

促进聚合物溶液相分离的方法和制备烯烃聚合物的方法

技术领域

本发明属于聚合物制备领域，涉及一种促进聚合物溶液相分离的方法，以及相应的聚合物溶液相分离的方法和制备烯烃聚合物的方法。

背景技术

溶液聚合工艺在高分子材料工业上占有重要地位。采用该工艺可生产纤维、橡胶、塑料、弹性体、涂料和粘合剂等多种产品。但是由溶液聚合生成的聚合物溶液中的聚合物分离相对其他工艺来讲更为复杂。目前通常先通过向该聚合物溶液通入蒸汽进行凝聚汽提操作，将催化剂残渣分解清除，再进行聚合物分离，最终结果是将溶剂、未反应单体，以及残留的少量水等挥发成分除去，并将聚合物制成多孔性小颗粒产品，以便进行后续干燥处理，而溶剂则通过回收装置收集以便循环使用。

在现有技术中，也有工艺采用液-液分离的方法对聚合物溶液进行分离。聚合物溶液能够表现出下临界溶液温度（Lower Critical Solution Temperature，以下简称为 LCST）现象，又称为最低共溶温度。均相聚合物溶液，随着温度的升高，到某个温度点后，聚合物溶液会形成两个液相，称清液相和浓液相，浓液相中含绝大部分的聚合物，清液相中含极少量聚合物。

CN107614541A 公开了一种用于连续溶液聚合的方法，该方法可将聚合物溶液加热或冷却溶剂临界温度的 50℃ 以内的温度；再使所述聚合物溶液通过泄压阀进入液-液分离器，并使所述聚合物溶液的压力降低或升高到所述临界压力的 50psig 以内的压力以引发所述聚合物溶液分离成两个液相，上层贫相中仅有极少量聚合物，下层浓相中聚合物发生富集，从而使得后续溶剂分离时的所需能量降低。

发明内容

本发明的目的是克服现有技术从聚合物溶液中进行聚合物液液相分离时存在的局限性以及能耗大和成本高的缺陷，提供一种新的有利于促进聚合物溶液分相的方法、聚合物溶液相分离的方法和烯烃聚合

物的制备方法。

为了实现上述目的，本发明第一方面，提供了一种促进聚合物溶液相分离的方法，其中，该方法包括：在使得聚合物溶液进行液液相分离以分成清液相和浓液相的相分离设备中，通过施加扰动使得所述
5 聚合物溶液中除边界层外任何一处的雷诺数均大于 0.2 且小于临界雷诺值，其中该临界雷诺值处于 1-30 之间。相应地，在一个例示实施方案中，该方法包括：至少使部分聚合物溶液在流动下进行热处理使得所述聚合物溶液分成清液相和浓液相，其中，所述聚合物溶液流动的雷诺数在 0.2-30 之间。

10 不受限于任何已知理论，发明人已经发现使得聚合物溶液满足本发明提出的所述特定雷诺数要求，将有利于聚合物溶液的分相；然而，在实际操作中，所述特定雷诺数要求需要考虑边界层等因素的影响。所述边界层具有本领域公知的含义，例如，其一般是指，在固体与流体界面（例如相分离设备的壁面）附近存在着由于受固体边界的影响
15 而具有较大速度梯度的流体层。自界面至流速不再改变处的距离称为边界层厚度，边界层厚度以外称为主流区，在主流区的流速称为主流速度。根据布拉休斯方程可知，边界层厚度与 $Re^{-1/2}$ 成正比；并因而能够在各种情况中由本领域技术人员具体确定。在本发明中，速度达到主流速度 0.99 倍的地方作为边界层厚度的上限。

20 相应地，考虑边界层的影响，在本发明的一个实施方案中，在所述相分离设备中，从宏观角度看，就体积而言，聚合物溶液的至少 75% 满足本发明所述特定雷诺数要求，优选至少 85%、至少 90%、至少 95%、至少 98%、至少 99%、至少 99.5%，或甚至在边界层影响较小的情况下，基本上所有聚合物溶液，满足本发明所述特定雷诺数要求。

25 优选地，通过热处理对所述聚合物溶液施加热扰动，和/或通过机械装置对所述聚合物溶液施加机械扰动。

优选地，在所述相分离设备中施加所述扰动，在所述聚合物溶液进入所述相分离设备之前施加所述扰动，和/或在所述聚合物溶液进入所述相分离设备的进料过程中施加所述扰动。

30 优选地，至少使部分聚合物溶液通过剪切力的作用而施加机械扰动，例如在剪切力 τ 作用下进行热处理，以使得所述聚合物溶液分成清液相和浓液相，其中，所述剪切力 τ 满足以下公式，

$$0.3 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho) < \tau < 1000 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho)$$

优选满足以下公式

$$5 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho) < \tau < 1000 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho) \quad (I)$$

其中, μ 为聚合物溶液未分相前的粘度, 单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$,

5 D 为分相容器直径, 单位为 m ,

ρ 为聚合物溶液未分相前的密度, 单位为 kg/m^3 。

优选地, τ 满足以下公式:

$$20 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho) < \tau < 120 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho) \quad (II)。$$

优选地, 通过搅拌施加机械扰动。

10 优选地, 在热处理期间或之后实施所述机械扰动。

优选地, 通过如下方式中的一种或多种实施所述扰动:

进行相分离设备前热处理, 并且进行选自以下的一种或多种机械扰动: 在该相分离设备前热处理的设备中施加机械扰动, 在所述聚合物溶液输送至相分离设备的管道中施加机械扰动, 在所述聚合物溶液
15 进入所述相分离设备的进料过程中施加机械扰动, 和在所述相分离设备中施加机械扰动; 和

进行相分离设备中热处理, 并且在所述相分离设备中施加机械扰动。

优选地, 使全部聚合物溶液在剪切力作用下进行热处理。

20 优选地, 所述聚合物溶液的热处理在搅拌下进行。

优选地, 所述聚合物溶液为溶液聚合法所得的聚合物溶液。

优选地, 所述聚合物溶液中的聚合物的浓度为 5-20wt%, 优选为 6-15wt%;

25 优选地, 所述聚合物溶液中的聚合物选自塑料、橡胶和热塑性弹性体中的一种或多种。

优选地, 所述塑料选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物以及丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物中的一种或多种。

30 优选地, 所述橡胶选自丁二烯-苯乙烯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶和苯乙烯-异戊二烯橡胶中的一种或多种。

优选地, 所述热塑性弹性体选自乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物、丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物、乙烯与一种或多种环烯烃的

共聚物、乙烯和 α -烯烃与一种或多种环烯烃的共聚物、乙烯和 α -烯烃与任选非共轭二烯共聚物、丁烯-乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的一种或多种。

优选地，所述聚合物溶液中的溶剂选自 C5-C10 的直链或支链的烷基、C5-C10 的环烷烃和 C6-C20 的芳香烃中的一种或多种。

优选地，所述聚合物溶液中的溶剂选自正戊烷、异戊烷、环戊烷、正己烷、异己烷、环己烷、甲基环己烷、正庚烷、2-甲基庚烷、正辛烷、异辛烷、混合辛烷、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯中的一种或多种。

10 根据本发明的一个实施方案，对于在相分离设备中进行热处理来说，优选地，所述热处理的温度为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 的范围；更优选地，所述热处理的温度为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -50°C 的范围。

