

!"# # \$ %

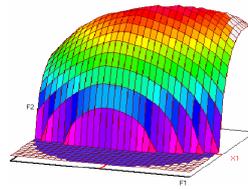
!" "

&'(\$)% * '#+ ' ' , * - (
&'(\$. # . * / ' # (

0 '% !

- '(\$)%
- ')(/

\$ 1' ' !2343&2344



Master ST CAC Agiq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: Alami Hamedane Omar

Année Universitaire : 2011/2012

Titre: - Optimisation de l'additif pour amélioration de la conductivité du JET A1
- Validation de la méthode point d'éclair (PM) pour accréditation du laboratoire SAMIR ISO 17025

Résumé

Ce travail au sein de la SAMIR a été effectué comme suit :

La première étape a porté sur l'optimisation des additifs pour l'amélioration de la conductivité du JET A1. Après la définition de problème, des causes principales, nous avons proposé trois solutions susceptibles à améliorer la conductivité du JET A1 pour être dans la norme. Ces solutions sont :

- L'ajout de 3,5 l de STADIS.
- La purge de l'eau avant l'injection de l'additif.
- L'utilisation des fioles pour mesurer de façon précise l'additif

La deuxième partie consiste à effectuer une validation de la méthode point d'éclair (PM) pour accréditation du laboratoire de la SAMIR ISO 17025. Après le calcul de la répétabilité et de la reproductibilité de la méthode, ainsi que la justesse, nous avons trouvé que l'appareil est fidèle et juste ce qui prouve que cette méthode correspond à l'usage pour lequel elle est prévue



Remerciement

Tout d'abord je tiens à remercier vivement les gens qui travaillent dans la direction de planning et distribution qui m'ont accordé ce stage à la SAMIR, et mes sincères remerciements à mon parrain Monsieur HARMAK chef de service laboratoire et monsieur OUTMANI chef de division laboratoire et monsieur MADHOUNI chef de département mouvement produit et tous les cadres du laboratoire (LamyaeOuamchi, Amina Touhami, Mustapha Jotti, Rachid Nid) pour leur soutien durant toute la période du stage.

À Mr Ahmed Boulahna pour son aide précieuse, ses conseils, et son encadrement pendant ma période de stage.

À tous les membres de jury M' MELIANI, M' LAMCHARFI, M' EL ASRI, et M' EL GHADRAOUI d'avoir eu l'amabilité d'examiner et de juger mon travail.

Je remercie vivement le personnel du laboratoire qui m'a permis de découvrir les différents types d'analyses effectuées au sein du laboratoire.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, chacun de sa manière, pendant la période du stage.



SOMMAIRE

Introduction

générale.....				1
Chapitre	1 :	Présentation	de	la
SAMIR			2	
I. Présentation				3
II. Fiche signalétique				3
III. Evolution de la SAMIR				4
IV. Différentes unités de la SAMIR.....				5
V. Produits de la Samir.....				6
Chapitre	2:	raffinage		du
pétrole			9	
I. Pétrole :				14
1. Origine				14
2. Composition.....				15
3. Hydrocarbures				16
II. Procédé de raffinage du pétrole brut :				16
1. TOPPING :				17
2. Traitement du Kérosène (C ₉ -C ₁₀ à C ₁₃ -C ₁₄).....				15
Chapitre 3: Optimisation des additifs pour améliorer la conductivité du JETA1.....				17
I. Rechercher les causes.....				18
1. Rechercher toutes les causes				18
2. Classer les causes par nature.....				19
3. Trier les causes				20
II. Chercher la solution.....				25
III. Vérifier les solutions.....				25
Chapitre 4: validation de la méthode point d'éclair (PM) pour accréditation ISO 17025.....				26
Introduction.....				27
I. Détermination du point d'éclair : Méthode Pensky-Martens en vase clos.....				27
1. Domaine d'application.....				27



2.	Définition	28
3.	Principe	28
4.	Mode opératoire	28
5.	Répétabilité r	29
6.	Reproductibilité R	29
II.	Généralité sur la validation des méthodes d'analyses :	34
1.	Définition de la validation	34
2.	Notion statistique	34
3.	Critères de la validation	35
4.	Les tests statistiques	34
III.	Étude pratique :	36
1.	Traitement des valeurs aberrantes	37
2.	Test d'homogénéité de variance	37
3.	Répétabilité et reproductibilité de la méthode	38
4.	La justesse	40
		Conclusion
	générale41



Introduction générale

Étant un pays non producteur de pétrole, le MAROC a décidé d'assurer la maîtrise de ses besoins énergétiques en investissant dans les outils de raffinage et de production.

Dans ce contexte, la SAMIR constitue un élément essentiel dans la politique énergétique du pays, qui vise à satisfaire la demande en produits raffinés, au moindre coût pour la collectivité, toutefois la SAMIR a connue des modifications dans son environnement.

Le sujet de mon projet de fin d'étude s'inscrit dans cette perspective.

Il porte dans un premier temps sur l'optimisation de l'additif pour améliorer la conductivité du JET A1 c.-à-d obtenir une conductivité comprise entre 150 et 400 Ps/m en injectant une faible quantité d'additif et, dans un deuxième temps sur la validation de la méthode point d'éclair (PM) pour accréditation du laboratoire SAMIR ISO CEI 17025 qui est basée dans notre cas sur deux critères essentiels, la fidélité et la justesse

Mon rapport est présenté en quatre chapitres :

- Le premier est consacré à la présentation de la SAMIR.
- Le deuxième donne un aperçu sur le procédé de raffinage du pétrole.
- Le troisième porte sur l'optimisation des additifs pour améliorer la conductivité du JET A1.
- Dans le quatrième chapitre, il s'agit de faire une étude statistique pour valider la méthode point d'éclair (PM) pour l'accréditation du laboratoire SAMIR ISO CEI 17025



CHAPITRE 1 : Présentation de la Samir

CHAPITRE 1 : Présentation de la Samir

Présentation

La SAMIR (Société Anonyme Marocaine de l'Industrie du Raffinage) est le principal fournisseur du pays en produits pétroliers, ses principales activités concernent le raffinage du pétrole, l'exploration pétrolière et le supply et trading. Avec ses deux raffineries à Mohammedia, elle dispose d'une capacité de raffinage annuelle de 7,5 millions tonnes, lui permettant de satisfaire entre 80 % et 85% des besoins du marché national en produits pétroliers.

Son principal actionnaire est le Groupe CORRAL qui détient 67,27% de son capital social. Ce groupe est une société de droit suédois à capitaux saoudiens, elle-même filiales du groupe Midroc appartenant à Sheikh Mohammed Hussein Al Amoudi.



Fiche signalétique

- **Raison sociale** : Société Anonyme Marocaine d'Industrie de raffinage
 - **Forme juridique** : Société anonyme.

 - **Date de constitution** : 1959.
 - **Capital social** : 1.189.966.500 DHS.
 - **Actionnariat** : CORRAL (66.72%), PUBLIC à travers la bourse (33.28%).
 - **Effectif** : 1307 dont 140 cadres.
 - **Registre de commerce** : B.P. 91, Mohammedia.

 - **Numéro de patente** : 36.404.860.

 - **Identification fiscale** : 03100228.
 - **Affiliation à la CNSS** : 1417395.
 - **Téléphone** : 05-23-32-42-01/42 ; 05-23-32-74-80/87.
 - **Fax** : 05-23-31-69-56 ; 05-23-31-71-88.
 - **Adresse** : B.P. 89, Route côtière 111, Mohammedia, Maro
 - **Superficie** : 190 Hectares.
- La production** : Propane et butane, Essence super et ordinaire Kérosène et jet feu, Gasoil, Fuel-oil, Huiles lubrifiantes, Butime.

Evolution de la SAMIR

La Société Anonyme Marocaine de l'Industrie du Raffinage SAMIR a connue depuis sa création en 1959, un grand développement en ce qui concerne l'efficacité et la compétitivité.

Nous rappelons ici quelques faits marquants d'une histoire, celle de la S.A.M.I.R qui a commencé en 1959, trois ans après l'indépendance du Maroc :



1959 : Pose la première pierre de la nouvelle raffinerie par le feu SM. MOHAMMED V.

Ce geste donne la valeur et la mesure de l'intérêt accordé par l'état à la maîtrise de l'outil énergétique.

1962: La S.A.M.I.R fut inaugurée par le feu SM HASSAN II Ainsi le Maroc avance à grand pas dans tous les secteurs énergétiques et la rapidité de l'essor de la SAMIR en sera un témoignage.

1972 : Une deuxième extension de la raffinerie ramène la capacité de 1250 000 t /an à 2250 000 t / an.

1974 : Au lendemain de la crise pétrolière de 1973, la SAMIR a procédé à la nationalisation de son capital, la nouvelle raison sociale de l'entreprise devient : La Société Anonyme Marocaine de l'Industrie du Raffinage

1975 : La SAMIR décida l'installation d'une nouvelle raffinerie complète d'une capacité de 4 000 000 t/an.

1978 : La SAMIR satisfait les besoins nationaux en produits pétroliers grâce à une diversification de ses activités .Dés lors, sa capacité de raffinage s'élevait à 6250 000 t /an.

