



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 320623

(13) B1

(51) Int Cl.

G01N 33/28 (2006.01)

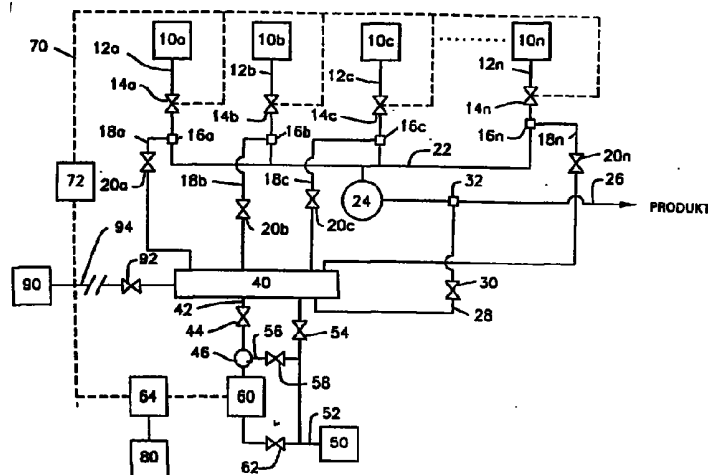
G01N 30/72 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19976004	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1996.05.09 PCT/US96/06591
(22)	Inng.dag	1997.12.19	(85)	Videreføringssdag	1997.12.19
(24)	Løpedag	1996.05.09	(30)	Prioritet	1995.06.23, US, 494202
(41)	Alm.tilgj	1998.02.23			
(45)	Meddelt	2006.01.02			
(73)	Innehaver	Exxon Research and Engineering Co, P.O. Box 390, Florham Park, NJ 07932-0390, US			
(72)	Oppfinner	Terrance Rodney Ashe, Point Edward, ON, CA Tian Chong Lau, Scarborough, ON, CA Robert J. Falkiner, Mississauga, ON, CA			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte ved fremstilling av blandingsprodukter
(56)	Anførte publikasjoner	JP-A-03100463
(57)	Sammendrag	

Fremgangsmåte ved regulering av blandingen av blandingsråstoffer (10a-10n) som har et kokepunkt på under 350°C, til blandingsprodukter (24), hvor matstrømmene og produktene har et kokepunkt på under 350°C. Fremgangsmåten omfatter å velge en eller flere ytelsesmessige egenskaper for blandingsråstoffene (10a-10n) og å danne et treningssett utifra referanseprøver (46) som inneholder de karakteristiske molekyllære arter som foreligger i blandingsråstoffene (10a-10n). Referanseprøvene (46) behandles i en GC/MS-analyseanordning (60), hvor den kollineære data som genereres, behandles ved multivariate korrelasjonsmetoder. Treningssettet gir koeffisienter som multipliseres med matrisen som genereres fra GC/MS-analyseanordningen (60) av ukjente i blandingsråstoffer(10a-10n), for å gi en forutsagt verdi for den valgte kjemiske, ytelsesmessige, sansemessige eller fysiske egenskap eller gruppen av slike egenskaper.



BAKGRUNN FOR OPPFINNELSEN

1. Område for oppfinnelsen

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved regulering av fremstillingen av blandingsprodukter fra blandingsråstoffer hvis kokepunkt er mindre enn 350°C, ved å forutsi kjemiske, ytelsesmessige, sansemessige eller fysiske egenskaper av blandingsråstoffene, blandingsproduktene og/eller raffineringsprosesser eller kjemiske prosesser ved bruk av en kombinasjon av gasskromatografi og massespektrometri.

2. Beskrivelse av teknikkens stand

Raffinerier og kjemiske anlegg regulerer vanligvis blandingen av forskjellige komponentstrømmer og visse additiver ved bruk av både direkte tilkoblede analyseanordninger og ikke direkte tilkoblede laboratorieanalyser for å gi informasjon om produktkvaliteten. Disse kvalitetsparametere (kjemisk sammensetning, fysiske, sansemessige eller ytelsesmessige egenskaper) mates deretter tilbake til lineære programmer eller annen blandingsregulerende programvare, som kan være en rekke simultane ligninger som forutsier prosentandelen av raffinestrømmer som må brukes for å møte bestemte krav for blandingen. Ligningene beregnes vanligvis flere enn tre ganger pr. time, og den utgående data brukes for å regulere de proporsjonale strømningsventiler for å variere kvaliteten av sluttproduktet, som enten kan fylles på beholdere, eller føres direkte videre til transportrør og terminaler, lastebiler eller skipsbeladningsanlegg. Det kreves vanligvis flere direkte tilkoblede analyseanordninger for denne blandingsregulering.

US-patentet 5.223.714 beskriver en fremgangsmåte ved regulering av blandingen av fluider ved bruk av nær-infrarød-

spektroskopi ved å omdanne de nær-infrarøde absorbanser til signaler, og å matematisk korrelere signalet med volumet av komponenten.

Gasskromatografi er blitt brukt for å forutsi de fysiske og ytelsesmessige egenskaper av hydrokarbonblandinger hvis kokepunkt ligger i bensinområdet. Crawford og Hellmuth, Fuel, 1990, 69, 443-447, beskriver bruken av gasskromatografi og en hovedkomponent-regresjonsanalyse for å forutsi oktanverdiene for bensiner som blandes sammen ut i fra forskjellige raffinestrømmer. Den japanske publiserte patentsøknad JP 03-100.463 vedrører en fremgangsmåte ved bedømmelse av cetantallet for brenseloljer ved å dele opp en oljeprøve i sine bestanddeler ved bruk av gasskromatografi, måle signalstyrken av ionintensitetene ved karakteristiske masser i massespektret og korrelere disse ionintensiteter med cetantallet ved bruk av multippel regresjonsanalyse.

Det ville være ønskelig å ha en enkelt analyseanordning for å raskt måle de kjemiske, ytelsesmessige, sansemessige eller fysiske egenskaper av blandingsråstoffer eller blandingsprodukter, og å bruke disse egenskaper for å regulere blandingsprosessen.

SAMMENFATNING AV OPPFINNELSEN

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved regulering av blandingen av et flertall blandingsråstoffer som hver har et kokepunkt på mindre enn 350°C, til minst ett blandingsprodukt, hvilken fremgangsmåte omfatter å:

(a) velge minst én fysisk, sansemessig, ytelsesmessig eller kjemisk egenskap av minst ett blandingsråstoff eller et blandingsprodukt;

(b) velge referanseprøver, hvilke referanseprøver inneholder de karakteristiske forbindelsestyper som foreligger i det minst ene blandingsråstoff eller blandingsprodukt, og som har kjente verdier for egenskapen eller egenskapene som ble valgt i trinn (a);

(c) fremstille et treningssett ved trinnene å:

(1) injisere hver referanseprøve i en gasskromatograf som har et grensesnitt til et massespektrometer, hvilket forårsaker en i det minste delvis separasjon av hydrokarbonblandingen i sine kjemiske bestanddeler;

(2) innføre de kjemiske bestanddeler av hver referanseprøve i massespektrometret, under dynamiske strømningsbetingelser;

(3) for hver referanseprøve, å erholde en serie tidsoppløste massekromatogrammer;

(4) kalibrere massekromatogrammene for å korrigere retensjonstidene;

(5) velge en serie korrigerede retensjonstidsrammer;

(6) for hver retensjonstidsramme, å velge en serie molekulære ioner og/eller fragmentioner, hvilke ioner er representative for karakteristiske forbindelser eller forbindelsesklasser som man forventer å forefinne innen retensjonstidsrammen;

(7) registrere den samlede mengde av hver karakteristiske forbindelse eller forbindelsesgruppe som ble valgt i trinn c(6);

(8) omgjøre dataen fra trinnene c(6) og c(7) til en X-blokkmatrise;

(9) omgjøre egenskapsdataen som ble valgt i trinn (a), for referanseprøvene som ble valgt i trinn (b), til en Y-blokkmatrise;

5 (10) analysere dataen fra trinnene c(8) og c(9) ved multivariate korrelasjonsteknikker, så som "Partial Least Squares", "Principal Component Regression" eller "Ridge Regression", for å gi en serie av koeffisienter;

10 (d) behandle minst én prøve av et blandingsråstoff eller blandingsprodukt ifølge trinnene c(1) til c(3) på samme måte som referanseprøven, for å gi en serie tidsoppløste massekromatogrammer;

(e) gjenta trinnene c(4) til c(8) for hvert massekromatogram fra trinn (d);

15 (f) multiplisere matrisen fra trinn (e) med koeffisientene fra trinn c(10) for å gi en forutsagt verdi for egenskapen eller egenskapene av den minst ene prøve av et blandingsråstoff eller et blandingsprodukt; og

20 (g) bruke den forutsagte verdi for egenskapen eller egenskapene av den minst ene prøve av blandingsråstoffet eller blandingsproduktet for å regulere mengden av blandingsråstoffet i blandingsproduktet.

I en annen utførelse vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte ved regulering eller overvåking av kjemiske prosesser eller raffineringprosesser som benytter seg av råstoffer
25 og/eller fremstiller produkter som har et kokepunkt på mindre enn 350°C, omfattende å:

(a) velge minst én fysisk, sansemessig, ytelsesmessig eller kjemisk egenskap for minst ett råstoff eller produkt;

(b) velge referanseprøver, hvilke referanseprøver inneholder de karakteristiske forbindelsestyper som foreligger i det minst ene råstoff eller produkt, og som har kjente verdier for egenskapen eller egenskapene som ble valgt i trinn

5 (a);

(c) fremstille et treningssett ved trinnene å:

(1) injisere hver referanseprøve i en gasskromatograf som har et grensesnitt til et massespektrometer, hvilket forårsaker en i det minste delvis separasjon av hydrokarbonblandingen i sine kjemiske bestanddeler;

10

(2) innføre de kjemiske bestanddeler av hver referanseprøve i massespektrometret, under dynamiske strømningsbetingelser;

(3) for hver referanseprøve, å erholde en serie tidsoppløste massekromatogrammer;

15

(4) kalibrere massekromatogrammene for å korrigere retensjonstidene;

(5) velge en serie korrigerede retensjonstidsrammer;

(6) for hver retensjonstidsramme, å velge en serie molekylære ioner og/eller fragmentioner, hvilke ioner er representative for karakteristiske forbindelser eller forbindelsesklasser som man forventer å forefinne innen retensjonstidsrammen;

20

(7) registrere den samlede mengde av hver karakteristiske forbindelse eller forbindelsesgruppe som ble valgt i trinn c(6);

25

(8) omgjøre dataen fra trinnene c(6) og c(7) til en X-blokkmatrise;

(9) omgjøre egenskapsdataen som ble valgt i trinn (a), for referanseprøvene som ble valgt i trinn (b), til en Y-blokkmatrise;

5 (10) analysere dataen fra trinnene c(8) og c(9) ved multivariate korrelasjonsteknikker, så som "Partial Least Squares", "Principal Component Regression" eller "Ridge Regression", for å gi en serie av koeffisienter;

10 (d) behandle minst én prøve av et produkt eller råstoff fra en raffineringsprosess eller en kjemisk prosess eller råstoff ifølge trinnene c(1) til c(3) på samme måte som referanseprøven, for å gi en serie tidsoppløste massekromatogrammer;

(e) gjenta trinnene c(4) til c(8) for hvert massekromatogram fra trinn (d);

15 (f) multiplisere matrisen fra trinn (e) med koeffisientene fra trinn c(10) for å gi en forutsagt verdi for egenskapen eller egenskapene av prøven eller prøvene fra raffineringsprosessen eller den kjemiske prosess; og

20 (g) bruke den forutsagte verdi for egenskapen eller egenskapene av prøven eller prøvene fra raffineringsprosessen eller den kjemiske prosess, for å regulere raffineringprosessen eller den kjemiske prosess.

Den ovenfor beskrevne gasskromatografi/massespektrometri-
metode (GC/MS-metode) kan brukes for å raskt forutsi diver-
25 se forskjellige kjemiske og fysiske egenskaper av komplekse
blandinger, så som blandingsråstoffer og blandingsprodukter.
Slike egenskaper omfatter oktantal, de bestemte kjemiske
bestanddeler, for eksempel benzen, H₂O og H₂S, additivkonsentrasjonen,
destillasjonskarakteristika, den oksidative stabilitet og lignende.
30 Fremgangsmåten kan også

håndtere den kollineære data som genereres ved GC-/MS-analysene.

KORT BESKRIVELSE AV TEGNINGENE

Figur 1 er et skjematisk flytdiagram over blandingsprosessen, styreventiler, GC-/MS-analysesentret og datamaskin-kontrollsystemet.

Figur 2 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte teoretiske oktanverdier for treningssettet.

Figur 3 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte teoretiske oktanverdier for testsettet.

Figur 4 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte motoroktanverdier for treningssettet.

Figur 5 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte motoroktanverdier for testsettet.

Figur 6 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte D&L-verdier ved 70°C for treningssettet.

Figur 7 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte D&L-verdier ved 150°C for treningssettet.

Figur 8 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte T50-verdier for treningssettet.

Figur 9 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte T90-verdier for treningssettet.

DETALJERT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

Blandingsproduktene som fremstilles i henhold til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, omfatter motorbensin, fly-

bensin, jetbensin, dieselbrensel, varmeolje, kerosin, LPG, kjelebrensel, oppløsningsmidler og mellomproduktstrømmer i raffineringсанlegg og/eller kjemiske anlegg (så som prosessråstoffer/produkter). Blandingsproduktene fremstilles ut i fra forskjellige blandingsråstoffer som vanligvis er raffinering- eller kjemikaliestrømmer. Vanlige blandingsråstoffer omfatter reformat, alkylat, isomerater, lette cykliske oljer, katalytiske naftaforbindelser, raffinater, ekstrakter, rådestillatstrømmer, gassoljer og andre mellomproduktstrømmer eller prosessprodukter i raffinier eller kjemiske anlegg, og kan omfatte enkelte bestanddeler så som additiver, og enkelte kjemikalier, så som benzen, toluen og xylen.

Figur 1 er et skjematisk flytdiagram som viser en direkte tilkoblet blandingsprosess. På figur 1 foreligger blandingsråstoffene i beholdere 10a til 10n, hvor n er antallet blandingsbeholdere. Hver blandingsbeholder er forbundet med et felles samlerør 22, som fører til en blande- eller tilberedningsbeholder 24. Forbindelsesrørene 12a til 12n til samlerøret 20 avbrytes av styreventiler 14a til 14n og prøvetakingsporter 16a til 16n. Prøvetakingsportene 16a til 16n er forbundet med en prøvemanifold 40 via rørene 18a til 18n, som også avbrytes av styreventiler 20a til 20n. Produktrøret 26 er også forbundet med prøvemanifolden 40 via prøvetakingsporten 32 og røret 28, som avbrytes av en styreventil 30. Prøvemanifolden 40 er forbundet med en prøve-/injeksjonsventil 46 via røret 42, som avbrytes av en styreventil 44. Prøvemanifolden 40 er også forbundet med en samlelum 50 via spylerøret 52, som avbrytes av styreventilen 54. Styreventilen 46 er også forbundet med spylerøret 52 via røret 56, som avbrytes av styreventilen 58. Prøvemanifolden 40 og prøve-/injeksjonsventilen 46 spyles med prøven som skal analyseres. Under denne spylefase samles prøven i samlelummen 50.

