times 100 \approx -0,21 \%$$

$\Delta\sigma$ (%)

$$((0,00170 - 0,002)/0,002) \times 100 \approx -15,0 \%$$

La moyenne secondaire est presque identique à la moyenne primaire : variation négligeable.

- L'écart-type a diminué de 15 %, signalant une amélioration de la précision du système analytique.

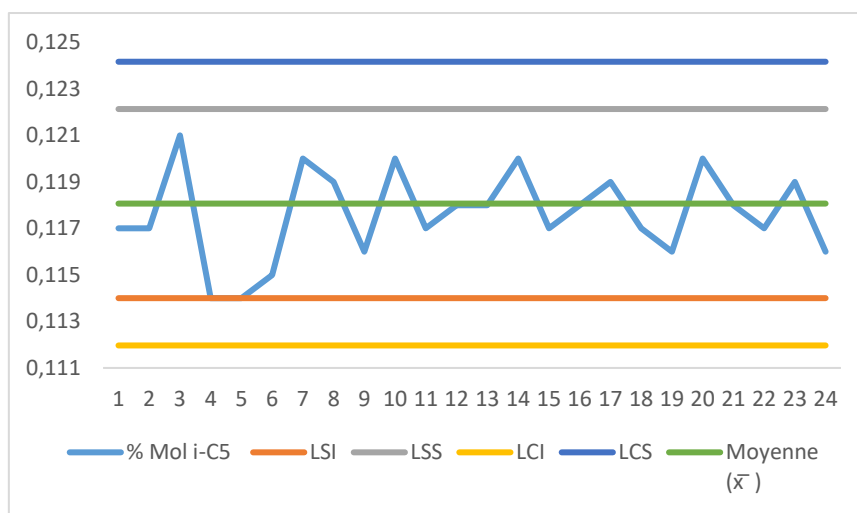


Figure IV.8: : Carte de contrôle \bar{X} de l'i-C₅.

- Les 24 points sont tous contenus dans les limites de contrôle et de surveillance.
- Pas de tendance systématique (ni à la hausse, ni à la baisse).
- Pas de points hors contrôle, ni de cycles anormaux, ni de regroupement excessif.

Le système de mesure est fiable, reproductible et sous contrôle statistique.

La valeur maximale observée (0,121 %mol) est bien en deçà de la LCS (0,124 %mol), et la valeur minimale (0,114 %mol) touche la LSI, sans la franchir. Cela indique une bonne sensibilité sans dérive préoccupante.

Le suivi du composant i-C₅ par carte de contrôle révèle un système de mesure robuste, stable et maîtrisé. L'analyse statistique combinée à l'interprétation graphique confirme l'absence de dérive et une excellente précision, conforme aux normes industrielles (ASTM D1945, ISO/IEC 17025). L'ensemble des données valide la pertinence de l'approche SPC pour la surveillance métrologique du GNL.

IV.2.8. CARTE DE CONTROLE DU n-PENTANE (n-C₅)

Le n-pentane (n-C₅), présent en faible proportion dans la composition du GNL, constitue un indicateur pertinent de la stabilité analytique du chromatographe, en particulier pour les composés lourds. La surveillance statistique de sa concentration molaire est assurée ici à travers une carte de contrôle de type Shewhart \bar{X} , construite sur la base de 24 injections hebdomadaires. Paramètres statistiques primaires (issus de 30 injections du gaz étalon)

Paramètre Valeur (%mol)

Moyenne (\bar{X}) 0,147

Écart-type (σ) 0,002

LSS ($\bar{X} + 2\sigma$) 0,151

LSI ($\bar{X} - 2\sigma$) 0,143

LCS ($\bar{X} + 3\sigma$) 0,153

LCI ($\bar{X} - 3\sigma$) 0,141

Tableau IV.10: Valeurs du n-pentane (n-C₅) durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
n-C ₅ (%mol)	0,148	0,143	0,146	0,148	0,144	0,146	0,147	0,149
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
n-C ₅ (%mol)	0,148	0,147	0,146	0,148	0,147	0,149	0,144	0,146
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
n-C ₅ (%mol)	0,146	0,148	0,150	0,146	0,143	0,146	0,151	0,145

