

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G05D 21/02

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97181653.0

[43]公开日 2000年2月23日

[11]公开号 CN 1245570A

[22]申请日 1997.12.31 [21]申请号 97181653.0

[30]优先权

[32]1996.12.31 [33]US [31]60/034,614

[86]国际申请 PCT/US97/23734 1997.12.31

[87]国际公布 WO98/29787 英 1998.7.9

[85]进入国家阶段日期 1999.8.3

[71]申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72]发明人 M·F·麦克唐纳 R·L·朗
C·J·托马斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书8页 说明书9页 附图页数5页

[54]发明名称 化学加工车间的在线控制

[57]摘要

一个对控制产品性能的工艺参数实施在线监控和控制的、生产卤代丁基橡胶的加工车间。该车间装有一个不需从工艺流程中提取任何试样物质的现场测量系统。该系统采用了一台傅立叶变换近红外(FTNIR)光谱仪，纤维光缆、一个测量溶液粘度的粘度计以及一台测定温度的电阻温度计(RTD)。采用一种受约束主光谱分析(Constrained Principal Spectral Analysis)程序的在线实时分析仪系统能预测聚合物产品的性能，并向工艺控制系统提供利用聚合物物理性能与这些光谱测量数据及流体粘度与温度测量值之间相互关系的数据分析。以产品的预测性能与要求性能之间的差值作为控制工艺参数。本方法可用于各种不同的化学加工车间。

权利要求书

1. 一种生产性能 P 的要求值为 D 的产品的在线工艺控制方法，该方法包括：

获得所述工艺中至少一个中间步骤的一组标定样的带有测量误差的一组测定光谱；

对测定光谱中的测量误差进行校正，得到所述标定样的一组校正光谱；

确定一组使所述每一标定样的校正光谱与一组标准正交基函数相联系的权重；

得到所述每一标定样的所述性能 P 的数值；

建立使所述性能 P 的数值与该组权重相联系的预测模型；

测量所述工艺中至少一个中间步骤的一个受试试样的光谱；

得到所述至少一个中间步骤中的所述受试试样的校正光谱；

根据所述预测模型和所述受试试样的校正光谱，确定所述受试试样的所述性能 P 的估算值 E，以及

利用算得的所述估算值 E 与所述要求值 D 之间的差值控制所述过程。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述产品包括一种聚合物。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述测定光谱选自喇曼光谱、核磁共振谱及红外光谱。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述测定光谱包括近红外区吸收光谱。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述预测模型是以线性最小二乘方回归法建立的。

6. 权利要求 3 的方法，其中所述工艺包括选自下列的一种工艺过程：聚合，蒸汽裂化，烯烃提纯，芳烃提纯，异构化，催化裂化，催化重整，氢化，氧化，部分氧化，脱水，水合，硝化，环氧化，蒸馏，燃烧，烷基化，中和，胺化，酯化，二聚作用，膜分离，羧基化，酮基化，加氢甲酰化，低聚作用，热解，磺化，结晶，吸附，萃取蒸馏，加氢脱

烷基作用，脱氢作用，芳构化，环化，热裂化，加氢脱硫作用，加氢脱氮作用，过氧化，脱灰作用以及卤化作用。

7. 权利要求 4 的方法，其中所述工艺包括选自下列的一种工艺过程：聚合，蒸汽裂化，烯烃提纯，芳烃提纯，异构化，催化裂化，催化重整，氢化，氧化，部分氧化，脱水，水合，硝化，环氧化，蒸馏，燃烧，烷基化，中和，胺化，酯化，二聚作用，膜分离，羧基化，酮基化，加氢甲酰化，低聚作用，热解，磺化，结晶，吸附，萃取蒸馏，加氢脱烷基作用，脱氢作用，芳构化，环化，热裂化，加氢脱硫作用，加氢脱氮作用，过氧化，脱灰作用以及卤化作用。

8. 权利要求 6 的方法，其中所述表征标定样的所述校正吸收光谱的标准正交基函数组包括由奇异值分解确定的本征光谱。

9. 权利要求 7 的方法，其中所述表征标定样的所述校正吸收光谱的标准正交基函数组是由奇异值分解确定的本征光谱。

10. 权利要求 8 的方法，其中所述性能 P 选自门尼粘度，聚合物不饱和度，共聚单体结合量，卤素含量，聚合物浓度，单体浓度，分子量，熔体指数，聚合物密度，物流成分组成，产品含水量以及分子量分布。

11. 权利要求 9 的方法，其中所述性能 P 选自门尼粘度，聚合物不饱和度，共聚单体结合量，卤素含量，聚合物浓度，单体浓度，分子量，熔体指数，聚合物密度，物流成分组成，产品含水量以及分子量分布。

12. 权利要求 9 的方法，其中所述近红外光谱的测量是用傅立叶变换近红外（FTNIR）光谱仪进行的。

13. 权利要求 11 的方法，其中所述近红外光谱的测量是用傅立叶变换近红外（FTNIR）光谱仪进行的。

14. 权利要求 10 的方法，其中对所述受试试样的所述光谱测定至少每两分钟一次。

15. 权利要求 11 的方法，其中对所述受试试样的所述光谱测定至少每两分钟一次。

16. 一种生产性能 P 的要求值为 D 的产品的在线工艺控制方法，该方法包括：

获得所述工艺中至少一个中间步骤的一组标定样的带有测量误差的

一组测定光谱；

对测定光谱中的测量误差进行校正，得到所述标定样的一组校正光谱；

确定一组使所述每一标定样的校正光谱与一组标准正交基函数相联系的权重；

得到所述校正样的至少一种其它性能值；

得到所述每一标定样的所述性能 P 的数值；

建立使所述性能 P 的数值与该组权重和所述标定试样的至少一种其它性能值相联系的预测模型；

测定所述工艺中至少一个中间步骤的一个受试试样的光谱及所述至少一种其它性能；

得到所述至少一个中间步骤中的所述受试试样的校正光谱；

根据所述预测模型受试试样的所述校正光谱和至少一种其它性能值，确定该受试试样的所述性能 P 的估算值 E；以及

利用算得的所述估算值 E 与所述要求值 D 之间的差值控制所述工艺。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述至少一种其它性能选自温度，粘度，压力，密度，折光指数，pH 值，电导以及介电常数。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述产品包括一种聚合物。