Når prøvemanifolden 40 og prøve-/injeksjonsventilen 46 er blitt spylt for å fjerne eventuelle forurensninger, injiseres prøven som skal analyseres, gjennom ventilen 46 inn i GC-/MS-analyseanordningen 60, som kan spyles ut til samle-

5 kummen 50 via ventilen 62. Rådataen som genereres i GC-/MS-analyseanordningen 60, mates til datamaskinen 64, hvor den underkastes en matematisk behandling. Utgående data fra datamaskinen 64 mates deretter via linjen 70 til blandingsreguleringsdatamaskinen 72 i form av et elektronisk signal.

10 Den blandingsregulerende datamaskin 72 regulerer elektronisk ventilene 14a til 14n, og regulerer dermed kvaliteten av produktet som føres ut av blandeenheten 24.

For en "at-line"-drift er prøvemanifolden 40 forbundet med en fjern kilde for blandingsråstoff 90, via røret 94, som

15 avbrytes av styreventilen 92. For en ikke direkte tilkoblet drift injiseres en prøve som er blitt tatt på en fjern montering, direkte inn i GC-/MS-analyseanordningen 60 via prøve-/injeksjonsventilen 46. Datamaskinens utgående data kan avleses på et displaypanel 80.

20 Driften av GC-/MS-analyseanordningen 60 og datamaskinen 64 skal beskrives i større detalj i det følgende. Blandingsråstoffer og blandingsprodukter er komplekse hydrokarbonblandinger. Bruken av GC/MS for å analysere slike komplekse blandinger for å bestemme deres kjemiske og fysiske egen-

25 skaper, genererer en stor mengde kollinear data. Multippel regresjonsanalyse kan brukes for å behandle normal lineær data. Denne type analyse kan imidlertid ikke brukes for kollinear data.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter et hjelpemiddel

30 for å forutsi de kjemiske, sansemessige, ytelsesmessige og/eller fysiske egenskaper av blandingsråstoffer og produktblandinger eller raffineringsprosesser eller kjemiske prosesser ved en kvantitativ identifikasjon av bestand-

delene, ved bruk av en kombinasjon av retensjonstidene fra en GC-analyse, sammen med målfragmentioner og/eller molekylære ioner som fremkalles ved MS. Informasjonen fra MS-analysen sammenlignes med en gruppe av en eller flere kjente egenskaper fra referanseprøver, som utgjør et treningssett. Ved å matematisk sammenligne den eksperimentelle data med dataen fra treningssettet, kan man forutsi den eller de ønskede egenskaper av blandingsråstoffene eller blandingsproduktet, eller raffineringsprosessen eller den kjemiske prosess.

GC/MS utnytter en gasskromatograf som har et grensesnitt med et massespektrometer. Mens en kromatografisk metode så som overkritisk fluidumkromatografi, væskrokromatografi eller størrelsesutelukkende kromatografi, kan brukes for å atskille blandingen i sine bestanddeler eller i bestanddelblandinger, er gasskromatografi, spesielt kapillær-gasskromatografi, den foretrukne fremgangsmåte med et forbundet massespektrometer. Både GC og MS bruker programvare for regulering av instrumenter, innhenting av data og reduksjon av data. Datamaskinplattformen bør ha evnen til å innhente minst 2000 massespektra i løpet av 7 minutter.

Prøveblandingen som skal analyseres, injiseres først i en GC, hvor blandingsbestanddelene atskilles som en funksjon av retensjonstiden, ofte på grunnlag av kokepunktet. Det er kun nødvendig med en delvis kromatografisk atskillelse av blandingsbestanddelene. GC-ovnsens temperatur programmeres vanligvis for prøver med kokepunkter som ligger innen vide grenser. De atskilte bestanddeler kan også identifiseres ved hjelp av en føler, så som en flammeionisasjonsdetektor, atomemisjonsdetektor, varmekonduktivitetsdetektor eller elektroninnfangingsdetektor.

De atskilte eller delvis atskilte komponenter overføres deretter til massespektrometret under dynamiske strømnings-

betingelser. Fordi et GC drives under atmosfæretrykk og et MS drives under vakuumbetingelser (ca. 10^{-3} kPa), krever instrumentenes grensesnitt en koblingsanordning så som en molekylær separator (for eksempel jet, membran osv.), åpen
5 skålkopling eller direkte kapillær-grensesnitt for å virk-
somt overføre prøven mens bærer-gassens virkninger minime-
res.

Avhengig av prøvens natur kan blandingen innføres direkte i et MS ved bruk av en direkte innføringsprobe, uten noe for-
10 utgående GC-separasjonstrinn. Andre varmeseparasjonsteknik-
ker som ikke omfatter et GC, kan brukes for å innføre prø-
ven i massespektrometret.

I MS'et bombarderes prøvemolekylene med høyenergiserte elektroner, hvorved det dannes molekylære ioner som frag-
15 menteres i et mønster som er karakteristisk for den aktu-
elle molekylære art. En kontinuerlig serie av massespektra
innhentes over et sveipeområde på minst 10 til minst 450
Da. Massespektrumsdataen kan også innhentes i utvalgt ion-
overvåkingsmodus (SIM). I utvalgt ion-modus må man være
20 nøye med å velge ioner som er representative for de aktuel-
le komponenter, og å utføre analysen under repeterbare
driftbetingelser. Forskjellige MS-instrumenter kan brukes,
for eksempel lav resolusjon, høy resolusjon, MS/MS (hybrid
eller trippel kvadrupol osv.), ioncyklotronresonans og
25 flukttid. Hvilken som helst ioniseringsteknikk kan brukes,
så som elektronionisering, kjemisk ionisering, multifoto-
nionisering, felt-desorpsjon, feltionisering osv., forutsatt
at teknikken gir enten molekylære ioner eller fragmentioner
som er egnet for bruk i analyseprosedyren.

30 Resultatene av prøveanalysen er en serie med ℓ massespek-
tra. Massespektrene deles opp i n tidsintervaller, hvor n
er et heltall fra 1 til ℓ . Minst én diagnostisk ion velges

fra hvert av m tidsintervaller, hvor m er et heltall fra 1 til n . Begrepet "diagnostisk ion" vedrører et ion som er representativt for en forbindelse, en kjemisk klasse eller en ytelsesmessig, sansemessig eller fysisk egenskap som korrelerer dermed. Uavhengig av om massespektrene erholdes i sveipemodus eller utvalgt ion-overvåkingsmodus, er det viktig at de erholdes under betingelser som gir diagnostiske ioner med egnet og repeterbar intensitet og nøyaktighet.

- 10 Hvis de massespektrale data innhentes i sveipemodus, bør masseområdet som sveipes under innhenting, være tilstrekkelig stort for å gi informasjon om alle ioner som kan brukes som diagnostiske ioner under den matematiske behandling av hver massespektrale sveiping. Hvis den massespektrale data erholdes i utvalgt ion-overvåkingsmodus, må man være nøye med at ionene som velges for overvåking, er egnet for bruk ved måling av de aktuelle komponenter.

- Prøvenes massespektrale data sammenlignes deretter med den massespektrale data fra en rekke referanseprøver med kjente ytelsesmessige, sansemessige, fysiske og/eller kjemiske egenskaper. For å sammenligne den massespektrale referansedata med prøvens massespektrale data, kan det være ønskelig å tidsjustere prøvedataen for å sikre integriteten av sammenligningen. Det finnes handelstilgjengelig programvare for en slik datajustering, for eksempel Hewlett-Packard GC-MS-software G1034C versjon C.01.05.

- Referanseprøvens massespektrale data og den tilknyttede egenskapsdata stilles opp i matriseform for en matematisk behandling som skal beskrives i det følgende. I tilfellet av informasjon om den kjemiske sammensetning, settes den ene matrise sammen av referanseprøvens ionintensiteter ved en gitt masse, og den andre matrise inneholder kjente ionintensiteter for molekylære fragmentioner av kjente be-

standdeler. Treningssettet for den kjemiske sammensetningsdata utgjøres dermed av massespektral data for forskjellige komponenter som er karakteristiske for forbindelser eller molekylserier som man forventer å forefinne i 5 prøveblandingene. Lignende treningssett kan stilles opp for andre aktuelle kjemiske, sansemessige, ytelsesmessige eller fysiske egenskaper. Disse treningssett danner en blokk eller matrise som inneholder data (Y-blokk eller egenskapmatrise). Den faktiske massespektrale data for prøven (som 10 kan ha blitt tidsjustert) utgjør den andre blokk (X-blokk) eller matrise med data. Disse to matriser underkastes en matematisk behandling som er kjent som "Partial Least Squares" (PLS), "Principal Component Regression" (PCR) eller "Ridge Regression" (RR) for å erholde matematisk be- 15 skrivbare forhold mellom egenskapsdataen og den massespektrale data, og dette forhold benevnes en modell. Koeffisientene som erholdes ut i fra denne modell, kombineres matematisk med den på egnet måte behandlede massespektrale data fra prøver med ukjente ønskede egenskaper, for å:

- 20 a) forutsi de ønskede egenskaper,
- b) bedømme modellens egnethet for slike forutsigelser, og
- c) diagnostisere stabiliteten og den generelle riktighet av prosessen som gav den massespektrale data.

PLS/PCR/RR beskrives i litteraturen, for eksempel Wold, S., 25 A. Ruhe, H. Wold og W.J. Dunn, "The Collinearity Problem in Linear Regression. The Partial Least Squares (PLS) Approach to Generalized Inverses", SIAM J. Sci. Stat. Comput., 1984 5 (3), 735-743, eller Geladi, P. og B.R. Kowalki, "Partial Least Squares Regression: A Tutorial", Anal. Chem. Acta, 30 1986, 185, 1-17, eller Hökuldsson, A., "PLS Regression Methods", J. Chemometrics, 1988, 2, 211-228, eller i mange andre artikler i tidsskrifter, så som Journal of Chemo-

metrics, eller Intelligent Laboratory Systems; Frank, I. og J. Friedman, "A Statistical View of Some Chemometrics Regression Tools", *Technometrics*, 1993, vol. 35, nr. 2; Jackson, J.E., "A User's Guide to Principal Components", Wiley-Interscience, New York, 1991; Montgomery, D.C. og E.A. Peck, "Introduction to Linear Regression Analysis", Wiley-Interscience, New York, 1990; og Martens, H. og T. Naes, "Multivariable Calibration", Wiley-Interscience, New York, 1989.

10 Når man har å gjøre med en kompleks blanding, er det nødvendig å velge egnede masser eller massegrupper ved bestemte retensjonstider for en bestemt forbindelse eller forbindelsesklasse. Valget av en slik masse gir et grunnlag for å sette opp en gruppe "Rules", som deretter utgjør dataen for
15 treningssettet. Det finnes ingen faste prosedyrer for en slik utvalgsprosess. Forskeren må velge egnede masser for de aktuelle forbindelser. For eksempel inneholder motorbensiner vanligvis parafiner, sykloparafiner, olefiner og aromatiske forbindelser. Det er kjent at et parafinsk hydrokarbon gir fragmentioner ved massene 43, 57, 71, 85, ...
20 Da, og disse masser kan brukes for å diagnostisere denne forbindelsesklasse. Når dataen kobles sammen med retensjonstidsdataen, er det dessuten mulig å bestemme konsentrasjonen av bestemte forbindelser innen denne forbindelsesklasse. På lignende måte kan man utvikle treningssett
25 for andre kjemiske, ytelsesmessige, sansemessige eller fysiske egenskaper ved å korrelere sammensetningsdataen med andre aktuelle egenskaper, for eksempel kokepunktet, viskositeten og lignende. Resultatet av en matematisk behandling, så som PLS/PCR/RR av treningssettet, er en gruppe ko-
30 effisienter for de aktuelle egenskaper.

Disse koeffisienter multipliseres deretter med datamatriksen for prøven. Resultatet er en forutsigelse av den eller de ønskede egenskaper, og denne informasjon kan brukes for å

regulere blandingsprosessen og produktkvaliteten, eller for å regulere forskjellige driftenheter i raffineringprosessen eller den kjemiske prosess avhengig av kvaliteten av råstoffene eller produktene. Videre vil variasjoner i egenskaperne umiddelbart varsle operatøren om forstyrrelser/forandringer i driftbetingelsene som kan ha en innvirkning på produktkvaliteten. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal ytterligere illustreres ved hjelp av de følgende eksempler.

10 EKSEMPEL 1

Fremgangsmåten ved forutsigelse av de fysiske, sansemessige, ytelsesmessige eller kjemiske egenskaper av en kompleks hydrokarbonblanding, så som et blandingsprodukt, et blandingsmateriale, et blandingsråstoff eller en matestrøm, mellomprodukter eller endelige strømmer i raffineringprosesser eller kjemiske prosesser, demonstreres i dette eksempel ved bruk av det teoretiske oktantal (RON) som den bestemte egenskap, med illustrasjonsformål. Denne fremgangsmåte kan generelt brukes på diverse andre ytelsesmessige egenskaper, liksom også på fysiske, sansemessige eller kjemiske egenskaper av slike blandinger.

Utgangsproblemet er å sette opp en gruppe standard GC/MS-driftparametere således at den analytiske GC/MS-data som brukes for å forutsi egenskapene, erholdes under konsekvente driftbetingelser. GC-/MS-instrumentet som ble brukt i dette eksempel, var en Hewlett-Packard 5972 "Mass Selective Detector", som var forbundet med en Hewlett-Packard 5890 Serie II-gasskromatograf som var utstyrt for bruk med mikrokolonnekolonner, og som også var utstyrt med en "Vortex Cooler" for en rask kjøling av kolonneovnen, og med en prøvetakingsventil for væsker.

GC-/MS-driftbetingelsene er oppsummert i Tabell 1.