更优选地，所述聚合物溶液在相分离设备中在搅拌下进行所述热15 处理。

优选地，所述热处理的温度为 $100-300^{\circ}\text{C}$ ，热处理的压力为 $10-50\text{bar}$ 。

优选地，所述清液相中聚合物浓度小于 $1\text{wt}\%$ ，所述浓液相中聚合物浓度为 $8-50\text{wt}\%$ ；

20 优选地，所述浓液相中聚合物浓度为所述聚合物溶液中聚合物浓度的 1.35 倍以上，更优选为 1.8 倍以上，进一步优选为 2.0 倍以上。

根据本发明第二方面，提供了一种聚合物溶液相分离的方法，其中，该方法包括以下步骤，

1) 采用本发明所述的促进聚合物溶液相分离的方法促进聚合物溶25 液相分离的步骤；

2) 将清液相和浓液相进行分离的步骤。

根据本发明第三方面，提供一种制备烯烃聚合物的方法，其中，该方法包括以下步骤，

(A) 使催化剂体系送入聚合反应器，与一种或多种烯烃单体、任30 选的氢接触，进行烯烃聚合，得到聚合反应混合物；

(B) 采用本发明所述的聚合物溶液相分离的方法将步骤 A 的聚合反应混合物进行相分离。

与现有技术比，本发明具有如下特点：

本发明通过在特定的雷诺数条件下进行热处理，与仅通过热处理进行分相的现有技术相比，溶液分相温度降低，溶液分相时间减少，整个过程的物耗及能耗较现有技术可分别下降 20-40%左右。

5

附图说明

附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

10 图 1 是实施例 II.1-12 中使用的螺旋盘管式换热器中螺旋盘管的示意图。

图 2 是实施例 II.13-15 中使用的中国结式换热器中管线结构的示意图。

15 图 3 是对比例 II.1-2 中使用的列管式换热器的内置管排布的示意图。

具体实施方式

20 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

25 现有技术中，一般认为对于聚合物溶液相分离的目的而言，充分的静置是相分离的重要条件之一。然而，经过深入研究，本发明的发明人发现，对于聚合物溶液分离，例如对于橡胶、或聚烯烃弹性体类的分离，在溶液中施加并保持适当的反而更加有利于实现相分离。不受限于任何已知理论，据信对于聚合物而言，适当的扰动有利于高分子链充分舒展，从而造成较快且清晰的分层。当扰动过低，则出现缓慢或分层效果不佳的问题；而当扰动太大，则出现使相界面破坏的问题。

相应地，经过深入研究，在本领域已知“雷诺数”为表征流体流

动情况的无量纲数值的基础上，所述“适当的”扰动可以通过雷诺数来进行界定。具体地，发明人通过数据统计发现，当聚合物溶液的雷诺数大于 0.2 时，体系将转变为更加有利于相分离的进行。然而，当聚合物溶液继续升高，则会达到一个出现相界面破坏的临界数值；对于

5 本发明目的，该临界数值被称为“临界雷诺值”。经过更加深入的研究和详细统计，据信对于聚合物溶液相分离的目的，尤其是对于选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物以及丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物中的塑料，选自丁二烯-苯乙烯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶和苯乙烯-异戊二烯橡胶中的橡胶，和选自

10 乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物、丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物、乙烯与一种或多种环烯烃的共聚物、乙烯和 α -烯烃与一种或多种环烯烃的共聚物、乙烯和 α -烯烃与任选非共轭二烯共聚物、丁烯-乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的热塑性弹性体而言，例如乙丙橡胶（EPR）、聚丁二烯橡胶（PB）、丙烯基弹性体（PBE）或聚烯烃弹性体（POE），据信

15 所述临界雷诺值处于 1-30 之间。

由此，本发明提供了一种促进聚合物溶液相分离的方法，其中，该方法包括：在使得聚合物溶液进行液液相分离以分成清液相和浓液相的相分离设备中，通过施加扰动使得所述聚合物溶液中任何一处的

20 雷诺数均大于 0.2 且小于临界雷诺值，其中该临界雷诺值处于 1-30 之间。相应地，在一个例示实施方案中，该方法包括：至少使部分聚合物溶液在流动下进行热处理使得所述聚合物溶液分成清液相和浓液相，其中，所述聚合物溶液流动的雷诺数在 0.2-30 之间。

根据本发明的一个实施方案，通过施加扰动使得所述聚合物溶液中任何一处的雷诺数均大于 0.5，或大于 1。根据本发明的一个实施方案，所述临界雷诺值小于等于 20，或小于等于 10。

25

根据本发明的一个实施方案，通过热处理对所述聚合物溶液施加热扰动，和/或通过机械装置对所述聚合物溶液施加机械扰动。

根据本发明的一个实施方案，在所述相分离设备中施加所述扰动，在所述聚合物溶液进入所述相分离设备之前施加所述扰动，和/或在所述聚合物溶液进入所述相分离设备的进料过程中施加所述扰动。

30

根据本发明的一个实施方案，在所述聚合物溶液进入所述相分离

设备之前不包含降压步骤，且所述聚合物溶液在所述相分离设备中不经历明显的压力降低，例如所述聚合物溶液在所述相分离设备中的压力不降低或降低不超过 20%，优选不超过 10%；以及在一些情况下，本发明的聚合物溶液进入所述相分离设备之前和/或在所述相分离设备
5 中可以视情况经历适当的压力升高，只要其仍然满足本发明的要求即可，特别是关于所述雷诺数和临界雷诺值的要求。优选地，与用于所述聚合物溶液进行聚合反应的反应器出口相比，处于稳定状态的所述相分离设备中的所述聚合物溶液压力降低不超过 20%。例如，与用于所述聚合物溶液进行聚合反应的反应器出口相比，处于稳定状态的所述
10 相分离设备中的所述聚合物溶液压力可以基本相等。

在本发明中，使部分聚合物溶液相分离的方法例如可以对聚合物溶液施加剪切力，从而使所述聚合物溶液流动的雷诺数在 0.2-30 之间。

优选地，所述聚合物溶液流动的雷诺数在 0.2-30 之间。作为所述聚合物溶液流动的雷诺数的具体例子可以举出：0.2、0.3、0.4、0.5、
15 0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、
20 7.6、7.7、7.8、7.9、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5、11.0、11.5、12.0、12.5、13.0、13.5、14.0、14.5、15.0、15.5、16.0、16.5、17.0、17.5、18.0、18.5、19.0、19.5、20.0、20.5、21.0、21.5、22.0、22.5、23.0、23.5、24.0、24.5、25.0、25.5、26.0、26.5、27.0、27.5、28.0、28.5、29.0、29.5、30.0 等。

25 对于本发明，优选对所述聚合物溶液施加热扰动，例如通过热处理进行。在热扰动的基础上，本发明还优选进一步对所述聚合物溶液施加机械扰动。根据本发明的一个实施方案，在热处理期间或之后实施机械扰动。相应地，对于本发明来说合意的是，在一个实施方案中，不在热处理之前实施机械扰动。

30 由此，在热处理期间实施机械扰动可如下进行：

- 进行相分离设备中热处理，并且在所述相分离设备中施加机械扰动；和

对于本发明来说，在热处理之后实施机械扰动可如下进行：

- 进行相分离设备前热处理，并且进行选自以下的一种或多种机械扰动：在该相分离设备前热处理的设备中施加机械扰动，在所述聚合物溶液输送至相分离设备的管道中施加机械扰动，在所述聚合物溶液进入所述相分离设备的进料过程中施加机械扰动，和在所述相分离设备中施加机械扰动。

对于在热处理之后实施机械扰动的实施方案来说，以上例举的都在多种机械扰动可相互组合。例如，对于本发明目的，可以通过如下方式中的一种或多种实施所述扰动：

- 10 (1)进行相分离设备前热处理，并且在所述聚合物溶液输送至相分离设备的管道中施加机械扰动；
- (2)进行相分离设备前热处理，并且在所述聚合物溶液进入所述相分离设备的进料过程中施加机械扰动；
- (3)进行相分离设备前热处理，并且在所述相分离设备中施加机械15 扰动；
- (4)进行相分离设备前热处理，在所述聚合物溶液进入所述相分离设备的进料过程中施加机械扰动，并且在所述相分离设备中施加机械扰动；
- (5)进行相分离设备前热处理，并且在进行该相分离设备前热处理20 的设备中施加机械扰动。