19. 权利要求 17 的方法，其中所述光谱选自喇曼光谱，核磁共振谱及红外光谱。

20. 权利要求 17 的方法，其中所述测定光谱包括近红外区的吸收光谱。

21. 权利要求 20 的方法，其中所述预测模型是以线性最小二乘方回归法建立的。

22. 权利要求 19 的方法，其中所述工艺包括选自下列的一种工艺过程：聚合，蒸汽裂化，烯烃提纯，芳烃提纯，异构化，催化裂化，催化重整，氢化，氧化，部分氧化，脱水，水合，硝化，环氧化，蒸馏，燃烧，烷基化，中和，胺化，酯化，二聚作用，膜分离，羧基化，酮基化，加氢甲酰化，低聚作用，热解，磺化，结晶，吸附，萃取蒸馏，加氢脱

烷基作用，脱氢作用，芳构化，环化，热裂化，加氢脱硫作用，加氢脱氮作用，过氧化，脱灰作用以及卤化作用。

23. 权利要求 20 的方法，其中所述工艺包括选自下列的一种工艺过程：聚合，蒸汽裂化，烯烃提纯，芳烃提纯，异构化，催化裂化，催化重整，氢化，氧化，部分氧化，脱水，水合，硝化，环氧化，蒸馏，燃烧，烷基化，中和，胺化，酯化，二聚作用，膜分离，羧基化，酮基化，加氢甲酰化，低聚作用，热解，磺化，结晶，吸附，萃取蒸馏，加氢脱烷基作用，脱氢作用，芳构化，环化，热裂化，加氢脱硫作用，加氢脱氮作用，过氧化，脱灰作用以及卤化作用。

24. 权利要求 20 的方法，其中所述表征标定样的所述校正吸收光谱的标准正交基函数组包括由奇异值分解确定的本征光谱。

25. 权利要求 21 的方法，其中所述表征标定样的所述校正吸收光谱的标准正交基函数组包括由奇异值分解确定的本征光谱。

26. 权利要求 22 的方法，其中所述性能 P 选自门尼粘度，聚合物不饱和度，共聚单体结合量，卤素含量，聚合物浓度，单体浓度，分子量，熔体指数，聚合物密度，物流成分组成，产品含水量以及分子量分布。

27. 权利要求 23 的方法，其中所述性能 P 选自门尼粘度，聚合物不饱和度，共聚单体结合量，卤素含量，聚合物浓度，单体浓度，分子量，熔体指数，聚合物密度，物流成分组成，产品含水量以及分子量分布。

28. 权利要求 23 的方法，其中所述近红外光谱的测量是用傅立叶变换近红外（FTNIR）光谱仪进行的。

29. 权利要求 25 的方法，其中所述红外光谱的测量是用傅立叶变换近红外（FTNIR）光谱仪进行的。

30. 权利要求 24 的方法，其中对所述受试试样的所述光谱测定至少每两分钟一次。

31. 权利要求 25 的方法，其中对所述受试试样的所述光谱测定至少每两分钟一次。

32. 一种生产性能 P 的要求值为 D 的产品的加工车间、该加工车间包括：

第一种装置，这种装置用来测定该工艺中至少一个中间步骤中带有

测量误差的光谱，从而得到一组标定样的一组测定光谱和一个受试试样的测定光谱；

第二种装置，这种装置用来测量所述每个标定样的所述性能 P 值；以及

一台适于进行下述运算的计算机；

校正所述标定样和所述受试试样测定光谱的测量误差，给出一组校正光谱；

导出使所述标定样的所述校正光谱与所述标定样的所述性能 P 的测定值相联系的预测模型；

根据预测模型和所述受试试样的所述校正光谱，预测该受试试样所述性能 P 的预测值 E；以及

利用算得的所述预测值 E 与所述要求值 D 的差值控制该加工车间。

33. 权利要求 32 的方法，其中所述产品包括一种聚合物。

34. 权利要求 32 的方法，其中所述测定光谱选自喇曼光谱，核磁共振谱及红外光谱。

35. 权利要求 32 的方法，其中所述测定光谱包括近红外区的吸收光谱。

36. 权利要求 35 的方法，其中所述预测模型是由线性最小二乘方回归法建立的。

37. 权利要求 34 的方法，其中所述工艺包括选自下列的一种工艺过程：聚合，蒸汽裂化，烯烃提纯，芳烃提纯，异构化，催化裂化，催化重整，氢化，氧化，部分氧化，脱水，水合，硝化，环氧化，蒸馏，燃烧，烷基化，中和，胺化，酯化，二聚作用，膜分离，羧基化，酮基化，加氢甲酰化，低聚作用，热解，磺化，结晶，吸附，萃取蒸馏，加氢脱烷基作用，脱氢作用，芳构化，环化，热裂化，加氢脱硫作用，加氢脱氮作用，过氧化，脱灰作用以及卤化作用。

38. 权利要求 35 的方法，其中所述工艺包括选自下列的一种工艺过程：聚合，蒸汽裂化，烯烃提纯，芳烃提纯，异构化，催化裂化，催化重整，氢化，氧化，部分氧化，脱水，水合，硝化，环氧化，蒸馏，燃烧，烷基化，中和，胺化，酯化，二聚作用，膜分离，羧基化，酮基化，

加氢甲酰化，低聚作用，热解，磺化，结晶，吸附，萃取蒸馏，加氢脱烷基作用，脱氢作用，芳构化，环化，热裂化，加氢脱硫作用，加氢脱氮作用，过氧化，脱灰作用以及卤化作用。

39. 权利要求 37 的方法，其中所述性能 P 选自门尼粘度，聚合物不饱和度，共聚单体结合量，卤素含量，聚合物浓度，单体浓度，分子量，熔体指数，聚合物密度，物流成分组成，产品含水量以及分子量分布。

40. 权利要求 38 的方法，其中所述性能 P 选自门尼粘度，聚合物不饱和度，共聚单体结合量，卤素含量，聚合物浓度，单体浓度，分子量，熔体指数，聚合物密度，物流成分组成，产品含水量以及分子量分布。