TABELL 1

GC-betingelser	
Kolonne	Fenylsilikon (så som HP-5) 10 m × 0,1 mm, filmtykkelse 17 µm
Temperaturprogram	
Utgangstemperatur (°C)	35
Utgangstidspunkt (min.)	3
Programhastighet (°C/min.)	30
Endelig temperatur (°C)	230
Endelig tidspunkt (min.)	1
Injeksjonsventiltemperatur (°C)	70
Injeksjonsventil På (min.)	1,01
Injeksjonsventil Av (min.)	1,15
Injeksjonsporttemperatur (°C)	275
Injeksjonsvolum (µl)	0,5
Bærergass	Helium
Rettlinjet hastighet	25,6

Spaltningsforhold	500:1
Kolonnehodepress (kPa)	ca. 260
Grensesnitt-temperatur (°C)	280
Virvelkjøler	
Tilført lufttrykk (kg/cm ²)	3,9
Kjøler Av (min.)	4,00
Kjøler På (min.)	10,48
Massespektrometerbetingelser	
Massespektrometer På (min.)	1,00
Ioniseringsmodus	Elektronionisering, 70 eV nominell
Sveipet masseområde (Da)	10-400
Cyklustid (minutter)	0,003

For å forutsi egenskaper av en ukjent hydrokarbonblanding, er det først nødvendig å velge referanseprøver som har kjente verdier for den eller de aktuelle egenskaper. Disse referanseprøver brukes for å danne et treningssett, som skal beskrives i det følgende. En serie på 627 prøver utgjorde treningssettet for RON. Disse prøvene ble analysert under direkte tilkoblede betingelser over en 12 måneders periode, og dekket området fra 89,3-96,9 RON (ASTM D 2885-90). Disse prøvene ble valgt fra over 26.000 prøver

som ble tatt under testing under et 14 måneders tidsrom, idet de representerte variasjonen i bensinblandinger ved bruk av 9 forskjellige raffineristrømmer og MMT (metylcyklopentadienylmangantrikarbonyl). De 627 prøvene i treningssettet ble dessuten valgt under perioder med en stabil blande-
5 blande-prosess, ved gjennomsnittlige blande-hastigheter på 2230+ fat/time.

En databehandlingsmetode bør velges før det samles inn GC/MS-rådata. To typer databehandling som kan brukes, er enten "Chemist's Rules" eller "Hydrocarbon Compound Type Analysis" som beskrives i for eksempel ASTM D 2789-90 "Test Method for Hydrocarbon Types in Low Olefinic Gasoline by Mass Spectrometry". "Chemist's Rules" omfatter to atskilte deler: (1) en kalibreringsdel for å korrigere retensjonstiden, dvs. tidsrommet mellom tidspunkt null og det tidspunkt når det foreligger en gitt topp; og (2) de faktiske "Rules" som grunner seg på en utvalgt serie masser som tilsvarende fremtredende forbindelser eller molekylserier som man forventer å forefinne i den undersøkte type hydro-
15 karbonblanding. Disse forbindelser eller forbindelsestyper utvelges på det grunnlag at de har fremtredende molekylære ioner og/eller fragmentioner som kun foreligger for den aktuelle forbindelse eller molekylserie. En del av "Chemist's Rules" vises i Tabell 2. En fullstendig gruppe "Chemist's
20 Rules" for motorbensin vises i det følgende Eksempel 6.

TABELL 2
 "Chemist's Rules" for motorbensin

	"Rule" ^a	Forbindelse ^b	Masser ^c					Retensjonstid ^d		
			Start	Slutt						
	1	C3=	27	41	42			1.560	1.590	
5	2	C3	29	43	44			1.570	1.600	
	3	iC4	29	43	58			1.605	1.624	
	4	nC5	29	43	58			1.624	1.680	
	5	C5=	27	41	55	70		1.684	1.708	
	6	C5	29	43	57	72		1.705	1.739	
	7	C5=	27	41	55	70		1.736	1.772	
	8	C5	29	43	57	72		1.739	1.794	
	9	C5=	27	41	55	70		1.772	1.794	
10	10	C5/-2	39	53	68			1.775	1.796	
	11	C5=	27	41	55	70		1.794	1.840	
	12	C5/-2	39	53	68			1.796	1.839	
	13	C5/-2	39	53	68			1.839	1.873	
	14	C5/-4	39	40	65	66		1.856	1.882	
	15	C6=	27	41	55	56	69	84	1.907	1.934
	16	C6	29	43	57	71	86		1.926	1.973
15	
	
	
	138	C1 Benzotio	145	147	148			7.701	7.849	
	139	2Me/-12	141	142				7.722	7.770	
	140	1Me/-12	141	142				7.820	7.861	
20	141	C2/-12	141	156				8.283	8.382	
	142	Fenantren	178					9.500	10.000	

a) "Rule"-nummer, heltallsindeks

b) Forbindelses- eller forbindelsesgruppe-"Rule" gjelder
 25 for eksempel for:

C3= vedrører olefin eller sykloparafin med 3 karbonatomer

C5/-2 vedrører diolefin, dicykloparafin eller sykloolefin med 5 karbonatomer

C5/-4 vedrører triolefin, tricykloparafin, dicykloolefin, cyklodiolefin med til sammen 5 karbonatomer

C1 Benzotio metylsubstituert benzotiofen ($C_nH_{2n-10}S$)

5 c) Massene som brukes i "Rule" [inntil n kan være angitt, hvor n er et heltall som er lik antallet masser som ble sveipet under tidsintervallet (d), enten i totalsveipemodus eller i utvalgt ionovervåkingsmodus]

10 d) Retensjonstiden for både de forventede start- og slutt-retensjonstider grunner seg på tidligere gjennomsnitt i minutter.

15 En referanse-retensjonstid bestemmes deretter for hver massespektrale iongruppering som velges for bruk i "Chemist's Rules" for hver av de valgte molekyltyper eller bestemte molekyler som ble identifisert i Tabell 2. Slike korrigeringer er nødvendige på grunn av små variasjoner i retensjonstidene, som kan skyldes kolonnedegradering, fluktuasjoner i kolonnehodepresset, endringer i kolonne-bærer-gassens rettlinjede hastighet eller mindre fluktuasjoner i GC-kolonnens ovnstemperaturer eller andre årsaker. Kalibreringstrinnet genererer en serie korrigeringsfaktorer for
20 hele GC-/MS-datafilen. Resultatene av å utføre slike korrigeringer, vises i Tabell 3.

TABELL 3

MASSE ^a	REFERANSE- TID ^b	TYPE ^c	GRENSE ^d	KALIBRERINGS- TID ^e	KORRI- GERING ^f
58	1,652	P		1,642	-0,010
78	2,556	P	0,100	2,549	-0,007
92	3,863	P		3,862	-0,001
106	4,917	P		4,933	0,016
128	7,148	P		7,163	0,015
142	7,746	P		7,770	0,024

a) Massen av forbindelsen som velges for kalibrering.

b) Forventet tidspunkt for opptreden, vanligvis basert på
5 gjennomsnittet av flere analyser

c) P = topp eller maksimal opptreden; F = første opptre-
den av materialet

d) Område (\pm minutter) for referansematerialet

e) Observert retensjonstid for referansematerialet

10 f) Korrigerings som skal gjøres mellom referansemateriale-
ne (spalte a). Korrigeringen for det første materiale gjel-
der fra starttiden til kalibreringstiden; korrigeringen for
det andre materiale gjelder mellom det første og andre re-

feransemateriale; og den siste korrigerings gjelder for slutten av datainnsamlingen.

Når korrigeringskoeffisientene er blitt bestemt, bestemmes de faktiske "Rules". I tilfellet av en forutsigelse av det teoretiske oktantall, brukes til sammen 142 "Rules" på grunnlag av identifikasjonen av forbindelsen eller forbindelsesgruppen. For hver "Rule" bestemmes en gruppe karakteristiske massetall. Disse karakteristiske massetall kan variere fra 1 til n , hvor n er et heltall som representerer hele det sveipede område for massen, eller antallet utvalgte ioner som overvåkes. I dette tilfelle illustreres seks karakteristiske massetall. Ionintensiteten for massene for hver "Rule" oppsummeres mellom den øvre og nedre retensjonstidsgrense for denne "Rule". Resultatene vises for testingen av de 142 "Rules" i Tabell 4 for denne demonstrasjonsanalyse. Tabell 4 vises i sin helhet i det følgende Eksempel 6.

a) "Rule"-nummer, heltallsindeks

b) Forbindelses- eller forbindelsesgruppe-"Rule" gjelder
5 for eksempel for:

C3= vedrører olefin eller sykloparafin med 3 karbonatomer

C5/-2 vedrører diolefin, dicykloparafin eller cykloole-
fin med 5 karbonatomer

C5/-4 vedrører triolefin, tricykloparafin, dicykloole-
10 fin, cyclodiolefin med til sammen 5 karbonatomer

C1 benzotiofen metylsubstituert benzotiofen ($C_n/H_{2n-10}S$)

c) Massene som brukes i "Rule" [inntil n kan være angitt,
hvor n er et heltall som er lik antallet masser som ble
sveipet under tidsintervallet (d til e), enten i totalsvei-
15 pemodus eller i utvalgt ionovervåkingsmodus]

d) Startretensjonstiden i minutter.

e) Sluttretensjonstiden i minutter

f) Korrigert startretensjonstid i minutter

g) Korrigering = differanse mellom Start og CStart (i mi-
20 nutter)

h) Korrigert slutt-tid i minutter

i) Korrigering = differanse mellom Slutt og CSlutt (i mi-
nutter)

j) "Abundance", både som samlet sum og som normalisert prosentandel, på grunnlag av "Chemist's Rules".

Total "Raw Abundance" (TIC):

Samlet område som observeres under GC-/MS-analysen.

5 "Chemist Rule":

Samlet område som finnes ved bruk av "Chemist's Rules", av erfaring bør det være over 30% av den totale "raw abundance".

Luftlekkasje:

10 Total ionisering grunnet luft (m/z 28, 32, 40, 44). Nyttig diagnostisk middel for instrumenteringsvanskeligheter.

Midlere sveipehastighet (min/maks):

15 Viser den minste, midlere og største sveipehastighet under GC-/MS-analysen, og er et nyttig diagnostisk middel for å identifisere problemer med instrumentene.

Antall registreringer:

Antall massepektrale sveipinger som ble innhentet under analysen.

20 Analysen som oppsummeres i Tabell 4, utføres for hver referanseprøve. Resultatene av disse analyser danner et treningssett som underkastes en matematisk behandling. Målet er å utvikle en modell som kan brukes for å forutsi de ukjente egenskaper av fremtidige prøver ved bruk av kun deres massespektrale data. Den matematiske behandling beskrives ved multivariate korrelasjonsteknikker, så som "Projection to Latent Structures" (PLS), ellers kjent som "Partial Least Squares" (PLS), "Principal Component Regression" (PCR) og "Ridge Regression (RR)". Disse teknikker er overlegne over vanlig multippel lineær regresjon i sin evne til 25 30 å behandle kollinearitet blant variabler i X-blokken eller

GC-/MS-datamatriksen (og Y-blokken eller egenskapsmatriksen for PLS) og i sin evne til å håndtere den mengde data som genereres ved "Chemist's Rules". En vanlig multippel lineær regresjon kan ikke brukes for å behandle kollineære variabler.

PLS/PCR/RR er numeriske analyseteknikker for å påvise og formulere en matematisk struktur (modell) innen en data-gruppe som omfatter observasjoner forbundet med flere objekter. Hvert objekt er forbundet med observasjoner for flere variabler, som er felles for alle objekter. Disse multiple variabler tildeles to kategorier, som benevnes X-blokken og Y-blokken. Observasjoner som er forbundet med alle variabler i X-blokken, realiseres ut i fra en felles prosess (GC-/MS-data i dette tilfelle). Observasjoner som er forbundet med variablene i Y-blokken (kjente egenskaper i dette tilfelle), realiseres ut i fra prosesser som kan være forskjellige for hver variabel. Datasettet som brukes for å konstruere denne matematiske modell, benevnes modellkalibreringsdatasett.

En vanlig bruk av PLS/PCR/RR er å bruke modellen som ble utviklet ut i fra kalibreringsdatasettet, på X-blokk-observasjoner som ble gjort for nye objekter (ikke innbefattet i kalibreringsdatasettet) for å forutsi verdier for de tilsvarende variabler i Y-blokken for disse nye objekter, uten å måtte utføre Y-blokk-prosessene som brukes i kalibreringsdatasettet. Ved bruk av diagnostiske midler som samtidig genereres med PLS/PCR/RR-modellen, kan man utføre en vurdering av om de nye objekter beskrives tilstrekkelig godt av modellen, og av om modellen brukes i ekstrapolasjonsmodus eller interpolasjonsmodus.

PLS/PCR behandler kollinearitetsegenskapene i X-blokken og Y-blokken, ved på egnet måte å redusere antallet dimensjoner i både X- og Y-blokken (for PLS) eller kun i X-blokken

(for PCR) for å sette opp modellen. Kollinearitet er et begrep som vedrører forekomsten av forhold mellom variabler innen selve blokken. I PLS-modellalgoritmen identifiseres et antall uavhengige dimensjoner i X- og Y-blokken ved å danne pseudovariabler som er kjent som hovedkomponenter eller latente vektorer, gjennom forskjellige grupper av lineære kombinasjoner av de opprinnelige variabler i hver blokk. Hver gruppe av slike kombinasjoner utgjør en uavhengig dimensjon. Den omfatter en gruppe koeffisienter som hver verdi som er forbundet med hver variabel i blokken, skal vektlegges med for å gi en ny verdi for denne dimensjon. Verdiene for de nye, reduserte dimensjoner i Y-blokken korreleres med sine motparter i de nye, reduserte dimensjoner av X-blokken for å føre til det minst mulige antall dimensjoner (antallet latente vektorer) og deres forbundne vekttall, med det endelige mål å generere en lineær ligning for å tillate en forutsigelse av Y-blokkvariablene ved bruk av X-blokkvariablene. Antallet dimensjoner som brukes for å konstruere modellen, bestemmes ved optimering av et kriterium som benevnes PRESS ("Prediction Error Sum of Squares"), kumulert ved en kryssvalideringsteknikk (CV-teknikk) ved bruk av treningsdatasettet og ved å følge det generelle modellminimeringsprinsipp.

For PCR velges og identifiseres først antallet uavhengige dimensjoner i X-blokken på lignende måte som ved PLS, ved å danne hovedkomponenter. For hver variabel i Y-blokken er holdes deretter en modell ved å utføre vanlig multippel lineær regresjon ved bruk av hovedkomponentene som "forutsigelsesvariabler".

For "Ridge Regression" løser man kollinearitetsproblemet på forskjellig måte enn ifølge PLS/PCR. Her tilsettes en diagonal matrise som benevnes lambda-matrise, til kovariansmatrisen av X-blokken, med den nettovirkning å stabilisere den numeriske beregning som er nødvendig for å erholde mo-

dellkoeffisientene. Valget av lambda-verdiene skjer ved optimering av PRESS-kriteriet ved å kryssvalidere treningssettet.

