

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0621929-2 A2**

BRPI0621929A2

(22) Data de Depósito: 21/09/2006

(43) **Data da Publicação:** 20/12/2011
(RPI 2137)

(51) **Int.Cl.:**

G05B 13/04

(54) Título: MÉTODO PARA CONTROLAR UM PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLÍMERO EM PELO MENOS UM REATOR E MÉTODO PARA CONTROLAR UM PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO

(73) Titular(es): UNION CARBIDE CHEMICAL & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION LLC

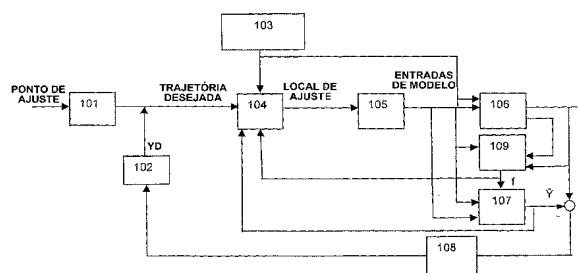
(72) Inventor(es): John R. Parrish, Mark L. Nelson

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2006036849 de 21/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2008/036093de 27/03/2008

(57) Resumo: MÉTODO PARA CONTROLAR UM PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLÍMERO EM PELO MENOS UM REATOR E MÉTODO PARA CONTROLAR UM PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO. A invenção é direcionada a um sistema de polimerização e um método para controlar as propriedades durante a produção de composições bimodais e multimodais de polímeros usando pelo menos uma variável manipulada para minimizar desvios dinâmicos das características do polímero. Em concretizações particulares, o método de controle inclui determinar uma propriedade da resina baseada em valores ou estimativas ou variáveis de processo correntes e/ou anteriores de características do polímero. Desta maneira, as ações de controle servem para reduzir transtornos de processo ou facilitar na transição para novos produtos ou graus de produto de maneira a reduzir a quantidade de materiais de resina fora de especificação produzidos durante a transição ou durante a manufatura em estado estacionário.



"MÉTODO PARA CONTROLAR UM PROCESSO PARA PRODUIR UM POLÍMERO EM PELO MENOS UM REATOR E MÉTODO PARA CONTROLAR UM PROCESSO PARA PRODUIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO".

Campo da invenção

- 5 A invenção refere-se geralmente a sistemas de polimerização e métodos para controlar processos de polimerização de olefinas. Mais particularmente, os métodos se relacionam a métodos de controle que compensam interações em sistemas tendo dois ou mais componentes.

10 Antecedentes da invenção

- Mudar de um grau de polímero para outro requer um período de transição para um reator de polimerização mudar para novas especificações de resina e correspondentes condições de processo, tais como a temperatura, os reagentes e as proporções dos reagentes. Durante a transição de um produto para o outro, é produzido um material polimérico fora de especificação que não tem as propriedades de fluxo de resina (p.ex., índice de fusão), a densidade, ou outras propriedades desejadas, quer do produto inicial, quer do produto alvo desejado. Ademais, uma reação de polimerização operando sob condições "estacionárias" ("steady state" conditions) poderá encontrar variações que poderão resultar na produção de material polimérico fora de especificação que poderá conduzir a perdas de receita e paradas do reator. Uma vez que materiais fora de especificação representam um prejuízo econômico, é desejável minimizar o período de tempo durante o qual o reator produz tal material, bem como a quantidade de material que é produzida.
- 20 Um número de métodos foi descrito para reduzir material polimérico fora de especificação, transiente. Tais métodos têm envolvido alimentar um retardador de polimerização ou veneno catalítico (p.ex., CO₂, O₂) ao reator, ajustar a composição do gás, a temperatura e possivelmente a pressão da reação em novos valores, removendo gases reagentes do reator, reduzindo a taxa de alimentação de catalisador, e/ou adicionando um gás não

reagente tal como nitrogênio, dentre outras ações remediadoras.

Não obstante existirem abordagens para limitar materiais fora de especificação, existe uma necessidade e um desejo contínuos de prover um processo mais eficaz e eficiente para reduzir a quantidade de material polimérico fora de especificação produzido durante a transição para um novo produto ou como resultado de uma flutuação durante a manufatura no estado estacionário.

10 Sumário da invenção

A invenção é direcionada a um sistema de polimerização e a um método para controlar propriedades de resina durante a produção de composições poliméricas bimodais e multimodais manipulando uma ou diversas variáveis de processo para minimizar desvios dinâmicos das desejadas características do polímero. Em concretizações particulares, o método de controle inclui determinar uma propriedade da resina baseada em valores ou estimativas ou variáveis de processo ou características de polímero correntes e/ou anteriores. Desta maneira, as ações de controle servem para reduzir transtornos de processo ou facilitar a transição para um novo produto ou especificação de maneira a reduzir a quantidade de material de resina fora de especificação produzida durante a transição ou durante manufatura em estado estacionário.

Portanto, em um aspecto, concretizações da invenção provêem um método para controlar um processo para produzir um polímero em pelo menos um reator. Concretizações do método incluem (a) calcular um primeiro valor de pelo menos uma propriedade de um primeiro componente de polímero usando um modelo matemático para o primeiro componente de polímero produzido por um primeiro catalisador ou sob um primeiro conjunto de condições; (b) calcular um segundo valor de pelo menos uma propriedade de um segundo componente de polímero usando um modelo matemático para o segundo componente de polímero

produzido por um segundo catalisador ou sob um segundo conjunto de condições; (c) determinar a taxa relativa de produção do primeiro e do segundo componentes de polímero; (d) calcular o valor médio mássico ("bulk average value") da pelo menos uma propriedade usando um
5 modelo matemático para a composição de média mássica; (e) ajustar uma ou mais condições de reação efetuando assim um valor instantâneo da pelo menos uma propriedade de pelo menos um dentre o primeiro ou segundo componentes de
10 polímero ou efetuar a taxa de produção de pelo menos um dentre o primeiro ou segundo componentes de polímero para mover o valor médio mássico em direção ao desejado valor pontual.

Algumas concretizações do método opcionalmente incluem
15 determinar um fator de tendência ("bias") ou atualização a partir de condições de processo e resina estimadas ou calculadas e uma medição laboratorial ou instrumental independente. Em algumas de tais concretizações, o primeiro valor da pelo menos uma propriedade é um valor
20 instantâneo. Mais particularmente, alguns métodos também incluem opcionalmente ajustar o modelo matemático para o primeiro componente de polímero usando um fator de atualização determinado ou derivado dos dados empíricos. Em algumas concretizações, o segundo valor da pelo menos
25 uma propriedade é um valor instantâneo. Onde o segundo valor da pelo menos uma propriedade for um valor instantâneo, alguns métodos incluem opcionalmente ajustar o modelo matemático para o segundo modelo de polímero usando um fator de atualização determinado ou derivado de
30 dados empíricos.

Concretizações particulares do método incluem
opcionalmente ajustar o modelo matemático para a taxa de produção usando o fator de atualização para correlacionar propriedades com dados empíricos. Outras concretizações
35 incluem opcionalmente ajustar o modelo matemático para o valor médio mássico da pelo menos uma propriedade usando o fator de atualização para correlacionar o valor médio

mássico com dados empíricos. Em outras concretizações, ambos os modelos para a taxa de produção e o valor médio mássico da pelo menos uma propriedade são ajustados. Em uma concretização particular, o fator de atualização ou
5 ajusta o modelo instantâneo ou o valor médio mássico aplicando o fator de atualização ao modelo de regra de misturação ("mixing rule model").

Em outro aspecto, concretizações da invenção são direcionadas a um método para controlar um processo para
10 produzir uma composição de polímero que inclui (a) determinar um volume existente de uma composição de polímero; (b) calcular um primeiro valor instantâneo de uma propriedade e taxa de produção de um primeiro componente de polímero usando um modelo matemático em um
15 primeiro tempo; (c) calcular um segundo valor instantâneo de uma propriedade e taxa de produção de um segundo componente de polímero usando um modelo matemático em um primeiro tempo; (d) calcular um valor médio de leite da composição de polímero compreendendo o primeiro
20 componente de polímero e o segundo componente de polímero a partir do primeiro e do segundo valores instantâneos calculados em (a), (b) e o volume existente com base em um conjunto de regras de misturação em um primeiro tempo t_1 ; e (e) implementar uma ação de controle para mover o
25 valor da propriedade média de leite em direção a um desejado valor de propriedade média de leite.

Em algumas concretizações, a ação de controle inclui afetar o valor instantâneo da propriedade do primeiro componente de polímero e/ou afetar o valor instantâneo da
30 propriedade do segundo componente de polímero. Algumas concretizações incluem uma ação de controle que afete as taxas de produção relativas de pelo menos um dentre o primeiro ou o segundo componente de polímero.