Paramètres statistiques secondaires (calculés à partir des 24 injections)

- Moyenne secondaire (\bar{X}_s) = 0,14654 %mol
- Écart-type secondaire (σ_s) = 0,00193 %mol

Analyse comparative

Comparaison Résultat

$$\Delta\bar{X} (\%) ((0,14654 - 0,147)/0,147) \times 100 \approx -0,31 \%$$

$$\Delta\sigma (\%) ((0,00193 - 0,002)/0,002) \times 100 \approx -3,5 \%$$

- La moyenne secondaire est pratiquement identique à la moyenne primaire → aucune dérive notable.
- L'écart-type a légèrement diminué, ce qui indique une stabilité accrue du système de mesure.

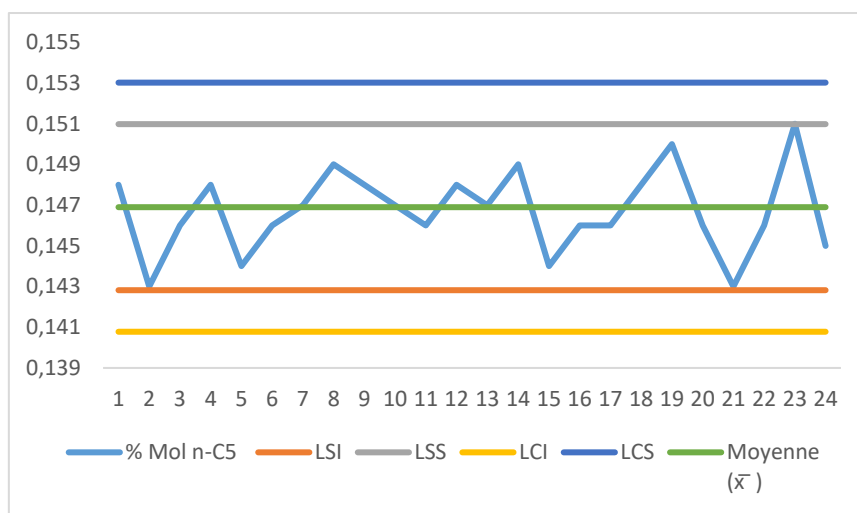


Figure IV.9: Carte de contrôle \bar{X} du n-pentane).

- Aucune valeur ne dépasse les bornes de surveillance ou de contrôle.
- La distribution est centrée autour de la moyenne, sans tendance significative ni cycles anormaux.
- La valeur maximale observée (0,151 %mol) touche la LSS, et la valeur minimale (0,143 %mol) correspond exactement à la LSI, ce qui reste dans les marges normales.

Ces résultats témoignent d'un processus maîtrisé et d'une très bonne reproductibilité du système de mesure du n-pentane.

La carte de contrôle du n-C₅ confirme la stabilité statistique du système chromatographique utilisé pour les analyses de GNL. Aucune alerte de dérive, ni anomalie de dispersion ne sont relevées. Le protocole analytique présente ainsi une robustesse et une conformité répondant aux exigences des normes industrielles (ASTM D1945, ISO/IEC 17025). L'outil SPC appliqué ici s'avère parfaitement adapté à la surveillance continue de la qualité du produit.

IV.2.9. CARTE DE CONTROLE DU COMPOSANT C₆₊

Le composant C₆₊, regroupant les hydrocarbures à six atomes de carbone ou plus, est présent en très faible concentration dans le GNL. Néanmoins, son suivi reste crucial, car une variation inhabituelle pourrait indiquer un déséquilibre dans la séparation cryogénique. Cette section présente la carte de contrôle \bar{X} de Shewhart pour le suivi de la concentration molaire du C₆₊, établie sur 24 injections successives.