根据本发明的一个实施方案，相分离设备前热处理通过换热器进行，和/或通过对输送至相分离设备的管道施加套管加热进行。对于本发明目的，相分离设备前的各种热处理手段可视情况组合实施。

- 25 根据本发明的一个实施方案，所述聚合物溶液进入至所述相分离设备的进料过程中施加机械扰动通过使聚合物溶液经由喷嘴或分布器进料来进行。对于本发明目的，所述相分离设备进料过程中施加的各种机械扰动可以视情况组合实施。

- 30 根据本发明的一个实施方案，相分离设备中热处理通过夹套加热和/或内置加热盘管进行。对于本发明目的，相分离设备中的各种热处理手段可视情况组合实施。

根据本发明的一个实施方案，相分离设备中施加机械扰动通过施加搅拌、设置折流挡板或其他固定组件来进行。对于本发明目的，相

分离设备中施加的各种机械扰动的手段可视情况组合实施。

根据本发明的一个实施方案，通过在进行该相分离设备前热处理的设备中设置盘管/中国结等构件来施加机械扰动。对于本发明目的，相分离设备前热处理的设备中施加的各种机械扰动的手段可视情况组合实施。

对于本发明目的，相分离设备前的各种热处理手段、相分离设备进料过程中施加的各种机械扰动、相分离设备中的各种热处理手段、相分离设备中施加的各种机械扰动和相分离设备前热处理的设备中施加的各种机械扰动的手段可视情况在彼此中组合实施；只要：在热处理期间或之后实施机械扰动，并且使得相分离设备中，所述聚合物溶液中任何一处的雷诺数均大于 0.2 且小于临界雷诺值，其中该临界雷诺值处于 1-30 之间。

在一个例示的实施方案中，进行相分离设备中热处理，并且在所述相分离设备中施加机械扰动。优选地，至少使部分聚合物溶液通过剪切力 τ 的作用而施加机械扰动，例如在本发明特定的剪切力作用下进行热处理，以使得所述聚合物溶液分成清液相和浓液相，其中，所述剪切力 τ 满足以下公式，

$$0.3 * \mu^2 / (D^2 * \rho) < \tau < 1000 * \mu^2 / (D^2 * \rho)$$

优选满足以下公式

$$5 * \mu^2 / (D^2 * \rho) < \tau < 1000 * \mu^2 / (D^2 * \rho) \quad (I)$$

其中， μ 为聚合物溶液未分相前的粘度，单位为 Pa*s，

D 为分相容器直径，单位为 m，

ρ 为聚合物溶液未分相前的密度，单位为 kg/m³。

根据本发明，通过在剪切力作用下进行热处理，与仅通过热处理进行分相的现有技术相比，溶液分相温度降低，溶液分相时间减少，可以显著降低物耗及能耗。

从进一步减少分相时间、降低物耗及能耗的方面来考虑，优选地， τ 满足以下公式： $1 * \mu^2 / (D^2 * \rho) < \tau < 800 * \mu^2 / (D^2 * \rho)$ ；更优选地， τ 满足以下公式： $5 * \mu^2 / (D^2 * \rho) < \tau < 600 * \mu^2 / (D^2 * \rho)$ ；更优选地， τ 满足以下公式： $10 * \mu^2 / (D^2 * \rho) < \tau < 400 * \mu^2 / (D^2 * \rho)$ ；更优选地， τ 满足以下公式： $15 * \mu^2 / (D^2 * \rho) < \tau < 200 * \mu^2 / (D^2 * \rho)$ ；更优选地， τ 满足以下公式： $20 * \mu^2 / (D^2 * \rho) < \tau < 120 * \mu^2 / (D^2 * \rho)$ 。

根据本发明，至少使部分聚合物溶液在本发明特定的剪切力作用下进行热处理，优选地，使全部聚合物溶液在剪切力作用下进行热处理，也就是说，可以是聚合物溶液的局部在本发明特定的剪切力作用下进行热处理，也可以是使全部聚合物溶液在本发明特定的剪切力作用下进行热处理。通过使全部聚合物溶液在剪切力作用下进行热处理，能够进一步减少分相时间、降低物耗及能耗。

根据本发明，所述剪切力满足上述公式，在所述剪切力为 $0.3 \mu^2 / (D^2 \rho)$ 以下时，存在扰动不够使得高分子链不能充分舒展进而分层缓慢或分层效果不佳的问题；此外，在所述剪切力为 $1000 \mu^2 / (D^2 \rho)$ 以上时，存在扰动太大而使相界面破坏的问题。

根据本发明，所述剪切力可通过本领域通常能够产生剪切力的设备来实现，优选通过搅拌器实现，也就是说，优选所述聚合物溶液的热处理在搅拌下进行。所述搅拌器可以为任何形式的搅拌器，优选为桨式搅拌器、锚式搅拌器、螺带式搅拌器和框式搅拌器中的一种或多种。所述搅拌器可采用一个或多个。

另外，所述搅拌器可采用中心顶差式、偏心顶差式、底插式、侧插式、斜插式等方式插入分相容器。另外，搅拌器密封形式可以包括：机械密封、填料密封、磁力密封等。

在本发明的一个优选的实施方式中，为增强搅拌效果，在分相容器内可放入一个或多个挡板或导流筒。

在另一个例示的实施方案中，进行相分离设备前的热处理，并且在进行该相分离设备前热处理的设备中施加机械扰动，从而使所述聚合物溶液在送入到分相罐的过程中处于扰动状态且处于加热状态。优选地，例如，可以使聚合物溶液输送至具有加热功能并能够扰动聚合物溶液流动的换热器中进行所述相分离设备前的热处理，再送入到分相罐中进行分相。

作为上述换热器，优选所述换热器中所述聚合物溶液流动路径的管件中设置有能够扰动液体流动的凸起，作为这样的凸起可以为棒状、板式、盘式、柱状等形状，例如破碎棒、折流挡板等，并且可以以任何角度、任何方式固定在管件中。

此外，作为上述换热器，也可以使用换热器中具有复杂结构的中國结式换热器和/或螺旋盘管式换热器。通过使用所述中國结式换热器

和/或所述螺旋盘管式换热器，能够使所述聚合物溶液在送入到分相罐的过程中处于充分的扰动状态且处于加热状态，从而能够减少溶液分相时间，降低整个过程的物耗及能耗。

根据本发明的一个实施方案，具有加热功能的换热器中具有“中国结”式管件的中国结式换热器，其中聚合物溶液经过“壳”层，蒸汽或热油等热媒经过“管”层。

具有“中国结”式管件的中国结式换热器是指：换热器内管道在壳体内以中国结的方式进行弯曲折叠成多个，管在弯曲处的角度可以适当地选择，例如可以为45度或135度。

10 优选地，所述中国结式换热器内管道以中国结的方式进行弯曲折叠成多个，更优选形成1-5个中国结，进一步优选形成2-3个中国结。

作为中国结的个数可以举出：1个、2个、3个、4个和5个等。

根据本发明的一个实施方案，具有加热功能的换热器中具有螺旋盘式管件的螺旋盘管式换热器，其中聚合物溶液经过“壳”层，蒸汽或热油等热媒经过“管”层。

15 优选地，所述螺旋盘管式换热器中管道以螺旋的方式进行弯曲形成有多个螺旋，更优选形成3-20个螺旋，更优选形成4-15个螺旋，进一步优选形成5-10个螺旋。

作为螺旋的个数例如可以举出：3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个、11个、12个、13个、14个、15个、16个、17个、18个、19个、20个等。