1980 : Feu SM HASSAN II inaugure la plus grande extension de la S.A.M.I.R et pose la première pierre de son futur complexe des huiles lubrifiantes d'une capacité de 1000 000 t /an.

1995 : Dans le cadre de la privatisation des sociétés appartenant à l'Etat marocain ; plus de 25% du capital de la société a été vendu aux actionnaires à la bourse de Casablanca.

1997 : 67% du capital est cédé par appel d'offre au groupe Sue do -Saoudien CORRAL qui a de même acheté plus de 70% de la capitale de la société chérifienne de pétrole.

1999 : La SAMIR a été fusionnée avec la SCP pour avoir d'importations investissements et organisations

2009 : réalisation d'un projet de modernisation de la raffinerie (up grade).

Différentes unités de la SAMIR

La raffinerie de Mohammedia dispose de plusieurs unités pour la production et l'amélioration de la qualité des produits finis, selon les normes exigées par l'état. Ces unités sont les suivantes :

- **Des unités de fabrication des grands produits.**
 - ✓ **Unités de raffinage zone I qui comprend :**



- Deux unités de distillation atmosphérique (Topping I et II)
- Une unité de désulfuration du kérosène.
- Une unité du lavage des GPL.
- Une unité de reforming catalytique.
- Deux unités MEROX (GPL – essences légères et kérosène).

✓ **Unités de raffinage zone II comprenant :**

- Une unité de distillation atmosphérique (Topping III)
- Une unité d'hydrotraitement du naphta.
- Une unité MEROX GPL et essences légères.
- Une unité de séparation C3/C4.
- Un reforming catalytique.
- Une unité d'hydrodésulfuration des gasoils et du kérosène.
- Une unité de lavage aux amines.

✓ **Un complexe de fabrication des huiles, bitumes et paraffines.**

- Une unité de distillation sous vide (unité 10).
- Une unité de désasphaltage au propane (unité 11).
- Une unité d'extraction aux furfurals (unité 12).
- Une unité de déparaffinage (unité 13).
- Une unité d'hydrofinishing (unité 14).
- Une unité de traitement des paraffines (unité 15).
- Une unité d'oxydation des bitumes (unité 16).
- Une unité de production des utilités.

✓ **Unités Up gread**

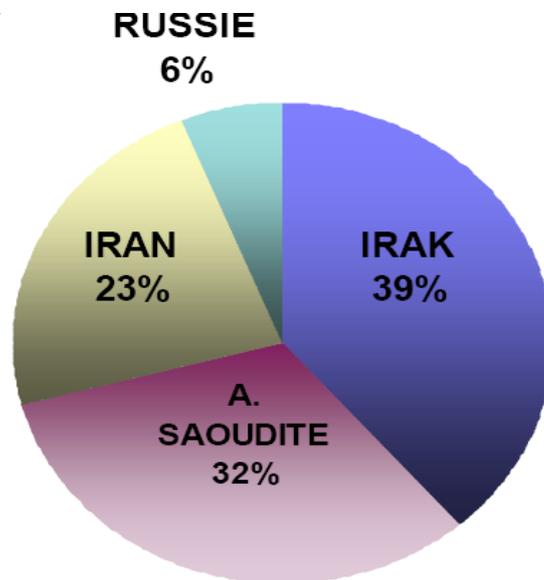
- Une unité de distillation sous vide (unité 31)
- Une unité d'hydrotraitement Gasoil (unité 33)
- Une unité d'hydrocraquage (unité 34)
- Une unité de production d'hydrogène (unité 36)
- Une unité de régénération d'amine (unité 37)
- Une unité de Stripping des Eaux Acides (unité 38)
- Une unité récupération du soufre (unité 39)



- **Des installations off sites comprenant :**
 - Un parc de stockage de pétrole brut, des produits finis et semi-fini.
 - Deux centrales thermoélectriques pour produire les différentes utilités : vapeur, électricité, eau déminéralisée, air comprimé, eau tempérée.
 - Unité de traitement des eaux résiduaires.

Produits de la Samir

La SAMIR élabore 14 produits à partir du pétrole brut importé de :



IRAK	Kirkuk
A. SAOUDITE	Arabie light
IRAN	Iranian ligh
RUSSIE	Ural

Le traitement du pétrole brut permet de dégager certains composants à caractère chimique différent, et qui peuvent être classés en fonction de leurs masses moléculaires ou leurs points d'ébullition. On distingue les catégories suivantes :

➤ **Les Gaz de Pétrole Liquéfiés (GPL) :**



Les GPL sont des mélanges d'hydrocarbures stockés dans des sphères et comprenant essentiellement du propane et du butane.

✓ **Le propane commercial(C₃H₈):**

Il doit être constitué de 90% au moins du propane et propène. Sa masse volumique doit être supérieure ou égale à 0,502 kg/l à 15°C et il doit avoir un point d'ébullition inférieur ou égal à -15°C ;

✓ **Le butane commercial (C₄H₁₀):**

Il doit être constitué de 19% au moins du butane et butène. il doit avoir une masse volumique supérieure ou égale à 0,559 Kg/l à 15°C. Le final d'ébullition du butane doit être inférieur ou égal à 1°C et sa pression de vapeur relative à 50°C inférieure à 7,5 bars.

➤ **Les essences :**

On distingue actuellement un seul type d'essence carburant : le supercarburant sans plomb.

✓ **L'essence "super sans plomb"**

Carburant des moteurs à allumage commandé, sa masse volumique doit être entre 0,730 et 0,780 kg/l à 15°C. Il doit avoir un indice d'octane supérieur ou égal à 95; une teneur en plomb inférieure ou égale 0,013 % et la densité à 15°C entre 0,690 – 0,765.

➤ **Le pétrole lampant :**

C'est un liquide semi-fini, incolore et neutre. Il est destiné pour l'alimentation des moteurs de pompes à irrigation, ou bien pour usages domestiques (éclairage, chauffage, cuisine...). 50% du volume du pétrole lampant doit être distillé avant 255°C et 80% avant 285°C, sa teneur en soufre total ne doit pas dépasser 0,2 %, et son point d'inflammabilité doit être \geq à 38°C.

➤ **Le Jet A1 :**

C'est un carburant destiné à l'alimentation des brûleurs des turboréacteurs d'avion. Sa densité à 15°C est comprise entre 775 et 830 Kg/m³. 10% de son volume doit être distillé avant 205°C et son point final doit être = 250°C, Sa teneur en aromatiques tolérée étant fixée à 25 % et son point d'inflammabilité ne doit pas être inférieur à 38°C.

➤ **Le Gas-oil 50ppm:**

Carburant des moteurs Diesels utilisés notamment dans le transport en commun, transport de



marchandises ainsi que pour les machines agricoles.

➤ **Le fuel-oil:**

Combustible utilisé par l'industrie et pour la production d'énergie électrique ; on prend à titre d'exemple le fuel-oil N°2, sa teneur en soufre est inférieure ou égale à 4 %, sa viscosité à 50°C doit être entre 110 et 380 Cst (Centistoks).

➤ **Les huiles de base :**

Il s'agit des 4 produits finis qui ne contiennent pas d'additifs: Les huiles de base BSS , les huiles de base 150 NS ,les huiles de base 300 NS et les huiles de base 600 NS. Ce sont des éléments qui rentrent dans la fabrication des huiles finies (selon la formulation), et ils sont destinés aux blending des sociétés qui fabriquent les huiles lubrifiantes.

➤ **Les bitumes :**

Produits qui servent à préparer des enduits imperméables à l'eau, pour le revêtement des routes et l'étanchéité. Des normes du point de ramollissement et de ductilité et d'autres sont fixées pour ce produit important. Notons qu'il existe plusieurs qualités de bitumes qui sont proposées aux utilisateurs.

➤ **Les paraffines :**

Employées dans l'industrie des bougies, pneumatiques, emballages et autres. Il doit avoir un indice d'acide inférieur ou égale à 0,001 KOH/g de paraffine, et une teneur en huile inférieur ou égale à 4%.



Chapitre 2 : Raffinage du Pétrole

Pétrole :

Le pétrole représente 40 % de la consommation mondiale d'énergie primaire.

De plus c'est la principale matière première de la chimie organique.

Origine

Le pétrole s'est formé sous la surface de la Terre à la suite de la décomposition d'organismes marins. Il y a plusieurs millions d'années, d'innombrables végétaux, micro-organismes et espèces planctoniques, vivaient dans les océans. Lorsque les générations successives mouraient, leurs restes se déposaient au fond des océans. Pendant des millions d'années, ils s'accumulèrent et se mélangèrent à la boue et au limon, pour former des couches de sédiments riches en matières organiques.



L'accumulation continue de sédiments enfouit ces couches organiques à de grandes profondeurs ; sous l'effet de la compression, celles-ci se transformèrent en roches qui devinrent des réservoirs de pétrole. Les roches contenant la matière première du pétrole sont appelées «roches mères». L'épaisseur de ces couches sédimentaires augmentent, la température s'éleva, entraînant une transformation des matières organiques d'origine en substances plus simples, les hydrocarbures, composés de carbone et d'hydrogène.