41. 权利要求 39 的方法，其中所述近红外光谱的测量是用傅立叶变换近红外 (FTNIR) 光谱仪进行的。

42. 权利要求 40 的方法，其中所述近红外光谱的测量是用傅立叶变换近红外 (FTNIR) 光谱仪进行的。

43. 一种经许多加工步骤生产性能 P 的要求值为 D 的产品的加工车间，该加工车间包括：

第一种装置，这种装置用来测定该工艺中至少一个中间步骤中的试样的带有测量误差的光谱，从而得到一组标定样的一组测定光谱和一个受试试样的测定光谱；

第二种装置，这种装置用来测量所述每个标定样的所述性能 P 值；

第三种装置，这种装置用来得到所述标定样和所述受试试样的至少一种其它性能；以及

一台适用进行下述运算的计算机；

校正所述标定样和所述受试试样测定光谱的测量误差，给出一组校正光谱；

导出使所述标定样的所述校正光谱和所述至少一种其它性能数值与所述标定样的所述性能 P 的所述测定值相联系的预测模型；

根据预测模型及所述受试试样的校正光谱和所述至少一种其它性能的数值，预测该受试试样的所述性能 P 的预测值 E；以及

利用算得的所述预测值 E 与所述要求值 D 的差值控制加工车间。

44. 权利要求 43 的方法，其中所述至少一种其它性能选自温度，粘

度，压力，密度，折光指数，pH值，电导以及介电常数。

45. 权利要求 43 的方法，其中所述产品包括一种聚合物。

46. 权利要求 43 的方法，其中所述光谱选自喇曼光谱，核磁共振谱以及红外光谱。

47. 权利要求 43 的方法，其中所述测定光谱包括近红外区的吸收光谱。

48. 权利要求 45 的方法，其中所述预测模型是以线性最小二乘方回归法建立的。

49. 权利要求 44 的方法，其中所述工艺包括选自下列的一种工艺过程：聚合、蒸汽裂化，烯烃提纯，芳烃提纯，异构化，催化裂化，催化重整，氢化，氧化，部分氧化，脱水，水合，硝化，环氧化，蒸馏，燃烧，烷基化，中和，胺化，酯化，二聚作用，膜分离，羧基化，酮基化，加氢甲酰化，低聚作用，热解，磺化，结晶，吸附，萃取蒸馏，加氢脱烷基作用，脱氢作用，芳构化，环化，热裂化，加氢脱硫作用，加氢脱氮作用，过氧化，脱灰作用以及卤化作用。

50. 权利要求 45 的方法，其中所述工艺包括选自下列的一种工艺过程：聚合，蒸汽裂化，烯烃提纯，芳烃提纯，异构化，催化裂化，催化重整，氢化，氧化，部分氧化，脱水，水合，硝化，环氧化，蒸馏，燃烧，烷基化，中和，胺化，酯化，二聚作用，膜分离，羧基化，酮基化，加氢甲酰化，低聚作用，热解，磺化，结晶，吸附，萃取蒸馏，加氢脱烷基作用，脱氢作用，芳构化，环化，热裂化，加氢脱硫作用，加氢脱氮作用，过氧化，脱灰作用以及卤化作用。

51. 权利要求 47 的方法，其中所述性能 P 选自门尼粘度，聚合物不饱和度，共聚单体结合量，卤素含量，聚合物浓度，单体浓度，分子量，熔体指数，聚合物密度，物流成分组成，产品的含水量以及分子量分布。

52. 权利要求 48 的方法，其中所述性能 P 选自门尼粘度，聚合物不饱和度，共聚单体结合量，卤素含量，聚合物浓度，单体浓度，分子量，熔体指数，聚合物密度，物流成分组成，产物的含水量以及分子量分布。

53. 权利要求 49 的方法，其中所述近红外光谱的测量是用傅立叶变换近红外（FTNIR）光谱仪进行的。

54. 权利要求 50 的方法，其中近红外光谱的测量是用傅立叶变换近红外（FTNIR）光谱仪进行的。

说 明 书

化学加工车间的在线控制

本发明所属领域

本发明涉及化学加工车间并涉及在化学加工车间中控制化学加工进程的方法。更具体地说，本发明涉及在异烯烃与多烯烃共聚物尤其是丁基橡胶的聚合作用或卤化过程中控制门尼粘度、聚合物不饱和度、共聚单体结合量、卤素含量、分子量以及分子量分布的一种方法。

相关技术的说明

控制烯烃在惰性溶剂或稀释剂介质中的聚合的杰出方法涉及为了计算单变量 - “门尼粘度”而测定聚合物在介质中的浓度以及聚合物溶液的粘度。然后，以门尼粘度作为控制整个工艺过程的单变量。

“单变量”过程控制在产物所要求的质量只与一个变量直接成比例的生产过程中很奏效，但单变量工艺控制不能在产品质量与两个或两个以上变量有关的生产过程中实施。例如，丁基橡胶的质量直接与加工过程中的聚合物溶液的门尼粘度和分子量分布有关。

已经对根据聚合物的分子量分布和门尼粘度来控制丁基橡胶生产的各种方法进行了探索，但遗憾的是，至今所用方法不是效率低，就是缺乏足够的综合数据以致不能通过分子量和门尼粘度来有效地控制工艺过程。

因此，需要一种以门尼粘度和聚合物分子量作为工艺控制参数来控制丁基橡胶生产的有效而精确的方法。

本发明概述

本发明是一种涉及对以许多操作步骤生产一种性能 P 的要求值为 D 的产品的车间实施在线控制的方法。该方法包括获得该工艺过程中的至少一个中间步骤的一组标定样的一组测定光谱，在扣除标定样的测量误差后可得到该组标定样的一组校正光谱；确定使每一标定样的校正光谱与一组本征光谱相联系的一组权重，给出权重矩阵；得到与每一标定

样相对应的成品的性能 P 值。接着，导出对应于标定样的产品性能 P 值与该组权重相关联的预测模型。其后，测定该工艺过程中间步骤的受试试样的光谱并校正测量误差。利用由标定样导出的与权重组相关联的预测模型和受试试样的校正光谱预测该受试试样的性能 P 值。于是，这一预测值与要求值之间的差值就作为控制该过程的参数。任选的是，也可测量除光谱外的其它特征量，并以这种特征量来导出预测模型及预测工艺过程。

附图的简要说明

图 1 是丁基橡胶聚合车间的简化流程图。

图 2 是丁基橡胶卤化车间的简化流程图。

图 3 图示的是用于过程测量和控制的装置。

图 4 是测得的门尼粘度与根据本发明方法预测的门尼粘度的比较。

图 5 是测得的不饱和度与根据本发明方法预测的不饱和度的比较。

本发明的详细说明

通过参考说明本发明优选实施方案的附图 1 - 5，会清楚地了解本发明。

全世界生产的丁基橡胶大部分是由沉淀（淤浆）聚合方法制造的，按照该方法，异丁烯与少量异戊二烯是在 -100 至 -900℃ 下，在含氯代甲烷稀释剂的氯化铝存在下进行共聚合的。卤化丁基橡胶是通过将丁基橡胶溶解在烃溶剂中并使该溶液与元素卤素相接触而工业化制造的。