相分离设备前的热处理使得所述聚合物溶液送入到分相罐中时的温度为分相的温度，所述分相的温度例如可以为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 的范围；更优选地，所述分相的温度为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 的范围；进一步优选地，所述分相的温度为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 的范围。

具体而言，所述加热处理使得所述聚合物溶液送入到分相罐中时的温度可以为 $100-300^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $110-250^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $120-200^{\circ}\text{C}$ 。

根据本发明，所述聚合物溶液可以为本领域通常用于热处理分相的各种聚合物溶液，例如，所述聚合物溶液可以为溶液聚合法所得的聚合物溶液，例如包含在反应器中的均相液体聚合体系；也可以为将聚合物溶于液体，比如惰性溶剂或一种或多种单体或它们的共混物中

而得到的聚合物溶液，优选为溶液聚合法所得的聚合物溶液。

根据本发明，所述溶液聚合法为本领域通常使用的“将单体溶于适当溶剂中加入引发剂（或催化剂）在溶液状态下进行的聚合反应”，作为催化剂例如可采用齐格勒-纳塔催化剂、过渡金属单中心或多中心催
5 化剂、稀土金属催化剂等。所述催化剂可溶于溶剂中，也可悬浮在溶剂中。在一些实施方案中，催化剂可以配合给电子体使用。在另一些实施方案中，催化剂需要配合助催化剂如含硼化合物和/或烷基铝和/或甲基铝氧烷使用。

根据本发明，溶液聚合温度可以在较大范围内变动，优选在 45-200
10 °C 之间。溶液聚合压力可以在较大范围内变动，优选在 0.5-15Mpa 之间。溶液聚合过程可以是分批的，也可以是半连续或连续的。

根据本发明，所述聚合物溶液中的聚合物的浓度可以在较大范围内变动，优选地，所述聚合物溶液中的聚合物的浓度为 5-20wt%；更优选地，所述聚合物溶液中的聚合物的浓度为 6-15wt%。

15 根据本发明，优选地，所述聚合物溶液中的聚合物选自塑料、橡胶和热塑性弹性体中的一种或多种。

作为所述塑料例如可以选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物以及丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物中的一种或多种。

20 作为所述橡胶例如可以选自丁二烯-苯乙烯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶和苯乙烯-异戊二烯橡胶中的一种或多种。

作为所述热塑性弹性体例如可以选自乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物、丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物、乙烯与一种或多种环烯烃的共聚物、乙烯和 α -烯烃与一种或多种环烯烃的共聚物、乙烯和 α -
25 烯烃与任选非共轭二烯共聚物、丁烯-乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的一种或多种。

作为所述乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物是指基于乙烯的共聚物，其密度范围在约 0.85-0.915g/cm³（根据 ASTM D4703 方法 B 和 ASTM
30 D1505 测定）。本文所述的基于乙烯的共聚物为含有至少约 50wt% 乙烯衍生的单元和更高级的 α -烯烃衍生的单元（比如丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯）的共聚物。

作为所述丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物是指基于丙烯的共聚物。本文所述的基于丙烯的共聚物为含有至少约 50wt% 丙烯衍生的单元和乙烯衍生的单元的共聚物，或者为含有至少约 50wt% 丙烯衍生的单元和更高级的 α -烯烃衍生的单元（比如 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯）的共聚物。

在本发明的一个优选的实施方式中，所述乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物为 EPR、乙烯-1-丁烯共聚弹性体或乙烯-1-辛烯共聚弹性体。

根据本发明，优选地，所述聚合物溶液中的溶剂选自 C5-C10 的直链或支链的烷基、C5-C10 的环烷烃和 C6-C20 的芳香烃中的一种或多种；更优选地，所述聚合物溶液中的溶剂选自正戊烷、异戊烷、环戊烷、正己烷、异己烷、环己烷、甲基环己烷、正庚烷、2-甲基庚烷、正辛烷、异辛烷、混合辛烷、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯中的一种或多种

在本发明的一些优选的实施方式中，采用茂金属催化剂和含硼化合物和/或甲基铝氧烷类化合物作为催化剂体系，任选烷基铝作为清除剂，在烷烃如异戊烷、正戊烷、正己烷、环己烷、异己烷中进行溶液聚合反应，制备得到聚合物为乙烯- α -烯烃共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-丙烯与任选非共轭二烯共聚物的聚合物溶液。在更优选的实施方式中，采用茂金属催化剂和含硼化合物作为催化剂体系，烷基铝作为清除剂，在烷烃如异戊烷、正戊烷或正己烷中进行溶液聚合反应，制备得到聚合物为乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物溶液。在另一些更优选的实施方式中，采用茂金属催化剂和含硼化合物作为催化剂体系，烷基铝作为清除剂，在烷烃如异戊烷、正戊烷或正己烷中进行溶液聚合反应，制备得到聚合物为丙烯- α -烯烃共聚物的聚合物溶液。

在一些优选实施方式中，采用非茂金属催化剂和含硼化合物和/或甲基铝氧烷类化合物作为催化剂体系，任选烷基铝作为清除剂，在烷烃如异戊烷、正戊烷、正己烷、环己烷、异己烷中进行溶液聚合反应，制备得到聚合物为乙烯- α -烯烃共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-丙烯与任选非共轭二烯共聚物的聚合物溶液。在更优选的实施方式中，采用非茂金属催化剂和含硼化合物以及甲基铝氧烷作为催化剂体系，在烷烃如异戊烷、正戊烷、正己烷中进行溶液聚合反应，制备得到聚合物为乙烯-丙烯与非共轭二烯共聚物的聚合物溶液。

在本发明的一个具体的实施方式中，所述聚合物溶液中的聚合物为聚烯烃弹性体，所述聚合物溶液中的溶剂为环己烷和正己烷的混合物。

在本发明另一个具体的实施方式中，所述聚合物溶液中的聚合物为聚烯烃弹性体，所述聚合物溶液中的溶剂为环己烷和正己烷的混合物。

在本发明另一个具体的实施方式中，所述聚合物溶液中的聚合物为聚烯烃弹性体，所述聚合物溶液中的溶剂为正戊烷。

在本发明另一个具体的实施方式中，所述聚合物溶液中的聚合物为聚烯烃弹性体，所述聚合物溶液中的溶剂为异戊烷。

在本发明另一个具体的实施方式中，所述聚合物溶液中的聚合物为丙烯酸弹性体弹性体，所述聚合物溶液中的溶剂为正戊烷。

在本发明另一个具体的实施方式中，所述聚合物溶液中的聚合物为丙烯酸弹性体弹性体，所述聚合物溶液中的溶剂为异戊烷。

在本发明另一个具体的实施方式中，所述聚合物溶液中的聚合物为聚丁二烯橡胶，所述聚合物溶液中的溶剂为环己烷和正己烷的混合物。

在本发明另一个具体的实施方式中，所述聚合物溶液中的聚合物为乙丙橡胶，所述聚合物溶液中的溶剂为环己烷和正己烷的混合物。

根据本发明所述进行相分离设备中热处理、并且在所述相分离设备中施加机械扰动的实施方案，所述热处理的温度可以为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 的范围；优选地，所述热处理的温度为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -50°C 的范围。

在本发明中，通过在剪切力作用下进行热处理，与仅通过热处理进行分相的现有技术相比，溶液分相温度降低，因此，在本发明中，所述热处理可以在小于所述聚合物溶液的下临界溶液温度的条件下进行，并且可以减少所述聚合物溶液分相时间，减少物耗及能耗。

作为所述热处理的温度例如可以为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 的范围；优选地，所述热处理的温度为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -50°C 的范围；更优选地，所述热处理的温度为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -30°C 的范围；进一步优选地，所述热处理的温度为：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -20°C 的范围。