Composition

Les pétroles bruts, les coupes pétrolières, contiennent une très grande variété de composés chimiques qui sont constitués de deux éléments principaux : le **carbone** et l'**hydrogène**. On trouve également au sein de certains de ces composés d'autres éléments qui sont souvent considérés comme des impuretés : il s'agit du **soufre**, de l'**azote**, de l'**oxygène** et de certains métaux comme le Nickel et le Vanadium.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs habituellement observées pour la composition globale des pétroles bruts.

Tableau 1 : les différentes compositions du pétrole brut.

Elément	Composition en masse dans le pétrole brut
Carbone	84 à 87 % en masse
Hydrogène	11 à 14 % en masse
Soufre	0.04 à 6 % en masse
Oxygène	0.1 à 0.5 % en masse
Azote	0.1 à 0.5 % en masse
Métaux	0.005 à 0.015 % en masse Soit 50 à 150 g/t



Le Vanadium représente habituellement plus de 75% de la teneur en métaux. Les pétroles bruts contiennent aussi des éléments étrangers non organiques comme l'eau, les sédiments, les sels minéraux.

L'extrême facilité que possède l'atome de carbone de s'associer avec d'autres atomes conduit à une très grande diversité de composés chimiques que l'on peut toutefois regrouper dans des familles possédant des propriétés caractéristiques. Certaines de ces propriétés sont en relation avec l'utilisation des produits pétroliers et ont donc une incidence directe sur les traitements de raffinage.

Hydrocarbures

On trouve trois types d'hydrocarbures présents dans tous les pétroles bruts, leurs proportions varient en fonction de la provenance des bruts :



Le premier type correspond aux hydrocarbures aliphatiques saturés linéaires : les paraffines, ou ramifiés : les iso paraffines. Ils représentent 18 à 65 % de la fraction légère du brut.

L



Le second type est celui des hydrocarbures cycliques saturés que l'on appelle dans l'industrie des naphènes. Ils représentent environ 25% à 90% de la fraction légère du brut.

L



Le troisième type correspond aux hydrocarbures aromatiques. Ils représentent approximativement de 15% de la fraction légère du brut.

I

Procédé de raffinage du pétrole brut :

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale. Selon l'objectif visé, en général, ces procédés sont réunis dans une raffinerie.

Il y a trois grandes familles d'opérations qui vont subir le pétrole brut :

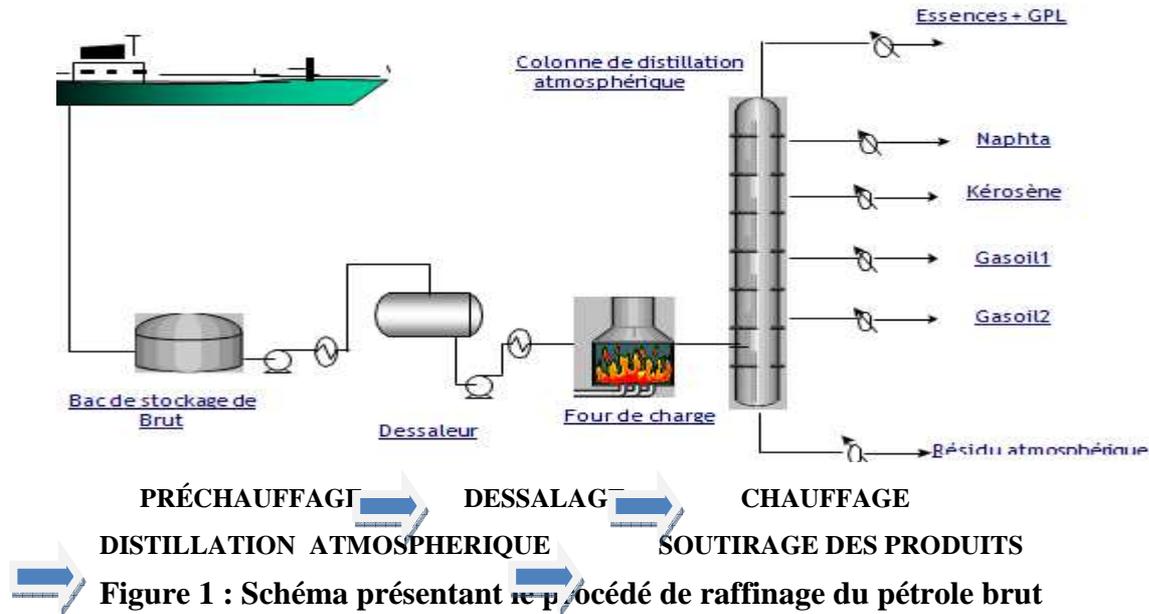
- La séparation qui se fait par distillation atmosphérique, pour obtenir les différents types de produits des plus lourds aux plus légers ;

- La transformation (ou conversion), pour modifier la composition des coupes pétrolières pour répondre à la demande des consommateurs ;
- L'amélioration, pour éliminer les composants indésirables et améliorer les caractéristiques de certains produits pour les rendre compatibles aux normes.

TOPPING :

TOPPING c'est l'unité dans laquelle se déroule le procédé de distillation atmosphérique :

Le schéma suivant présente le fractionnement initial de pétrole brut:



a. Préchauffage

A son entrée dans l'unité de raffinage, le pétrole brut se trouve à la température du réservoir de stockage c'est-à-dire, le plus souvent, à la température ambiante. L'apport de chaleur qu'il faut lui fournir pour l'amener aux conditions souhaitées à l'entrée de la colonne est très important.

Ce pétrole brut ayant été réchauffé par les produits qui quittent les strippers ou la colonne à haute température. Cela est réalisé par un train d'échange dans lequel le pétrole brut est progressivement réchauffé par échange de chaleur avec des produits de plus en plus chauds.

b. Dessalage

Après le préchauffage, le brut peut atteindre une température comprise entre 125°C et 135°C. A cette température, la viscosité du pétrole diminue ce qui lui permet un mélange intime avec l'eau de dessalage permettant ainsi la dissolution des sels contenus dans le brut



(Principalement le chlorure de sodium, le magnésium et le calcium). Au sein du dessaleur les gouttelettes d'eau sont tellement dispersées dans l'huile qu'il est difficile de les séparer par gravité. Pour cela, le dessaleur est muni de deux électrodes qui créent un champ électrique dont les forces électriques obligent les gouttelettes d'eau de se rassembler et former de plus grosses gouttes qui, sous l'effet de la gravité, décantent au fond du dessaleur après avoir injecté un désémulsifiant et de la soude.

L'eau du dessalage soutirée au fond du dessaleur est refroidie à l'eau de réfrigération, puis recueillie dans le ballon de saumure.

A la sortie du dessaleur, les acides organiques et l'acide chlorhydrique produit par hydrolyse des sels sont neutralisés par injection de soude.

c. Chauffage

Le pétrole brut est chauffé et vaporisé successivement dans la zone de convection du four pour atteindre une température de 375°C avant de l'envoyer dans la colonne de distillation atmosphérique.

d. Distillation atmosphérique

L'installation de distillation atmosphérique réalise la première séparation du pétrole brut et permet d'obtenir plusieurs coupes principales en utilisant en général une seule colonne de distillation à soutirage multiple appelée colonne de distillation atmosphérique.

- Les constituants les **plus volatils** ou **légers** sont ceux qui se dirigent de préférence dans la phase gazeuse. Ils ont **des basses températures** d'ébullition et des tensions de vapeur élevées.
- Les constituants **les moins volatils** ou **lourds** préfèrent, au contraire, la phase liquide. Ils ont de hautes températures d'ébullition et des faibles tensions de vapeur.

e. Soutirage des produits

La coupe gaz + essences qui sort à l'état gazeux au sommet de la colonne, est condensée puis soutirée du ballon de reflux ; une partie du liquide du ballon retourne en tête de colonne comme reflux externe, afin d'assurer un reflux interne à l'intérieur de celle-ci pour faire refroidir les autres produits.

Le fractionnement est réalisé alors grâce aux nombreux plateaux de la colonne atmosphérique. Partant du plateau supérieur peu à peu en descendant la température augmente.