Paramètres statistiques primaires (issus des 30 injections)

Paramètre Valeur (%mol)

Moyenne (\bar{X}) 0,182

Écart-type (σ) 0,003

LSS ($\bar{X} + 2\sigma$) 0,188

LSI ($\bar{X} - 2\sigma$) 0,176

LCS ($\bar{X} + 3\sigma$) 0,199

LCI ($\bar{X} - 3\sigma$) 0,173

Tableau IV.11: Valeurs du C₆₊ durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
C ₆₊ (%mol)	0,187	0,188	0,186	0,180	0,185	0,181	0,184	0,181
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
C ₆₊ (%mol)	0,186	0,188	0,182	0,188	0,189	0,188	0,187	0,181
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
C ₆₊ (%mol)	0,187	0,182	0,180	0,185	0,179	0,181	0,177	0,186

Paramètres statistiques secondaires (calculés)

- Moyenne secondaire (\bar{X}_s) = 0,1835 %mol
- Écart-type secondaire (σ_s) = 0,00345 %mol

Comparaison des paramètres

Comparaison Résultat

$$\Delta\bar{X} (\%) \quad ((0,1835 - 0,182)/0,182) \times 100 \approx +0,82 \%$$

$$\Delta\sigma (\%) \quad ((0,00345 - 0,003)/0,003) \times 100 \approx +15 \%$$

- La moyenne a légèrement augmenté, sans impact critique ;
 - L'écart-type secondaire indique une légère hausse de dispersion, mais elle reste dans une plage normale pour des composants traces.

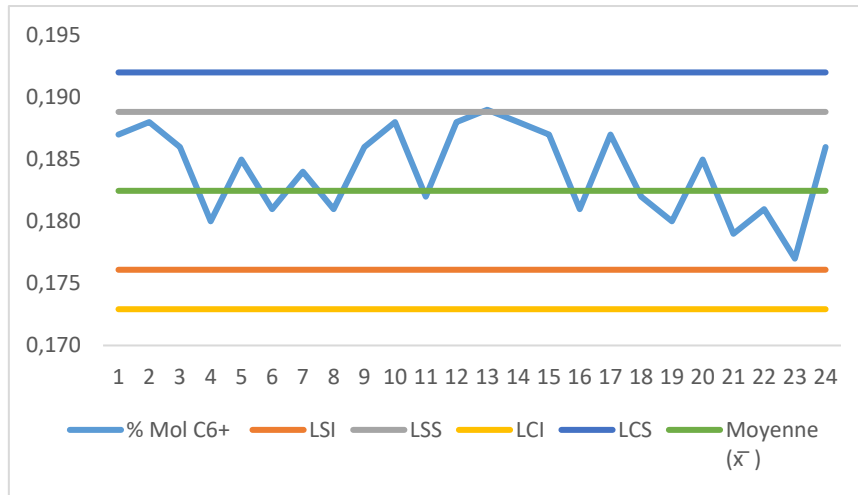


Figure IV.10: Carte de contrôle \bar{X} du C₆₊).

- Toutes les valeurs d’injection sont comprises entre 0,177 et 0,189 %mol, soit bien à l’intérieur des bornes de contrôle.
- La distribution est centrée autour de la moyenne, sans tendance directionnelle marquée.
- Aucun point hors contrôle, ni cycle anormal, ni oscillation excessive n’a été observé.

Ces résultats confirment une bonne maîtrise de la performance analytique même sur les composés les plus dilués.

Le suivi du composant C₆₊ démontre une stabilité satisfaisante du système de mesure, malgré une concentration extrêmement faible. Légère augmentation de l’écart-type sans conséquence métrologique. Cette section valide que les analyses chromatographiques restent fiables et précises même pour les hydrocarbures lourds, conformément aux exigences de la norme ASTM D1945 et dans le cadre d’un système qualité conforme à l’ISO/IEC 17025.

IV.2.10. CARTE DE CONTROLE DU DIOXYDE DE CARBONE (CO₂)

Le dioxyde de carbone (CO₂), bien que minoritaire dans le GNL, représente un constituant critique à surveiller en raison de son impact potentiel sur les propriétés thermodynamiques du gaz liquéfié. Sa concentration doit rester stable et dans des plages très contrôlées. Cette section présente la carte de contrôle \bar{X} du CO₂, basée sur 24 injections hebdomadaires. — Paramètres statistiques primaires (issus de 30 injections du gaz étalon).