对于本发明，“所述聚合物溶液的下临界溶液温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 的范围”是指：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -50°C 到所述聚合物溶液的下临界溶液温度 $+50^{\circ}\text{C}$ ；“所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -50°C 的范围”是指：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -50°C 到所述聚合物溶液的下临界溶液温度；“所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -30°C 的范围”是指：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -30°C 到所述聚合物溶液的下临界溶液温度；“所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -20°C 的范围”是指：所述聚合物溶液的下临界溶液温度 -20°C 到所述聚合物溶液的下临界溶液温度。由于具体聚合物溶液的种类不同，因此，具体聚合物溶液的下临界溶液温度也不相同，因此，不同种类的聚合物溶液的范围也不相同。

所述聚合物溶液的下临界溶液温度为本领域所公知，例如可以通过浊度法确定，具体可参见《大分子溶液》，吴奇著，高等教育出版社，2021年，第424~431页。

根据本发明所述进行相分离设备中热处理、并且在所述相分离设备中施加机械扰动的实施方案，所述在相分离设备中的热处理可以在本领域通常能够进行热处理分相的容器中进行，例如所述分相容器可以为任何耐高温高压的封闭容器，例如立式、卧式、矩形等，封头形式可以为平封头、椭圆封头、锥底等，可带通加热介质如导热油、蒸汽的夹套，也可不带夹套。

根据该实施方案，如上所述，所述在相分离设备中的热处理温度和压力可以根据所述聚合物溶液的下临界溶液温度进行选择，但通常情况下，所述热处理的温度可以为 $100-300^{\circ}\text{C}$ ，热处理的压力为 $2-50\text{bar}$ 。此外，所述热处理温度更优选为 $120-280^{\circ}\text{C}$ ，进一步优选为 $120-180^{\circ}\text{C}$ ；所述热处理的压力更优选为 $3-20\text{bar}$ ，进一步优选为 $3-10\text{bar}$ 。

根据该实施方案，优选地，通过本发明进行分相后，所述清液相中聚合物浓度小于 $1\text{wt}\%$ ，所述浓液相中聚合物浓度为 $8-50\text{wt}\%$ 。

具体地，所述浓液相中聚合物浓度为所述聚合物溶液中聚合物浓度的 1.35 倍以上，更优选为 1.8 倍以上，进一步优选为 2.0 倍以上。另外优选为 10 倍以下，更优选为 5 倍以下，进一步优选为 4 倍以下，更进一步优选为 3.5 倍以下。

根据本发明所述进行相分离设备前的热处理、并且在进行该相分离设备前热处理的设备中施加机械扰动的实施方案，所述分相温度和

压力可以根据所述聚合物溶液的下临界溶液温度进行选择，但通常情况下，所述分相的温度可以为 100-300℃，分相的压力为 2-50bar。此外，所述分相温度更优选为 120-280℃，进一步优选为 120-180℃；所述分相的压力更优选为 3-20bar，进一步优选为 3-10bar。此外，分相的时间优选在 60min 以内，更优选为 5-45min，进一步优选为 7-30min。

根据该实施方案，优选地，通过本发明进行分相后，所述清液相中聚合物浓度小于 1wt%，更优选小于 0.5wt%，所述浓液相中聚合物浓度为 10wt%，优选为 15wt%以上，更优选为 18wt%以上，进一步优选为 25-50wt%。

10 本发明还提供了一种聚合物溶液相分离的方法，其中，该方法包括以下步骤，

1) 采用本发明所述的促进聚合物溶液相分离的方法促进聚合物溶液相分离的步骤；

2) 将清液相和浓液相进行分离的步骤。

15 根据本发明作为所述分离的方法没有特别的限定，可以采用本领域通常使用的各种将清液相和浓液相进行分离的方法即可，在此不再赘述。

根据本发明再一方面，提供一种烯烃聚合物的制备方法，其中，该方法包括以下步骤，

20 (A) 使催化剂体系送入聚合反应器，与一种或多种烯烃单体、任选的氢接触，进行烯烃聚合，得到聚合反应混合物；

(B) 采用本发明所述的聚合物溶液相分离的方法将步骤 A 的聚合反应混合物进行相分离。

25 根据本发明所述的制备方法，该方法还包括以下步骤，将所述步骤 B 得到相分离溶液中回收浓液相，脱挥所述浓液相以获得聚合物。

本发明的烯烃聚合物的制备方法，其主要改进在于对聚合反应得到的聚合反应混合物进行相分离，对于聚合所使用的单体、溶剂、后处理方法以及各条件可以使用本领域通常使用的各种单体、溶剂、后处理方法以及条件。

30 例如，作为烯烃单体可以为乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、辛烯、丁二烯、异戊二烯和苯乙烯等。

在本发明的一个优选的实施方式中，步骤 A 包括使催化剂体系送

入聚合反应器，与一种或多种烯烃乙烯和/或丙烯单体、任选的一种或多种共聚单体、任选的氢接触，进行烯烃聚合，得到聚合反应混合物。

作为上述共聚单体，例如可以举出 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯等。

作为上述烯烃聚合物，例如可以举出上述的塑料、橡胶和热塑性弹性体中的一种或多种。

根据本发明，通过在特定的雷诺数条件下进行热处理，与仅通过热处理进行分相的现有技术相比，溶液分相温度降低，溶液分相时间减少，整个过程的物耗及能耗较现有技术可分别下降 20-40% 左右。

10 实施例

以下将通过实施例对本发明进行详细描述，但本发明并不仅限于下述实施例。

如无特殊说明，本发明中所涉及的操作和处理方法属于本领域常规方法。

15 如无特殊说明，本发明中采用的仪器为本领域常规仪器。

如无特殊说明，使用的各种原料均来自商购。

实施例和对比例中，以乙丙橡胶（EPR）、聚丁二烯橡胶（PB）、丙烯基弹性体（PBE）或聚烯烃弹性体（POE）为例，溶剂为正戊烷（nPN）、异戊烷（iPN）、正己烷（nHX）、环己烷和正己烷的混合物（HX，正己烷的重量百分比为 80%）。

20 其中，POE 是使用(叔丁基酰氨基)二甲基(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-四氢-2-甲基茚基硅烷钛(II)1,3-戊二烯金属配合物(根据 USP 5,965,756 制备)和三(五氟苯基)硼烷助催化剂以及三异丁基铝清除剂以 Ti : B : Al 为 1 : 3 : 1 的摩尔比制成的乙烯/辛烯共聚物，密度为 0.868g/cm³，重均分子量为 13 万，分子量分布为 2.0，乙烯质量分数为 60-62%。

30 PBE 是使用二甲基硅双(5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茚基)二甲基钪（根据 US60/586465 制备）和市购的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼化合物以及三异丁基铝清除剂以 Hf : B : Al 为 1 : 2 : 1 的摩尔比制成的丙烯/乙烯共聚物，密度为 0.87g/cm³，重均分子量为 12 万，分子量分布为 2.1，乙烯质量分数为 12~15%。

EPR 是使用双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物（根据 CN102786619B 制备）和市

购的甲基铝氧烷溶液以 Zr : B : Al 为 1 : 2 : 1 的摩尔比制成的乙烯/丙烯共聚物, 密度为 0.87g/cm^3 , 重均分子量为 12 万, 分子量分布为 2.1。

PB 制备方法参见 CN1093375A 中实施例 1, 得到重均分子量为 39 万, 分子量分布为 3.8 的聚丁二烯橡胶。

- 5 以下实施例中进入具有搅拌桨的加热罐中的胶液量均为 3.1L。提供剪切力的动设备为四叶斜桨式搅拌器, 桨叶倾斜角度为 45 度, 桨径为 0.05m。该加热罐作为分相容器, 用夹套中的导热油升温, 其内径为 0.15m。