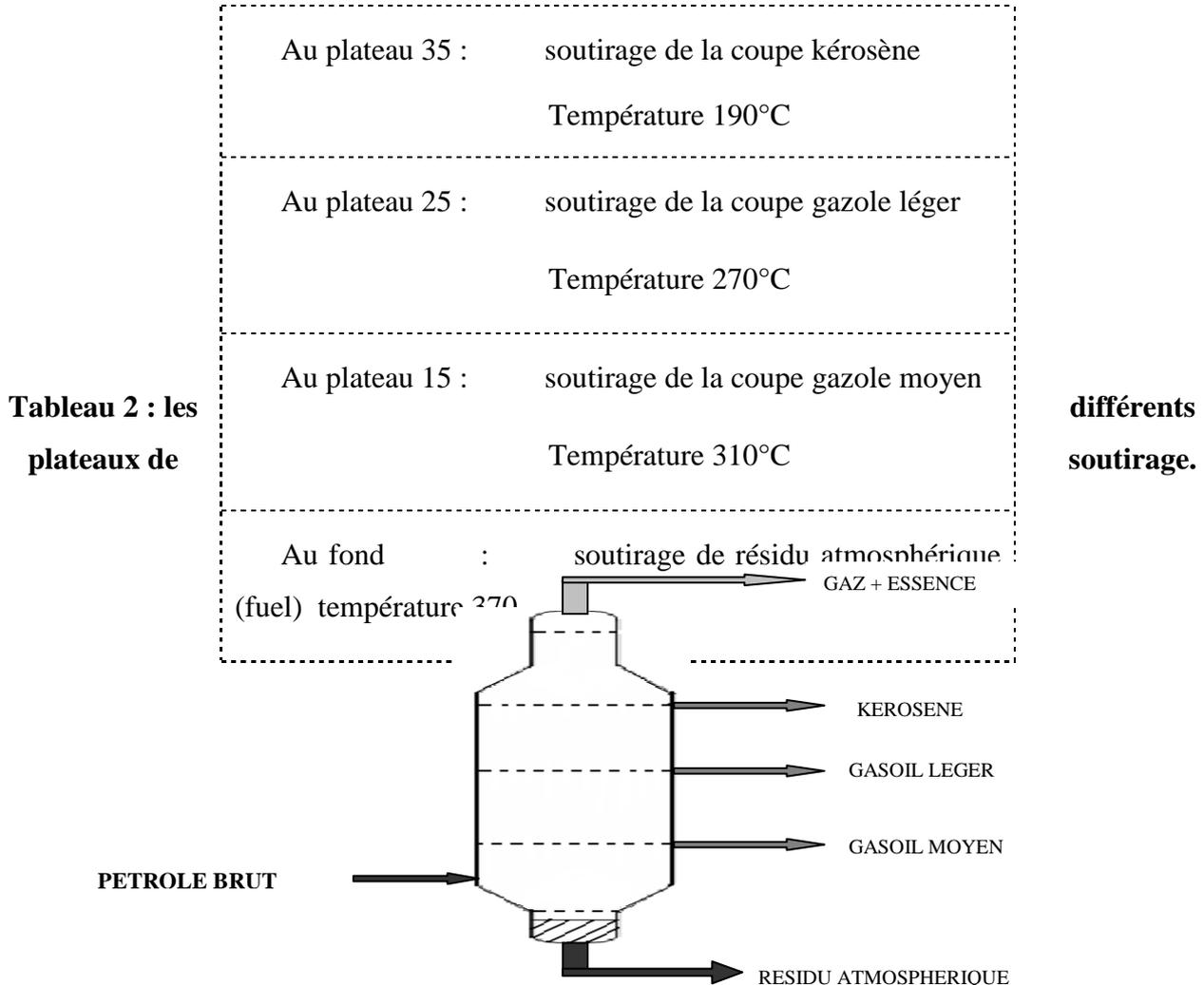


Figure 2 : Soutirage des produits pétroliers d'une colonne de distillation

Traitement du Kérosène (C₉-C₁₀ à C₁₃-C₁₄).

La coupe Kérosène est utilisée pour la fabrication du JET A1

Les exigences de qualité en relation avec la volatilité et les points de coupe sont essentiellement :

- **Le point d'éclair** : Pour le JET A1 la spécification correspond à un point d'éclair ABEL ≥ 38°C.
- **Le point final** de distillation doit être égal à 250°C.



- **Freezing point ou le point de congélation** doit être $\leq -47\text{ °C}$

On a aussi la conductivité du JET A1 qui doit être supérieur à 100 Ps/m

Pour ce qui concerne la différence entre le Kérosène et le JET A1 on a :

Coupe Kérosène	JET A1
<ul style="list-style-type: none">- Teneur en soufre 0,01 à 0,07% masse sur bruts BTS 0,07 à 0,3% masse sur bruts HTS Exceptionnellement plus de 0,3%- Teneur en mercaptans RSH 10 à 300 g/t selon les bruts- Conductivité 0 ps/m	<ul style="list-style-type: none">- Soufre $\leq 0,3\%$ masse- Mercaptans $\leq 30\text{g/t}$- Conductivité $\geq 150\text{ Ps/m}$

Pour la fabrication du JET A1 on voit que si le kérosène est issu d'un brut BTS (Basse Teneur en Soufre), il est inutile de le traiter. S'il est issu d'un brut contenant du soufre, on envoie cette coupe vers l'unité d'hydrotraitement afin d'enlever tout le soufre que celle-ci contient. Celui-ci, en présence d'hydrogène, va former de l'hydrogène sulfuré qui va être envoyé vers le réseau de gaz Riche en H_2S .

Un autre procédé pour éliminer les produits sulfurés contenus dans le kérosène est le traitement dans une unité d'adoucissement le MEROX, c'est un procédé à la soude. Ce procédé n'est utilisé que pour des coupes contenant peu de produits sulfurés particulièrement des mercaptans. Dans ce procédé, contrairement à l'hydrotraitement, on n'élimine pas le soufre contenu dans la coupe mais on le rend complexe. En effet on transforme les mercaptans corrosifs en produits désulfurés non corrosifs. Ceux-ci ne sont pas éliminés et restent dans la coupe mais ne présentent plus de risque.

Après la sortie MEROX on constate que la conductivité est de 0 ps/m donc on ajoute un agent antistatique afin de conférer au Jet A1 une conductivité électrique et d'éviter la création d'une charge statique pouvant conduire à enflammer les vapeurs de carburant par une étincelle. Le STADIS 450, avec comme ingrédient actif l'acide dinonylnaphtylsulfonique (DINNSA)



Chapitre 3: Optimisation des additifs pour améliorer la conductivité du JET A1



Introduction

Dans cette partie, nous avons travaillé sur l'optimisation de l'additif pour améliorer la conductivité du JET A1, qui doit être comprise entre 150 et 400 Ps/m afin d'éviter la création d'une charge statique pouvant conduire à enflammer les vapeurs de carburant par une étincelle.

Au cours de ce travail j'ai suivi une démarche qui consiste à, définir les causes principales, et chercher une solution qui répond aux exigences de la société le plus vite possible et avec le minimum coût.

❖ Définir le problème :

Avoir une conductivité hors spécification (faible) en ajoutant une grande quantité d'additif (STADIS 450)

Rechercher les causes.

Cette phase se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, on cherche toutes les causes possibles puis on retient, après vérification, les causes les plus probables.

Rechercher toutes les causes

Dans cette étape nous avons utilisé comme outils le brainstorming

Afin de n'oublier aucune cause, il est nécessaire de lister l'ensemble des causes possibles. On a formé une équipe de 6 personnes et on a posé une question du type : « qu'elles sont les causes principales de ce problème » ou bien « qu'elles sont les causes conduisant à ce problème » la liste des sujets étant complète, il reste à trier ceux-ci pour ne garder que les plus intéressants.

Objectif

Produire un grand nombre d'idées sur un thème donné, et susciter la créativité.

Dans notre cas les causes sont les suivantes :

- faible température



- Faible Quantité de STADIS 450 (additif)
- L'additif est périmé
- La présence de l'eau influence dans le bac
- Le conductimètre n'est pas calibré.
- Problème dans la ligne d'injection.
- Problème dans la pompe.
- L'injection n'est pas réalisée.
- Le personnel n'a pas de formation.
- Manque de matériel de mesure

Classer les causes par nature

Pour classer les causes citées nous avons utilisé le diagramme cause-effets.

Objectif

Les diverses causes sont classées selon leur nature, mais toutes sont conservées entendu.

Il est à noter qu'il est possible de classer les causes au moment du brainstorming, ce qui peut faire gagner du temps.

Cet outil s'appelle aussi diagramme d'ISHIKAWA (du nom du spécialiste japonais de la qualité après-guerre) ou diagramme des 5M ou diagramme en arête de poisson.

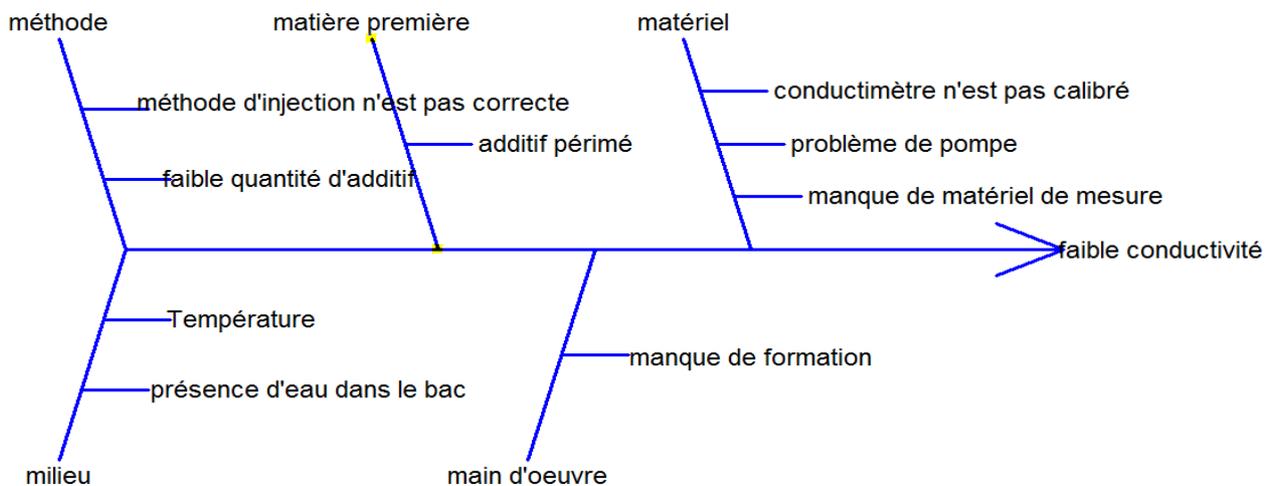


Figure 3 : Diagramme d'ISHIKAWA

Trier les causes

L'outil utilisé dans cette étape est le vote pondéré.