Således kan "Chemist's Rule"-dataen for de forskjellige referanseprøver som ble avledet fra GC-/MS-analysen, danne X-blokk-variablene. PLS/PCR/RR-behandling kan kreve en forutgående omorganisering av X-blokk-dataen, så som transposisjonering og fjerning av overflødig data og konstanter eller matematiske transformasjoner. Y-blokkvariablene er egenskapen (eller egenskapene) som skal forutsies, og kan også kreve matematiske transformasjoner, for eksempel logaritmiske eller geometriske, og/eller omorganisering. Data-blokkene kan representeres ved:

X-BLOKK-MATRISE

15 ["Chemist's Rules" (n prøver × 142 spalter)]

$X_{1,1}$	$X_{1,2}$	$X_{1,3}$...	$X_{1,140}$	$X_{1,141}$	$X_{1,142}$
$X_{2,1}$	$X_{2,2}$	$X_{2,3}$...	$X_{2,140}$	$X_{2,141}$	$X_{2,142}$
$X_{3,1}$	$X_{3,2}$	$X_{3,3}$...	$X_{3,140}$	$X_{3,141}$	$X_{3,142}$
.
.
.
$X_{n,1}$	$X_{n,2}$	$X_{n,3}$...	$X_{n,140}$	$X_{n,141}$	$X_{n,142}$

Y-BLOKK-VEKTOR

[Målt egenskap eller målte egenskaper (n prøver)]

$$\begin{array}{|c} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_n \end{array}$$

Y-blokken kan være en enkelt observasjon for hver gruppe
5 "Chemist's Rules" som vist ovenfor, eller den kan være en
n x m-matrise av observasjoner, hvor m forskjellige egenska-
per skal forutsies.

Resultatene av PLS/PCR/RR-behandlingen av treningsdata-
settet er en serie koeffisienter. GC-/MS-rådata fra en
10 ukjent prøve (eller prøver) behandles deretter ifølge "Che-
mist's Rules", først for å korrigere retensjonstidene og
deretter for å utføre ion-oppsummeringene. Hver verdi for
resultatet av ion-oppsummeringen ifølge "Chemist's Rule"
multipliseres deretter med treningssett-koeffisientene og
15 oppsummeres for å føre til en forutsigelse av den ønskede
egenskap. Dette vises på Figur 2, som er en kurve over de
forutsagte mot de målte RON-verdier for treningssettet. Fi-
gur 3 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte RON-
verdier for testsettet. Figurene 2 og 3 illustrerer kvali-

teten av de forutsagte teoretiske oktantal, både for et ukjent testsett som bestod av 500 prøver som ble samlet direkte tilkoblet til en motorbensin-blandeanordning som benevnes den direkte tilkoblede teoretiske oktanmaskin (ASTM D 2885-90). Feilen i de forutsagte RON-verdier mot verdiene fra den direkte tilkoblede maskin, grunnes det lave antall blyfrie super-bensinblandinger i treningssettet. De forutsagte mot de målte verdier for blyfri normal-bensin, ligger som regel innen området $\pm 0,5$ RON-enheter.

10 EKSEMPEL 2

Fremgangsmåten fra Eksempel 1 ble gjentatt for å forutsi motoroktantallet (MON) for motorbensin. Man brukte det samme 627 elementers treningssett, med Y-blokkverdiene fra en direkte tilkoblet MON-maskin. Man brukte den samme rekke direkte tilkoblede, ukjente prøver for å forutsi motoroktantallet. Figur 4 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte MON-verdier for treningssettet. Figur 5 er en kurve som viser de forutsagte mot de målte MON-verdier for et ukjent treningssett på 500 prøver, som ble erholdt direkte tilkoblet med en motorbensinblandingsanordning som benevnes den direkte tilkoblede motoroktanmaskin (ASTM D 2855-90). Feilen i de forutsagte MON-verdier mot verdien fra den direkte tilkoblede maskin ved høye MON-verdier, grunnes det lave antall prøver av blyfrie super-bensinblandinger i treningssettet. Denne feil kan korrigeres for ved hjelp av en skjevhetsskorrigering (på ca. 1,5 oktanenheter) ved bruk for blandingsregulering. De forutsagte mot de målte verdier for blyfri normal-bensin, ligger som regel innen området $\pm 0,5$ MON-enheter.

30 EKSEMPEL 3

Fremgangsmåten fra Eksempel 1 ble gjentatt for å forutsi destillasjonen + tap (D+L) ved 70°C for motorbensinblandin-

ger. I dette eksempel brukte man et treningssett med 259 elementer, idet Y-blokk-dataen var laboratorieundersøkel- sesdataen av engangsprøver pr. blanding. Dataen varierte fra 15,8-51,5%, med en midlere verdi på 36,9%, idet prøvene
5 ble analysert ifølge ASTM D 86-90. Resultatene for pari- tetsplottingsmodellen for treningssettet vises på Figur 6, som er en kurve for forutsagte mot målte D+L-verdier ved 70°C.

EKSEMPEL 4

10 Fremgangsmåten fra Eksempel 1 ble gjentatt for å forutsi destillasjonen + tap (D+L) ved 150°C for motorbensenblandinger. I dette eksempel brukte man et treningssett med 259 elementer, idet Y-blokk-dataen var laboratorieundersøkel- sesdataen av engangsprøver pr. blanding. Dataen varierte
15 fra 77,5-94,1%, med en midlere verdi på 85,7%, idet prøvene ble analysert ifølge ASTM D 86-90. Resultatene for pari- tetsplottingsmodellen for treningssettet vises på Figur 7, som er en kurve for forutsagte mot målte D+L-verdier ved 150°C.

20 EKSEMPEL 5

Fremgangsmåten fra Eksempel 1 ble gjentatt for å forutsi destillasjonstemperaturen ved punktet for 50% destillasjon (T50) for motorbensenblandinger. I dette eksempel brukte man et treningssett med 261 elementer, idet Y-blokk-dataen
25 var laboratorieundersøkelsesdataen (ASTM D 86-90) av en- gangsprøver pr. blanding. Dataen varierte fra 66,7-113,5°C, med en midlere verdi på 88,3°C. Resultatene for trenings- settet vises på Figur 8.

EKSEMPEL 6

Fremgangsmåten fra Eksempel 1 ble gjentatt for å forutsi destillasjonstemperaturen ved punktet for 90% destillasjon (T90) for motorbensenblandinger. I dette eksempel brukte man et treningssett med 261 elementer, idet Y-blokk-dataen var laboratorieundersøkellesdataen (ASTM D 86-90) av engangsprøver pr. blanding. Dataen varierte fra 128,6-176,5°C, med en midlere verdi på 159,8°C. Resultatene for modellen for treningssettet vises på Figur 9, som er en kurve over forutsagte mot målte T90-verdier i °C.

Andre egenskaper av motorbensenblandinger, så som øvre og nedre eksplosjonsgrense, damptrykket, flammepunktet, viskositeten, varmeinnholdet, samlet innhold av aromatiske forbindelser (eller dette innhold for hver type aromatisk forbindelse), reformulerte bensinkvaliteter osv., kan forutsies ved å bruke fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Foreliggende fremgangsmåte kan også brukes for å forutsi egenskapene for andre typer komplekse hydrokarbonblandinger, så som dieseldiesel, jetbensen, kerosin, fyringsolje, reformat, alkylat, spesialoppløsningsmidler osv., samt for råstoffer, mellomproduktstrømmer og produkter fra raffineringprosesser eller kjemiske prosesser.

Det finnes flere bestanddeler av blandet bensen som kan måles direkte og direkte tilkoblet ved bruk av instrumentene som beskrives i foreliggende patent. Disse materialer omfatter, men er ikke begrenset til, vann, hydrogensulfid, benzen, toluen, de isomeriske C2- til C7-benzener, substituerte og usubstituerte indaner, styrener, naftalener og tyngre aromatiske forbindelser eller delvis hydrogenerte aromatiske forbindelser, og forskjellige hydrokarboner eller oksygenerte forbindelsestyper over hele karbontallområdet som er felles for bensiner og/eller andre materialer, hvis kokepunkt ligger under 350°C.

FULLSTENDIGE "CHEMIST'S RULES" FOR MOTORBENSINER

"Rule" ^a Forbindelse ^b	Masser ^c								Retensjonsstid ^d	
	27	41	42						Start	Slutt
1 C3=	27	41	42							1.59
2 C3	29	43	44						1.570	1.600
3 C4	29	43	58						1.605	1.624
4nC5	29	43	58						1.624	1.680
5C5=	27	41	55	70					1.684	1.708
6C5	29	43	57	72					1.705	1.739
7C5=	27	41	55	70					1.736	1.772
8C5	29	43	57	72					1.739	1.794
9C5=	27	41	55	70					1.772	1.794
10C5/2	39	53	68						1.775	1.796
11C5=	27	41	55	70					1.794	1.840
12C5/2	39	53	68						1.796	1.839
13C5/2	39	53	68						1.839	1.873
14C5/4	39	40	65	66					1.856	1.882
15C6=	27	41	55	56	69	84			1.907	1.934
16C6	29	43	57	71	86				1.926	1.973
17C6=	27	41	55	56	69	84			1.934	1.962

18C5=	27	41	55	70			1,945	1,969
19C6=	27	41	55	56	69	84	1,962	1,982
20C6	29	43	57	71	86		1,998	2,032
21C6=	27	41	55	56	69	84	2,036	2,066
22C6	29	43	57	71	86		2,076	2,117
23C6=	27	41	55	56	69	84	2,095	2,137
24C6=	27	41	55	56	69	84	2,137	2,156
25C6=	27	41	55	56	69	84	2,156	2,178
26C6/2	41	53	67	82			2,159	2,186
27C6=	27	41	55	56	69	84	2,178	2,203
28C6/2	41	53	67	82			2,186	2,204
29C6=	27	41	55	56	69	84	2,203	2,244
30C6=	27	41	55	56	69	84	2,244	2,290
31C7	43	57	71	85	100		2,252	2,276
32C6=	27	41	55	56	69	84	2,290	2,314
33C6/4	39	41	56	79	80		2,357	2,384
34C6/4	39	41	56	79	80		2,384	2,415
35C6/2	41	53	67	82			2,441	2,477
36C7=	41	55	69	70	83	98	2,467	2,487
37C7=	41	55	69	70	81	98	2,519	2,537
38Benzene	78						2,521	2,590
39C6=	27	41	55	56	69	84	2,524	2,562
40C7	43	57	71	85	100		2,554	2,611

41 C7=	41	55	69	70	83	98		2,571	2,610
42 C7	43	57	71	85	100			2,645	2,684
43 C8	39	41	56	83	99	114		2,740	2,870
44 C7=	41	55	69	70	81	98		2,742	2,868
45 C7	43	57	71	85	100			2,771	2,793
46 C7=	41	55	69	70	83	98		2,911	3,141
47 C7	43	57	71	85	100			2,928	2,976
48 C7/2	39	53	67	81	96			2,978	3,025
49 C7/2	39	53	67	81	96			3,137	3,167
50 C7=	41	55	69	70	83	98		3,168	3,198
51 C7=	41	55	69	70	83	98		3,246	3,300
52 C8	43	57	71	85	99	114		3,351	3,446
53 C8	43	57	71	85	99	114		3,369	3,422
54 C8=	41	55	69	83	97	112		3,371	3,396
55 C7=	41	55	69	70	81	98		3,409	3,437
56 C8=	41	55	69	83	97	112		3,487	3,509
57 C7/2	39	53	67	81	96			3,488	3,508
58 C7/4	41	56	79	93	94			3,530	3,550
59 C8=	41	55	69	83	97	112		3,582	3,605
60 C8	43	55	57	71	99	114		3,585	3,661
61 C7/4	41	56	79	93	94			3,590	3,710
62 C8	43	57	71	85	99	114		3,610	3,622
63 C8	43	57	70	71	85	99	114	3,661	3,721
64 C7/2	39	53	67	81	96			3,676	3,727

65 C8	43	57	71	85	99	114	3 734	3 791
66 C8=	41	55	69	83	97	112	3 789	3 817
67 C8	43	57	71	85	99	114	3 805	3 940
68 Toluën	91	92					3 810	3 915
69 C7/2	39	53	67	81	96		3 874	3 899
70 C8=	41	55	69	83	97	112	3 912	3 990
71 C9=	41	55	69	81	97	112	4 062	4 318
72 C8/2	39	52	67	81	95	110	4 167	4 181
73 C8	43	57	71	85	99	114	4 191	4 221
74 C8/2	39	53	67	81	95	110	4 299	4 325
75 C8=	41	55	69	83	97	112	4 491	4 559
76 C9=	41	69	83	97	111	126	4 492	4 588
77 C9	43	71	85	99	113	128	4 492	4 508
78 C9	43	71	85	99	113	128	4 556	4 578
79 C8/2	39	53	67	81	95	110	4 590	4 605
80 C9=	41	69	83	97	111	126	4 645	4 936
81 Et Benzen	91	105	106				4 804	4 856
82 C9	43	71	85	99	113	128	4 836	4 870
83 mtp-Xylen	91	105	106				4 877	4 956
84 C9	43	71	85	99	113	128	4 906	4 925
85 C9=	41	69	83	97	111	126	4 972	5 084
86 o-Xylen	91	105	106				5 086	5 146
87 C9=	41	69	83	97	111	126	5 113	5 161
88 C9	43	71	85	99	113	128	5 138	5 159

89/C9=	41	69	83	97	111	126		5.211	5.459
90/C3 Benzen	91	92	105	119	120			5.354	5.382
91/C10/2	109	110	123	137	138			5.400	6.100
92/C10=	69	83	97	111	125	140		5.400	6.210
93/C10	57	71	85	99	113	142		5.400	6.112
94/C3 Benzen	91	92	105	119	120			5.579	5.614
95/C3 Benzen	91	92	105	119	120			5.637	5.732
96/C3 Benzen	91	92	105	119	120			5.777	5.816
97/C3 Benzen	91	92	105	119	120			5.873	5.934
98/C4 Benzen	91	92	105	106	119	134		5.982	6.023
99/C4 Benzen	91	92	105	106	119	134		6.071	6.107
100/C3 Benzen	91	92	105	119	120			6.082	6.123
101/C11=	69	83	97	125	130	154		6.138	6.900
102/C11	71	85	99	113	127	156		6.138	6.754
103/Indan	117	118						6.179	6.217
104/Indan	115	116						6.245	6.286
105/C4 Benzen	91	92	105	106	119	134		6.255	6.402
106/C11/2	81	95	109	123	137	152		6.400	6.750
107/C4 Benzen	91	92	105	106	119	134		6.434	6.558
108/C11/4	79	93	107	121	135	150		6.450	6.700
109/C1 Indan	104	117	118	131	145	146		6.479	6.545
110/C4 Benzen	91	92	105	106	119	134		6.627	6.745
111/C12/2	81	95	109	123	151	166		6.710	7.430
112/C12=	69	83	97	111	139	168		6.710	7.430