Paramètre	Valeur (%mol)
Moyenne (\bar{X})	0,202

Écart-type (σ)	0,003
LSS ($\bar{X} + 2\sigma$)	0,208
LSI ($\bar{X} - 2\sigma$)	0,196
LCS ($\bar{X} + 3\sigma$)	0,211
LCI ($\bar{X} - 3\sigma$)	0,193

Tableau IV.12: Valeurs du CO₂ durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
CO ₂ (%mol)	0,204	0,201	0,204	0,204	0,204	0,202	0,197	0,198
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
CO ₂ (%mol)	0,195	0,199	0,203	0,204	0,198	0,205	0,205	0,202
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
CO ₂ (%mol)	0,204	0,199	0,196	0,206	0,207	0,198	0,198	0,208

Paramètres statistiques secondaires (calculés à partir des 24 injections)

- Moyenne secondaire (\bar{X}_s) = 0,20167 %mol
- Écart-type secondaire (σ_s) = 0,00327 %mol

Comparaison et analyse

Comparaison Résultat

$$\Delta\bar{X} (\%) \quad ((0,20167 - 0,202)/0,202) \times 100 \approx -0,16 \%$$

$$\Delta\sigma (\%) \quad ((0,00327 - 0,003)/0,003) \times 100 \approx +9 \%$$

- La moyenne secondaire reste très proche de la moyenne primaire → pas de dérive ;
- L'écart-type a légèrement augmenté, reflétant une petite hausse de dispersion, mais qui reste dans les tolérances analytiques.

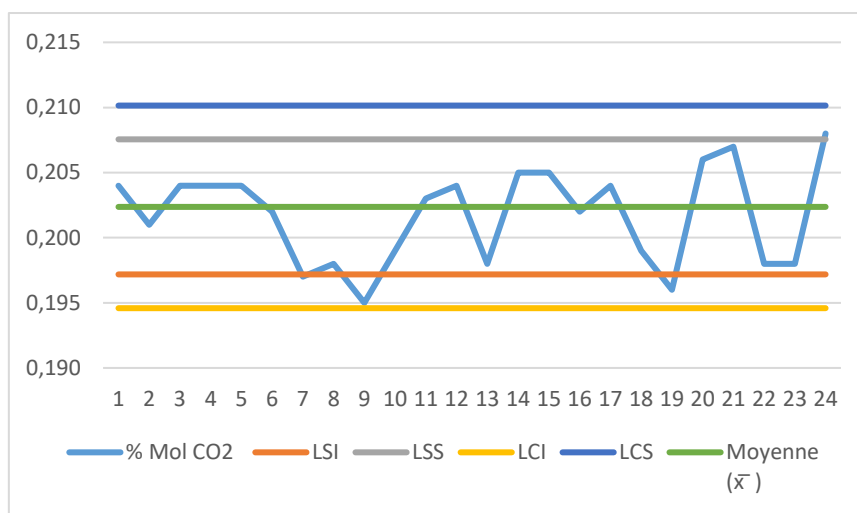


Figure IV. 11: Carte de contrôle \bar{X} du CO₂.

- Toutes les valeurs sont dans les bornes de contrôle (entre 0,193 et 0,211 %mol)
- Aucune valeur hors contrôle ;
- La dispersion est légèrement asymétrique (plus de valeurs proches de LSI que de LCS), mais aucun signal de tendance ou cycle.

La valeur maximale observée est 0,208 %mol, égale à la LSS, sans la dépasser, et la valeur minimale (0,195 %mol) reste au-dessus de la LCI (0,193 %mol).

Le suivi du dioxyde de carbone (CO₂) à travers cette carte de contrôle montre un système analytique sous contrôle statistique, avec une stabilité remarquable sur une période étendue. Ces résultats confirment la fiabilité de la méthode chromatographique et garantissent que la concentration en CO₂ dans le GNL est maintenue dans des plages conformes aux normes ASTM D1945 et aux exigences industrielles de qualité.

IV.2.11. CARTE DE CONTROLE DU DIOXYDE DE L'HELIUM (He)

L'hélium (He), gaz rare détecté en trace dans le GNL, joue un rôle important dans le contrôle qualité en tant que traceur ou impureté résiduelle. Sa stabilité permet d'attester de la précision et de la fidélité du système chromatographique dans les zones de très faibles concentrations. Une carte de contrôle \bar{X} est construite ici à partir de 24 injections hebdomadaires consécutives. Paramètres statistiques primaires (issus de 30 injections du gaz étalon).