Objectif

L'objectif est de classer des opinions à l'intérieur d'un groupe en dégagant celle qui répond le mieux à une question donnée.

Déroulement

- On prépare la question à poser. Celle-ci est du type " Quelles sont les 4 choses les plus importantes ? ". Il s'agit de classer par ordre d'importance des choses : problèmes, causes, ...
- Chacun attribue 3 points à la chose la plus importante, puis 2 à celle moins importante, puis 1 point. Les autres choses ont 0 point.

	A	B	C	D	E	F	TOTAL
Faible température	2	1	3	2	0	2	10
Faible quantité d'additif	1	2	1	2	2	1	9
Problème dans la ligne d'injection	0	0	1	1	0	0	2
Conductimètre n'est pas calibrée	0	0	2	1	2	1	6



Additif périmé	0	2	1	1	1	2	7
Présence d'eau	2	2	1	0	1	2	8
L'injection n'est pas réalisée	2	3	0	0	0	0	4
Manque de moyens de jaugeage	1	0	2	1	2	1	7
Problème de pompe	1	1	0	1	0	2	5
Manque de formation	1	0	0	1	1	1	4

Tableau 3: les coefficients d'importance des causes donnés par chaque opérateur

D'après le vote pondéré on constate que les causes principales sont :

- Faible température
- Faible quantité d'additif
- Présence d'eau
- Additif périmé
- Manque des moyens de jaugeage du STADIS.

Chercher la solution

Pour ce qui concerne la température et la concentration d'additif ajouté j'ai utilisé un plan factoriel complet pour savoir qui est le facteur le plus influant et la valeur d'influence.

✓ Les facteurs :

Facteur	Niveau bas (-1)	Centre	Niveau haut (+1)
Concentration	0,2 ppm	0,6ppm	1ppm
Température	10°C	30°C	50°C

✓ Plan d'expérience

température	concentration	conductivité
50	0,2	190
30	0,6	300



50	1	745
10	0,2	100
30	0,6	290
10	0,2	95
50	0,2	200
10	1	600
30	0,6	295
10	1	590
30	0,6	300
50	1	750

✓ Les coefficients :

Moyenne	408,8
Température	62,5
Concentration	262,5
Température, Concentration	13,8

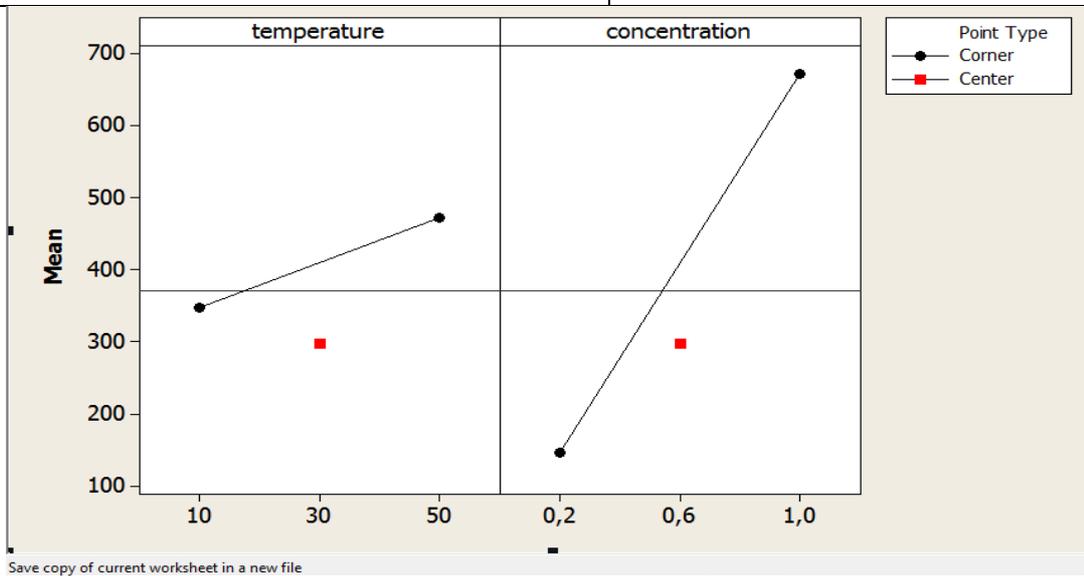


Figure 4: La conductivité en fonction de la température et de la concentration

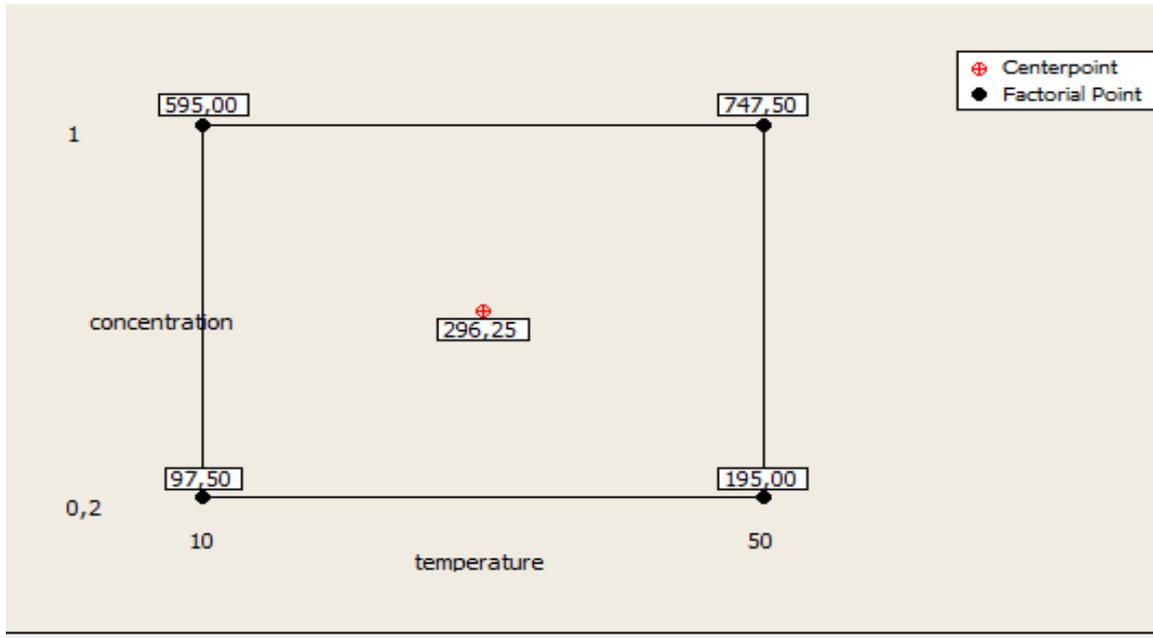


Figure 5: le domaine expérimental

On

constate

que la concentration est le facteur le plus influant par contre la température n'a pas une grande influence, car d'après les coefficients on a le coefficient de la concentration est plus grand que celui de la température et on constate d'après la figure 4 que la pente de la courbe de la concentration en fonction de la conductivité est très grande que celle de la température et d'après la figure 5 on constate que si on travaille au centre on a une concentration de 0,6 ppm et à 30°C on va obtenir une bonne conductivité.

Pour savoir la concentration ajoutée à l'industrie j'ai réalisé un suivi pendant le mois de février et j'ai obtenu les résultats suivants :

Date	N° du Bac	Quantité d'additif ajoutée (l)	quantité du jet dans le bac (l)	Concentration (ppm)	Conductivité Ps/m
01/02/2012	612	1,5	7400000	0,233108108	100
03/02/2012	614	2,5	7400000	0,388513514	180
07/02/2012	611	3,5	7400000	0,543918919	320
12/02/2012	612	3,5	7400000	0,543918919	230
16/02/2012	614	2,5	7400000	0,388513514	80
17/02/2012	614	1,5	7400000	0,621621622	100
18/02/2012	614	1,5	7400000	0,233108108	180



15/02/2012	613	1	7400000	0,155405405	60
19/02/2012	612	3,5	7400000	0,543918919	100
20/02/2012	611	3,5	7400000	0,543918919	150

Tableau 4 : Suivi de la concentration d'additif au cours du mois de février

D'après le tableau N° 4, la concentration la plus utilisée est 0,54ppm, mais on constate pendant le 16, 17, et le 18 février qu'on a ajouté 5,5 litres de STADIS dans le bac 614 et on a obtenu une faible conductivité et aussi il y a des jours où on a ajouté la même quantité de STADIS et on a obtenu des conductivités différentes. Donc nous avons traité la troisième cause selon le vote pondéré qui concerne la présence d'eau qui peut influencer sur la réaction entre l'additif et le JET A1.