Quando a propriedades média de leite ("bed average property") for determinada ou estimada, calcular a
35 propriedade média de leite poderá ser conseguido por qualquer método adequado. Um tal método usa uma regra de

mistura de acordo com a seguinte fórmula:

$$\hat{P}_{bulk,k}^{-\frac{1}{b}} = \frac{R_{1,k} \hat{P}_{1,k}^{-\frac{1}{b}} + f_k R_{2,k} \hat{P}_{2,k}^{-\frac{1}{b}} + \frac{V_{k-1}}{\Delta t} \hat{P}_{bulk,k-1}^{cor \frac{1}{b}}}{\frac{V_k}{\Delta t} + R_{total,k}}$$

onde

$\hat{P}_{1,k}$ = Propriedade Instantânea de primeiro valor no tempo k

$\hat{P}_{2,k}$ = Propriedade Instantânea de segundo valor no tempo k

5 $\hat{P}_{mássica,k-1}^{cor}$ = Propriedade mássica corrigida no tempo k

$\hat{P}_{mássica,k}$ = Propriedade mássica no tempo k

$R_{1,k}$ = Taxa de produção de primeiro valor no tempo k

$R_{2,k}$ = Taxa de produção de segundo valor no tempo k

$R_{total,k}$ = Taxas totais descarregadas

10 F_k = Fator de atualização de modelo no tempo k

V_{k-1} = Volume de polímero total no tempo $k-1$

V_k = Volume de polímero total no tempo k

Δt = Intervalo de cálculo

B = Coeficiente de misturação.

15 Os métodos descritos aqui poderão ser aplicados em sistemas onde o primeiro e o segundo componentes de polímero sejam produzidos por um único sistema de catalisador em um sistema de reatores múltiplos. Em outras concretizações, o primeiro e o segundo componentes

20 de polímero são produzidos por um sistema de catalisador misto em um único reator. Em ainda outras concretizações, o primeiro componente é produzido com um primeiro catalisador e o segundo componente é produzido com um segundo catalisador.

25 Breve descrição dos desenhos

A seguir, a invenção será descrita com relação ao desenho em anexo, cuja figura 1 única é um esquema de controle de processo descrito aqui.

Descrição de concretizações da invenção

30 Na descrição a seguir, todos os números divulgados aqui são valores aproximados, independentemente de ser usada a

palavra "cerca de" ou "aproximadamente" com relação aos mesmos. Eles poderão variar de 1%, 2%, 3%, e às vezes de 10 a 20%. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior R^L e um limite superior R^U for divulgada, qualquer número caindo dentro desta faixa estará especificamente divulgado. Em particular, os seguintes números dentro da faixa estarão especificamente divulgados: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ onde k é uma variável variando de 1% a 100%, com um incremento de 1%, i.é., 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97, 98%, 99% ou 100%. Ademais, qualquer faixa numérica definida por dois números R conforme definido acima também estará especificamente divulgada.

O termo catalisador conforme usado aqui geralmente se refere a um sítio catalítico onde ocorre polimerização ou a uma composição conhecida para efetuar a polimerização de olefinas. Em algumas concretizações, é usada uma composição tendo dois ou mais sítios catalíticos. Em outras concretizações, são usados dois ou mais catalisadores de sítio único.

Os métodos descritos aqui são geralmente aplicáveis a processos onde haja uma diferença em propriedade entre dois componentes da composição total. Propriedades adequadas que são modeladas incluem propriedades relacionadas à distribuição de peso molecular. Em concretizações particulares, a primeira e a segunda propriedades referem-se ao índice de fusão ou ao índice de fluxo. Em outras concretizações, a primeira e a segunda propriedades são a frequência de ramificações longas e curtas ou a densidade. Em outras concretizações, as propriedades modeladas poderão ser extraíveis com hexano. Em concretizações onde a invenção é aplicada a processos para a produção de polipropileno, propriedades adequadas incluem solúveis em xilenos, teor de etileno, e teor de borracha.

Os métodos descritos aqui são geralmente úteis para uma variedade de configurações de sistemas de reatores.

Alguns métodos poderão ser usados em um único sistema de reatores empregando um catalisador de sítio múltiplo. Em outras concretizações, os métodos poderão ser usados para controlar um único reator com dois ou mais catalisadores de sítio único. Em ainda outras concretizações, os métodos descritos aqui poderão ser aplicados a sistemas de reatores múltiplos incluindo designs de reatores em série e paralelo.

Na descrição a seguir, um sistema de dois reatores é usado para exemplificar as características particulares de concretizações da invenção. Entretanto, aquele entendido no assunto apreciará prontamente que os métodos descritos aqui poderão ser aplicados mais geralmente a sistemas de reatores múltiplos, sistemas que façam mais que dois componentes, e sistemas usando dois ou mais catalisadores. Aquele entendido no assunto poderá aplicar os seguintes conceitos também para um sistema de reator único usando catalisadores ou processos de sítio duplo ou de sítios múltiplos usando dois ou mais catalisadores ou composições de catalisadores distintos.

Concretizações da invenção são realizadas por um controlador adequado para controle multimodal de resinas. Concretizações do controle empregam um fator de atualização f_k relacionado ao segundo reator. Em algumas concretizações, o fator de atualização é determinado por medições empíricas usando dados de laboratório e propriedades de resina modeladas. Desta maneira, concretizações da invenção provêem um esquema de controle direcionado a não linearidades inerentes nos sistemas multimodais.

Uma concretização exemplificativa de uma estratégia de controle 100 será agora descrita com referência à figura 1. Ajustar uma ou mais condições de reação é realizado usando um gerador de trajetória 101. Tipicamente, informações para ponto de ajuste são fornecidas ao gerador de trajetória 101 e a trajetória de ponto de ajuste é calculada. Primeiro, o fator de ajuste é

calculado como:

$$af_k = \frac{E_k^{SP}}{\Delta t + E_k^{SP}}$$

5 onde:

af_k = fator de ajuste para a propriedade no tempo k

E_k^{SP} = constante de tempo do ponto de ajuste para a propriedade no tempo k

Δt = tempo entre interações

10 Em seguida, é calculada a trajetória de ponto de ajuste no tempo $k + 1$.

$$TR_{k+1}^{SP} = af_k(TR_k^{SP}) + (1 - af_k)P_k^{SP}$$

onde:

15 TR_{k+1}^{SP} = trajetória do ponto de ajuste da resina no tempo $k + 1$

af_k = fator de ajuste para a propriedade no tempo k

TR_k^{SP} = trajetória do ponto de ajuste para a propriedade da resina no tempo k

P_k^{SP} = ponto de ajuste da propriedade.

20 As saídas de trajetória de realimentação 102 são calculadas usando as seguintes equações.

$$25 \quad Yd_{k+1}^{FB} = \frac{(P^{SP}_{mássico} - T_k^{SRP})}{1 + \frac{\Delta t}{E_k^{FB}}}$$

onde:

Yd_{k+1}^{FB} = trajetória de realimentação no tempo $k + 1$

30 $P^{SP}_{mássico}$ = propriedade modelada no tempo k corrigida para quaisquer amostras de laboratório

TR_{k+1}^{SP} = trajetória do ponto de ajuste da resina no tempo $k + 1$

E_k^{FB} = constante de tempo de ajuste de realimentação para a propriedade no tempo k

35 Δt = tempo entre interações.

Outras concretizações incluem uma ou mais das seguintes características. Algumas concretizações da metodologia de controle da invenção incluem um controle usando dados de pré-alimentação 103. Este controle aplica uma mudança conhecida à tendência do modelo através de uma transição

40

para permitir melhor previsão e controle. Alguns métodos incluem ajustar a quantidade de erro usada para corrigir a tendência média do leito modelado com base na variação esperada da medição de laboratório. Outra característica de algumas concretizações da invenção é restringir a variável manipulada calculada aplicando uma taxa rampeada (tanto para cima quanto para baixo) e limites superior e inferior. Algumas concretizações incluem implementar a constante de ajuste de maneira tal que uma constante de ajuste de zero signifique que o controlador atirando para o valor alvo do estado estacionário, uma constante de ajuste positiva implementa uma taxa de excesso ("overshoot") ou um controle mais agressivo, e um valor negativo implementa um subimpulso ("undershoot") ou controle menos agressivo. Em algumas concretizações, um ajuste separado é usado para transições e estado estacionário. Este ajuste separado poderá ser alcançado tendo uma receita mestra que seja usada durante operações em estado estacionário e uma receita de transição que seja usada durante transições. Outra característica que poderá ser incluída é incluir fatores de retardo de tempo e capacidades de filtração de dados para as entradas que são usadas no controle e na previsão de propriedades. Quando desejado, o controle poderá ser intensificado usando controles de batelada ou baseados em lógica adicionalmente ao controle contínuo descrito acima. Um exemplo de um controle de batelada seria um controlador separado que abriria uma comporta se a razão de hidrogênio para etileno ficasse alta demais de maneira a fazê-lo cair mais rápido. Em concretizações particulares, as ações de controle intermediário resultante e controle final são limitadas por restrições do sistema. Por exemplo, uma restrição de temperatura de pegajosidade que irá determinar a temperatura onde a resina começará a ficar pegajosa resultando em problemas de continuidade ou problemas de fluibilidade da resina poderia ser calculada e a temperatura recomendada pelo controlador contínuo

poderia ser restringida se estivesse acima da temperatura de pegajosidade. Outras restrições incluem limites definidos pelo usuário.