图 1 是淤浆聚合方法的聚合工段的简化流程图。异丁烯 101 在干燥塔 103 中经干燥和分馏。水分 103a 被除去，由异丁烯、2-丁烯及高沸点成分组成的馏分 103b 在异丁烯纯化塔 105 中提纯。供料混合罐 109 混合含 25 - 40 (重量) % 异丁烯 105b、0.4 - 1.4 (重量) % 异戊二烯 107 (随要制得的丁基橡胶的品级而定) 和来自氯代甲烷提纯塔 111 的回收氯代甲烷 111a 的供料。助引发剂溶液是以纯氯代甲烷 111b 通过 30 - 45℃ 颗粒状氯化铝床 113 制成的。浓缩溶液 113b 经另外的氯代甲烷稀释并贮存在贮罐 115 中。稀释的混合物在催化剂骤冷器 117 中骤冷到 -100 至 -90℃。将已骤冷的助引发剂 117b 供入反应器 119 中。反应器包含由同心排列的冷却管包围着的中心垂直导管。反应物是通过置于导管底

部用来经冷却管循环淤浆的轴流泵混合的。共聚合反应是放热反应，释放热量约 0.82 兆焦/千克聚合物（350 英国热量单位/磅）。该热量经与进入包围在反应器的套管中的液态乙烯进行热交换使乙烯蒸发而被除去。反应器是由在聚合反应的低温下有足够冲击强度的合金制造的。如图 1 所示，混合后的供料 109a 经供料骤冷器 121 骤冷，然后供入反应器 119 中。为了调节反应器 119 中形成的聚合物的性能，可向混合供料 109a 中添加支化作用剂 109b。反应器的出料 119a 包含丁基橡胶、氯代甲烷及未反应单体。将热己烷及己烷蒸汽 125 和淬灭剂 125b 添加到反应器出口管 119a 和溶液贮罐 123 中，大部分氯代甲烷和未反应单体经蒸发并被送入回收气体压缩机 151 中。将丁基橡胶在液态己烷中的溶液供入胶浆汽提器 131 中，该汽提器中添加有热己烷蒸汽 133。从胶浆汽提器 131 底部放出的热胶浆 131a 包含聚合物己烷溶液。热胶浆 131a 流过闪蒸浓缩器 137，在浓缩器中物料流 131a 中部分己烷经蒸发而使胶浆浓缩。蒸发的己烷回收到溶液贮罐 123 中，闪蒸浓缩器的出料 137b 供给卤化工段，卤化工艺流程参见图 2 说明。所有从胶浆汽提器排出的氯代甲烷、单体及少量己烷 131b 都被回收利用。151 是回收气体压缩机，它与干燥器 187、氯代甲烷提纯塔 111、回收塔 183 及洗涤塔 185 一起回收氯代甲烷 111a 和异丁烯 185a。物流 185b 从该方法的流程中排出。

在图 2 所示的卤化流程中，丁基橡胶溶液 137b 贮存在贮罐 153 中。该溶液与氯或溴 155 在一个或多个高速搅拌反应容器 157 中，在 30 - 60 °C 下反应。为了安全起见，氯是以蒸气或稀溶液导入反应器中，因为液态氯与丁基橡胶溶液会发生激烈的反应。然而，溴可以液态或蒸气状态使用，这是由于它们的反应速率较低。卤化反应的副产物 HCl 或 HBr 用稀碱水溶液 163 在强烈搅拌的混合器 159 中进行中和。添加抗氧化剂和稳定剂 167 如硬脂酸钙及环氧化大豆油。然后将溶液送至多罐溶剂蒸发系统 171，在该系统中水蒸汽和水 165 使溶剂汽化并在水中形成碎片状橡胶颗粒。最后的溶剂含量及用于脱除溶剂的水蒸汽量决定于每个蒸发罐的运行条件。通常，铅闪蒸罐是在 105 - 120 °C 和 200 - 300 千帕（2 - 3 大气压）下运行的。最后汽提级 173 的运行条件为 101 °C 及 105 千帕（1.04 大气压）。己烷 175a 被回收使用，而卤丁基淤浆 173a 送至成

品工序。

图 3 是本发明中用于在线监控流动物流的装置的图解说明，利用该装置能预测成品的性能。这种预测也用于控制物料输入及设备的运行条件以获得具有要求性能的成品。

通常，安装仪表组件 500 是为了监控本流程中流动物流中的流体。如上所述，在本发明的一个实施方案中已对胶浆汽提器 131 的出料端的胶浆溶液 131a (图 1) 及卤化后的出料端 157a (图 2) 进行监控。在胶浆汽提器 131 的出料端，测定量是用来确定门尼粘度、不饱和度和分子量分布的，对卤化后的出料 157a (图 2) 来说，测定量是用来预测成品的卤素含量的。491 表示仪表组件的入口，而 493 表示仪表组件的出口，本流程中流体流动方向如所示的物流方向。在本发明优选实施方案中，仪表组件包括一台光谱仪、一个粘度计和一台温度测量器件。在图 3 中，501 表示光谱仪。在该优选的实施方案中，光谱仪为 Fourie Transform Near Infrared (FTNIR，傅立叶变换近红外)光谱仪。顾名思义，FTNIR 是一种设计用来测量近红外区域的光谱仪，该仪器配置有适用的微处理器 (未画出)，用来计算输出数据的傅里叶变换。纤维光学线路 507 传送 FTNIR 光谱仪的红外信号穿过缝隙 503 - 505 之间的流动物流。FTNIR 光谱仪的输出是详细说明被监控的流体的吸收光谱的光谱数据 N，并为下述的过程控制计算机 (未画出) 所采用。

该仪表组件还包括一个粘度计 (509 所示)，粘度计中有一个放置在物流流体中的探头 511。该探头是用来测量流动物流中流体的粘性积 (粘度和密度的乘积)。该粘性积的测定量是供过程控制计算机 (未画出) 采用的输出数据 P。

该仪表的另一个组成部分是包括监控流动物流中流体温度的探头 513 的温度测量器件 511。该温度测量器件的输出数据是流动物流中流体温度的温度测定量 O。温度测定量 O 为下述的过程控制计算机 (未画出) 所采用。

在优选的实施方案中，红外信号光程长度约为 0.8 毫米。这一光程长度与一般光程长度短得多的方法相比，可大大降低因光程长度变化对吸收光谱的补偿要求。

本文没有对该仪表组件中各个组成部分（温度测量器件、粘度计及光谱仪）作详细讨论，因为这些对于技术上知识丰富的人员来说，都是熟悉的。

仪表组件的输出数据 N、O 及 P 被传送到如下所述的对测定量进行分析并预测该流程中制成品预测性能的计算机中。以产品性能预测值与要求值之间的差值作为控制工艺过程的参数，这些也将在后面讨论。