113	C12	71	85	99	113	141	170	6712	7330
114	C5 Benzen	91	105	106	119	133	148	6798	7048
115	C12/4	93	107	121	135	149	164	6800	7430
116	C2 Indan	104	117	118	131	145	146	6834	6846
117	C1 Indan	104	117	118	131	145	146	6836	6941
118	C1 Inden	115	129	130				6903	6973
119	C13/2	81	95	109	123	165	180	7000	7760
120	C13=	69	83	97	111	153	182	7000	7760
121	C2 Indan	104	117	118	131	145	146	7089	7207
122	Naphalen	102	128					7113	7182
123	C5 Benzen	91	105	106	119	133	148	7159	7198
124	Benzeniofen	133	134					7176	7210
125	C5 Benzen	91	105	106	119	133	148	7226	7251
126	C6 Benzen	91	105	106	119	133	162	7300	7320
127	NMT	55	79	134	162	218		7300	7820
128	C6 Benzen	91	105	106	119	133	162	7366	7500
129	C2 Indan	104	117	118	131	145	146	7376	7410
130	C2 Inden	115	129	143	144			7400	7604
131	C2 Indan	104	117	118	131	145	146	7465	7494
132	C2 Indan	104	117	118	131	145	146	7547	7587
133	C3 Inden	115	129	143	157	158		7600	7730
134	C5 Benzen	91	105	106	119	133	148	7631	7652
135	C13	71	85	99	113	155	184	7645	7660

136	C2 Indan	104	117	118	131	145	146	7.652	7.676
137	C3 Indan	117	131	145	159	160		7.664	7.723
138	C1 Benzotio	147	148					7.701	7.849
139	2Me Nafalen	141	142					7.722	7.770
140	1Me Nafalen	141	142					7.820	7.861
141	C2 Nafalen	141	142					8.283	8.382
142	Benantren	178						9.500	10.000

a) "Rule"-nummer, heltallsindeks

b) Forbindelses- eller forbindelsesgruppe-"Rule" gjelder for for eksempel:

C3= vedrører olefin eller sykloparafin med 3 karbonatomer

5 C5/-2 vedrører diolefin, dicykloparafin eller cykloolefin med 5 karbonatomer

C5/-4 vedrører triolefin, tricykloparafin, dicykloolefin, cyklodiolefin med til sammen 5 karbonatomer

C1 Benzotio metylsubstituert benzotiofen ($C_nH_{2n-10}S$)

10 c) Massene som brukes i "Rule" [inntil n kan være angitt, hvor n er et heltall som er lik antallet masser som ble sveipet under tidsintervallet (d), enten i totalsveipemodus eller i utvalgt ionovervåkingsmodus]

15 d) Retensjonstiden for både start- og sluttretensjonstidene grunner seg på tidligere gjennomsnitt i minutter

FULLSTENDIGE "CHEMIST'S RULES" FOR MOTORBENSIN, MED KORRIGERINGER

Total "Raw Abundance" (TIC):	125963855	
"Chemist Rule":	80972353	(64.282%)
Luftlekkasje:	7201540	(5.717%)
Midlere svejpehastighet (min/maks):	128	(126/215)
Antall registreringer:	4857	

"Rule" ^a	Forbindelse ^b	Masse ^c	Start ^d	Slutt ^e	CStart ^f	Korr ^g	CSlutt ^h	Korr ⁱ	"Abundance" ^u			
1	C3=	27	41	42	1.560	1.590	1.551	-0.009	1.581	-0.009	0	0.00%
2	C3	29	43	44	1.570	1.600	1.561	-0.009	1.591	-0.009	0	0.00%
3	iC4	29	43	58	1.605	1.624	1.596	-0.009	1.614	-0.010	14233	0.02%
4	nC5	29	43	58	1.624	1.680	1.614	-0.010	1.670	-0.010	715655	0.88%
5	C5=	27	41	55	1.684	1.708	1.674	-0.010	1.698	-0.010	20805	0.03%
6	C5	29	43	57	1.705	1.739	1.695	-0.010	1.730	-0.009	1129596	1.40%
7	C5=	27	41	55	1.736	1.772	1.727	-0.009	1.763	-0.009	780267	0.96%
8	C5	29	43	57	1.739	1.794	1.730	-0.009	1.785	-0.009	1189151	1.47%
9	C5=	27	41	55	1.772	1.794	1.763	-0.009	1.785	-0.009	1097894	1.36%
10	CS/2	39	53	68	1.775	1.796	1.766	-0.009	1.787	-0.009	194465	0.24%
11	C5=	27	41	55	1.794	1.840	1.785	-0.009	1.831	-0.009	1219014	1.51%
12	CS/2	39	53	68	1.796	1.839	1.787	-0.009	1.830	-0.009	213325	0.26%
13	CS/2	39	53	68	1.839	1.873	1.830	-0.009	1.864	-0.009	48362	0.06%

14	C5/-4	39	40	65	66						1.856	1.882	1.847	-0.009	1.873	-0.009	35019	0.04%
15	C6=	27	41	55	56	69	84				1.907	1.934	1.898	-0.009	1.925	-0.009	47825	0.06%
16	C6	29	43	57	71	86					1.926	1.973	1.917	-0.009	1.964	-0.009	1586920	1.96%
17	C6=	27	41	55	56	69	84				1.934	1.962	1.925	-0.009	1.953	-0.009	379986	0.47%
18	C5=	27	41	55	70						1.945	1.969	1.936	-0.009	1.960	-0.009	813127	1.00%
19	C6=	27	41	55	56	69	84				1.962	1.982	1.953	-0.009	1.973	-0.009	1160073	1.43%
20	C6	29	43	57	71	86					1.998	2.032	1.989	-0.009	2.023	-0.009	810472	1.00%
21	C6=	27	41	55	56	69	84				2.036	2.066	2.027	-0.009	2.058	-0.008	467971	0.58%
22	C6	29	43	57	71	86					2.076	2.117	2.068	-0.008	2.109	-0.008	1112977	1.38%
23	C6=	27	41	55	56	69	84				2.095	2.137	2.087	-0.008	2.129	-0.008	1269477	1.57%
24	C6=	27	41	55	56	69	84				2.137	2.156	2.129	-0.008	2.148	-0.008	442930	0.55%
25	C6=	27	41	55	56	69	84				2.156	2.178	2.148	-0.008	2.170	-0.008	421028	0.52%
26	C6/-2	41	53	67	82						2.159	2.186	2.151	-0.008	2.178	-0.008	161562	0.20%
27	C6=	27	41	55	56	69	84				2.178	2.203	2.170	-0.008	2.195	-0.008	248065	0.31%
28	C6/-2	41	53	67	82						2.186	2.204	2.178	-0.008	2.196	-0.008	105786	0.13%
29	C6=	27	41	55	56	69	84				2.203	2.244	2.195	-0.008	2.236	-0.008	447307	0.55%
30	C6=	27	41	55	56	69	84				2.244	2.290	2.236	-0.008	2.282	-0.008	1057535	1.31%
31	C7	43	57	71	85	100					2.252	2.276	2.244	-0.008	2.268	-0.008	160388	0.20%
32	C6=	27	41	55	56	69	84				2.290	2.314	2.282	-0.008	2.306	-0.008	484444	0.60%
33	C6/-4	39	41	56	79	80					2.357	2.384	2.349	-0.008	2.377	-0.007	18054	0.02%
34	C6/-4	39	41	56	79	80					2.384	2.415	2.377	-0.007	2.408	-0.007	30534	0.04%
35	C6/-2	41	53	67	82						2.441	2.477	2.434	-0.007	2.470	-0.007	312982	0.39%
36	C7=	41	55	69	70	83	98				2.467	2.487	2.460	-0.007	2.480	-0.007	105390	0.13%

37	C7=	41	55	69	70	83	98		2.519	2.537	2.512	-0.007	2.530	-0.007	48309	0.06%
38	Benzen	78							2.521	2.590	2.514	-0.007	2.583	-0.007	456913	0.56%
39	C6=	27	41	55	56	69	84		2.524	2.562	2.517	-0.007	2.555	-0.007	155038	0.19%
40	C7	43	57	71	85	100			2.554	2.611	2.547	-0.007	2.604	-0.007	1413849	1.75%
41	C7=	41	55	69	70	83	98		2.571	2.610	2.564	-0.007	2.603	-0.007	600947	0.74%
42	C7	43	57	71	85	100			2.645	2.684	2.638	-0.007	2.678	-0.006	1094972	1.35%
43	C8	39	41	56	83	99	114		2.740	2.870	2.734	-0.006	2.865	-0.005	1910679	2.36%
44	C7=	41	55	69	70	83	98		2.742	2.868	2.736	-0.006	2.863	-0.005	1307310	1.62%
45	C7	43	57	71	85	100			2.771	2.793	2.765	-0.006	2.787	-0.006	236375	0.29%
46	C7=	41	55	69	70	83	98		2.911	3.141	2.906	-0.005	3.137	-0.004	1121554	1.39%
47	C7	43	57	71	85	100			2.928	2.976	2.923	-0.005	2.971	-0.005	823658	1.02%
48	C7/-2	39	53	67	81	96			2.978	3.025	2.973	-0.005	3.020	-0.005	203121	0.25%
49	C7/-2	39	53	67	81	96			3.137	3.167	3.133	-0.004	3.163	-0.004	64492	0.08%
50	C7=	41	55	69	70	83	98		3.168	3.198	3.164	-0.004	3.194	-0.004	100858	0.13%
51	C7=	41	55	69	70	83	98		3.246	3.300	3.242	-0.004	3.297	-0.003	624082	0.77%
52	C8	43	57	71	85	99	114		3.351	3.446	3.348	-0.003	3.443	-0.003	700278	0.87%
53	C8	43	57	71	85	99	114		3.369	3.422	3.366	-0.003	3.419	-0.003	672534	0.83%
54	C8=	41	55	69	83	97	112		3.371	3.396	3.368	-0.003	3.393	-0.003	71932	0.09%
55	C7=	41	55	69	70	83	98		3.409	3.437	3.406	-0.003	3.434	-0.003	292860	0.36%
56	C8=	41	55	69	83	97	112		3.487	3.509	3.484	-0.003	3.507	-0.002	77610	0.10%
57	C7/-2	39	53	67	81	96			3.488	3.508	3.485	-0.003	3.506	-0.002	37349	0.05%
58	C7/-4	41	56	79	93	94			3.530	3.550	3.528	-0.002	3.548	-0.002	12506	0.02%
59	C8=	41	55	69	83	97	112		3.582	3.605	3.580	-0.002	3.603	-0.002	106300	0.13%

60	C8	43	55	57	71	99	114		3.585	3.661	3.583	-0.002	3.659	-0.002	947376	1.17%
61	C7/-4	41	56	79	93	94			3.590	3.710	3.588	-0.002	3.708	-0.002	191500	0.24%
62	C8	43	57	71	85	99	114		3.610	3.622	3.608	-0.002	3.620	-0.002	453814	0.56%
63	C8	43	57	70	71	85	99	114	3.661	3.721	3.659	-0.002	3.720	-0.001	780121	0.96%
64	C7/-2	39	53	67	81	96			3.676	3.727	3.674	-0.002	3.726	-0.001	202854	0.25%
65	C8	43	57	71	85	99	114		3.734	3.791	3.733	-0.001	3.790	-0.001	231822	0.29%
66	C8=	41	55	69	83	97	112		3.789	3.817	3.788	-0.001	3.816	-0.001	83481	0.10%
67	C8	43	57	71	85	99	114		3.805	3.940	3.804	-0.001	3.940	0.000	1033435	1.28%
68	Toluen	91	92						3.810	3.915	3.809	-0.001	3.915	0.000	7948033	9.82%
69	C7/-2	39	53	67	81	96			3.874	3.899	3.873	-0.001	3.899	0.000	51218	0.06%
70	C8=	41	55	69	83	97	112		3.912	3.990	3.912	0.000	3.991	0.001	403062	0.50%
71	C8=	41	55	69	83	97	112		4.062	4.318	4.064	0.002	4.324	0.006	932003	1.15%
72	C8/-2	39	53	67	81	95	110		4.167	4.181	4.171	0.004	4.185	0.004	33396	0.04%
73	C8	43	57	71	85	99	114		4.191	4.221	4.195	0.004	4.226	0.005	270706	0.33%
74	C8/-2	39	53	67	81	95	110		4.299	4.325	4.305	0.006	4.331	0.006	92852	0.12%
75	C8=	41	55	69	83	97	112		4.491	4.559	4.500	0.009	4.569	0.010	262214	0.32%
76	C9=	41	69	83	97	111	126		4.492	4.588	4.501	0.009	4.598	0.011	283866	0.35%
77	C9	43	71	85	99	113	128		4.492	4.508	4.501	0.009	4.517	0.009	38948	0.05%
78	C9	43	71	85	99	113	128		4.556	4.578	4.566	0.010	4.588	0.010	48572	0.06%
79	C8/-2	39	53	67	81	95	110		4.590	4.605	4.601	0.011	4.616	0.011	15446	0.02%
80	C9=	41	69	83	97	111	126		4.645	4.926	4.656	0.011	4.952	0.016	401171	0.50%
81	Et Benzen	91	105	106					4.804	4.856	4.818	0.014	4.871	0.015	1755888	2.17%
82	C9	43	71	85	99	113	128		4.816	4.870	4.850	0.014	4.885	0.015	180884	0.22%

83	m+p-Xylen	91	105	106						4.877	4.956	4.892	0.015	4.972	0.016	6618720	8.17%
84	C9	43	71	85	99	113	128			4.906	4.925	4.921	0.015	4.941	0.016	52748	0.07%
85	C9=	41	69	83	97	111	126			4.972	5.084	4.988	0.016	5.100	0.016	183924	0.23%
86	o-Xylen	91	105	106						5.086	5.146	5.102	0.016	5.162	0.016	2736750	3.38%
87	C9=	41	69	83	97	111	126			5.113	5.161	5.129	0.016	5.177	0.016	112279	0.14%
88	C9	43	71	85	99	113	128			5.138	5.159	5.154	0.016	5.175	0.016	78032	0.10%
89	C9=	41	69	83	97	111	126			5.211	5.459	5.226	0.015	5.474	0.015	214003	0.26%
90	C3 Benzen	91	92	105	119	120				5.354	5.382	5.369	0.015	5.397	0.015	92133	0.11%
91	C10/-2	109	110	123	137	138				5.400	6.100	5.415	0.015	6.115	0.015	0	0.00%
92	C10=	69	83	97	111	125	140			5.400	6.210	5.415	0.015	6.225	0.015	379745	0.47%
93	C10	57	71	85	99	113	142			5.400	6.112	5.415	0.015	6.127	0.015	678126	0.84%
94	C3 Benzen	91	92	105	119	120				5.579	5.614	5.594	0.015	5.629	0.015	571333	0.71%
95	C3 Benzen	91	92	105	119	120				5.637	5.732	5.652	0.015	5.747	0.015	4268402	5.27%
96	C3 Benzen	91	92	105	119	120				5.777	5.816	5.792	0.015	5.831	0.015	778193	0.96%
97	C3 Benzen	91	92	105	119	120				5.873	5.934	5.888	0.015	5.949	0.015	3263117	4.03%
98	C4 Benzen	91	92	105	106	119	134			5.982	6.023	5.997	0.015	6.038	0.015	60719	0.08%
99	C4 Benzen	91	92	105	106	119	134			6.071	6.107	6.086	0.015	6.122	0.015	497424	0.61%
100	C3 Benzen	91	92	105	119	120				6.082	6.123	6.097	0.015	6.138	0.015	776999	0.96%
101	C11=	69	83	97	125	139	154			6.138	6.900	6.153	0.015	6.915	0.015	166061	0.21%
102	C11	71	85	99	113	127	156			6.138	6.754	6.153	0.015	6.769	0.015	324662	0.40%
103	Indan	117	118							6.179	6.217	6.194	0.015	6.232	0.015	382862	0.47%
104	Inden	115	116							6.245	6.286	6.260	0.015	6.301	0.015	60477	0.08%
105	C4 Benzen	91	92	105	106	119	134			6.255	6.402	6.270	0.015	6.417	0.015	1817904	2.25%