Com relação às propriedades da resina, calcular o primeiro e o segundo valores de pelo menos uma propriedade da resina é realizado por meio de um modelo matemático relacionando cinéticas de catalisador e outras propriedades com condições de reação. Tipicamente, quando calculando o primeiro e o segundo valores, a propriedade instantânea é calculada usando os modelos de propriedade não lineares da resina 104 para cada componente modal e as condições presentes no tempo k .

$$P^{I}_{i,k} = f(uc, a_j, a_{1,k})$$

onde:

15 $P^{I}_{i,k}$ = propriedade instantânea i da resina no tempo k

$a_{1,k}$ = variável de processo 1 medida no tempo k

a_j = constante j da equação modelo

uc = constante de atualização ou tendência para modelo baseado em resultados de laboratório.

20 Calcular o valor médio mássico da pelo menos uma propriedade também é realizado por meio de um modelo matemático. Modelos preferidos usam uma equação de regra de misturação, condições instantâneas, condições de processo, e as propriedades médias de leito na titulação anterior (tempo $k-1$). Conquanto qualquer regra de misturação adequada possa ser usada, regras de misturação particularmente adequadas deverão ser usadas, regras de misturação particularmente úteis deverão ser estáveis em condições fronteiriças e ao longo de uma ampla faixa de
25 condições de reator, ser sensíveis ao tempo, e ser adequadas para uso para calcular a ação de controle de maneira tal que a ação de controle esteja ciente da natureza dependente do tempo do sistema. Em algumas concretizações, uma regra de misturação de acordo com a
30 seguinte equação é usada:
35

$$\hat{P}_{bulk,k}^{-\frac{1}{b}} = \frac{R_{1,k} \hat{P}_{1,k}^{-\frac{1}{b}} + f_k R_{2,k} \hat{P}_{2,k}^{-\frac{1}{b}} + \frac{V_{k-1}}{\Delta t} \hat{P}_{bulk,k-1}^{cor \frac{1}{b}}}{\frac{V_k}{\Delta t} + R_{total,k}}$$

onde

$\hat{P}_{1,k}$ = Propriedade Instantânea de primeiro valor no tempo k

$\hat{P}_{2,k}$ = Propriedade Instantânea de segundo valor no tempo k

$\hat{P}_{mássica,k-1}^{cor}$ = Propriedade mássica corrigida no tempo k

5 $\hat{P}_{mássica,k}$ = Propriedade mássica no tempo k

$R_{1,k}$ = Taxa de produção de primeiro valor no tempo k

$R_{2,k}$ = Taxa de produção de segundo valor no tempo k

$R_{total,k}$ = Taxas totais descarregadas

f_k = Fator de atualização de modelo no tempo k

10 V_{k-1} = Volume de polímero total no tempo $k-1$

V_k = Volume de polímero total no tempo k

Δt = Intervalo de cálculo

b = Coeficiente de misturação.

Uma característica desta regra de misturação é que o
 15 fator de atualização de modelo f_k está relacionado com as
 propriedades e a taxa de produção do segundo reator. Isto
 é importante porque determinar, quer por medição, quer
 por modelagem, o segundo produto de reator é
 inerentemente mais difícil. Daí, é benéfico aplicar a
 20 correção neste ponto.

Em cálculos de controle, os resultados de cálculos
 geradores de trajetória são usados como entrada para os
 cálculos de controle 104, onde os pontos de ajuste
 variáveis manipulados são determinados e passados para o
 25 controlador básico 105. Para o caso onde a taxa de
 produção do componente modal esteja sendo usada para
 controlar a propriedade da resina, é usada a seguinte
 equação:

$$R_{2,k+1}^{SP} = \frac{R_{1,k} \left(\hat{P}_{1,k}^{-\frac{1}{b}} - Yd_{k+1}^{-\frac{1}{b}} \right) + \frac{V_k}{\Delta t} \left(\hat{P}_{bulk,k-1}^{cor}^{-\frac{1}{b}} - Yd_{k+1}^{-\frac{1}{b}} \right)}{Yd_{k+1}^{-\frac{1}{b}} - f_k \hat{P}_{2,k}^{-\frac{1}{b}}}$$

onde:

$R_{2,k+1}^{SP}$ = ponto de ajuste de taxa de produção de segundo valor (do reator 2) no tempo

5 $R_{1,k}$ = taxa de produção de primeiro valor (do reator 1) no tempo k

$\hat{P}_{1,k}$ = propriedade instantânea de primeiro valor (do reator 1) no tempo k

Yd_{k+1} = trajetória final no tempo $k + 1$

V_k = volume de polímero total no tempo k

10 Δt = intervalo de cálculo

$\hat{P}_{2,k-1}^{cor}$ = propriedade mássica corrigida (do reator 2) no tempo $k-1$

$\hat{P}_{2,k}$ = propriedade instantânea de segundo valor (do reator 2) no tempo k

15 f_k = fator de atualização de modelo para propriedades no segundo reator no tempo k

b = coeficiente de misturação.

Para o caso em que uma variável de controle de reator diferente estiver sendo usada para controlar a resina, a
20 propriedade instantânea alvo é calculada primeiramente.

$$\hat{P}_{2,k+1}^{SP}^{-\frac{1}{b}} = \frac{Yd_{k+1}^{-\frac{1}{b}} \left(\frac{V_k}{\Delta t} + R_{1,k} + R_{2,k} \right) - R_{1,k} \hat{P}_{1,k}^{-\frac{1}{b}} - \frac{V_{k-1}}{\Delta t} \hat{P}_{bulk,k-1}^{cor}^{-\frac{1}{b}}}{f_k R_{2,k}}$$

onde

$\hat{P}_{2,k+1}^{SP}$ = ponto de ajuste de propriedade instantânea de segundo valor (reator 2) no tempo $k+1$

$Yd_{2,k+1}$ = trajetória final no tempo $k + 1$

25 V_k = volume de polímero total (no reator 2) no tempo k

V_{k-1} = volume de polímero total no tempo $k-1$

Δt = intervalo de cálculo

$R_{1,k}$ = taxa de produção de primeiro valor (do reator 1) no

tempo k

$R_{2,k}$ = taxa de produção de primeiro valor (do reator 2) no tempo k

$P^{1,k}$ = propriedade instantânea de primeiro valor (do reator 1) no tempo k

f_k = fator de atualização de modelo para propriedades no segundo reator no tempo k

$P^{cor_{mássico,k-1}}$ = propriedade mássica corrigida (do reator 2) no tempo $k-1$

- 10 Após calculada a propriedade de resina instantânea, o modelo de propriedade de resina específica é invertido para determinar o ponto de ajuste de variável. Em casos onde propriedades múltiplas estão sendo controladas, o controlador desacopla ações de controle conflitantes.
- 15 Em concretizações particulares, da metodologia de controle, o método determina se ou não os modelos usados para calcular propriedades da resina requerem qualquer tendência ou atualização como resultados de amostras de laboratório ou medições em linha disponíveis.
- 20 Opcionalmente, onde uma atualização for usada, ela então deverá ser calculada antes. Esta constante de tendência ou de atualização é baseada em uma comparação das propriedades modeladas calculadas bem como resultados de laboratório ou empíricos obtidos do processo 106 da
- 25 figura 1. Os dados do processo 106 são comparados com as propriedades de resina modeladas ou esperadas 107. A diferença, ou uma derivação útil desta, é determinada em 108, preferivelmente iterativamente, no esquema de controle 100. Um erro ou diferença ou fração de uma
- 30 diferença entre os dados de processo e o valor esperado é usado para determinar a trajetória de controle de realimentação 102. Um método para determinar uma tendência ou atualizar uma constante é calcular uma propriedade média de leito modelada corrigida no segundo
- 35 reator ao tempo da amostra de laboratório. A constante de tendência ou de atualização poderá ser calculada de acordo com a equação:

$$P^{cor}_{m\acute{a}sico,ts} = P^{m\acute{a}sico,ts} + \Delta E$$

onde:

$P^{cor}_{m\acute{a}sico,ts}$ = é a propriedade mássica modelada ao tempo da amostra ts

5 ΔE = quantidade de erro a ser usada na atualização do modelo

$P^{m\acute{a}sico,ts}$ = propriedade mássica corrigida ao tempo da amostra ts .