Dans le laboratoire on a mélangé le Kérosène (0 ps/m) avec l'eau, et on a injecté une faible quantité d'additif, après agitation nous avons observé un changement de coloration d'eau donc il y a une réaction entre l'eau et le STADIS ce qui prouve que l'eau a une influence sur la concentration d'additif ajouté. On a demandé au personnel de purger l'eau chaque fois avant d'injecter l'additif. Après 2 semaines on a remarqué que le problème persiste.

Il reste à traiter le problème qui concerne la méthode et l'équipement de mesure de STADIS. On a procédé selon la démarche suivante :

On a visité l'endroit d'injection de STADIS et on a trouvé qu'il y a un manque d'équipement, car l'opérateur injecte l'additif selon la procédure suivante :

L'opérateur mesure la quantité du STADIS à l'aide d'une simple bouteille de 0,5 litre puis il le verse dans un bidon de 200 litres, après il ajoute un peu de Kérosène pour diluer l'additif, puis il démarre la pompe pour aspirer tout le liquide présent dans le bidon pour l'injecter dans le bac. L'utilisation d'une bouteille non graduée peut conduire à mesurer une quantité différente que celle demandée pour corriger le bac, et puisque la quantité à ajouter est très faible par rapport à la quantité de Kérosène présent dans le bac, il faut donc mesurer l'additif d'une façon précise, car le fait d'avoir un manque de 0,5 litre ou bien 1 litre peut conduire à avoir une faible conductivité.

Pour résoudre ce problème, on a proposé une simple solution, au lieu d'acheter une nouvelle pompe qui indique la quantité injectée (qui demande beaucoup de temps), on a seulement mis une vanne dans le bidon qui contient le STADIS et on a donné aux opérateurs différentes fioles pour bien mesurer la quantité du STADIS à ajouter.



Vérifier les solutions.

Pour vérifier les solutions proposées nous avons effectué un suivi du mois de Mai et nous avons obtenu les résultats suivants :

Date	N° du Bac	Quantité d'additif ajoutée (l)	quantité du jet dans le bac	Concentration d'additif (ppm)	Conductivité Ps/m
02/05/2012	613	3,5	7400000	0,543918919	180
07/05/2012	614	3,5	7400000	0,543918919	180
08/05/2012	611	3,5	7400000	0,543918919	260
11/05/2012	612	3,5	7400000	0,543918919	250
14/05/2012	613	3,5	7400000	0,543918919	220
16/05/2012	614	3,5	7400000	0,543918919	200
18/05/2012	611	3,5	7400000	0,543918919	200
21/05/2012	612	3,5	7400000	0,543918919	200
24/05/2012	613	3,5	7400000	0,543918919	220
25/05/2012	614	3,5	7400000	0,543918919	170
27/05/2012	611	3,5	7400000	0,543918919	250
30/05/2012	612	3,5	7400000	0,543918919	200
31/05/2012	613	3,5	7400000	0,543918919	250

Tableau 5: Suivi de la concentration d'additif au cours du mois de Mai

D'après ce tableau on constate que la réalisation des solutions proposées conduit à obtenir une conductivité dans la norme et qui répond aux exigences de la société.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons traité un problème qui est basé sur l'obtention d'une faible conductivité du JET A1 en ajoutant une grande quantité d'additif et après le traitement de ce



problème, nous avons proposé trois solutions qui nous ont donné, après la vérification, de bons résultats qui répondent à la norme ainsi que l'exigence de la société

Ces solutions sont :

- L'ajout de 3,5 l de STADIS selon le plan d'expériences et le suivie pendant le mois de Février
- La purge de l'eau avant l'injection de l'additif.
- L'utilisation des fioles pour mesurer de façon précise l'additif.

Chapitre 4: validation de la méthode de point d'éclair pour accréditation ISO CEI 17025

Introduction



Les valeurs de points d'éclair peuvent être utilisées pour le transport, le stockage, la manutention et la réglementation de sécurité, comme caractéristique de classification pour définir les produits «inflammables» et «combustibles». Une définition précise des différentes classes est donnée dans chaque réglementation particulière.

Une valeur de point d'éclair peut indiquer la présence de produits hautement volatils dans un produit relativement non volatil ou ininflammable. L'essai de point d'éclair peut donc constituer une étape préliminaire dans l'étude de la composition de produits inconnus.

Il n'est pas recommandé d'effectuer une détermination de point d'éclair sur des produits potentiellement instables, décomposables ou explosifs, sauf s'il a préalablement été établi que le chauffage de la quantité spécifiée de tels produits en contact avec les éléments métalliques de l'appareil de point d'éclair, dans la plage de température requise par la méthode, n'induirait pas de décomposition, d'explosion ou tout autre effet néfaste.

Il est recommandé de considérer l'interprétation des résultats de point d'éclair obtenus sur des produits contenant des hydrocarbures halogénés avec précaution, étant donné que ces mélanges peuvent donner des résultats anormaux.

Pour démontrer que la méthode de point d'éclair correspond à l'usage pour lequel elle est prévue nous avons utilisé la validation qui est basée dans notre cas sur deux critères essentiels la fidélité et la justesse.

Détermination du point d'éclair : Méthode Pensky-Martens en vase clos

Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit deux méthodes, A et B, pour la détermination du point d'éclair des liquides combustibles, des liquides contenant des matières solides en suspension, des liquides ayant tendance à former un film en surface dans les conditions d'essai, et d'autres liquides, au moyen de l'appareil d'essai Pensky-Martens en vase clos. Elle est applicable aux liquides ayant un point d'éclair supérieur à 40 °C.

La méthode A est utilisée pour la détermination du point d'éclair des peintures et des vernis qui ne forment pas de film en surface, des huiles lubrifiantes neuves et d'autres produits pétroliers ne faisant pas partie du champ d'application de la méthode B.



La méthode B est utilisée pour la détermination du point d'éclair des combustibles contenant des résidus, des bitumes fluidifiés, des huiles lubrifiantes usagées, des liquides ayant tendance à former un film en surface, des liquides contenant des matières solides en suspension et des produits hautement visqueux tels que des solutions polymériques et des adhésifs.

Remarque : dans notre cas nous avons utilisé la méthode A

Définition

Point d'éclair : température la plus basse de la prise d'essai, corrigée à la pression barométrique de 101,3kPa, à laquelle l'application d'une source d'inflammation provoque l'inflammation des vapeurs émises par la prise d'essai avec propagation de la flamme sur toute l'étendue de la surface du liquide, dans les conditions d'essai spécifiées

Principe

La prise d'essai est placée dans le vase d'un appareil Pensky-Martens, puis chauffée de manière à produire un accroissement constant de sa température, ceci sous agitation continue. Une source d'inflammation est dirigée à travers une ouverture du couvercle du vase d'essai à des intervalles de température réguliers avec interruption simultanée de l'agitation. La température la plus basse à laquelle l'application de la source d'inflammation provoque l'inflammation des vapeurs émises par la prise d'essai avec propagation de la flamme sur toute l'étendue de la surface du liquide est notée comme étant le point d'éclair à la pression barométrique ambiante. Cette température est corrigée à la pression atmosphérique normale au moyen d'une équation.

Mode opératoire

Remplir le vase d'essai avec la prise d'essai jusqu'au niveau indiqué par la marque de remplissage. Mettre le couvercle sur le vase et placer l'ensemble dans la chambre de chauffage. Vérifier que le dispositif de positionnement ou de verrouillage est convenablement engagé, puis insérer le thermomètre. Allumer la flamme d'essai et la régler de façon qu'elle ait un diamètre compris entre 3mm et 4mm, ou mettre en marche la source d'inflammation électrique. Allumer la flamme du brûleur, ou mettre en marche le chauffage électrique et chauffer de façon que la vitesse d'accroissement de la température indiquée par le thermomètre soit de 5°C/min à 6°C/min, et maintenir cette vitesse de chauffage tout au long de la prise d'essai. Agiter la prise d'essai à une vitesse de rotation de 90tr/mn à 120tr/mn, le flux étant dirigé vers le bas.



Si le point d'éclair présumé de la prise d'essai est inférieur ou égal à 110°C, effectuer la première présentation de la source d'inflammation lorsque la température de la prise d'essai est égale à la température présumée diminuée de 23°C±5°C, et ensuite tous les 1°C. Pour cela, arrêter l'agitation et présenter la source d'inflammation en manœuvrant le mécanisme situé sur le couvercle, et qui commande à la fois le volet et la source d'inflammation. Abaisser la source dans l'espace de vapeurs du vase en 0,5s, la laisser dans cette position basse pendant 1s, puis la relever rapidement en position haute.

Noter, comme point d'éclair observé, la température de la prise d'essai lue sur le thermomètre au moment où la présentation de la source d'inflammation provoque un éclair net à l'intérieur du vase d'essai. Ne pas confondre le véritable éclair avec le halo bleuté qui entoure quelquefois la source d'inflammation lors des présentations approchant le point d'éclair réel.