Paramètre	Valeur (%mol)
Moyenne (\bar{X})	0,206
Écart-type (σ)	0,002

LSS ($\bar{X} + 2\sigma$) 0,210

LSI ($\bar{X} - 2\sigma$) 0,202

LCS ($\bar{X} + 3\sigma$) 0,212

LCI ($\bar{X} - 3\sigma$) 0,200

Tableau IV.13 : Valeurs de l'hélium (He) durant les 24 injections.

Injection	1	2	3	4	5	6	7	8
He (%mol)	0,206	0,209	0,205	0,204	0,203	0,204	0,203	0,208
Injection	9	10	11	12	13	14	15	16
He (%mol)	0,203	0,203	0,204	0,201	0,203	0,208	0,203	0,202
Injection	17	18	19	20	21	22	23	24
He (%mol)	0,203	0,207	0,211	0,204	0,207	0,201	0,208	0,210

Paramètres statistiques secondaires (calculés)

secondaires (calculés)

- Moyenne secondaire (\bar{X}_s) = 0,2045 %mol
- Écart-type secondaire (σ_s) = 0,00259 %mol

Comparaison et analyse

Comparaison Résultat

$\Delta\bar{X}$ (%) $((0,2045 - 0,206)/0,206) \times 100 \approx -0,73 \%$

$\Delta\sigma$ (%) $((0,00259 - 0,002)/0,002) \times 100 \approx +29,5 \%$

- La moyenne a légèrement baissé, sans effet critique.
- L'écart-type a augmenté de près de 30 %, ce qui signale une dispersion un peu plus marquée, mais toujours sous contrôle.

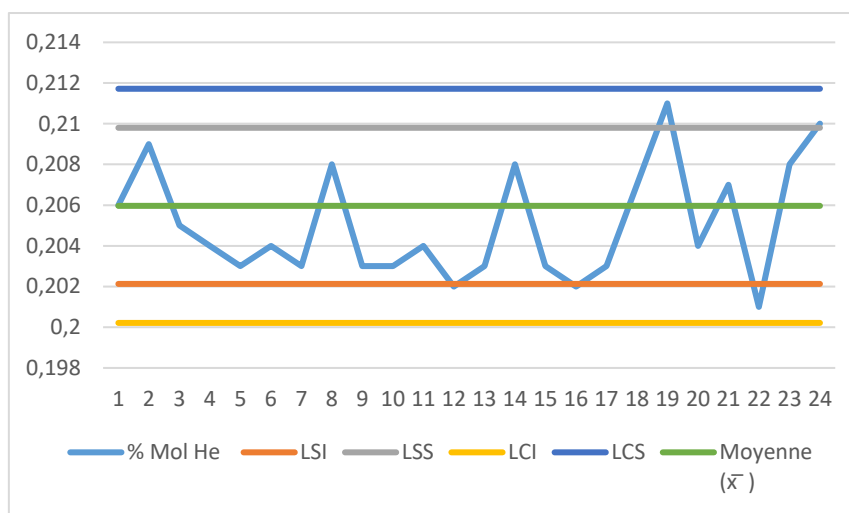


Figure IV.12: Carte de contrôle \bar{X} de l'hélium).

- Aucune valeur ne dépasse les bornes de contrôle ni de surveillance (toutes les valeurs sont comprises entre 0,201 et 0,211).
- Une légère tendance à la hausse est observée dans les dernières injections, sans constituer de dérive statistique.
- Pas de cycles ni de regroupement irrégulier.

La concentration maximale (0,211 %mol) touche la LSS, et la concentration minimale (0,201 %mol) est au-dessus de la LCI.

La surveillance de l'hélium (He) montre que le système de mesure reste stable, précis et fiable, même à très faibles concentrations. L'élévation modérée de l'écart-type n'altère pas la validité des résultats. Cette carte de contrôle valide pleinement la conformité du processus analytique et renforce la robustesse de la méthode en accord avec les exigences ASTM D1945 et ISO/IEC 17025.