10 实施例 I.1-17 和对比例 I.1-4

- 聚合物溶液通过齿轮泵输送至分相加热罐中, 当分相加热罐内压力升高到所需压力, 然后开始升温并搅拌, 等温度高于 110°C 时每加热升高 5°C , 停留 10 分钟观察是否有分相趋势, 并且在加热期间, 保证压力不变, 待温度加热至有分相趋势时开始计时, 计算时间, 等分相
15 完毕后分别从上部和下部取样, 倒入至三倍量的乙醇中, 取出析出的聚合物, 在 80°C 下烘 24 小时, 称重, 计算胶液浓度。

雷诺数如下获得:

- 如下测试聚合物溶液密度: 利用 100ml 耐压钢瓶取样, 称重后减去空钢瓶重量, 即得到聚合物溶液重量, 再除以钢瓶容积, 则可得到
20 聚合物溶液密度。实验条件下的聚合物溶液粘度、剪切速率在旋转流变仪 HAAKE RS6000 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 上测试。

- 雷诺数 Re 通过公式 $\text{Re} = d^2 * N * \rho / \mu$ 计算, 其中 d 为搅拌器直径, 单位为 m; N 为转速, 单位为 s^{-1} ; μ 为聚合物溶液未分相前的粘度, 单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$; ρ 为聚合物溶液未分相前的密度, 单位为 kg/m^3 。剪切力
25 τ 通过公式 $\tau = \mu * V_s$ 计算, 其中 μ 为聚合物溶液未分相前的粘度, 单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$; V_s 为剪切速率, 单位为 s^{-1} , $V_s = \pi * d * \mu / (1/2 * (D-d))$ 。

另外, 实施例的各条件如表 1 所示。对比例操作步骤总体与实施例操作步骤相近, 不同之处在于搅拌不同, 其条件也如表 1 所示。

表 I.1

	聚合物及浓度	溶剂	剪切力 kg/(m*s ²)	粘度 Pa*s	密度 kg/m ³	雷诺数	分相温度 ℃	分相压力 Mpa	分相时间 min	搅拌转速 rpm	清相聚合 物浓度 wt%	浓相聚合 物浓度 wt%
S1	POE(12%)	HX	81.64	5.2	458	1.1	200	3.5	15	300	0.18	26.5
S2	POE(12%)	nPT	32.97	2.1	462	2.75	140	3.5	13	300	0.15	26.6
S3	POE(12%)	iPT	28.26	1.8	450	3.13	120	2.3	10	300	0.05	27.1
S4	EPR(12%)	HX	67.51	4.3	466	1.35	200	3.5	10	300	0.33	27.3
S5	EPR(12%)	HX	112.52	4.3	466	2.26	200	3.5	8	500	0.51	26.7
S6	PBE(12%)	iPT	16.956	1.2	452	4.24	120	2.3	8	270	0.08	27
S7	PBE(12%)	nPT	25.12	1.6	465	3.63	140	3.5	12	300	0.23	26.7
S8	PB(12%)	HX	122.46	7.8	486	0.78	300	3.5	17	300	0.21	26.5
S9	PB(12%)	HX	81.64	7.8	486	0.52	200	3.5	18	200	0.4	24.8
S10	POE(15%)	HX	439.6	28	473	0.21	200	3.5	23	300	0.33	31.3
S11	POE(20%)	HX	7222	115	523	0.23	200	3.5	28	1200	0.52	36.1
S12	EPR(12%)	HX	225.03	4.3	466	4.52	200	3.5	12	1000	0.18	24.4
S13	EPR(12%)	HX	337.55	4.3	466	6.77	200	3.5	18	1500	0.85	22.6
S14	PBE(12%)	iPT	18.84	1.2	452	4.71	120	2.3	18	300	0.08	25.4
S15	PBE(12%)	iPT	31.40	1.2	452	7.85	120	2.3	18	500	0.78	22.5
S16	POE(8%)	HX	4.71	0.3	424	17.67	190	3.5	22	300	0.15	14.8
S17	POE(8%)	HX	7.85	0.3	424	29.44	190	3.5	19	500	0.34	14.6
D1	POE(12%)	HX	无	5.2	458		200	3.5	65	0	1.08	19.1
D2	POE(15%)	HX	无	28	473		200	3.5	100	0	1.15	23.4
D3	POE(20%)	HX	300.92	115	523	0.01	200	3.5	150	50	3.3	28.9
D4	POE(8%)	HX	15.7	0.3	424	58.89	190	3.5	-	1000	-	-

注：表 I.1 中，%表示 wt%；S1-S17 和 D1-4 分别表示实施例 I.1-17 和对比例 I.1-4。

通过将实施例 I.1-17 和对比例 I.1-2 对比可知, 雷诺数在 0.2-30 范围内, 剪切力在 $0.3 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho) < \tau < 1000 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho)$ 的范围内, 与仅通过热处理进行分相的现有技术相比, 溶液分相时间减少, 整个过程的物耗及能耗显著降低。

- 5 通过将实施例 I.1-3 和对比例 I.1 以及实施例和对比例 I.2 对比可知, 雷诺数在 0.2-30 范围内, 剪切力在 $0.3 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho) < \tau < 1000 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho)$ 的范围内, 与仅通过热处理进行分相的现有技术相比, 不仅溶液分相时间减少, 整个过程的物耗及能耗显著降低, 并且浓相聚合物浓度提高。

- 10 通过将实施例 I.11 和对比例 I.3 对比可知, 雷诺数在 0.2-30 范围内, 剪切力在 $0.3 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho) < \tau < 1000 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho)$ 的范围内, 相比剪切力和雷诺数不在上述范围内, 不仅溶液分相时间减少, 整个过程的物耗及能耗显著降低, 并且浓相聚合物浓度提高。

- 15 通过将实施例 I.16 和对比例 I.4 对比可知, 雷诺数在 0.2-30 范围内, 剪切力在 $0.3 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho) < \tau < 1000 \cdot \mu^2 / (D^2 \cdot \rho)$ 的范围内, 聚合物溶液可在较短时间内分相, 而剪切力和雷诺数超过该范围, 导致聚合物溶液无法分相。

通过上述可知, 采用本发明提供的方法能够在进行聚合物溶液相分离时降低分相温度, 减少分相时间, 从而比现有技术减少能耗和蒸汽用量, 从而大幅度降低生产成本, 并且可以提供浓相聚合物浓度。

20

实施例 II.1-12

- 25 将聚合物溶液送入到螺旋盘管式换热器 (换热器外壳尺寸为 $\phi 159\text{mm} \times 500\text{mm}$, BEM 型式, 内置螺旋盘管如图 1 所示, 换热器内螺旋管总长度为 2m, 管径为 2mm, 螺旋个数为 5 个) 中进行换热 (其中聚合物溶液通过壳侧, 导热油作为热媒通过管侧) 后, 送入到分相罐中进行分相, 其中, 聚合物及其浓度、聚合物溶液的溶剂、换热器的出口温度、分相条件、清相聚合物浓度和浓相聚合物浓度如表 1 所示。

雷诺数如下获得:

- 30 - 聚合物溶液密度如下测试: 利用 100ml 耐压钢瓶取样, 称重后减去空钢瓶重量, 即得到聚合物溶液重量, 再除以钢瓶容积, 则可得到聚合物溶液密度。实验条件下的聚合物溶液粘度在旋转流变仪 HAAKE RS6000 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 上测试。

- 雷诺数 Re 通过公式 $Re = \rho v d / \mu$ 计算, 其中 d 为特征长度, 指的是静态扰动下, 流体流动时径向上的最短间距, 单位为 m ; μ 为聚合物溶液未分相前的粘度, 单位为 $Pa \cdot s$; ρ 为聚合物溶液未分相前的密度, 单位为 kg/m^3 , v 为聚合物溶液的流速, 单位为 m/s 。