Répétabilité r

La différence entre deux résultats d'essai obtenus par le même opérateur avec le même appareillage, dans des conditions opératoires identiques et sur un même produit, en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, ne devrait pas à long terme dépasser plus d'une fois sur 20 les valeurs données dans le Tableau suivant :

Produit	Plage de point d'éclair °C	Répétabilité, r °C
Peintures et vernis	—	1,5
Distillats et huiles lubrifiantes neuves	40 à 250	0,029X ^a
^a X est la moyenne des résultats d'essai comparés.		

Reproductibilité R

La différence entre deux résultats d'essai uniques et indépendants, obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur des produits réputés identiques, en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, ne devrait pas à long terme dépasser plus d'une fois sur 20 les valeurs données dans le tableau suivant :



Produit	Plage de point d'éclair °C	Reproductibilité, R °C
Peintures et vernis	—	—
Distillats et huiles lubrifiantes neuves	40 à 250	$0,071X^a$

^a X est la moyenne des résultats d'essai comparés.

Généralité sur la validation des méthodes d'analyses :

Définition de la validation

Objectifs : avoir une méthode juste (sans biais) et connaître sa fidélité (répétabilité et reproductibilité)

Moyens : estimation puis élimination du biais de la méthode

La norme ISO/CEI 17025 définit la validation comme étant « la confirmation par examen et fourniture de preuves réelles que les exigences particulières d'un usage projeté donné sont remplies ».

Une validation n'est pas une opération que l'on effectue une seule fois, plus les conséquences d'un résultat sont importantes, plus la rigueur de la validation doit être poussée

Notion statistique

a. La moyenne :

La moyenne ou la moyenne arithmétique \bar{X} est la quantité obtenue en divisant la somme des résultats individuels de différentes prises par le nombre de mesures effectuées :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

b. La variance

La variance est égale à la moyenne des carrés des écarts à la moyenne, la variance est déduite de la relation suivante

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

c. Ecart type :



Écart type de l'échantillon, qui est une mesure de précision est égale à la racine carrée de la variance.

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Critères de la validation

a. Généralités et définition

L'environnement actuel des entreprises est, entre autres, constitué :

- ✓ De clients de plus en plus exigeants
- ✓ D'un besoin de services associés de plus en plus important
- ✓ D'une concurrence de plus en plus forte
- ✓ D'un marché de plus en plus international
- ✓ D'un contexte économique de plus en plus incertain

Pour s'adapter à cette évolution, l'entreprise moderne dispose d'une arme : la qualité.

La qualité peut être définie comme l'adéquation maximum entre les besoins du client et le produit proposé en matière de coûts, de performance et de délais. Pour obtenir la qualité, il faut donc :

- ✓ Bien détecter les besoins du client et s'assurer qu'il a exprimé toutes ses exigences.
- ✓ Toujours avoir à l'esprit la capacité de l'entreprise à fournir le produit commandé en termes de coût, de performance et de délai.
- ✓ Mesurer la satisfaction des clients, analyser et améliorer le fonctionnement de l'entreprise et ses prestations, dès que nécessaires.

Pour être sûr que la qualité demandée est effective, l'assurance qualité permet de fournir des preuves objectives que le produit ou service satisfait ou peut satisfaire les besoins du client.

La validation de méthode est ainsi une composante essentielle des mesures qu'un laboratoire devrait mettre en œuvre pour lui permettre de produire des données analytiques fiables.

Une validation dépend à des critères et se fait toujours en fonction de celui-ci. Par exemple :

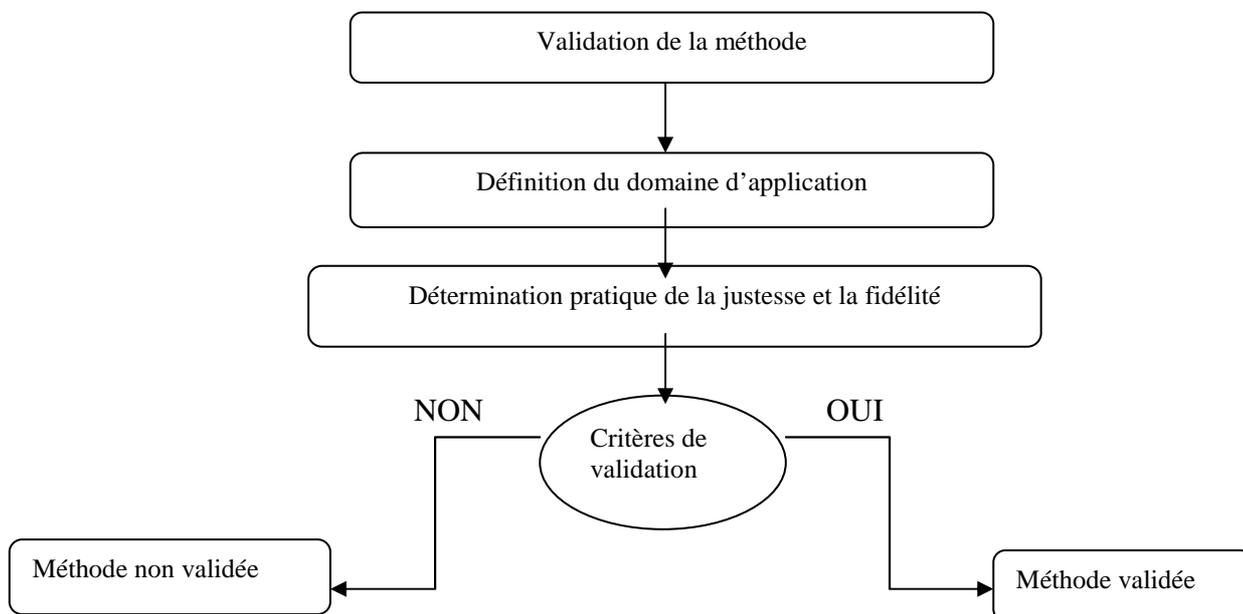


- ✓ Valider un protocole de production : on vérifie que les étapes d'un protocole sont bien effectuées lors de la production d'un objet.
- ✓ Valider un travail : on vérifie la cohérence du travail, on regarde s'il ne comporte pas d'erreurs, d'oublis, etc.
- ✓ Valider une méthode d'analyse : on vérifie que la méthode est fidèle, juste, sensible, spécifique et sélective.

Les critères de validation les plus souvent cités sont :

- ✓ Sélectivité, spécificité
- ✓ Justesse
- ✓ fidélité
- ✓ linéarité
- ✓ sensibilité
- ✓ limite de détection, limite de quantification.

Avant d'être validé, une méthode d'analyse doit subir une démarche de validation comportant plusieurs étapes, ci-après on propose une représentation résumée de ces étapes dans la figure ci-dessous :



Les critères pouvant être appliqués dans le cas de notre méthode d'analyse sont

- la fidélité
- la justesse



b. La fidélité

La fidélité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais indépendants obtenus dans des conditions bien établies.

La notion de fidélité d'une méthode comporte deux aspects la répétabilité et la reproductibilité.

❖ **Répétabilité** : c'est la fidélité dans des conditions de répétabilité.

Les conditions de répétabilité lorsque les mesures sont faites :

- Par le même opérateur
- Par le même laboratoire
- Par le même matériel
- Par la même méthode
- Sur des échantillons identiques
- Pendant un court intervalle de temps

❖ **Reproductibilité** : c'est la fidélité dans des conditions de reproductibilité

Si au moins un des éléments cités précédemment change, on parle de conditions de reproductibilité

❖ **Limite de répétabilité (r)**

L'écart maximum au niveau de confiance 95 % entre deux résultats obtenus pour une même méthode, par un même opérateur travaillant sur le même échantillon en utilisant le même appareillage dans un délai court (condition de répétabilité)

$$r = k\sqrt{2}S_r$$

❖ **Limite de reproductibilité**

L'écart maximum au niveau de confiance 95 % entre deux résultats obtenus sur un échantillon commun par deux opérateurs ou deux laboratoires différents (condition de reproductibilité)

$$R = k\sqrt{2}S_R$$

Remarque :

Comme N (nombre total de mesures est généralement grand, pour un niveau de confiance 95 % on prend pour K la valeur arrondie de student $t_{0,975} \approx 2$

$$r = 2,83S_r$$

$$R = 2,83S_R$$

❖ **Métrologie d'une étude de la fidélité :**

Pour évaluer la fidélité de notre méthode à valider, on a procédé comme suit :



- 1) On a demandé à 4 opérateurs de réaliser le même nombre de répétitions sur l'échantillon
- 2) On a calculé la moyenne et l'écart type pour chaque série de mesure
- 3) On a vérifié la présence des points aberrants en utilisant la loi de GRUBBS
- 4) On a vérifié l'homogénéité des variances en utilisant la loi de COCHRAN
- 5) On a calculé l'écart type et la limite de répétabilité
- 6) on a calculé l'écart type et la limite de reproductibilité
- 7) après le calcul de la limite de répétabilité et la limite de reproductibilité on a comparé les résultats obtenus avec les résultats donnés par la méthode

c. la justesse

Selon la norme ISO 5725, la justesse fait référence à l'écart entre la moyenne arithmétique d'un grand nombre de résultats d'essai et la vraie valeur ou la valeur de référence acceptée.

Pour évaluer la justesse on applique un test de STUDENT.