本文公开的三种测量仪表（光谱仪、粘度计及温度计）只是说明性的。那些技术上知识丰富的人员是知道也可进行其它测定的。这些其它测定也属本发明范围。

数据分析

Brown（美国专利 5121337）公开了一种校正由于光谱测量过程本身引起误差的光谱数据的方法并采用这种方法估算试样的未知性能和/或组成数据。该专利内容已列入本文供参考，并作为分析从 FTNIR 光谱仪得到的光谱数据的基础。

根据 Brown 公开的内容，分析的第一步是标定步骤。将 n 个标定样在 f 个独立频率处的光谱数据以数量表示以导出标定数据矩阵 X ($f \times n$ 维)。方法的第一步涉及导出一个包括在 f 个独立频率处的 m 个数字化的校正光谱数据的 $f \times m$ 维校正矩阵 Um，校正光谱的模拟数据是由测量本身得到的数据。下一步涉及使 X 对于 Um 正交，从而得到矩阵中光谱数据对 Um 中所有光谱数据正交的校正光谱矩阵 Xc。由于这种正交性，矩阵 Xc 中的光谱数据统计地看与从测量过程本身得到的光谱数据无关。

上述光谱数据可以是吸收光谱数据，且下述的优选实施方案中都涉及测量吸收光谱。然而，这只能认为是示范性的而不是对所附权利要求书所规定的本发明范围的限制，因为本文所公开的方法也适用于其它类型光谱如反射光谱及散射光谱（如 Raman（喇曼）散射）。虽然本说明书及有关附图都涉及 NIR（近红外）和 MIR（中红外），但是，显而易见，本发明方法也适用于其它的光谱例如紫外、可见光谱及核磁共振（NMR）谱测量的波长区域。

通常，测量过程本身对测量数据的影响包含两类因素。第一类因素

是光谱中基线的变动。有许多情况如测量时光源温度的变化、吸收池窗的反射、散射或吸收以及仪器检测器温度的变化（因而灵敏度发生变化）都会使光谱基线发生改变。基线变动引起的影响通常表现为出现宽峰光谱特征（与宽频率范围相关联）。影响测量信号的第二类因素是测量过程中存在外部化学物质，这些化学物质会在光谱中产生尖锐的线状光谱特征。对目前应用而言，这种类型的校正通常包括对光谱仪中的大气中水蒸汽和/或二氧化碳的吸收的校正。光导纤维中羟基的吸收也可按这种方式处理。也可对试样中存在的污染物进行校正，但通常这种校正只在污染物浓度很低因而不会明显稀释试样中各成分的浓度，而且污染物与试样成分之间不会发生明显相互作用的情况下进行。认识到这些校正是对信号的校正而不是对试样中成分的校正这一点是很重要的。在这里，“试样”是指为向建立模型提供必要数据，而进行性能和/或成分浓度测量的物质。而“污染物”是指在性能/成分测量后，但在光谱测量前或测量期间以物理方式添加到试样中的任何物质。

在实施本发明的一个优选方法中，除光谱数据矩阵 X 对于校正矩阵 Um 是正交的以外，该 Um 中光谱数据或列元素都是相互正交的。首先，通过一组正交的与频率（或波长）相关的多项式模仿基线变化，可以得到具有相互正交的光谱数据或列元素的矩阵 Um ，该多项式是由计算机模拟基线变化得到的，并构成矩阵 Up ，然后，以至少一个（而常常多个）在仪器中实际收集的外部化学物质（如二氧化碳和水蒸汽）的光谱来构成矩阵 Xs 。接着，将 Xs 中的列元素对 Up 正交化以构成一个新矩阵 Xs' 。经上述步骤就从外部化学物质校正中消去了对基线的影响。然后，使 Xs' 中的列元素相互正交以形成一个新矩阵 Us ，最后，将 Up 与 Us 结合形成校正矩阵 Um ， Um 的列就是并列排列的 Up 和 Us 的列元素。上述这些步骤的次序是可以改变的，首先使 Xs 的列元素正交化构成一个新的向量矩阵，然后使构成矩阵 Up 的（相互正交的）多项式对于这些向量进行正交化，然后将两者结合而构成校正矩阵 Um 。然而，这种改变的次序不是优先采用的，因为这种次序会失去首先得到正交的多项式所具有的优点，并且也会混淆基线改变与由于外部化学物质引起的光谱变化，因此这种方法很少用于仪器性能的鉴别。

一旦矩阵 X ($f \times n$ 维) 对于校正矩阵 Um ($f \times m$ 维) 已经正交化，得到的校正光谱矩阵 Xc 仍包含有噪声数据。该噪声数据可按下列方法除去：首先，对矩阵 Xc 作奇异值分解，使 $Xc = UVt$ ，式中 U 为 $f \times n$ 维矩阵并以主成分光谱作为矩阵的列元素，是 $n \times n$ 维对角线矩阵且含奇异值， V 是 $n \times n$ 维矩阵并含主成分的得分， Vt 是 V 的转置矩阵。通常，在最初 n 个试样的光谱测量中的对应于噪声的主成分光谱数据会有奇异值，该奇异值的大小较那些所要的光谱数据为小，所以是能与实际试样成分的主成分相区别的。因此，本方法的下一步涉及从 U 和 V 中的整个 n 个对应于噪声的主成分中消去 $k+1$ 元素以构成分别为 $f \times k$ 、 $k \times k$ 和 $n \times k$ 维的新矩阵及 U' ，' 和 V' 。当这些矩阵相乘时，所得矩阵，即相当于前述的校正光谱矩阵 Xc ，就不再包含噪声的光谱数据。

为使选择的主成分数(k)满足预测模型的范围，可以采用文献中已提出的各种统计检验方法，但已发现，采用下列步骤会得到最好的结果。通常，可根据经验知道该仪器的光谱噪声水平。通过对本征光谱（从奇异值分解得到的 U 矩阵的列元素）的目视检验，一位训练有素的光谱专家一般能够认出什么时候本征光谱中信号水平可与噪声水平相当。通过对本征光谱的目视检验，可选择一个近似的项数 k ，例如 $k - 2$ 、 $k - 1$ 、 k 、 $k + 1$ 、 $k + 2$ 项并以此建立模型，然后检验标准误差和 PRESS

(Predictive Residual Error Sum of Squares, 预测的残差平方和) 值，选择能得到符合要求精度的模型所需的最小项数，或者选择能给出最小 PRESS 值的项数。步骤数的选择是由光谱专家做出的，而不是自动化的。将预测模型应用于一组不是用来标定的，而是已知其真实性能值或成分浓度的受试试样的性能和/或成分值的估算，可以计算出预测的残差平方和。即将估算值与真实值之间的差值平方，并将所有受试试样的残差平方值加和在一起（为了表示每一试样的预测残差平方和，有时候需计算残差平方值的总和与受试试样数之商的平方根）。PRESS 值可用交叉验证方法算得，以该法计算时，先从数据矩阵中删去一个或多个标定样数据，然后用所得模型进行分析，重复这一过程直至每个标定样都被删去一次。