No caso mais simples, a quantidade de erro é a diferença entre o modelo e laboratório. Em uma concretização diferente, o erro poderá ser uma fração da diferença entre o modelo e o laboratório.

No caso onde a taxa de produção para um dos componentes modais for ser usada para controlar uma propriedade da resina, um estimador 109 poderá ser usado para calcular o termo f_k . Informações medidas no processo 106 na figura 1 também são usadas no cálculo. O termo f_k é calculado usando a seguinte equação:

$$\Delta f_{ts} = \frac{\left[\left(\hat{P}^{cor}_{bulk,ts} \right)^{\frac{1}{b}} - \left(\hat{P}_{bulk,ts} \right)^{\frac{1}{b}} \right] (R_{1,ts} + R_{2,ts})}{R_{2,ts} \hat{P}_{2,ts}^{\frac{1}{b}}}$$

onde:

20 Δf_{ts} = a mudança no fator de atualização de modelo para a segunda propriedade de reator ao tempo da amostra ts

$P^{cor}_{m\acute{a}sico,ts}$ = é a propriedade mássica corrigida ao tempo da amostra ts

$P^{cor}_{m\acute{a}sico,ts}$ = é a propriedade mássica corrigida ao tempo
25 ts

$P^{cor}_{2,ts}$ = é a propriedade instantânea de segundo valor (do reator 2) ao tempo ts

$R_{1,ts}$ = é a taxa de produção de primeiro valor (do reator 1) ao tempo da amostra ts

30 $R_{2,ts}$ = é a taxa de produção de segundo valor (do reator 2) ao tempo da amostra ts .

Neste caso onde as condições de processo serão

manipuladas para controlar as propriedades de reator, um estimador também poderá ser implementado usando a seguinte metodologia. Nesses casos, o termo constante de atualização no termo de propriedade instantânea de componente modal também é atualizado. Para calcular a nova constante de atualização, é usada a seguinte série de equações.

$$\hat{P}_{2,ts}^{cor} = \left(\frac{\left[\left(\hat{P}_{bulk,ts}^{cor} \right)^{-\frac{1}{b}} - \left(\hat{P}_{bulk,ts} \right)^{-\frac{1}{b}} \right] (R_{1,ts} + R_{2,ts})}{R_{2,ts} f_{ts}} + \hat{P}_{2,ts}^{-\frac{1}{b}} \right)^{-b}$$

$$UC_{ts}^{cor} = g(\hat{P}_{bulk,ts}^{cor}) - h(T_{ts}, P_{ts}, ratio_{ts}..)$$

onde:

- $\hat{P}_{2,ts}^{cor}$ = é a propriedade instantânea corrigida da segunda amostra (do reator 2) ao tempo ts
- $\hat{P}_{mássico,ts}^{cor}$ = é a propriedade mássica corrigida ao tempo da amostra ts
- $\hat{P}_{mássico,ts}$ = é a propriedade mássica ao tempo da amostra ts
- $R_{1,ts}$ = é a taxa de produção de primeiro valor (do reator 1) ao tempo da amostra ts
- $R_{2,ts}$ = é a taxa de produção de segundo valor (do reator 2) ao tempo da amostra ts
- Δf_u = o fator de atualização de modelo para as segundas propriedades de reator ao tempo da amostra ts
- $\hat{P}_{2,ts}^{cor}$ = é a propriedade instantânea de segundo valor (do reator 2) ao tempo ts
- UC_u^{cor} = constante de atualização para propriedades do reator 2 após corrigido o valor ao tempo da amostra ts
- $g()$ = função de propriedade em modelo instantâneo (i.é, logarítmico para MI, linear para solúveis em xileno) aplicada à propriedade instantânea corrigida
- $h()$ = modelo não linear sem tendência relacionando

condições de reator a propriedade de resina ao tempo da amostra t_s .

Algumas vezes, o controlador inclui dois geradores de trajetória separados. Um gerador de trajetória ajusta uma
5 trajetória para o ponto de ajuste de propriedade. O segundo gerador de trajetória gera uma trajetória de realimentação para a diferença entre o modelo e o ponto de ajuste. Isto permite que o sistema controle o quão agressivamente ele responderá com relação a uma mudança
10 de ponto de ajuste independentemente de quão agressivamente ele responderá a uma atualização de dados empíricos.

Em concretizações particulares, a metodologia de controle inclui determinar uma tendência de modelo no início de
15 uma transição. Outras concretizações usam tendências de modelos históricos conforme gravados na receita. Em ainda outras concretizações, o método calcula uma tendência de modelo com base em condições esperadas ou é aplicada uma mudança relativa na tendência do modelo.

20 Consequentemente, concretizações dos métodos descritos aqui provêem modelagem de reações de polímeros em redes de reatores e determinação uma ou mais ações de controle. Concretizações particulares rastreiam medições instantâneas de propriedades através da rede de reatores
25 e calculam distribuições de propriedades cumulativas resultantes da mistura dos diversos componentes da reação dentro do sistema de reatores.

Deverá ser entendido que os métodos acima são executados em um processador digital de um sistema de computador.
30 Tipicamente, são usados sistemas de computador adequados, um processador com suficiente memória de trabalho, memória de disco e semelhantes, e periféricos de I/O comuns na técnica incluindo, mas não limitados a um monitor de visualização, um teclado e um mouse. O
35 processador digital poderá ser um nó ou um servidor em uma rede de computadores.

Preferivelmente, os métodos descritos aqui são executados

na memória de trabalho do processador digital com introduções do usuário sendo recebidos pelos periféricos de I/O e a saída digital sendo provida no monitor. Tipicamente, uma base de dados de informações/dados de sistema de reator também é envolvida. A base de dados poderá residir localmente na memória ou ex-disco ou semelhante. Os diversos módulos de software poderão compartilhar as informações de base de dados para o respectivo processamento. Na concretização preferida, os métodos de controle descritos aqui formam parte de uma multiplicidade de módulos de software que separadamente ou cooperativamente modelam, monitoram e analisam sistemas de reator, incluindo redes de reatores e processos/reações químicas realizados em tais redes de reatores. Tais configurações de computador e módulos e arquiteturas de softwares estão dentro dos conhecimentos daquele entendido no assunto.

Métodos descritos aqui poderão ser modelados para uma variedade de esquemas de reator e tipos de reação. Em algumas concretizações, os métodos de controle descritos aqui e aplicados em um sistema de reatores para uma reação de polimerização em fase gasosa contínua em um reator agitado ou de leito fluidizado, ou para um processo de polimerização em solução. O sistema de reator inclui mecanismos para alterar a temperatura de reação e o influxo de gases ao reator dentre outros mecanismos de controle. Em algumas concretizações, um componente de baixo peso molecular e um componente de alto peso molecular são feitos no mesmo vaso de reação. Algumas de tais concretizações empregam um único catalisador que faz tanto o componente de baixo peso molecular quanto o componente de alto peso molecular. Em outras tais concretizações, cada componente é feito com um catalisador diferente no mesmo reator. Em ainda outras concretizações, o polímero poderá ser feito combinando componentes de reatores separados. Por exemplo, em um processo com reatores em paralelo, um reator poderá

preparar um componente de baixo peso molecular enquanto que um segundo reator poderá preparar um componente de alto peso molecular e a composição desejada é feita combinando o componente de baixo peso molecular com o
5 componente de alto peso molecular em um terceiro vaso de reação.

A polimerização poderá ser realizada como um processo de polimerização em batelada ou contínuo. Um processo contínuo é preferido, no qual caso, catalisadores,
10 solvente ou diluente (caso empregado), e comonômeros (ou monômero) são continuamente alimentados à zona de reação e produto polímero continuamente removido da mesma. As condições de reação para manufaturar os interpolímeros de acordo com concretizações da invenção são geralmente
15 aqueles úteis no processo de polimerização em solução, apesar de que a aplicação não fica limitada a esta. Acredita-se que processos de polimerização em fase gasosa e pasta também sejam úteis, contanto que os catalisadores e condições de polimerização corretos sejam empregados.