Les tests statistiques

a. Test de STUDENT

❖ Principe

La loi de STUDENT est notamment utilisée pour la comparaison d'une variable (moyenne) à une valeur de référence donnée (A)

❖ Démarche

On calcule T_{obs} :

$$T_{obs} = \frac{|\bar{X} - A|}{\frac{S}{\sqrt{n}}}$$

Après on compare T_{obs} avec T_{crit} lue dans la table de STUDENT pour un risque α et pour un degré de liberté γ qui égale à $n-1$

❖ Règle de décision

Si $T_{obs} < T_{crit}$: la différence entre la moyenne des mesures et la valeur standard n'est pas significative.

Si $T_{obs} > T_{crit}$: la différence entre la moyenne des mesures et la valeur standard est significative

b. Test de COCHRAN

❖ Principe

C'est un test utilisable pour détecter l'homogénéité des variances et il nous permet de détecter la variance aberrante ou suspecte.



❖ Démarche

On demande à chaque opérateur de réaliser le même nombre de répétitions sur l'échantillon après la moyenne et la variance (S^2) pour chaque opérateur et on calcule le C_{obs} avec :

$$C_{obs} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{j=1}^p S_j^2}$$

Ensuite, on va comparer C_{obs} à C_{crit} lue dans la table de COCHRAN pour un risque α et pour un nombre de répétitions « n » et pour un nombre d'opérateurs « P ».

❖ Règle de décision :

Si $C_{obs} < C_{crit}$: les variances sont de même ordre de grandeur.

Si $C_{obs} > C_{crit}$: la variance maximum est significativement plus grande que les autres.

c. Test de GRUBBS

❖ Principe

Utilisable pour déterminer la présence d'une valeur aberrante c.-à-d une valeur qui diffère de façon significative de la tendance globale des autres observations pour un ensemble de données ayant des caractéristiques communes.

❖ Démarche

Tout d'abord, on classe les résultats d'une façon croissante après on va vérifier si la valeur minimal et maximal sont aberrantes en calculant G_a et G_b :

$$G_a = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{s} \quad \text{Et} \quad G_b = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{s}$$

\bar{X} = la moyenne de toutes les données.

S= l'écart type

Après on lit les valeurs critiques dans la table du test de GRUBBS simple pour n mesures au risque α

❖ Règle de décision

Si l'un des rapports est supérieur à la valeur lue dans la table au risque α , la valeur correspondante est considérée comme aberrante.

Étude pratique :

On a demandé à 4 opérateurs d'effectuer 5 répétitions sur le même échantillon et on a obtenu les résultats suivants :

Tableau 6 : les résultats trouvés par les 4 opérateurs sur le même échantillon



Opérateurs	Température (°C)	ni	ni ²	Moyenne	Ecart type	Variance	$ni(\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})$	$(ni-1).Si^2$
1	65	5	25	64,6	0,54772256	0,3	0,6125	1,2
	64							
	65							
	65							
	64							
2	65	5	25	65	0,70710678	0,5	0,0125	2
	65							
	66							
	65							
	64							
3	66	5	25	65,4	0,54772256	0,3	1,0125	1,2
	65							
	65							
	66							
	65							
4	65	5	25	64,8	0,4472136	0,2	0,1125	0,8
	65							
	65							
	64							
	65							
4	64,95	20	100	64,95	0,34156503	1,3	1,75	5,2
P	$\bar{\bar{y}}$	N		$\bar{\bar{y}}$	$S(\bar{y}_i)$	$S^2(\bar{y}_i)$	SCEd	SCEr

Traitement des valeurs aberrantes

Pour ce traitement on a utilisé le test de GRUBBS selon le tableau suivant.

Test de GRUBBS

Test des moyennes		G _{obs}	G _{crit} (5%, 4)
max	65,4	1,3174651	1,481
min	64,6	1,02469508	



test des valeurs suspectes		G_{obs}	$G_{crit}(5\%, 5)$
max	66	1,41421356	1,715
min	64	1,41421356	

Interprétation

Dans le test des moyennes, on constate que les deux rapports calculés sont inférieurs à G_{crit} lue dans la table de GRUBBS avec un risque α de 5% donc la moyenne maximale et la moyenne minimale ne sont pas aberrantes.

Dans le test des valeurs suspectes, on constate que les deux rapports calculés sont inférieurs à G_{crit} lue dans la table de GRUBBS avec un risque α de 5% donc la valeur maximal et la valeur minimal ne sont pas aberrantes.

Test d'homogénéité de variance

Pour étudier l'homogénéité des variances, on a utilisé le test de COCHRAN selon le tableau suivant :

Somme des variances	Variance max	C_{obs}	Valeur critique à 5%
1,3	0,5	0,385	0,629

Interprétation

On a C_{obs} (0,385) est inférieur à C_{crit} lue dans la table de COCHRAN avec un risque α de 5% (0,629) donc les variances sont homogènes.

Répétabilité et reproductibilité de la méthode

a. Répétabilité

Après vérification de l'homogénéité des variances, on a évalué l'écart type de répétabilité S_r et la limite de répétabilité (r):

$$S_r = \sqrt{\frac{SCEr}{N - P}}$$

- SCER est la somme des carrées des écarts de répétabilité :



$$SCEr = \sum_{i=1}^p (ni - 1) * S_i^2$$

- N est le nombre total de mesures.
- P est le nombre d'opérateurs

$$r = 2,83 * Sr$$

	Variance (S_r^2)	t (95%,)	Seuil de répétabilité
Répétabilité	0,33	2,000	1,61

b. Reproductibilité

Après l'évaluation de l'écart type et le seuil de répétabilité, on a évalué l'écart type et le seuil de reproductibilité :

$$S_R = \sqrt{S_l + S_r} \quad \text{Avec} \quad S_l = \sqrt{\frac{S_d - S_r}{n}} \quad \text{et} \quad S_d = \sqrt{\frac{SCE_d}{P-1}}$$

$$SCE_d = \sum_{i=1}^p ni(\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2$$

(n) est le nombre de répétition pour chaque opérateur

La limite de reproductibilité : $R = 2,83 * S_R$

	n	S_d^2	S_L^2	S_R^2
Reproductibilité	5	0,58	0,05	0,38
	T (95%,)		Seuil de reproductibilité	
	2		1,74	

Interprétation

	Calculé	Selon la Norme
--	----------------	-----------------------



Seuil de Répétabilité	1,61	1,88
Seuil de Reproductibilité	1,74	4,61

- On constate que le seuil de répétabilité calculé est inférieur à celui indiqué par la norme donc la méthode est répétable.
 - On constate aussi que le seuil de reproductibilité calculé est inférieur à celui indiqué par la norme donc la méthode est reproductible.
- Donc on peut conclure que la méthode est fidèle.

La justesse

Pour évaluer la justesse de notre méthode, on a appliqué le test de STUDENT selon la procédure suivante :

On a mesuré le point d'éclair d'un matériel de référence qui a un point d'éclair de 68°C et on a obtenu les résultats suivants :

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	moyenne	S
Température	68	68	67	69	68	69	67	68	69	68	68,1	0,74



Après on a calculé le T_{obs} et on l'a comparé avec T_{crit} lue dans la table de STUDENT pour un risque α et pour un degré de liberté γ qui est égale à $n-1$

$$T_{obs} = \frac{|\bar{X} - A|}{\frac{S}{\sqrt{n}}} = \frac{|68,1 - 68|}{\frac{0,74}{\sqrt{10}}} = 0,42$$

$$T_{(0,05; 9)} = 2,26$$

Interprétation

On a $T_{obs} < T_{crit}$: la différence entre la moyenne des mesures et la valeur standard n'est pas significative donc la méthode est juste.

Conclusion

D'après la validation de la méthode point d'éclair (PM) on a constaté que la méthode est fidèle et juste ce qui prouve que cette méthode correspond à l'usage pour lequel elle est prévue

Conclusion générale

Ce travail au sein de la SAMIR a été effectué comme suit :

La première étape a porté sur l'optimisation des additifs pour l'amélioration de la conductivité du JET A1. Dans cette partie, nous avons traité un problème qui est basé sur l'obtention d'une faible conductivité du JET A1 en ajoutant une grande quantité d'additif et après le traitement de ce problème, nous avons proposé trois solutions qui



nous ont donné, après la vérification, de bons résultats qui répondent à la norme ainsi que l'exigence de la société

Ces solutions sont :

- L'ajout de 3,5 l de STADIS selon le plan d'expériences et le suivie pendant le mois de Février
- La purge de l'eau avant l'injection de l'additif.
- L'utilisation des fioles pour mesurer de façon précise l'additif.

La deuxième partie consiste à effectuer une validation de la méthode point d'éclair (PM) pour accréditation du laboratoire de la SAMIR ISO CEI 17025. Après le calcul de la répétabilité et la reproductibilité de la méthode, ainsi que la justesse, nous avons trouvé que la méthode est fidèle et juste, ce qui prouve que cette méthode correspond à l'usage pour lequel elle est prévue.

Bibliographie

- ❖ Données internes SAMIR.
- ❖ NF ISO 5725-2 Décembre 1994 diffusé par AFNOR
- ❖ NF EN ISO 2719 Mai 2003 diffusé par AFNOR : Détermination de point d'éclair.