106	C11/-2	81	95	109	123	137	152			6.400	6.750	6.415	0.015	6.765	0.015		0	0.00%
107	C4 Benzen	91	92	105	106	119	134			6.434	6.558	6.449	0.015	6.573	0.015	1317323	1.63%	
108	C11/-4	79	93	107	121	135	150			6.450	6.700	6.465	0.015	6.715	0.015	42140	0.05%	
109	Me Indan	104	117	131	132					6.479	6.545	6.494	0.015	6.560	0.015	296319	0.37%	
110	C4 Benzen	91	92	105	106	119	134			6.627	6.745	6.612	0.015	6.760	0.015	1013676	1.25%	
111	C12/-2	81	95	109	123	151	166			6.710	7.430	6.725	0.015	7.449	0.019	445	0.00%	
112	C12=	69	83	97	111	139	168			6.710	7.430	6.725	0.015	7.449	0.019	76201	0.09%	
113	C12	71	85	99	113	141	170			6.712	7.330	6.727	0.015	7.347	0.017	181880	0.23%	
114	C5 Benzen	91	105	106	119	133	148			6.798	7.048	6.813	0.015	7.063	0.015	1158186	1.43%	
115	C12/-4	93	107	121	135	149	164			6.800	7.430	6.815	0.015	7.449	0.019	6694	0.01%	
116	C2 Indan	104	117	118	131	145	146			6.834	6.846	6.849	0.015	6.861	0.015	65467	0.08%	
117	Me Indan	104	117	131	132					6.836	6.941	6.851	0.015	6.956	0.015	725115	0.90%	
118	Me Inden	115	129	130						6.903	6.973	6.918	0.015	6.988	0.015	227195	0.28%	
119	C13/-2	81	95	109	123	165	180			7.000	7.760	7.015	0.015	7.784	0.024	0	0.00%	
120	C13=	69	83	97	111	153	182			7.000	7.760	7.015	0.015	7.784	0.024	82801	0.10%	
121	C2 Indan 8	104	117	118	131	145	146			7.089	7.207	7.104	0.015	7.222	0.016	430159	0.53%	
122	Nafalen	102	128							7.113	7.182	7.128	0.015	7.197	0.015	680168	0.84%	
123	C5 Benzen	91	105	106	119	133	148			7.159	7.198	7.174	0.015	7.213	0.015	214964	0.27%	
124	Benzotofen	133	134							7.176	7.210	7.191	0.015	7.226	0.016	117429	0.15%	
125	C5 Benzen	91	105	106	119	133	148			7.226	7.251	7.242	0.016	7.267	0.016	74124	0.09%	
126	C6 Benzenr	91	105	106	119	133	162			7.300	7.320	7.317	0.017	7.337	0.017	69597	0.09%	
127	MMT	55	79	134	162	218				7.300	7.820	7.317	0.017	7.844	0.024	82401	0.10%	

128	C6 Benzen	91	105	106	119	133	162		7.366	7.500	7.384	0.018	7.520	0.020		260793	0.32%
129	C2/-8	104	117	118	131	145	146		7.376	7.410	7.394	0.018	7.429	0.019		144073	0.18%
130	C2 Inden	115	129	143	144				7.400	7.604	7.419	0.019	7.626	0.022		185620	0.23%
131	C2 Indan	104	117	118	131	145	146		7.465	7.494	7.485	0.020	7.514	0.020		148372	0.18%
132	C2 Indan	104	117	118	131	145	146		7.547	7.587	7.568	0.021	7.609	0.022		136473	0.17%
133	C3 Inden	115	129	143	157	158			7.600	7.730	7.622	0.022	7.754	0.024		58298	0.07%
134	C5 Benzen	91	105	106	119	133	148		7.631	7.652	7.653	0.022	7.675	0.023		42922	0.05%
135	C13	71	85	99	113	155	184		7.645	7.660	7.668	0.023	7.683	0.023		36141	0.05%
136	C2 Indan 4-8	104	117	118	131	145	146		7.652	7.676	7.675	0.023	7.699	0.023		72406	0.09%
137	C3 Inden	117	131	145	159	160			7.664	7.723	7.687	0.023	7.747	0.024		96291	0.12%
138	C1 Benzotio	145	147	148					7.701	7.849	7.724	0.023	7.873	0.024		255718	0.32%
139	2Me Nafalen	141	142						7.722	7.770	7.746	0.024	7.794	0.024		1030117	1.27%
140	1Me Nafalen	141	142						7.820	7.861	7.844	0.024	7.885	0.024		410403	0.51%
141	C2 Nafalen	141	156						8.283	8.382	8.307	0.024	8.406	0.024		39022	0.05%
142	Fenantren	178							9.500	10.00	9.524	0.024	10.024	0.024		0	0.00%
													Sum =			80972353	100.00%

- a) "Rule"-nummer, heltallsindeks
- b) Forbindelses- eller forbindelsesgruppe-"Rule" gjelder for for eksempel:
- C3= vedrører olefin eller sykloparafin med 3 karbonatomer
- C5/-2 vedrører diolefin, dicykloparafin eller cykloolefin med 5 karbonatomer
- C5/-4 vedrører triolefin, tricykloparafin, dicykloolefin, cyklodiolefin med til sammen 5 karbonatomer
- C1 Benzotio metylsubstituert benzotiofen ($C_nH_{2n-10}S$)
- c) Massene som brukes i "Rule" [inntil n kan være angitt, hvor n er et heltall som er lik antallet masser som ble sveipet under tidsintervallet (d til e), enten i totalsveipemodus eller i utvalgt ionovervåkingsmodus]
- d) Startretensjonstiden i minutter.
- e) Sluttretensjonstiden i minutter
- f) Korrigert startretensjonstid, i minutter
- g) Korrigering = differanse mellom Start og CStart (i minutter)
- h) Korrigert slutt-tid, i minutter
- i) Korrigering = differanse mellom Slutt og CSlutt (i minutter)
- j) "Abundance", både som samlet sum og som normalisert prosentandel, på grunnlag av "Chemist's Rules".

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved regulering eller overvåking av kjemiske eller raffineringprosesser som benytter seg av råstoffer og/eller fremstiller produkter som har et kokepunkt på under 350°C, omfattende å:

(a) velge minst én fysisk, sansemessig, ytelsesmessig eller kjemisk egenskap for minst ett råstoff, en mellomproduktstrøm eller et prosessprodukt;

k a r a k t e r i s e r t ved at fremgangsmåten inneholder følgende tilleggstrinn:

(b) velge referanseprøver, hvilke referanseprøver inneholder de karakteristiske forbindelsestyper som foreligger i det minst ene råstoff, mellomproduktstrømmen eller produktet, og som har kjente verdier for egenskapen eller egenskapene som ble valgt i trinn (a);

(c) fremstille et treningssett ved trinnene å:

(1) injisere hver referanseprøve i en gasskromatograf som har et grensesnitt til et massespektrometer, hvilket forårsaker en i det minste delvis separasjon av hydrokarbonblandingen i sine kjemiske bestanddeler;

(2) innføre de kjemiske bestanddeler av hver referanseprøve i massespektrometret, under dynamiske strømningsbetingelser;

(3) for hver referanseprøve, å erholde en serie tidsopløste massekromatogrammer;

(4) kalibrere massekromatogrammene for å korrigere retensjonstidene;

- (5) velge en serie korrigerede retensjonstidsrammer;
 - (6) for hver retensjonstidsramme, å velge en serie molekylære ioner og/eller fragmentioner, hvilke ioner er representative for karakteristiske forbindelser eller forbindelsesklasser som man forventer å forefinne innen retensjonstidsrammen;
 - (7) registrere den samlede mengde av hver karakteristiske forbindelse eller forbindelsesgruppe som ble valgt i trinn c(6);
 - (8) omgjøre dataen fra trinnene c(6) og c(7) til en X-blokkmatrise;
 - (9) omgjøre egenskapsdataen som ble valgt i trinn (a), for referanseprøvene som ble valgt i trinn (b), til en Y-blokkmatrise;
 - (10) analysere dataen fra trinnene c(8) og c(9) ved multivariate korrelasjonsteknikker, så som "Partial Least Squares", "Principal Component Regression" eller "Ridge Regression", for å gi en serie av koeffisienter;
- (d) behandle minst én prøve av et mellomprodukt, produkt eller råstoff fra en raffineringssprosess eller en kjemisk prosess ifølge trinnene c(1) til c(3) på samme måte som referanseprøven, for å gi en serie tidsoppløste massekromatogrammer;
 - (e) gjenta trinnene c(4) til c(8) for hvert massekromatogram fra trinn (d);
 - (f) multiplisere matrisen fra trinn (e) med koeffisientene fra trinn c(10) for å gi en forutsagt verdi for egenskapen eller egenskapene av prøven eller prøvene fra raffineringssprosessen eller den kjemiske prosess; og

(g) bruke den forutsagte verdi for egenskapen eller egenskapene av prøven eller prøvene fra raffineringprosessen eller den kjemiske prosess, for å regulere raffineringprosessen eller den kjemiske prosess.

2. Fremgangsmåten ved krav 1, hvori nevnte prosess regulerer blandingen av et flertall blandingsråstoffer som hver har et kokepunkt på mindre enn 350°C, til minst ett blandingsprodukt, og som omfatter å:

(a) velge minst én fysisk, sansemessig, ytelsesmessig eller kjemisk egenskap av minst ett blandingsråstoff eller et blandingsprodukt;

k a r a k t e r i s e r t ved at fremgangsmåten inneholder følgende tilleggstrinn:

(b) velge referanseprøver, hvilke referanseprøver inneholder de karakteristiske forbindelsestyper som foreligger i det minst ene blandingsråstoff eller blandingsprodukt, og som kan ha kjente verdier for egenskapen eller egenskapene som ble valgt i trinn (a);

(c) fremstille et treningssett ved trinnene å:

(1) injisere hver referanseprøve i en gasskromatograf som har et grensesnitt til et massespektrometer, hvilket forårsaker en i det minste delvis separasjon av hydrokarbonblandingen i sine kjemiske bestanddeler;

(2) innføre de kjemiske bestanddeler av hver referanseprøve i massespektrometret, under dynamiske strømningsbetingelser;

(3) for hver referanseprøve, å erholde en serie tidsopløste massekromatogrammer;

- (4) kalibrere massekromatogrammene for å korrigere retensjonstidene;
 - (5) velge en serie korrigerede retensjonstidsrammer;
 - (6) for hver retensjonstidsramme, å velge en serie molekylære ioner og/eller fragmentioner, hvilke ioner er representative for karakteristiske forbindelser eller forbindelsesklasser som man forventer å forefinne innen retensjonstidsrammen;
 - (7) registrere den samlede mengde av hver karakteristiske forbindelse eller forbindelsesgruppe som ble valgt i trinn c(6);
 - (8) omgjøre dataen fra trinnene c(6) og c(7) til en X-blokkmatrise;
 - (9) omgjøre egenskapsdataen som ble valgt i trinn (a), for referanseprøvene som ble valgt i trinn (b), til en Y-blokkmatrise;
 - (10) analysere dataen fra trinnene c(8) og c(9) ved multivariate korrelasjonsteknikker, så som "Partial Least Squares", "Principal Component Regression" eller "Ridge Regression", for å gi en serie av koeffisienter;
- (d) behandle minst én prøve av et blandingsråstoff eller blandingsprodukt ifølge trinnene c(1) til c(3) på samme måte som referanseprøven, for å gi en serie tidsoppløste massekromatogrammer;
 - (e) gjenta trinnene c(4) til c(8) for hvert massekromatogram fra trinn (d);
 - (f) multiplisere matrisen fra trinn (e) med koeffisientene fra trinn c(10) for å gi en forutsagt verdi for egenskapen

eller egenskapene av den minst ene prøve av et blandingsråstoff eller et blandingsprodukt; og

(g) bruke den forutsagte verdi for egenskapen eller egenskapene av den minst ene prøve av blandingsråstoffet eller blandingsproduktet for å regulere mengden av blandingsråstoffet i blandingsproduktet.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor gasskromatografen er en kapillær-gasskromatograf, og massespektrometret er et kvadrupol-massespektrometer.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor gasskromatografen og massespektrometret drives under repeterbare betingelser.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor utvalget av en serie av molekylære ioner og/eller fragmentioner som er karakteristiske for forbindelser eller forbindelsesklasser, utføres ved bruk av "Chemist's Rules".

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor utvalget av en serie av molekylære ioner og/eller fragmentioner som er karakteristiske for forbindelser eller forbindelsesklasser, utføres ved bruk av "Hydrocarbon Type Analysis".