20 Em algumas concretizações, a polimerização é conduzida em um sistema de polimerização em solução contínuo compreendendo dois reatores conectados em série ou em paralelo. Um ou ambos os reatores contêm pelo menos dois catalisadores que têm uma capacidade de incorporação de
25 comonômero substancialmente semelhante, mas diferente capacidade de peso molecular. O produto final é uma mistura de dois efluentes de reator que são combinados antes da desvolatilização para resultar em uma mistura uniforme de dois produtos polímeros. Um tal processo de
30 reatores duplos/catalisadores duplos permite a preparação de produtos com propriedades modeladas. Em uma concretização, os reatores são conectados em série, isto é, o efluente do primeiro reator é carregado ao segundo reator e monômero fresco, solvente e hidrogênio são
35 adicionados ao segundo reator. Em uma concretização, o segundo reator em um processo de polimerização em série contém um catalisador de Ziegler-Natta heterogêneo ou um

catalisador de cromo conhecidos na técnica.

Em concretizações particulares, os métodos são usados para controlar um processo em leito fluidizado. Um processo em leito fluidizado é tipicamente praticado

5 passando uma corrente gasosa contendo um ou mais monômeros continuamente através de um reator de leito fluidizado sob condições reativas na presença de um catalisador de polimerização. As partes de um sistema de reação de leito fluidizado tipicamente incluem um vaso,

10 um leito, uma placa de distribuição de gás, uma tubulação de saída, um ou mais compressores, um ou mais resfriadores de gás de ciclo (trocadores de calor), e um sistema de descarga de produto. Reatores de leito fluidizado e procedimentos típicos estão descritos, por exemplo, na patente U.S. nº 6.384.157 (Cai et al.),

15 patente U.S. nº 6.063.877 (Kocian et al.), patente U.S. nº 5.990.250 (Parrish et al., controle de temperatura de leito), patente U.S. nº 5.844.054 (Samples et al.), patente U.S. nº 5.627.242 (Jacobson et al.),

20 nº 4.482.687 (Noshay et al.), e patente U.S. nº 4.302.565 (Goeke et al.) as divulgações das quais são incorporadas aqui por referência.

Em um processo de leito fluidizado, a composição de produto de polímeros de α -olefina poderá ser variada

25 mudando as razões molares de monômeros introduzidos no leito fluidizado. O produto de resina é continuamente descarregado do reator, na forma granular ou particulada, à medida que o leito cresce com a polimerização. Uma corrente gasosa de monômero não reagido é retirada do

30 reator continuamente e reciclado ao reator em conjunto com monômero de reposição adicionado à corrente de reciclagem e, caso desejado, modificadores e/ou um gás portador inerte. Durante o decurso da polimerização, o leito é compreendido de partículas de polímero formadas,

35 partículas de polímero em crescimento, e partículas de catalisador fluidizadas por polimerização e modificando componentes gasosos introduzidos a uma taxa de fluxo ou

velocidade suficiente para causar que as partículas se separem e atuem como um fluido. A taxa de produção poderá ser controlada em parte ajustando a taxa de alimentação de catalisador. A razão molar de hidrogênio/monômero ou
5 outras concretizações de reagentes (p.ex., alimentação de comonômero, alimentação de agente terminador de cadeia, tal como hidrogênio ou um veneno, tal como oxigênio), poderão ser ajustadas para controlar pesos moleculares médios.

10 O tempo de residência da mistura de reagentes incluindo reagentes gasosos e líquidos, catalisador, e resina no leito fluidizado é geralmente de cerca de 1 a cerca de 12 horas, e a pressão total no reator de leito fluidizado é geralmente de cerca de 100 a cerca de 600 psi (libras por
15 polegada quadrada). A pressão parcial da olefina primária é ajustada de acordo com a quantidade de polímero desejada. O balanço da pressão total é provido por α -olefinas outras que não a α -olefina primária e/ou gases inertes tal como nitrogênio e hidrocarbonetos inertes. A
20 temperatura nos reatores é geralmente na faixa de cerca de 10°C a cerca de 130°C.

Uma reação em tanque agitado é tipicamente praticada usando um leito agitado bifásico (gás/sólido), reator com retromistura. Um reator tanque agitado típico é descrito,
25 por exemplo, na patente U.S. nº 5.944.054 (Samples et al.), a divulgação da qual sendo aqui incorporada por referência.

Em geral, um conjunto de quatro "arados" montados horizontalmente em um eixo central em uma câmara vertical
30 cilíndrica gira para manter as partículas no reator mecanicamente fluidizadas. Um vaso desacoplador é montado sobre o cilindro vertical no reator. Gás é continuamente recirculado através tanto do reator quanto do desacoplador via um soprador de maneira tal que a
35 composição de gás seja homogênea do começo ao fim. A pressão de reator usada é tipicamente na faixa de cerca de 300 a cerca de 450 psig. Pressões parciais de

monômeros e hidrogênio (para controle de peso molecular) são tipicamente de cerca de 150 a cerca de 300 psig. A composição de gás poderá ser medida a intervalos de tempo por um analisador cromatógrafo a gás. O reator é tipicamente resfriado por uma camisa externa de glicol refrigerado de maneira a manter uma temperatura de reator de cerca de 10°C a cerca de 110°C. O precursor de catalisador poderá ser ou seco ou como uma pasta. O reator é tipicamente operado em um modo contínuo no qual polímero granulado é retirado enquanto a polimerização está em progresso.

Uma partida típica ou no reator de leito fluidizado ou um reator tanque agitado começa com os monômeros sendo carregados ao reator e as alimentações sendo ajustadas até a desejada composição gasosa ser alcançada. Uma carga inicial de cocatalisador é adicionada antes de se iniciar a alimentação do catalisador de maneira a expurgar qualquer veneno presente no reator. Após iniciada a alimentação do catalisador, suficiente de monômero é adicionado ao reator para manter concentrações de gás e proporções. A taxa de alimentação de cocatalisador é mantida em proporção com a taxa de alimentação de catalisador. Um leito de partida poderá ser usado para facilitar a agitação e dispersão do catalisador durante a parte da operação. Após o desejado peso de batelada ter sido feito, o reator é arejado, e os monômeros são purgados com a resina com nitrogênio. A batelada é então descarregada em uma caixa aberta para a atmosfera, salvo ser outras medidas desativadoras do catalisador forem especificadas.

Um sistema convencional para conduzir um processo de polimerização em solução compreende um reator de laço único ou reator de laço duplo. São descritos reatores com reciclagem por laço de escoamento, por exemplo, na patente U.S. nº 5.977.251 e W097/36942 (Kao et al. da The Dow Chemical Company) cuja divulgação é aqui incorporada por referência. Um reator com laço de escoamento inclui

uma entrada de monômero, uma entrada de catalisador, uma entrada de solvente, e uma saída de produto, e outras características incluindo, por exemplo, uma entrada de aditivos, um misturador estático, uma linha de
5 reciclagem, e leitos de purificação. Uma bomba movimenta os materiais reagentes e polímero em torno do laço de escoamento.

Em um tal sistema, monômero/comonômero e um agente de terminação de cadeia poderão ser escoados para dentro de
10 um solvente suprido através de uma entrada de solvente, sendo então introduzidos no reator de laço de escoamento por uma entrada de monômero. Catalisador e cocatalisador são combinados para formar uma solução de catalisador, ou uma pasta de partículas de suporte com catalisador
15 ativado sólido suspenso na mesma, ou uma pasta de partículas de suporte com catalisador absorvido suspensa em um meio solvente, que é injetado ou escoado através da entrada de catalisador para dentro do laço de escoamento. Polímero é escoado para fora do reator através da saída
20 de polímero. Em um sistema contínuo, algum do material na corrente de reação escoar continuamente através da saída de produto e de volta ao laço.

O polímero produzido poderá ser uma poliolefina, p.ex., um homopolímero ou copolímero de monômeros etilenicamente e/ou acetilenicamente insaturados. Tais monômeros incluem
25 monômeros de α -olefinas C_2 - C_{20} incluindo, mas não limitados a, etileno, propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno, 1-octeno, 1-noneno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, dentre outros. Outros monômeros incluem estireno, estirenos substituídos com alquila C_1 - C_4 , tetrafluoretileno, vinilbenzociclobuteno, dienos, tais como 1,4-hexadieno, dicitoclopentadieno, etilidenonorborenos, 1,7-octadieno, e 1,9-decadieno, e
30 cicloalquenos, tais como ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno.