5

实施例 II.13-15

将聚合物溶液送入到中国结式换热器 (换热器外壳尺寸为 $\phi 159mm \times 500mm$, BEM 型式, 内置中国结式管线如图 2 所示, 换热器内总管长为 $2.7m$, 在壳体内以中国结的方式进行弯曲折叠成 2 个, 管在弯曲处的角度为 45° 或 135° , 管径为 $2mm$) 中进行换热 (其中聚合物溶液通过壳侧, 导热油作为热媒通过管侧) 后, 送入到分相罐中进行分相, 其中, 聚合物及其浓度、聚合物溶液的溶剂、换热器的出口温度、分相条件、清相聚合物浓度和浓相聚合物浓度如表 1 所示。

15 实施例 II.16-17

按照实施例 II.1 的方法进行, 不同的是, 螺旋盘管式换热器的换热器外壳尺寸为 $\phi 159mm \times 800mm$, BEM 型式, 换热器内螺旋管总长度为 $4m$, 管径为 $2mm$, 螺旋个数为 10 个。聚合物及其浓度、聚合物溶液的溶剂、换热器的出口温度、分相条件、清相聚合物浓度和浓相聚合物浓度如表 1 所示。

实施例 II.18-19

按照实施例 II.13 的方法进行, 不同的是, 中国结式换热器的换热器外壳尺寸为 $\phi 159mm \times 800mm$, BEM 型式, 内置中国结式管线, 换热器内总管长为 $4.2m$, 在壳体内以中国结的方式进行弯曲折叠成 3 个, 管在弯曲处的角度为 45° 或 135° , 管径为 $2mm$ 。聚合物及其浓度、聚合物溶液的溶剂、换热器的出口温度、分相条件、清相聚合物浓度和浓相聚合物浓度如表 1 所示。

以上实施例中, 分相时间的测定方法如下:

30 聚合物浓度及分相时间的测定方法如下: 进入分相罐开始计时, 计算时间, 等分相完毕后分别从上部和下部取样, 倒入至三倍量的乙醇中, 取出析出的聚合物, 在 $80^\circ C$ 下烘 24 小时, 称重, 计算胶液浓度。

表 II.1

实施例	聚 合 物 及 浓 度	溶 剂	特征长度	密度	粘度	流速	雷诺数	出口温度	分相温度	分相压力	分相时间	清相聚合 物浓度	浓相聚合 物浓度
SII.1	POE(8%)	HX	0.0195	416	0.3	0.64	17.31	195	195	3.5	17	0.15	18.8
SII.2	POE(12%)	HX	0.0195	462	5.8	0.64	0.99	195	195	3.5	23	0.46	25.6
SII.3	POE(15%)	HX	0.0195	472	29	0.64	0.20	200	200	3.5	33	0.41	30.2
SII.4	POE(12%)	nPT	0.0195	455	1.7	0.64	3.34	145	145	3.5	18	0.28	26.2
SII.5	POE(12%)	iPT	0.0195	451	1.7	0.64	3.31	120	120	2.3	16	0.25	27.4
SII.6	PBE(10%)	nPT	0.0195	445	1.2	0.64	4.63	145	145	3.5	10	0.33	20.9
SII.7	PBE(10%)	iPT	0.0195	432	0.8	0.64	6.74	120	120	2.3	8	0.21	21.45
SII.8	PB(10%)	HX	0.0195	463	5.8	0.43	0.67	190	190	3.5	18	0.54	18.2
SII.9	PB(10%)	HX	0.0195	454	4.6	0.43	0.83	195	195	3.5	14	0.32	21.9
SII.10	PB(10%)	HX	0.0195	443	4.1	0.43	0.91	200	200	3.5	15	0.34	21.4
SII.11	EPR(7%)	HX	0.0195	423	0.5	0.64	10.56	195	195	3.5	6	0.55	15.3
SII.12	EPR(12%)	HX	0.0195	465	4.2	1.07	2.31	195	195	3.5	17	0.58	25.2
SII.13	POE(8%)	HX	0.02	416	0.3	1.05	29.12	195	195	3.5	12	0.10	18.9
SII.14	POE(12%)	HX	0.02	462	5.8	1.05	1.67	195	195	3.5	18	0.33	26.1
SII.15	POE(15%)	HX	0.02	472	29	1.05	0.34	200	200	3.5	22	0.35	30.0
SII.16	POE(8%)	HX	0.02	416	0.3	0.5	13.87	195	195	3.5	8	0.11	19.1
SII.17	POE(12%)	HX	0.02	462	5.8	0.5	0.80	195	195	3.5	17	0.23	27.1
SII.18	POE(8%)	HX	0.02	416	0.3	0.85	23.57	195	195	3.5	10	0.10	19.3
SII.19	POE(12%)	HX	0.02	462	5.8	0.85	1.35	195	195	3.5	19	0.27	27.5

注：表 II.1 中，%表示 wt%； SII.1-SII.19 分别表示实施例 II.1-19。

通过实施例 II.1-15 可知，溶液分相温度降低，溶液分相时间在 35 分钟之内，可有效避免聚合物在催化剂灭活之前在高温下的停留时间。通过实施例 II.16-17 可知，增加螺旋管长度及螺旋个数，可进一步缩短分相时间，提高浓相中的聚合物浓度。通过实施例 II.18-19 可知，增加
5 总管长度及中国结个数，可进一步缩短分相时间，提高浓相中的聚合物浓度。

实施例 II.20-25

将聚合物溶液送入到列管式换热器（换热器外壳尺寸为 ϕ
10 159mm*500mm，BEM 型式，内置管排布如图 3 所示，换热器内管单程排列，每根管长为 500mm，管径为 20mm）中进行换热（其中聚合物溶液通过管侧，导热油作为热媒通过壳侧）后，再经由内部对称设置 5 对折流挡板（4.5mm*3mm）的管道，送入到分相罐中进行分相，其中，聚合物及其浓度、聚合物溶液的溶剂、换热器的出口温度、分
15 相条件、清相聚合物浓度和浓相聚合物浓度如表 II.2 所示。

雷诺数 Re 按照实施例 II.1-19 相同的方法获得。

表 II.2

实施例	聚合物及 浓度	溶剂	特征长度	密度	粘度	流速	雷诺数	出口温度	分相压力	分相时间	清相聚合 物浓度	浓相聚合 物浓度
			d/m	kg/m ³	Pa*s	v(m/s)	Re=pvd/ μ	$^{\circ}$ C	Mpa	min	wt%	wt%
S20	POE(8%)	HX	0.016	416	0.3	1.2	26.62	195	3.5	21	0.33	17.9
S21	POE(12%)	HX	0.016	462	5.8	1.2	1.53	195	3.5	25	0.25	26.7
S22	POE(15%)	HX	0.016	472	29	1.2	0.31	200	3.5	42	0.31	30.5
S23	POE(12%)	HX	0.016	462	5.8	0.7	0.89	195	3.5	28	0.46	25.1
S24	POE(12%)	HX	0.016	462	5.8	1.7	2.17	195	3.5	22	0.23	26.8
S25	POE(12%)	HX	0.016	462	5.8	2.3	2.93	195	3.5	26	0.26	26.6

注：表 II.2 中，%表示 wt%； S20-S25 分别表示实施例 II.20-25。

通过实施例 II.20-25 可知，溶液分相时间在 45 分钟以内，由此可降低聚合物在高温下的停留时间。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