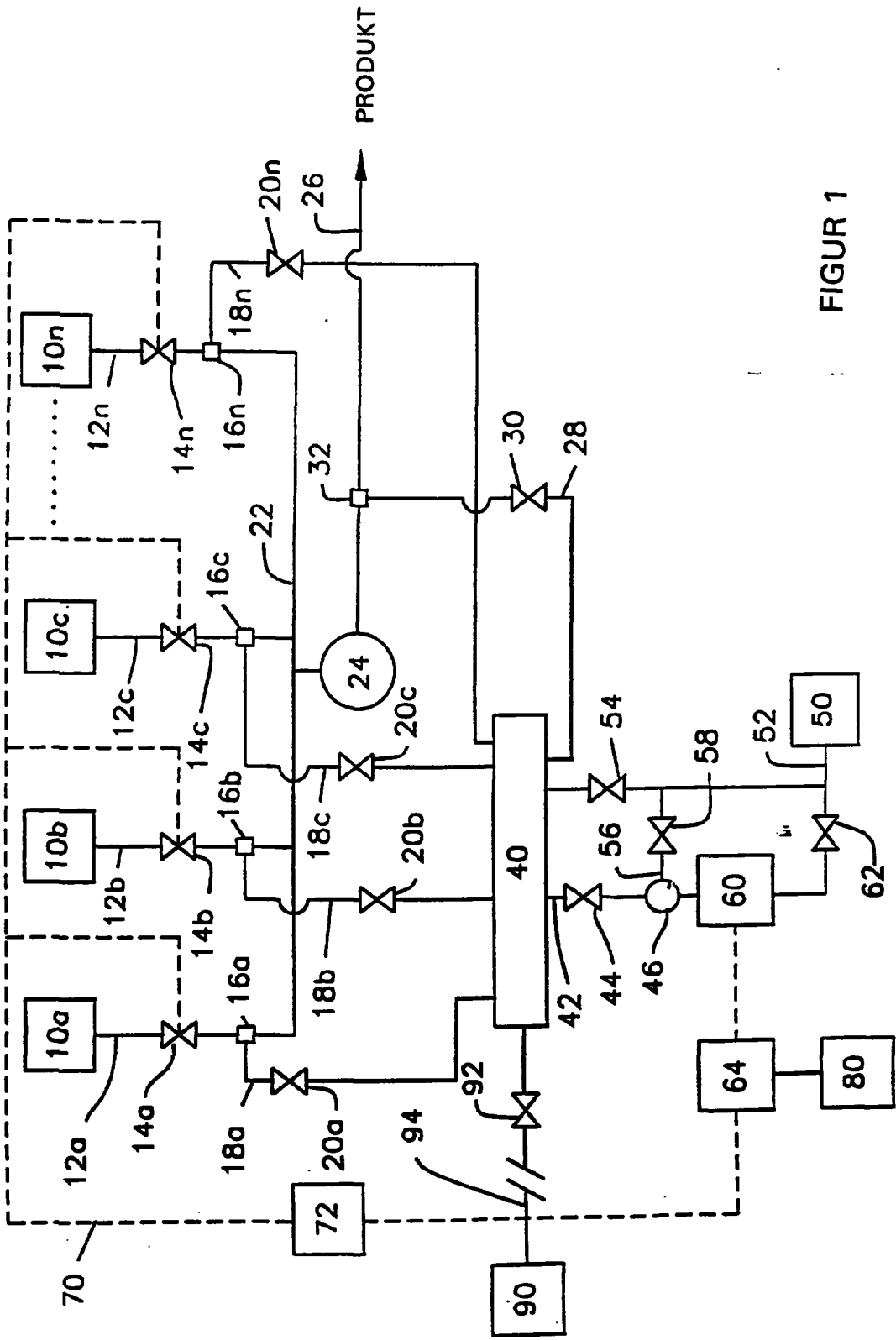
7. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor dataen fra gasskromatografen og massespektrometret lagres i en datamaskin.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor dataen fra trinnene (c) til (f) behandles med datamaskin.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor man velger andre ytelsesmessige, sansemessige, kjemiske eller fysiske egenskaper av hydrokarbonblandingen.

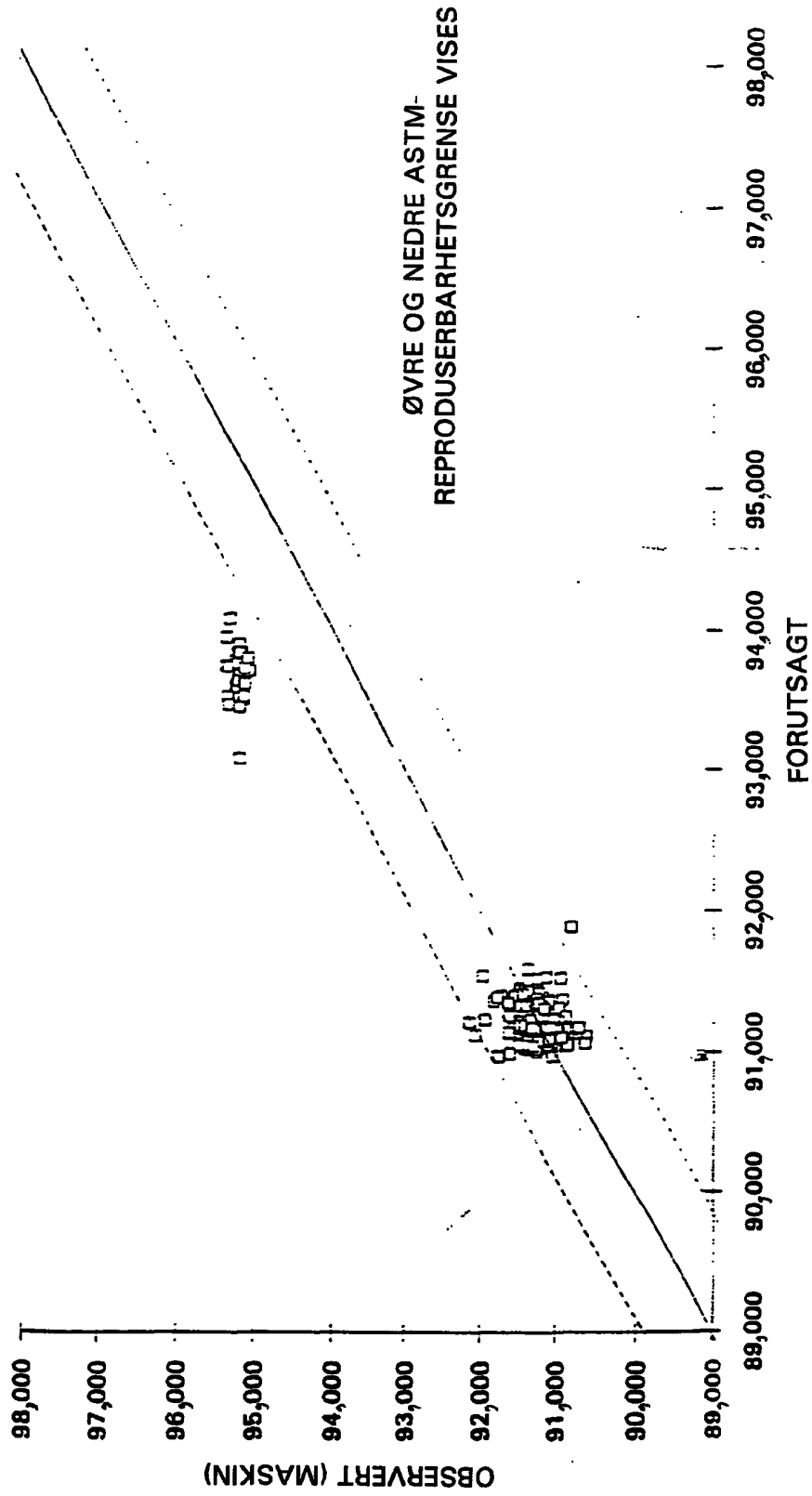
10. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor dataen er kollinear.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor den multivariate korrelasjonsteknikk er "Partial Least Squares".