Référence bibliographique

[1] ASTM D1945-14, Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, ASTM International, 2019.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'analyse de la composition du gaz naturel liquéfié constitue un enjeu stratégique majeur dans les complexes de liquéfaction, tant pour la conformité réglementaire que pour la performance commerciale et la sécurité opérationnelle. La norme ASTM D1945, largement utilisée pour la détermination des composants du GNL par chromatographie en phase gazeuse, offre un cadre analytique robuste. Cependant, son application rigoureuse révèle certaines limites, notamment face aux déviations systématiques ou ponctuelles pouvant compromettre la fiabilité des résultats.

Dans ce contexte, notre travail a démontré l'intérêt d'introduire une démarche de contrôle statistique de la qualité par le biais de cartes de contrôle de type \bar{X} , afin d'objectiver, de surveiller et de corriger les déviations analytiques. L'élaboration de ces cartes à partir de 30 injections répétées du gaz étalon a permis de définir des limites de contrôle statistiques fiables ($\mu \pm 3\sigma$), tout en éliminant les valeurs aberrantes grâce à une approche rigoureuse fondée sur le test de Grubbs. Cette étape essentielle a permis d'identifier les fluctuations normales inhérentes à l'analyse chromatographique et de poser une base solide pour l'évaluation des performances instrumentales sur le long terme.

L'application pratique de cette méthodologie sur une série de 24 injections successives a confirmé sa pertinence. Aucun dépassement des limites de contrôle n'a été observé pour les principaux constituants du GNL (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 et N_2), ce qui témoigne d'une excellente stabilité analytique et d'une maîtrise effective du système de mesure. La dispersion des résultats, maintenue dans des marges étroites, reflète la précision des mesures et l'absence d'instabilités instrumentales ou environnementales significatives. Par ailleurs, l'examen critique des valeurs expérimentales a révélé une concordance remarquable avec les compositions théoriques du gaz étalon, renforçant la validité des résultats et la fiabilité de la méthode.

La mise en œuvre de cette stratégie statistique ne s'est pas limitée à une démarche théorique. Elle a été concrètement étendue à l'analyse du GNL prélevé au niveau du quai de chargement, une étape critique dans la chaîne de valeur du gaz naturel liquéfié. A travers une série de six injections (deux injections pour chacun des trois échantillons, espacées de deux heures), nous avons évalué la stabilité temporelle de la composition du GNL destiné à l'exportation. Les résultats de ces analyses, présentés dans le Tableau V.14, confirment la conformité des

échantillons aux spécifications de qualité et valident la robustesse de la méthode analytique appliquée.

Plus précisément, les valeurs moyennes obtenues pour les composants clés – azote (0,718 %mol), méthane (91,732 %mol), éthane (7,531 %mol) et propane (0,020 %mol) – s’inscrivent dans les plages attendues pour un GNL commercial conforme. Les écarts entre injections successives d’un même échantillon sont infimes (généralement inférieurs à 0,01 %mol), traduisant une excellente répétabilité de la mesure et une homogénéité de la composition du produit dans le temps. Aucun des résultats obtenus ne s’est écarté des limites statistiques ou des fourchettes spécifiées par la norme ASTM D1945 et les caractéristiques du gaz étalon, ce qui reflète la qualité du suivi analytique et la maîtrise des paramètres opérationnels.

L’analyse des fluctuations temporelles du GNL a également mis en lumière la stabilité des conditions de liquéfaction et de transfert jusqu’au quai. L’absence de variations significatives suggère que les opérations critiques – telles que la condensation, la séparation des composants lourds et la régulation des pressions – sont convenablement contrôlées. De plus, la constance des conditions environnementales dans le laboratoire, notamment grâce à un système de ventilation (HVAC) performant, a contribué à limiter les influences externes sur les mesures, renforçant ainsi la fidélité des données obtenues.

Toutefois, les résultats obtenus démontrent que l’intégration des outils statistiques, dans les pratiques analytiques de routine permet d’atteindre un haut niveau de fiabilité et de sensibilité dans l’analyse du GNL. Cette approche assure non seulement une meilleure détection des dérives potentielles, mais constitue également un levier puissant pour l’optimisation des protocoles de maintenance préventive, la traçabilité des données, et le respect des exigences contractuelles liées à la qualité du produit exporté.