该法还需收集 n 个标定样中每个样的 C 性能和/或组成的数据以构

成 $n \times c$ 维（其中 c 为 1）的 Y 矩阵。对于每个标定样来说，以主成分（矩阵的列元素）的权重组合来表示 Xc 矩阵对应的列元素。这些权重称为“得分”并以 S_i 表示。然后确定性能（因变量）与“得分”和其它测量值（独立变量）组合之间的回归关系。已在本发明中使用的其它测量值是粘性积（粘度与密度的乘积，以 V 表示）及温度 t 。一旦这些回归系数被确定，它们就可用作在线生产过程控制的要素。在预测过程中，要如上所述地对测得的光谱作光谱背景校正并计算确定的主成分的“得分”。这些得分、测定的粘度积和温度以及根据标定方法导得的回归系数可给出在指定条件下的性能预测。

已经发现，利用 FTNIR 光谱数据与粘性积及温度一起能精确地预测（1 个单位之内）门尼粘度。这是对先有技术相当大的改进。通过与 FTNIR 光谱直接相关的方法能精确地预测不饱和度和卤素含量。

技术上精通的人员会认识到在本发明中经奇异值分解得到的本征光谱构成的在所测波长区域的一组正交基函数中，该基函数的正交集的任何一行元素的自乘点积之和为 1，任一行元素与其它行元素的点积之和为零。其它正交基函数如 Legendre 多项式及三角函数（正弦与余弦函数）也可用来导出预测模型。其它正交基函数的采用也规定在本发明范围之内。

图 4 图示了由 FTNIR 光谱数据与粘性积及温度测量数据预测的门尼粘度与实测的门尼粘度的结果比较。横坐标是由实验室试样测定的门尼粘度，而纵坐标是根据回归关系预测的门尼粘度。如图所示，数据是很好吻合的，预测值的标准误差小于 1 个粘度单位。

图 5 是一类似的曲线图，该图显示的是仅根据光谱数据预测的卤化丁基橡胶的不饱和度与已知不饱和度的比较曲线。横坐标是卤化丁基橡胶不饱和度的实验室测定值，而纵坐标是由光谱数据经回归预测的卤化丁基橡胶的不饱和度。

如在图 4 和图 5 中所作的预测，其精确度足以能够如下所述地对这些性能提供反馈控制。

过程控制

以上述方法现场测得的门尼粘度值可作为操纵图 1 中的催化剂或助

引发剂 117b 的添加速率的控制器的输入数据。将现场测得的饱和度值输入操纵图 1 中异戊二烯 107 供入量的控制器，可控制不饱和度。将现场测定的共聚单体含量作为操纵丁基橡胶反应器的共聚单体供料（在优选实施方案中是异戊二烯 107）的控制器的输入数据，可控制共聚单体的结合量。将现场测定的分子量分布作为操纵反应猝灭剂物流 125b 和/或流向丁基橡胶反应器的支化作用剂 109b 的控制器的输入数据，可控制分子量分布。将现场测定的卤素含量作为操纵流向丁基橡胶卤化反应器（图 2 中 155）的卤素控制器的输入数据可控制丁基橡胶反应器中的卤素含量。

上述实施例只是说明性的。本发明也可应用于各类加工和制造车间中。能采用本方法的加工过程包括（但不受此限制）：聚合，蒸汽裂化，烯烃提纯，芳烃提纯，异构化，催化裂化，催化重整，氢化，氧化，部分氧化，脱水，水合，硝化，环氧化，蒸馏，燃烧，烷基化，中和，胺化，酯化，二聚作用，膜分离，羧基化，酮基化，加氢甲酰化，低聚作用，热解，磺化，结晶，吸附，萃取蒸馏，加氢脱烷基作用，脱氢作用，芳构化，环化，热裂化，加氢脱硫作用，加氢脱氮作用，过氧化，脱灰作用以及卤化作用。能被控制的性能可包括门尼粘度，聚合物不饱和度，共聚单体结合量，卤素含量，聚合物浓度，单体浓度，分子量，熔体指数，物流成分，产品的含水量以及分子量分布。除光谱测量外，根据具体过程可在现场进行的其它测量，其中包括温度，粘度，压力，密度，折光指数，pH 值，电导以及介电常数。