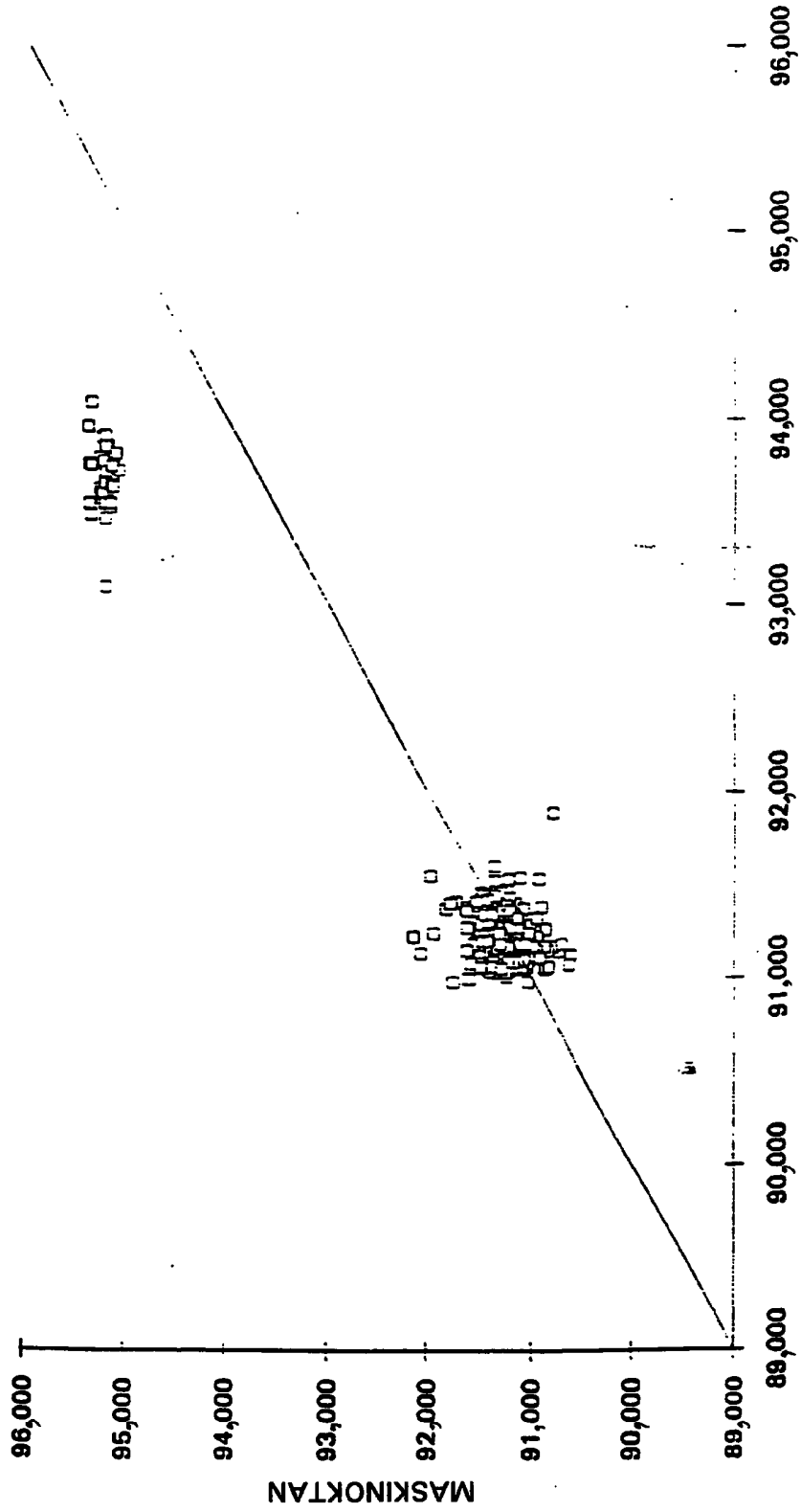


FIGUR 1

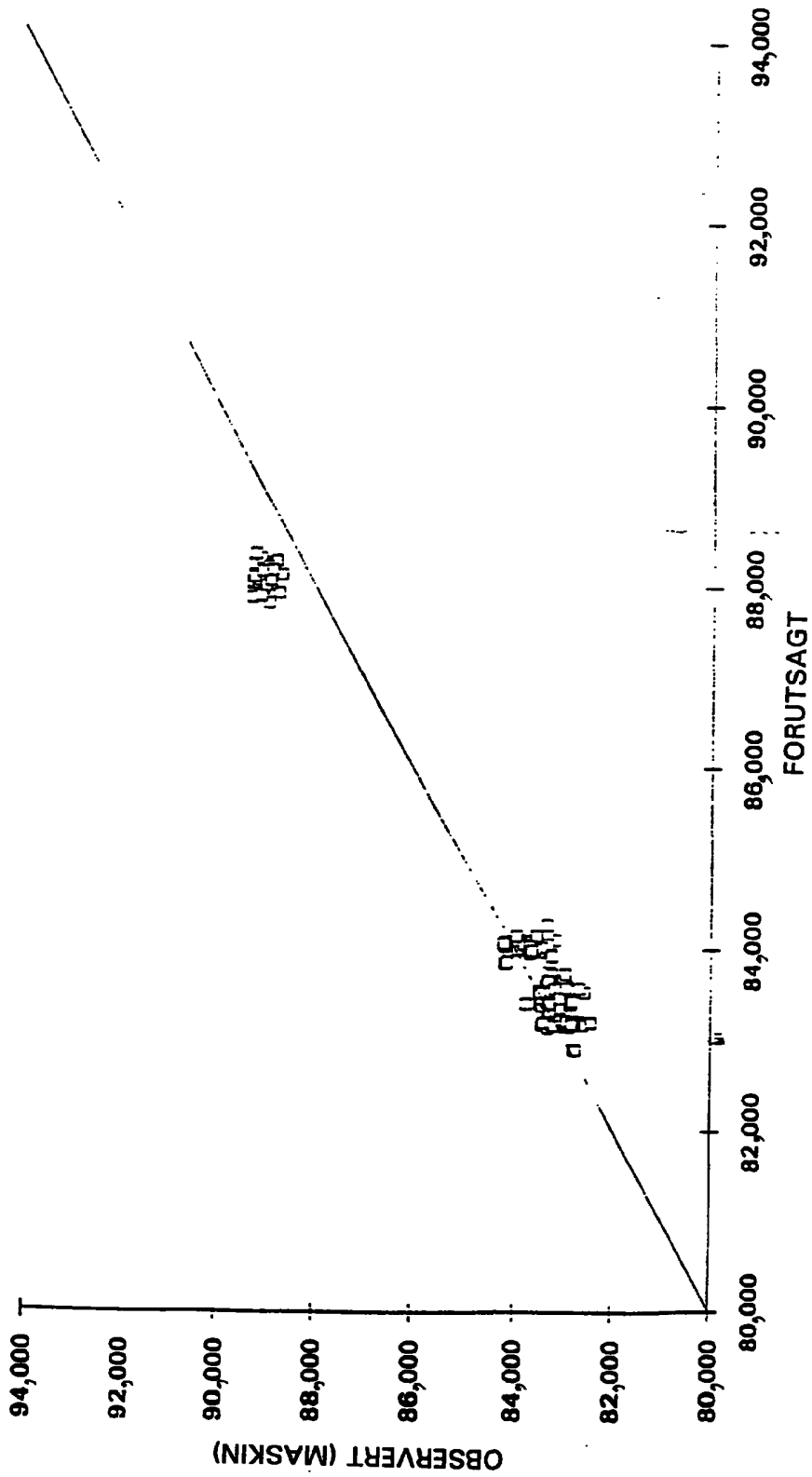
FIGUR 2
RON-MASKINVERDI MOT MODELLFORUTSIGELSE
FOR TRENINGSETTET



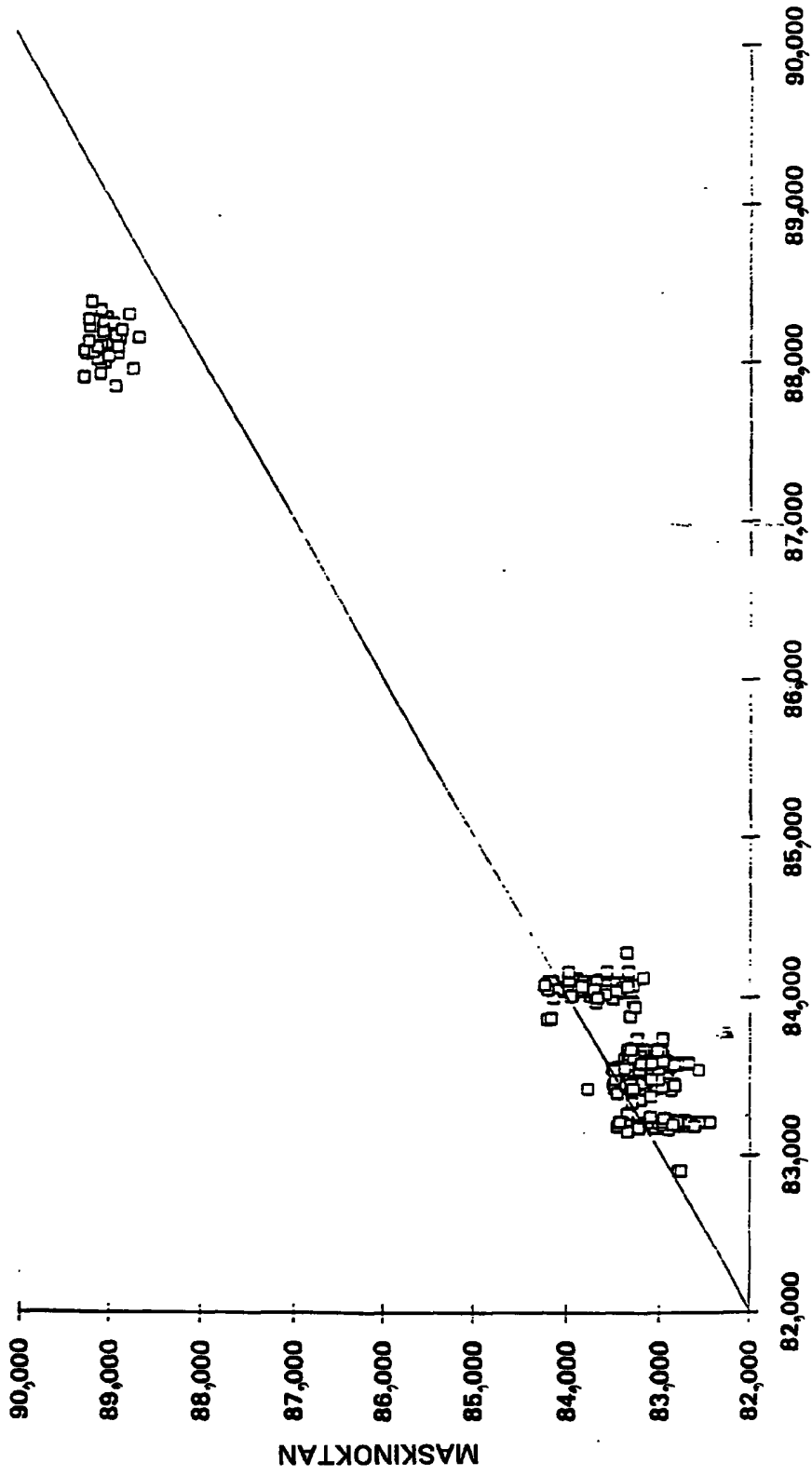
FIGUR 3
RON-FEIL: TESTSETT



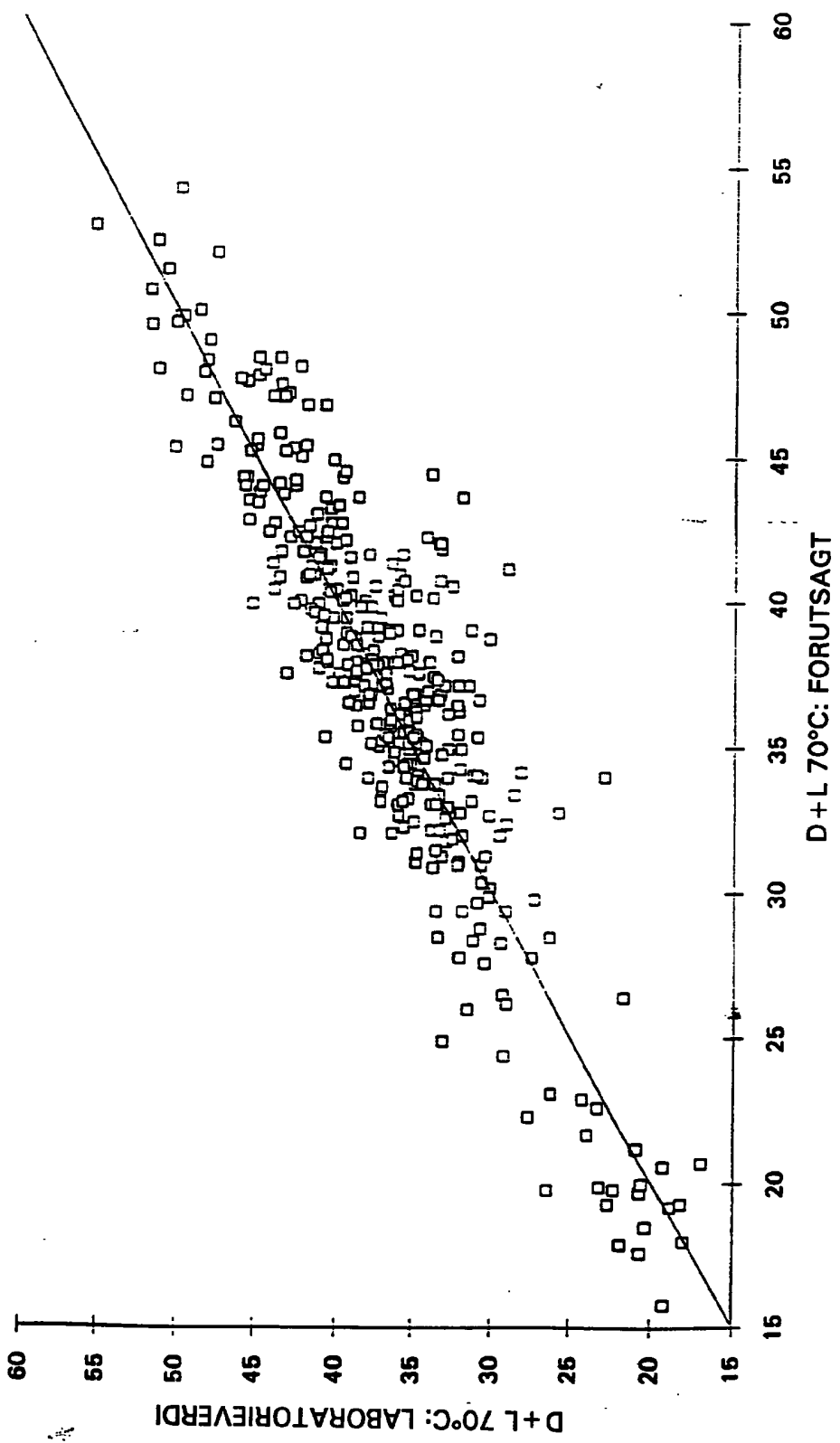
FIGUR 4
MON-MASKINVERDI MOT MODELLFORUTSIGELSE
FOR TRENINGSETTET



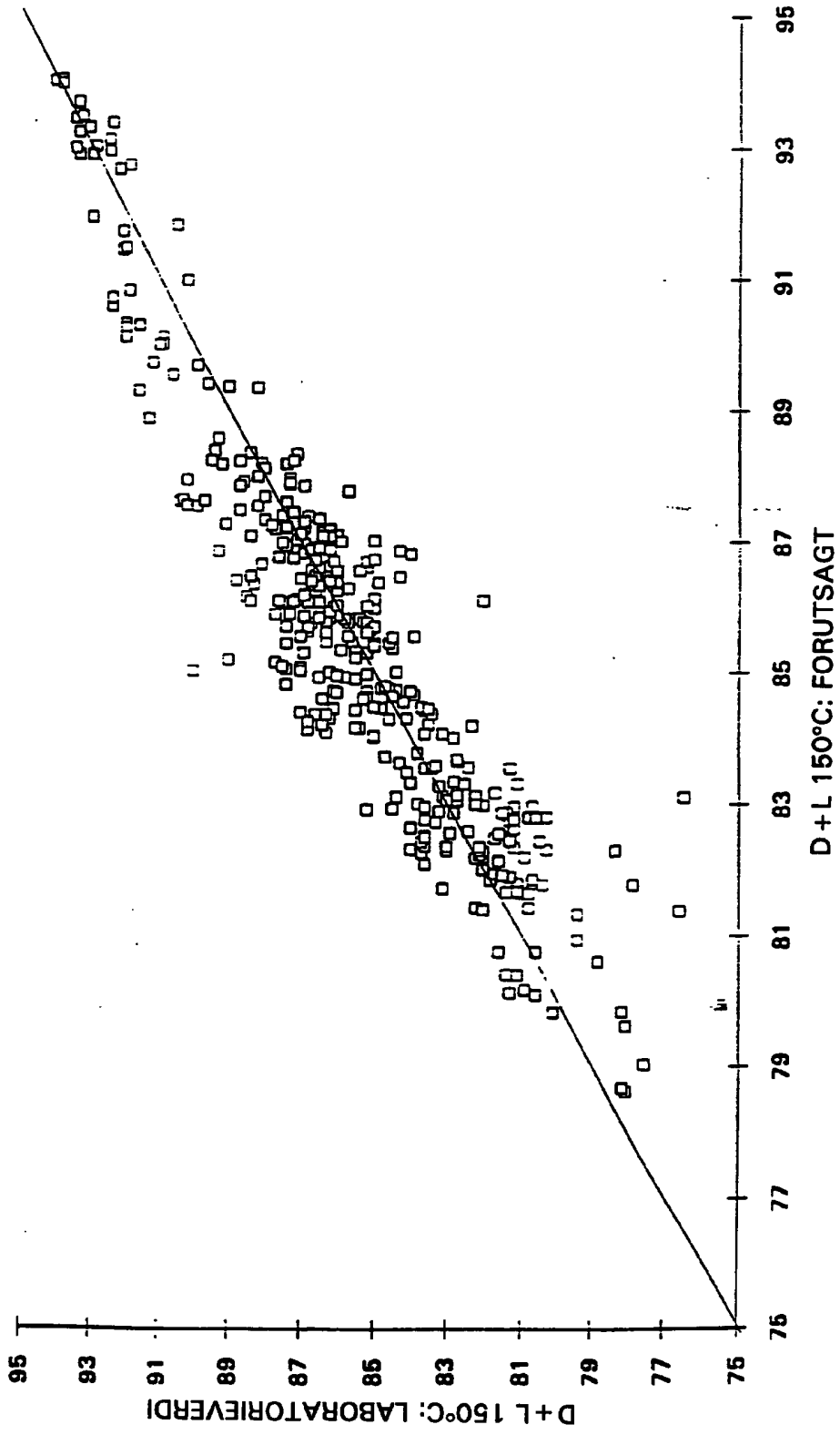
FIGUR 5
MON-FEIL



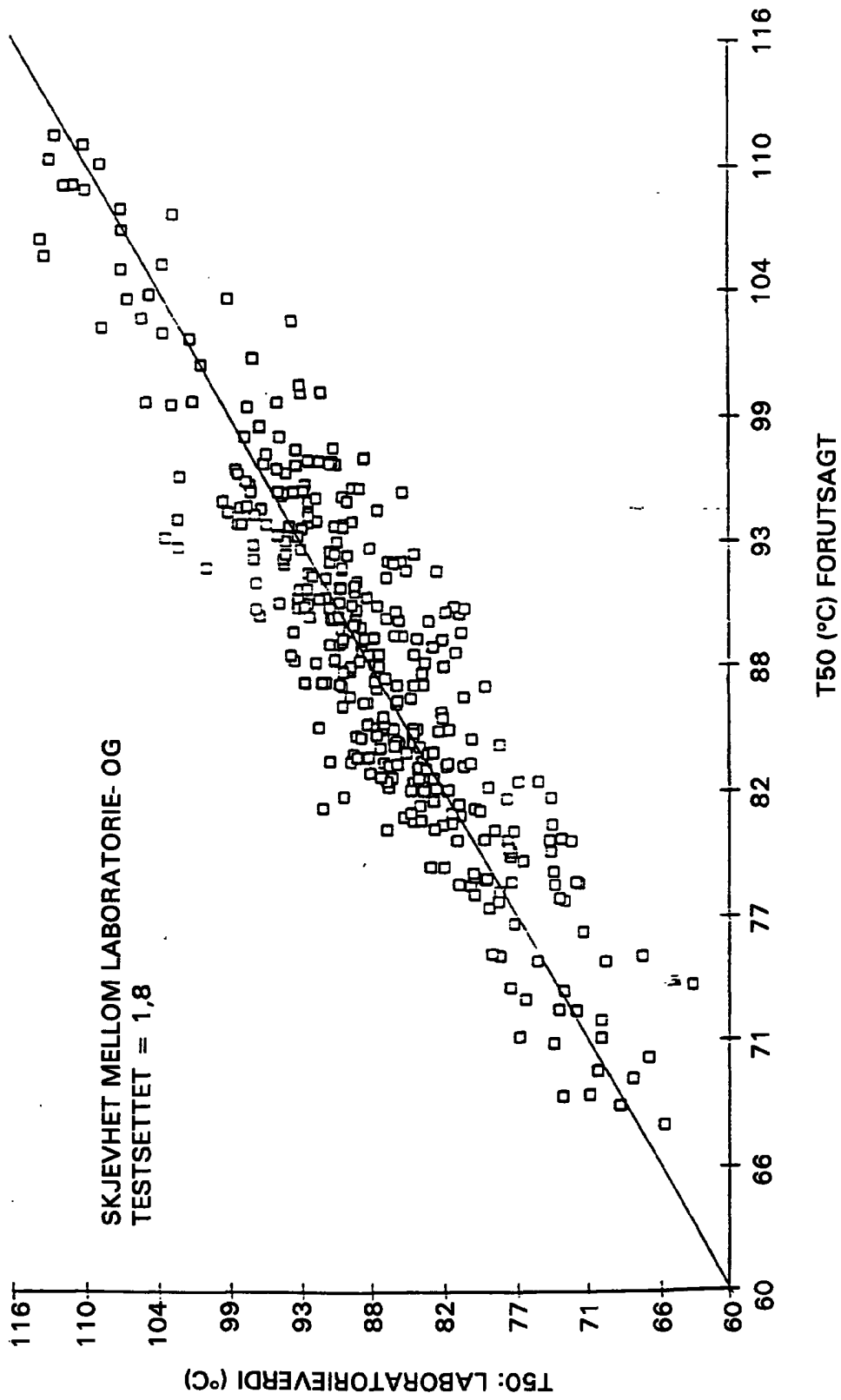
FIGUR 6
FORUTSAGT MOT MÅLT D + L 70°C-VERDI



FIGUR 7
FORUTSAGT MOT MÅLT D + L 150°C-VERDI



FIGUR 8
FORUTSAGT MOT MÅLT T50-VERDI (°C)



FIGUR 9
FORUTSAGT MOT MÅLT T90-VERDI