Os diversos reatores de polimerização de olefinas poderão

ser utilizados e ajustados para produzir uma ampla variedade de produtos poliméricos. Polímeros exemplificativos que poderão ser produzidos de acordo com a invenção incluem homopolímeros e copolímeros de polietileno, polipropileno, e α -olefinas C_3 - C_{12} ; terpolímeros de etileno, pelo menos uma α -olefina C_3 - C_{12} e um dieno, tal como etileno-propileno-dieno monômero (EPDM); polibutadieno, poliisopreno, poliestireno; e outras borrachas. Geralmente, os produtos poliméricos feitos por um dado sistema de reatores usam os mesmos reagentes, porém em diferentes proporções e a diferentes temperaturas. Cada um desses produtos poliméricos poderá ser feito com um número de diferentes propriedades, ou graus de resina. Cada grau de produto polimérico tem um limite estreito nas suas propriedades, p.ex., densidade e índice de fusão.

Os reatores poderão ser utilizados para preparar diversos tipos de polímeros incluindo, mas não limitados a, polímeros homogêneos, polímeros heterogêneos, polímeros substancialmente lineares, interpolímeros de etileno/estireno substancialmente aleatórios, e elastômeros baseados em olefina.

Polímeros de etileno lineares homogêneos poderão ser preparados em processos de polimerização convencionais usando catalisadores tipo Ziegler tais como, por exemplo, sistemas catalisadores de zircônio e vanádio, conforme exemplificados na patente U.S. nº 3.645.992 de Elston, aqui incorporada por referência. A patente U.S. nº 4.937.299 de Ewen et al., e a patente U.S. nº 5.218.071 de Tsutsui et al., cada uma das quais sendo aqui incorporada por referência, divulgam o uso de catalisadores de metalloceno, tais como sistemas catalisadores baseados em zircônio e háfnio, para a preparação de polímeros de etileno lineares homogêneos. Polímeros de etileno lineares homogêneos são tipicamente caracterizados por terem uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de cerca de 2. Exemplos comercialmente

disponíveis de polímeros de etileno lineares homogêneos incluem aqueles vendidos pela Mitsui Petrochemical Industries como resinas Tafmer^{MR} e pela Exxon Chemical Company como resinas Exact^{MR}.

- 5 Polímeros de etileno lineares heterogêneos estão comercialmente disponíveis da The Dow Chemical Company como resinas Dowlex^{MR} LLDPE e como Attane^{MR} ULDPE. Polímeros de etileno heterogêneos são tipicamente caracterizados por terem uma distribuição de peso
- 10 molecular, M_w/M_n , na faixa de 3,5 a 4,1. Polímeros de etileno homogeneamente ramificados são caracterizados como uma mistura de moléculas de interpolímero tendo diversas razões molares de etileno para comonômero, e um
- 15 índice de distribuição de ramificações de cadeia curta (SCBDI) de menos que 30 por cento. Polímeros heterogêneos também têm picos de fusão múltiplos (i.é, exibem pelo menos dois picos de fusão distintos). Todos os polímeros de etileno heterogeneamente ramificados conhecidos são
- 20 lineares e não têm ramificações de cadeia longa mensuráveis ou identificáveis. Polímeros de etileno lineares heterogêneos poderão ser preparados por polimerização em solução, pasta ou fase gasosa de etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina opcionais na
- 25 presença de um catalisador de Ziegler-Natta, por processos tais como são divulgados na patente U.S. nº 4.076.698 (Anderson et al.) e patente U.S. nº 5.231.151 (Spencer et al.), aqui incorporadas por referência. Processos de polimerização tipo de Ziegler-Natta também
- 30 são descritos na patente U.S. nº 4.314.912 (Lowery, Jr. et al.), patente U.S. nº 4.612.300 (Coleman, III), patente U.S. nº 5.869.575 e patente U.S. nº 5.844.045 (Kolthammer et al.) e patente U.S. nº 5.231.151 (Spencer et al.) (todos da The Dow Chemical Company), as
- 35 divulgações das quais sendo aqui incorporadas por referência. Polímeros de etileno substancialmente lineares (SLEPs) são polímeros homogêneos tendo ramificação de cadeia longa, e são descritos, por

exemplo, nas patentes U.S. nºs 5.272.236, 5.278.272, 5.665.800 e 5.783.638 (Lai et al., da Dow Chemical), as divulgações das quais sendo aqui incorporadas por referência. O termo "substancialmente linear" significa

5 que, adicionalmente às ramificações de cadeia longa atribuíveis à incorporação de comonômero homogêneo, o polímero de etileno tem ramificações longas, de maneira tal que a cadeia polimérica principal seja substituída com uma média de 0,012 a 3 cadeias longas/1000 carbonos.

10 O índice de fusão de SLEPs é geralmente de pelo menos cerca de 0,1 grama/10 minutos (g/10 min) até cerca de 100 g/10 min. SLEPs são feitos por Insite^{MR} Process and Catalyst Technology, e estão comercialmente disponíveis da The Dow Chemical Company como plastômeros de

15 poliolefina Affinity^{MR} e da DuPont Dow Elastomers, LLC como elastômeros de poliolefina Engage^{MR}. Os SLEPs poderão ser preparados por polimerização em solução, pasta ou fase gasosa, preferivelmente polimerização em fase solução de etileno e uma ou mais monômeros de α -olefina opcionais por um processo contínuo na presença de

20 um catalisador de geometria constrita, tal como é divulgado, por exemplo, no pedido de patente europeu nº 416.815-A, patentes U.S. nºs 5.132.380, 5.189.192, 5.374.696, 5.453.410, 5.470.993, 5.494.874, e 5.532.394, incorporadas aqui por referência.

25 Interpolímeros substancialmente aleatórios poderão ser preparados polimerizando uma α -olefina(s) com um monômero(s) aromáticos de vinila ou vinilideno e/ou monômero(s) de vinila ou vinilideno alifáticos ou

30 cicloalifáticos. Interpolímeros substancialmente aleatórios são descritos, por exemplo, na patente U.S. nº 6.211.302 (Ho et al.), patente U.S. nº 6.190.768 (Turley et al.), patente U.S. nº 6.156.842 (Hoenig et al.), e patente U.S. nº 6.111.020 (Oriani et al.), as divulgações

35 das quais sendo aqui incorporadas por referência. A preparação de interpolímeros substancialmente aleatórios inclui polimerizar uma mistura de monômeros

- polimerizáveis na presença de um ou mais catalisadores de metalloceno ou de geometria constrita em combinação com diversos cocatalisadores. Condições operativas incluem pressões de atmosférica até 3000 atmosferas e
- 5 temperaturas de -30°C até 200°C. Exemplos de métodos e catalisadores adequados para preparar os interpolímeros estão descritos em EP 0.416.815(B1) e na patente U.S. nº 5.703.187 (Timmers), as divulgações das quais sendo aqui incorporadas por referência.
- 10 Um exemplo de elastômeros baseados em olefina é um terpolímero feito de etileno-propileno-dieno monômero (EPDM). Um processo para preparar polímeros de EPM é descrito, por exemplo, na patente U.S. nº 3.341.503 (Paige et al., Uniroyal, Inc.), as divulgações da qual
- 15 sendo aqui incorporadas por referência. Um sistema catalisador exemplificativo para preparar EPDM compreende um composto de vanádio, tal como oxicloreto ou tetracloreto de vanádio, um cocatalisador que seja tipicamente um composto de organoalumínio, e um ativador,
- 20 tal como um nitropropano e quinona. Qualquer catalisador convencionalmente empregado para produzir os polímeros acima mencionados poderá ser usado para a polimerização no processo da invenção. Tais catalisadores incluem catalisadores de Phillips,
- 25 catalisadores de Ziegler, catalisadores de Ziegler-Natta, catalisadores contendo metais de transição, tais como vanádio, cromo, titânio, e metallocenos. Exemplos úteis de catalisadores de metalloceno conhecidos na técnica são divulgados, por exemplo, nas patentes: U.S. nº 5.455.366
- 30 (Rohrmann), patente U.S. nº 5.329.033 (Spalek et al.), patente U.S. nº 5.317.036 (Brady et al.), patente U.S. nº 5.145.819 (Winter et al.), e patente U.S. nº 5.106.806 (Job), as divulgações das quais sendo aqui incorporadas por referência.
- 35 Catalisadores homogêneos empregados na produção de um interpolímero de etileno homogêneo incluem espécies de metalloceno baseados em complexos de metais de transição

de ciclopentadienila descritos na técnica como complexos metálicos de geometria constrita (catalisadores de CGC), incluindo complexos de titânio. Espécies de metalloceno úteis incluem complexos metálicos de geometria constrita conforme divulgados nas patentes U.S. nºs 5.869.575 e 5.844.045 (Kolthammer et al.), patentes U.S. nºs 5.783.638, 5.665.800, 5.278.272 e 5.272.236 (Lai et al.), patente U.S. nº 5.703.187 (Timmers), e patente U.S. nº 5.677.383 (Chum et al.), todos da The Dow Chemical Company, as divulgações das quais sendo aqui incorporadas por referência.