工艺过程，被控性能以及用于被控性能预测的各种测量的这些及其它类似的变更都属于本发明范围。

说 明 书 附 图

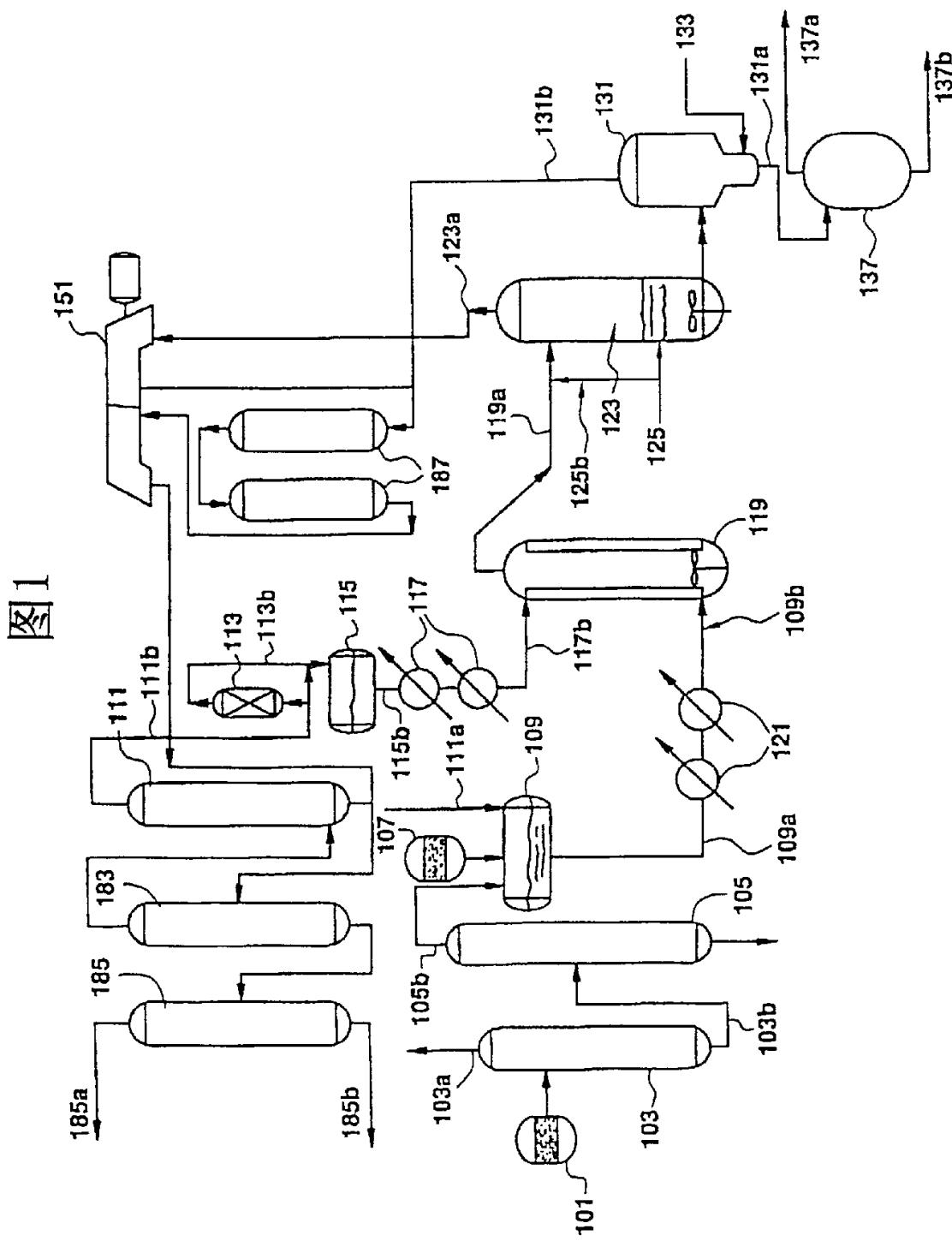
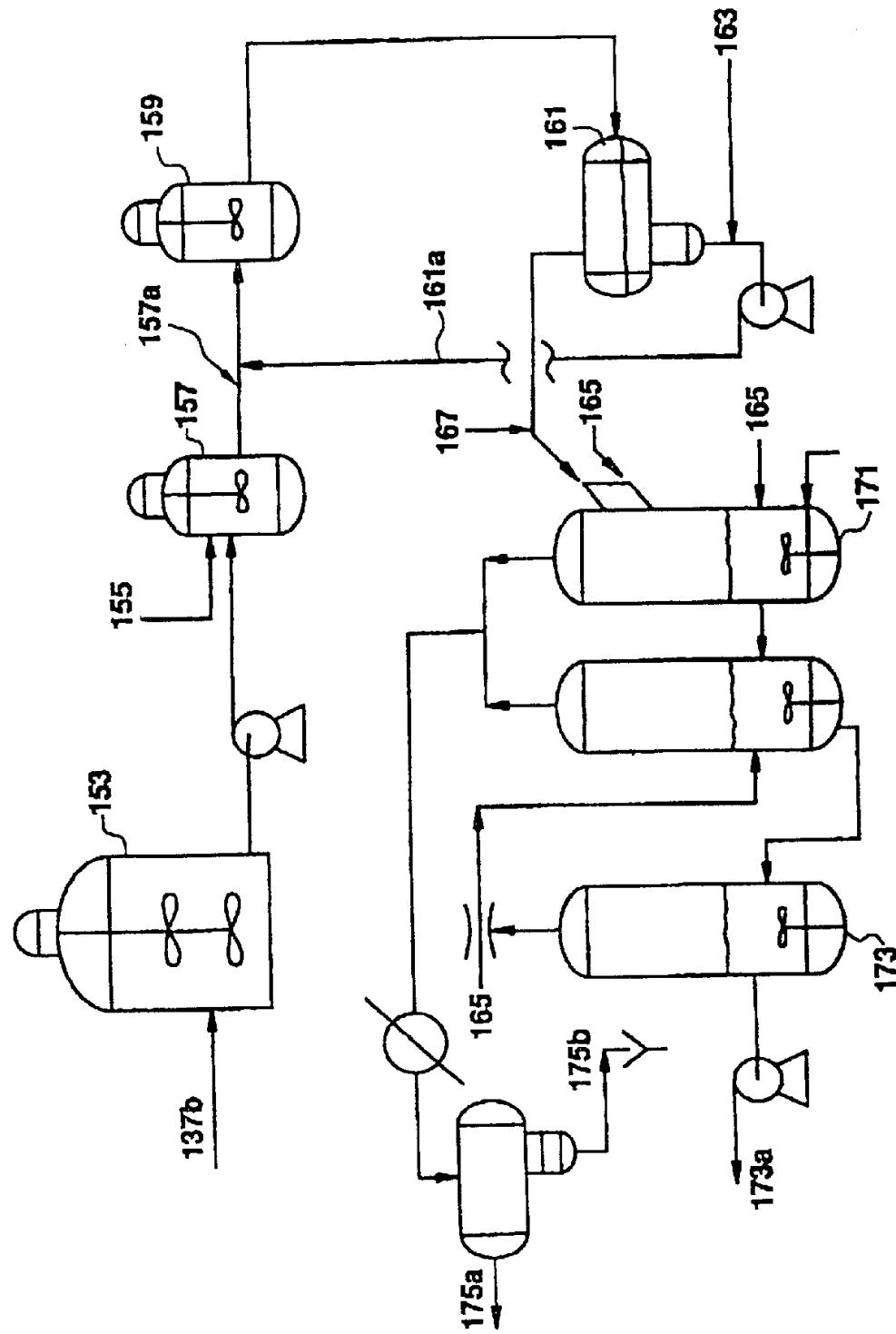
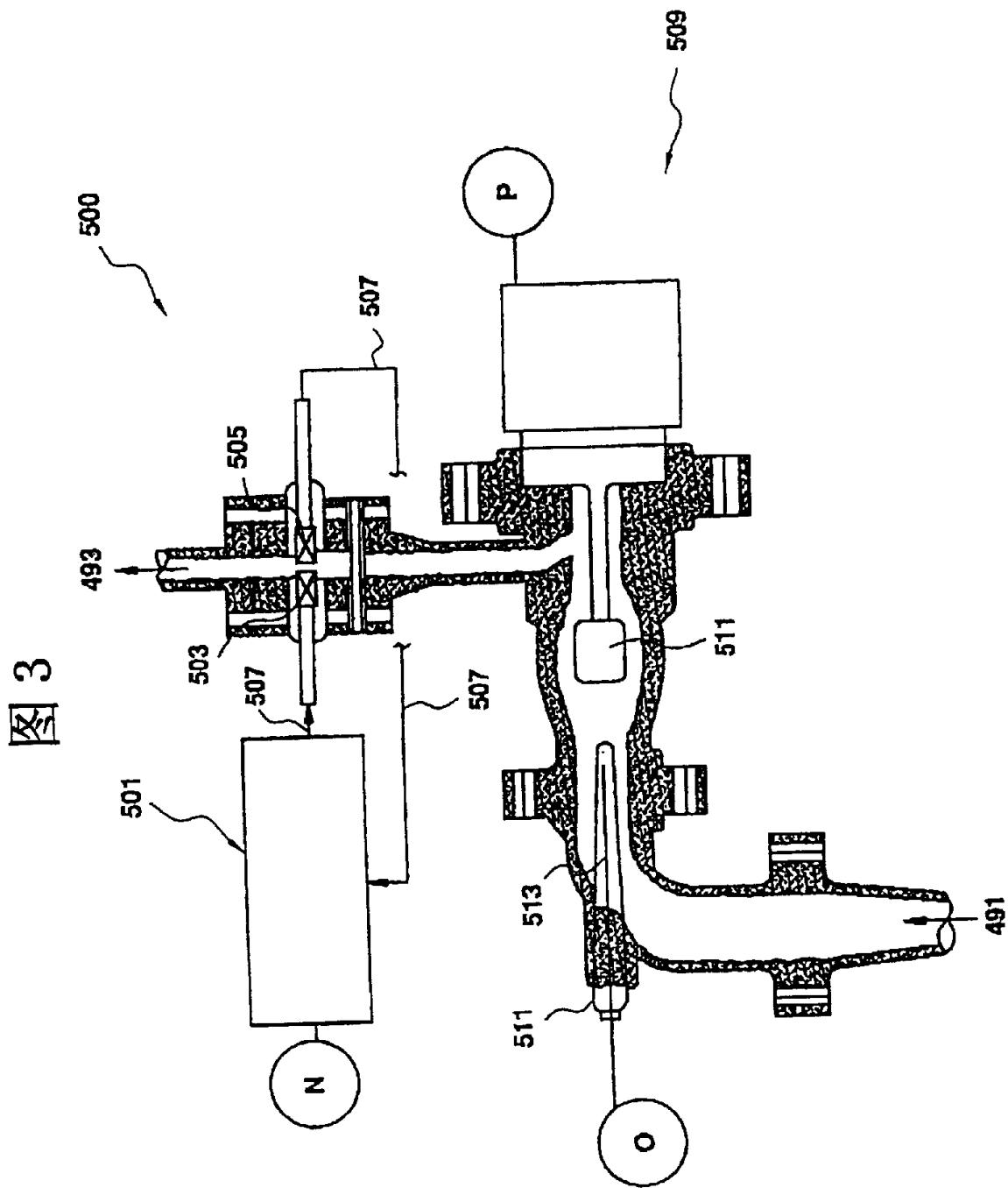