10 此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本发明所公开的内容。

权 利 要 求

1、一种促进聚合物溶液相分离的方法，包括：在使得聚合物溶液进行液液相分离以分成清液相和浓液相的相分离设备中，通过施加扰动使得所述聚合物溶液中除边界层外任何一处的雷诺数均大于 0.2 且小于临界雷诺值，其中该临界雷诺值处于 1-30 之间。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中通过施加扰动使得所述聚合物溶液中任何一处的雷诺数均大于 0.5，或大于 1；和/或所述临界雷诺值小于等于 20，或小于等于 10，以及所述临界雷诺数大于等于 2.5，或大于等于 3，或大于等于 4.5。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其中通过热处理对所述聚合物溶液施加热扰动，和/或通过机械装置对所述聚合物溶液施加机械扰动。

4、根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中在所述相分离设备中施加所述扰动，在所述聚合物溶液进入所述相分离设备之前施加所述扰动，和/或在所述聚合物溶液进入所述相分离设备的进料过程中施加所述扰动。

5、根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中，在所述聚合物溶液进入所述相分离设备之前不包含降压步骤，且所述聚合物溶液在所述相分离设备中不经历明显的压力降低，例如所述聚合物溶液在所述相分离设备中的压力不降低或降低不超过 20%，优选不超过 10%；例如，与用于所述聚合物溶液进行聚合反应的反应器出口相比，处于稳定状态的所述相分离设备中的所述聚合物溶液压力降低不超过 20%。

6、根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中通过热处理对所述聚合物溶液施加热扰动，所述热处理的温度为所述聚合物溶液的下临界溶液温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 的范围；所述热处理压力为 10-50bar；

优选地，所述热处理使得所述相分离设备中的聚合物溶液的温度处于 $100-300^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $110-250^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $120-200^{\circ}\text{C}$ 。

7、根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中，通过使部分或全部聚合物溶液经受剪切力 τ 的作用而施加机械扰动，其中，所述剪切力 τ 满足以下公式，

$$5*\mu^2/(D^2*\rho)<\tau<1000*\mu^2/(D^2*\rho) \quad (I)$$

其中, μ 为聚合物溶液未分相前的粘度, 单位为 $\text{Pa}\cdot\text{s}$,

D 为水力直径, 单位为 m ,

ρ 为聚合物溶液未分相前的密度, 单位为 kg/m^3 ;

优选地, τ 满足以下公式:

5
$$20*\mu^2/(D^2*\rho)<\tau<120*\mu^2/(D^2*\rho) \quad (\text{II})。$$

8、根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 通过搅拌施加机械扰动。

9、根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述相分离设备中设置有一个或多个用于增强扰动的内构件。

10 10、根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述用于增强扰动的内构件为挡板和/或导流筒。

11、根据权利要求 6 所述的方法, 其中在热处理期间或之后实施所述机械扰动。

12、根据权利要求 11 所述的方法, 其中通过如下方式中的一种或多种实施所述扰动:

15 进行相分离设备前热处理, 并且进行选自以下的一种或多种机械扰动: 在该相分离设备前热处理的设备中施加机械扰动, 在所述聚合物溶液输送至相分离设备的管道中施加机械扰动, 在所述聚合物溶液进入所述相分离设备的进料过程中施加机械扰动, 和在所述相分离设备中施加机械扰动; 和

20 进行相分离设备中热处理, 并且在所述相分离设备中施加机械扰动。

13、根据权利要求 12 所述的方法, 其中通过如下方式中的一种或多种实施所述扰动:

25 (1)进行相分离设备前热处理, 并且在所述聚合物溶液输送至相分离设备的管道中施加机械扰动;

(2)进行相分离设备前热处理, 并且在所述聚合物溶液进入所述相分离设备的进料过程中施加机械扰动;

(3)进行相分离设备前热处理, 并且在所述相分离设备中施加机械扰动;

30 (4)进行相分离设备前热处理, 在所述聚合物溶液进入所述相分离设备的进料过程中施加机械扰动, 并且在所述相分离设备中施加机械扰动;

(5)进行相分离设备前热处理，并且在进行该相分离设备前热处理的设备中施加机械扰动。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中的相分离设备前热处理通过换热器进行，和/或通过对输送至相分离设备的管道施加套管加热进行。

15、根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中所述聚合物溶液进入至所述相分离设备的进料过程中施加机械扰动通过使聚合物溶液经由喷嘴或分布器进料来进行。

16、根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中的相分离设备中热处理通过夹套加热和/或内置加热盘管进行。

17、根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中的相分离设备中施加机械扰动通过施加搅拌、设置折流挡板或其他固定组件来进行。

18、根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中通过在进行该相分离设备前热处理的设备中设置盘管/中国结等构件来施加机械扰动。

19、根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中使聚合物溶液输送至具有加热功能并能够扰动聚合物溶液流动的换热器中进行所述加热处理，再送入到相分离设备中进行分相。

20、根据权利要求 19 所述的方法，其中所述聚合物溶液在所述相分离设备上游的流动路径的管件中设置有能够扰动液体流动的凸起。

21、根据权利要求 18 所述的方法，其中所述聚合物溶液在所述换热器中的流动路径的管件中设置有能够扰动液体流动的凸起。

22、根据权利要求 19 或 20 所述的方法，其中，所述换热器为中国结式换热器和/或螺旋盘管式换热器；

优选地，所述中国结式换热器内管道以中国结的方式进行弯曲折叠成多个，更优选形成 1-5 个中国结；

优选地，所述螺旋盘管式换热器中管道以螺旋的方式进行弯折形成有多个螺旋，更优选形成 3-20 个螺旋。

23、根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中，所述聚合物溶液为溶液聚合法所得的聚合物溶液，所述聚合物溶液中的聚合物的浓度为 5-20wt%，优选为 6-15wt%。

24、根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中，所述聚合物溶液中的聚合物选自塑料、橡胶和热塑性弹性体中的一种或多种；

优选地，所述塑料选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物以及丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物中的一种或多种；

5 优选地，所述橡胶选自丁二烯-苯乙烯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶和苯乙烯-异戊二烯橡胶中的一种或多种；

优选地，所述热塑性弹性体选自乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物、丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物、乙烯与一种或多种环烯烃的共聚物、乙烯和 α -烯烃与一种或多种环烯烃的共聚物、乙烯和 α -烯烃与任选非共轭二烯共聚物、丁烯-乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的一种或多种。

25、根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中，所述聚合物溶液中的溶剂选自 C5-C10 的直链或支链的烷基、C5-C10 的环烷烃和 C6-C20 的芳香烃中的一种或多种；

15 优选地，所述聚合物溶液中的溶剂选自正戊烷、异戊烷、环戊烷、正己烷、异己烷、环己烷、甲基环己烷、正庚烷、2-甲基庚烷、正辛烷、异辛烷、混合辛烷、苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯中的一种或多种。

26、根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中，所述清液相中聚合物浓度小于 1wt%，所述浓液相中聚合物浓度为 8-50wt%，优选 10~35wt%，更优选 15~31wt%。

27、根据权利要求 26 所述的方法，其中，所述浓液相中聚合物浓度为所述聚合物溶液中聚合物浓度的 1.35 倍以上，更优选为 1.8 倍以上，进一步优选为 2.0 倍以上。

28、一种聚合物溶液相分离的方法，包括以下步骤，

25 1) 采用权利要求 1-27 中任意一项所述的方法来促进聚合物溶液相分离的步骤；

2) 将清液相和浓液相进行分离的步骤。

29、一种制备烯烃聚合物的方法，包括以下步骤，

(A) 使催化剂体系送入聚合反应

30 器，与一种或多种烯烃单体、任选的氢接触，进行烯烃聚合，得到聚合反应混合物；

(B) 采用权利要求 28 所述的聚合物溶液相分离的方法将步骤 A

的聚合反应混合物进行相分离，得到清液相和浓液相。

30、根据权利要求 29 所述的制备方法，其特征在于，该方法还包括以下步骤，将所述步骤 B 得到相分离溶液中回收浓液相，脱挥所述浓液相以获得聚合物。