Catalisadores heterogêneos que poderão ser empregados incluem catalisadores tipo Ziegler. Catalisadores heterogêneos compreendem um composto de metal de transição suportado (p.ex., um composto de titânio ou uma combinação de composto de titânio e um composto de vanádio) e um cocatalisador/ativador. Exemplos de tais catalisadores estão descritos na patente U.S. nº 5.231.151 (Spencer et al.), patente U.S. nº 4.612.300 (Coleman, III), patente U.S. nº 4.547.475 (Glass et al.), patente U.S. nº 4.314.912 (Lowery, Jr. Et. Al.), e patente U.S. nº 4.076.698 (Anderson et al.), todos da The Dow Chemical Company, as divulgações das quais sendo aqui incorporadas por referência.

Exemplos de catalisadores baseados em cromo estão descritos, por exemplo, na patente U.S. nº 4.540.755 (Mayhew et al.), patente U.S. nº 4.619.980 (McDaniel), patente U.S. nº 4.668.838 (Briggs), patente U.S. nº 4.735.931 (McDaniel), patente U.S. nº 5.066.736 (Dumain et al.), patente U.S. nº 5.244.987 (Bernard et al.), patente U.S. nº 5.115.068 (Bailey et al.), patente U.S. nº 5.137.994 (Goode et al.), patente U.S. nº 5.473.027 (Batchelor et al.), e patente U.S. nº 4.804.714 (Olivo), as divulgações das quais sendo aqui incorporadas por referência. Catalisadores baseados em cromo incluem outros catalisadores de cromo modificados com fluoreto e titânio e cromatos de silila. Em um sistema catalisador

baseado em cromo, oxigênio também poderá ser usado para modificar a taxa de produção e as propriedades da resina, particularmente as propriedades de fluxo da resina, tipicamente ou o índice de fusão ou o índice de fluxo, a
5 uma razão molar de oxigênio para α -olefina previamente determinada e uma taxa de alimentação de catalisador para alcançar as propriedades desejadas e a desejada velocidade de produção. Aditivos convencionais que poderão ser introduzidos na resina incluem, por exemplo,
10 antioxidantes, absorventes de ultravioleta, agentes antiestáticos, fotossensibilizadores, pigmentos, corantes, agentes nucleantes, cargas, agentes de deslizamento, retardantes de chamas, plastificantes, adjuvantes de processamento, lubrificantes,
15 estabilizantes, inibidores de fumaça, agentes de controle de viscosidade, e agentes reticulantes, catalisadores, e intensificadores, e agentes anti-bloqueio.

Diversos artigos poderão ser preparados a partir de produtos de polímeros de olefinas preparados usando as
20 metodologias de controle divulgadas. Tais produtos poderão ser usados em produtos moldados por injeção, moldados por sopro, rotomoldados, revestimentos de cabos, encanamentos e tubulações, e películas. Artigos úteis incluem películas, tais como películas fundidas, sopradas
25 e películas de tipos revestidas por extrusão, fibras, tais como fibras filamentosas, fibras spunbonded, ou fibras sopradas sob fusão (usando, p.ex., sistemas conforme divulgados na patente U.S. nº 4.340.563 (Appel et al., de Kimberly-Clark), patente U.S. nº 4.663.220
30 (Wisneski et al., de Kimberly-Clark), patente U.S. nº 4.668.566 (Braun, de Kimberly-Clark), ou patente U.S. nº 4.322.027 (Reba, de Crown Zellerbach) e sistemas de fibras fiadas em gel (p.ex., o sistema divulgado na patente U.S. nº 4.413.110 (Kavesh et al., de Allied Corporation), tanto fibras tecidas quanto não tecidas tal
35 como telas hidroentrelaçadas ("spunlaced") conforme divulgado na patente U.S. nº 3.485.706 (Evans)), ou

estruturas feitas de tais fibras, incluindo, por exemplo, mesclas destas fibras com outras fibras, p.ex., PET ou algodão; e artigos moldados, tais como artigos feitos usando um processo de moldagem por injeção, um processo de moldagem por sopro, ou um processo de rotomoldagem. Os produtos de polímeros descritos aqui também são úteis para operações de revestimento de fios e cabos, aplicações em películas contráteis, bem como na extrusão de folhas para operações de formação por vácuo. Polímeros feitos por estes processos também são úteis para aplicações em encanamentos, tais como canos de gás e água. Artigos manufaturados feitos de mesclas de polímero de etileno compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina substancialmente linear homogeneamente ramificado e pelo menos um polímero de etileno heterogeneamente ramificado são descritos por Chum et al., na patente U.S. nº 5.677.383. Composições compreendendo polímeros de olefina poderão ser conformados como artigos manufaturados tais como aqueles mencionados usando técnicas de processamento de poliolefinas convencionais, que são bem conhecidos daqueles entendidos no assunto de processamento de poliolefinas.

Conquanto diversas concretizações do método divulgado tenham sido descritos acima, deverá ser entendido que elas foram apresentadas a título exemplificativo, e não limitativo. Por exemplo, conquanto as concretizações descritas mostram sistemas e métodos aplicados em um sistema de dois reatores, o sistema poderia ser, por exemplo, um sistema de reator único com dois catalisadores. Portanto, a amplitude e a abrangência da(s) invenção(ões) não deverão ser limitadas por nenhuma das concretizações exemplificativas descritas acima, mas deverão ser definidas apenas de acordo com qualquer das reivindicações e seus equivalentes emanando desta divulgação. Ademais, as vantagens e características acima são providas nas concretizações descritas, mas não

limitarão a aplicação de tais reivindicações exaradas a processos e estruturas preenchendo quaisquer ou todas as vantagens acima.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para controlar um processo para produzir um polímero em pelo menos um reator, caracterizado pelo fato de compreender:
- 5 (a) calcular um primeiro valor de pelo menos uma propriedade de um primeiro componente de polímero usando um modelo matemático para o primeiro componente de polímero produzido por um primeiro catalisador ou sob um primeiro conjunto de condições;
- 10 (b) calcular um segundo valor de pelo menos uma propriedade de um segundo componente de polímero usando um modelo matemático para o segundo componente de polímero produzido por um segundo catalisador ou sob um segundo conjunto de condições;
- 15 (c) determinar a taxa relativa de produção do primeiro e do segundo componentes de polímero;
- (d) calcular o valor médio mássico da pelo menos uma propriedade usando um modelo matemático para a composição de média mássica;
- 20 (e) ajustar uma ou mais condições de reação efetuando assim um valor instantâneo da pelo menos uma propriedade de pelo menos um dentre o primeiro ou segundo componentes de polímero ou efetuar a taxa de produção de pelo menos um dentre o primeiro ou segundo componentes de polímero
- 25 para mover o valor médio mássico em direção ao desejado valor pontual.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de incluir (f) opcionalmente determinar um fator de atualização a partir de condições de processo e
- 30 resina estimadas ou calculadas e uma medição laboratorial ou instrumental independente.
3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o primeiro valor da primeira propriedade ser um valor instantâneo.
- 35 4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de incluir ainda (g) opcionalmente ajustar o modelo matemático para o primeiro componente de polímero

usando o fator de atualização determinado ou derivado de dados empíricos.

5 5. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o segundo valor da pelo menos uma propriedade ser um valor instantâneo.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de incluir ainda opcionalmente ajustar o modelo matemático para o segundo componente de polímero usando o fator de atualização determinado ou derivado de dados empíricos.

7. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de incluir opcionalmente ajustar o modelo matemático para a taxa de produção usando o fator de atualização determinado ou derivado de dados empíricos.

15 8. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de incluir ainda opcionalmente ajustar o modelo matemático ao valor médio mássico da pelo menos uma propriedade usando o fator de atualização determinado ou derivado de dados empíricos.

20 9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o primeiro e o segundo componentes de polímero serem produzidos com um único sistema catalisador em um sistema de reatores múltiplos.

25 10. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o primeiro e o segundo componentes de polímero serem produzidos com um sistema de catalisadores mistos em um único reator.

30 11. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o primeiro e o segundo componentes de polímero com um sistema de catalisador tendo dois sítios cataliticamente ativos em um único reator.