图 2





1-06-00

4

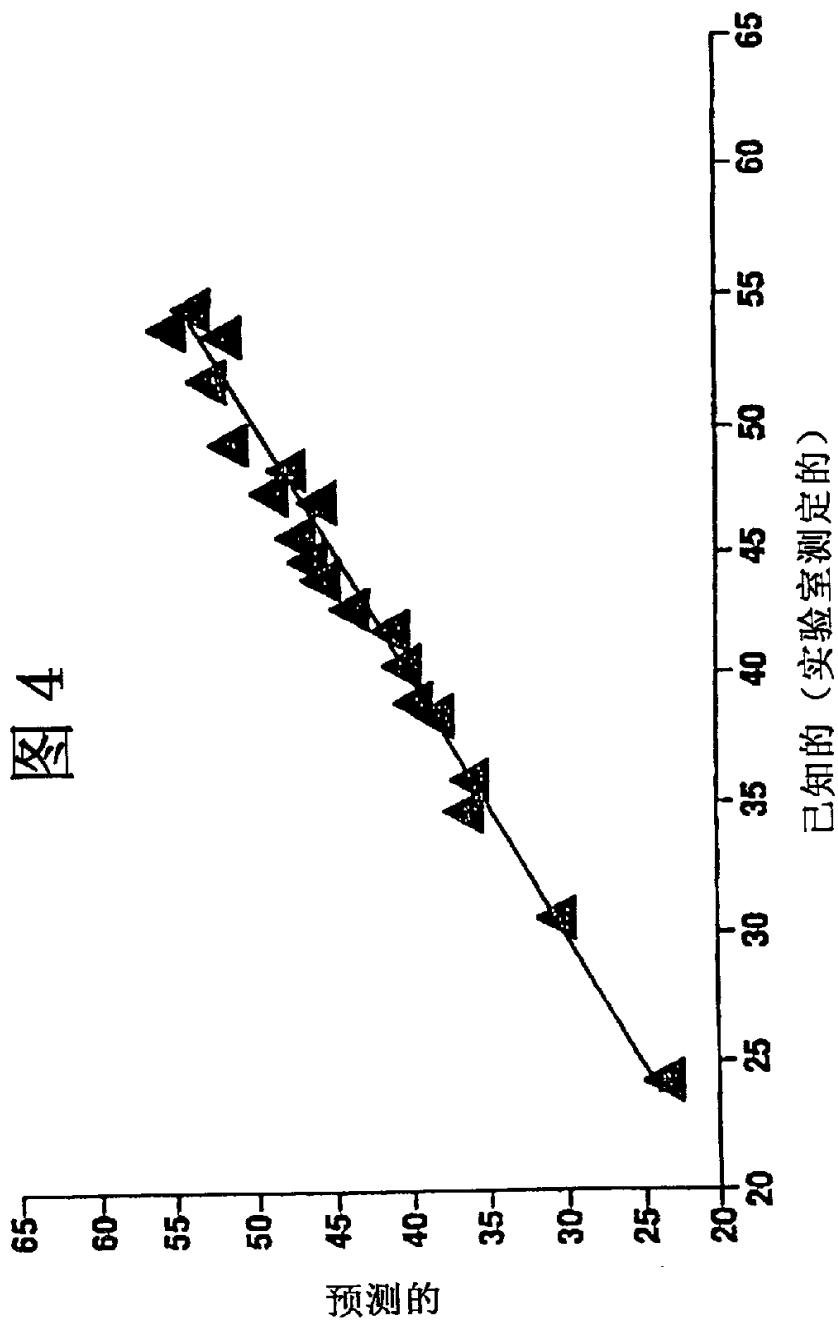


图 5