35 12. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o primeiro componente ser produzido com um primeiro catalisador e o segundo polímero ser produzido com um segundo catalisador.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações

de 1 a 12, caracterizado pelo fato de incluir iterativamente, periodicamente, ou intermitentemente repetir as etapas a-e.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de iterativamente, periodicamente, ou intermitentemente repetir as etapas a-f.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado pelo fato de iterativamente, periodicamente, ou intermitentemente repetir as etapas a-g.

16. Método para controlar um processo para produzir uma composição de polímero, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) determinar um volume existente de uma composição de polímero;

(b) calcular um primeiro valor instantâneo de uma propriedade e taxa de produção de um primeiro componente de polímero usando um modelo matemático em um primeiro tempo;

(b) calcular um segundo valor instantâneo de uma propriedade e taxa de produção de um segundo componente de polímero usando um modelo matemático em um primeiro tempo;

(c) calcular um segundo valor instantâneo da propriedade e taxa de produção de um segundo componente de polímero usando um modelo matemático a um primeiro tempo;

(d) calcular um valor médio de leito da composição de polímero compreendendo o primeiro componente de polímero e o segundo componente de polímero a partir do primeiro e do segundo valores instantâneos calculados em (a), (b) e o volume existente com base em um conjunto de regras de mistura em um primeiro tempo t_1 ; e

(e) implementar uma ação de controle para mover o valor da propriedade média de leito em direção a um desejado valor de propriedade média de leito.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16,

caracterizado pelo fato de a ação de controle incluir afetar o valor instantâneo da propriedade do primeiro componente de polímero.

18. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de a ação de controle incluir afetar o valor instantâneo da propriedade do segundo componente de polímero.

19. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de a ação de controle incluir afetar as taxas de produção relativas de pelo menos um dentre o primeiro e o segundo componentes de polímero.

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 19, caracterizado pelo fato de calcular o valor médio de leito da propriedade ser alcançado usando uma regra de mistura de acordo com a seguinte fórmula:

$$\hat{P}_{bulk,k}^{-\frac{1}{b}} = \frac{R_{1,k} \hat{P}_{1,k}^{-\frac{1}{b}} + f_k R_{2,k} \hat{P}_{2,k}^{-\frac{1}{b}} + \frac{V_{k-1}}{\Delta t} \hat{P}_{bulk,k-1}^{cor \frac{1}{b}}}{\frac{V_k}{\Delta t} + R_{total,k}}$$

onde

$\hat{P}_{1,k}$ = Propriedade Instantânea de primeiro valor no tempo k

$\hat{P}_{2,k}$ = Propriedade Instantânea de segundo valor no tempo k

20 $P_{mássica,k-1}^{cor}$ = Propriedade mássica corrigida no tempo k

$P_{mássica,k}$ = Propriedade mássica no tempo k

$R_{1,k}$ = Taxa de produção de primeiro valor no tempo k

$R_{2,k}$ = Taxa de produção de segundo valor no tempo k

$R_{total,k}$ = Taxas totais descarregadas

25 F_k = Fator de atualização de modelo no tempo k

V_{k-1} = Volume de polímero total no tempo $k-1$

V_k = Volume de polímero total no tempo k

Δt = Intervalo de cálculo

B = Coeficiente de misturação.

30 21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 20, caracterizado pelo fato de o primeiro e o

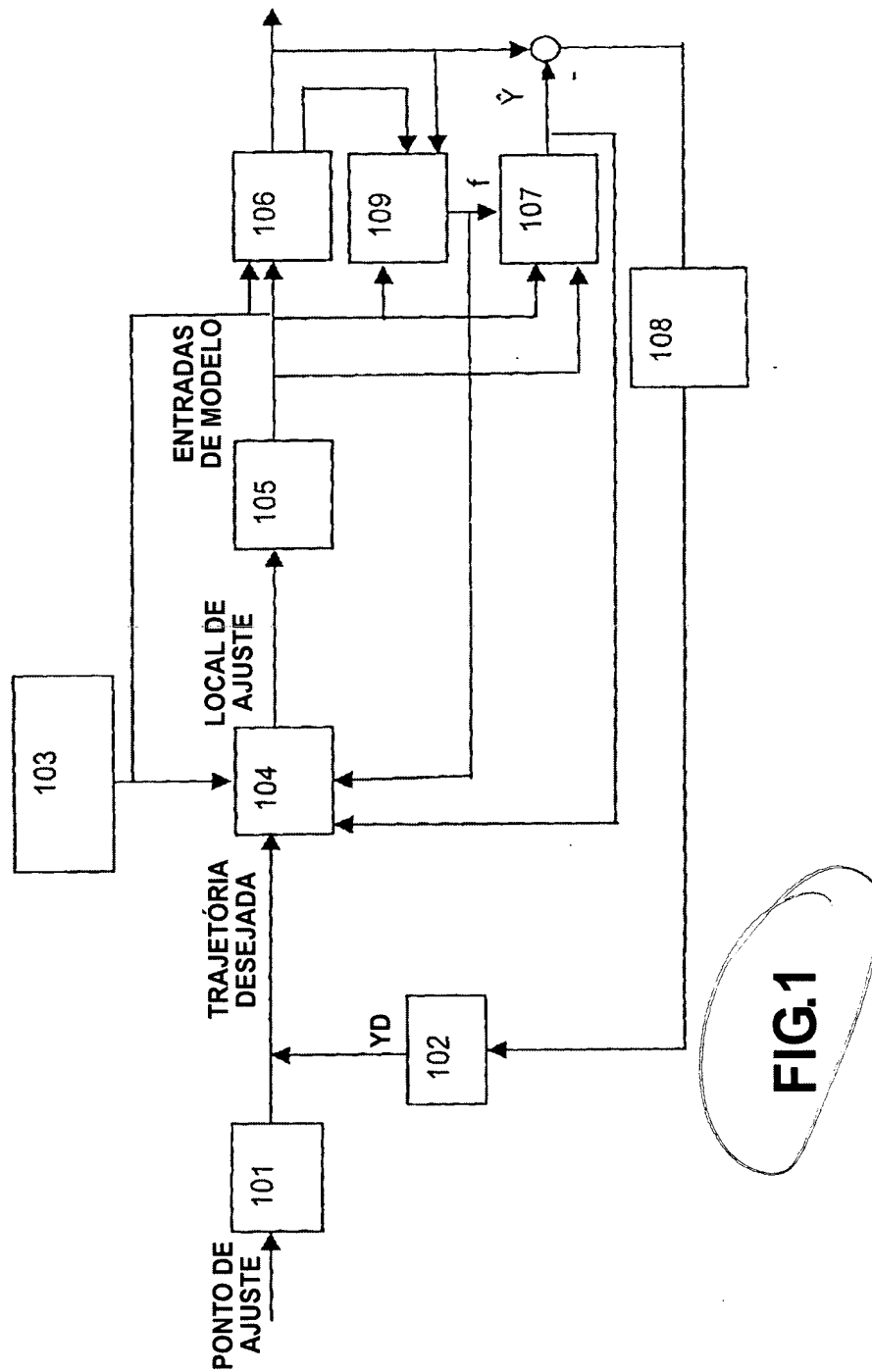
segundo componentes de polímero serem produzidos por um sistema de catalisador único em um sistema de reatores múltiplos.

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 20, caracterizado pelo fato de o primeiro e o segundo componentes de polímero serem produzidos por um sistema de catalisadores múltiplos em um sistema de reator único.

23. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o primeiro e o segundo componentes de polímero serem produzidos por um sistema de catalisador tendo pelo menos dois sítios cataliticamente ativos em um único reator.

24. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 20, caracterizado pelo fato de o primeiro componente ser produzido com um primeiro catalisador e o segundo polímero ser produzido com um segundo catalisador.

25. Método, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 16 a 20, caracterizado pelo fato de incluir repetir iterativamente, periodicamente, ou intermitentemente as etapas a-e.



RESUMO

"MÉTODO PARA CONTROLAR UM PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLÍMERO EM PELO MENOS UM REATOR E MÉTODO PARA CONTROLAR UM PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO".

- 5 A invenção é direcionada a um sistema de polimerização e um método para controlar as propriedades durante a produção de composições bimodais e multimodais de polímeros usando pelo menos uma variável manipulada para minimizar desvios dinâmicos das características do
- 10 polímero. Em concretizações particulares, o método de controle inclui determinar uma propriedade da resina baseada em valores ou estimativas ou variáveis de processo correntes e/ou anteriores de características do polímero. Desta maneira, as ações de controle servem para
- 15 reduzir transtornos de processo ou facilitar na transição para novos produtos ou graus de produto de maneira a reduzir a quantidade de materiais de resina fora de especificação produzidos durante a transição ou durante a manufatura em estado estacionário.