

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/81 (2006.01)

C07C 51/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480006043.5

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344671C

[22] 申请日 2004.3.3

[21] 申请号 200480006043.5

[30] 优先权

[32] 2003.3.6 [33] US [31] 10/383,126

[86] 国际申请 PCT/US2004/006434 2004.3.3

[87] 国际公布 WO2004/081080 英 2004.9.23

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.5

[73] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 林 鑫 T·A·厄普肖

D·A·哈尔 K·R·帕克

[56] 参考文献

CN1097607C 2003.1.1

US4212995A 1980.7.15

CN1413178A 2003.4.23

审查员 李开杨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅

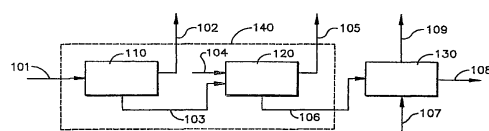
权利要求书 5 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

适用于制备聚酯的羧酸/二醇混合物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在无需分离基本干燥的羧酸固体的条件下从羧酸/溶剂淤浆中制备羧酸/二醇混合物的方法。更具体地讲,本发明涉及一种在无需分离基本干燥的对苯二甲酸固体的条件下从对苯二甲酸/溶剂淤浆中制备对苯二甲酸/乙二醇混合物的方法。



1. 一种制备羧酸/二醇混合物的方法，所述方法包括在羧酸/二醇混合区将二醇加入水润湿羧酸滤饼以除去一部分水而形成所述羧酸/二醇混合物。

2. 权利要求1的方法，其中所述羧酸选自对苯二甲酸、间苯二酸、萘二甲酸、偏苯三酸和它们的混合物。

3. 权利要求1或2的方法，其中所述二醇选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物。

4. 权利要求1的方法，其中所述羧酸/二醇混合区包括至少一个选自搅拌槽、静态混合器、螺旋输送机和PET酯化反应器的装置。

5. 一种制备羧酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a)在第一个固-液分离装置中从羧酸/溶剂淤浆中除去杂质以形成带有乙酸的羧酸滤饼和溶剂母液流；

(b)在第二个固-液分离装置中从所述带有乙酸的羧酸滤饼中除去大部分溶剂以形成水润湿羧酸滤饼和溶剂/水副产物液体；

(c)在羧酸/二醇混合区将二醇加入所述水润湿羧酸滤饼以除去一部分水而形成所述羧酸/二醇混合物。

6. 权利要求5的方法，其中所述羧酸选自对苯二甲酸、间苯二酸、萘二甲酸、偏苯三酸和它们的混合物。

7. 权利要求5或6的方法，其中所述二醇选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物。

8. 权利要求5的方法，其中所述二醇/羧酸混合区包括至少一个选自搅拌槽、静态混合器、螺旋输送机和PET酯化反应器的装置。

9. 一种制备羧酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a)在固-液分离区从羧酸/溶剂淤浆中除去溶剂，其中所述羧酸/溶

剂淤浆中的大部分溶剂被水置换以形成水润湿羧酸滤饼;

(b)在羧酸/二醇混合区将二醇加入所述水润湿羧酸滤饼以除去一部分水而形成所述羧酸/二醇混合物。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述羧酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、偏苯三酸和它们的混合物。

11. 权利要求 9 或 10 的方法, 其中所述二醇选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物。

12. 权利要求 9 的方法, 其中所述羧酸/二醇混合区包括至少一个选自搅拌槽、静态混合器、螺旋输送机和 PET 酯化反应器的装置。

13. 一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法, 所述方法包括在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加入水润湿对苯二甲酸滤饼以除去一部分水而形成所述对苯二甲酸/二醇混合物。

14. 权利要求 13 的方法, 其中所述二醇选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物。

15. 权利要求 13 的方法, 其中所述二醇为乙二醇。

16. 权利要求 13、14 或 15 的方法, 其中所述加入发生于 40℃ 到 290℃ 下。

17. 权利要求 13 的方法, 其中所述对苯二甲酸/二醇混合区包括选自搅拌槽、静态混合器、螺旋输送机和 PET 酯化反应器的装置。

18. 一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法, 所述方法包括以下步骤:

(a)在第一个固-液分离装置中从对苯二甲酸/溶剂淤浆中除去杂质以形成带有乙酸的对苯二甲酸滤饼;

(b)在第二个固-液分离装置中从所述带有乙酸的对苯二甲酸滤饼中除去大部分溶剂以形成水润湿对苯二甲酸滤饼; 和

(c)在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加入所述水润湿对苯二甲酸

滤饼以除去一部分水而形成所述对苯二甲酸/二醇混合物。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述第一个固-液分离装置在 40℃ 到 155℃ 下工作。

20. 权利要求 19 的方法，其中所述第二个固-液分离装置在 40℃ 到 155℃ 下工作。

21. 权利要求 18 或 20 的方法，其中所述加入发生于 40℃ 到 290℃ 下。

22. 权利要求 18 的方法，其中所述二醇选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物。

23. 权利要求 18 的方法，其中所述二醇为乙二醇。

24. 权利要求 18 的方法，其中所述对苯二甲酸/二醇混合区包括选自搅拌槽、静态混合器、螺旋输送机和 PET 酯化反应器的装置。

25. 一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 在固-液分离区从对苯二甲酸/溶剂淤浆中除去溶剂，其中所述对苯二甲酸/溶剂淤浆中的大部分溶剂被水置换以形成水润湿对苯二甲酸滤饼；

(b) 在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加入所述水润湿对苯二甲酸滤饼以脱除一部分水而形成所述对苯二甲酸/二醇混合物。

26. 权利要求 25 的方法，其中所述固-液置换区在 40℃ 到 155℃ 下工作。

27. 权利要求 25 的方法，其中所述加入发生于 40℃ 到 290℃ 下。

28. 权利要求 25 的方法，其中所述二醇选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物。

29. 权利要求 25 的方法，其中所述二醇为乙二醇。

30. 权利要求 25 的方法，其中所述二醇/对苯二甲酸混合区包括

选自搅拌槽、静态混合器、螺旋输送机和PET酯化反应器的装置。

31. 一种从羧酸/溶剂淤浆制备羧酸/二醇混合物的方法，所述方法通过用选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物的二醇置换水而无需分离基本干燥的羧酸固体。

32. 一种从对苯二甲酸/溶剂淤浆制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法，所述方法通过用选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物的二醇置换水而无需分离基本干燥的对苯二甲酸固体。

33. 一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a)在第一个固-液分离装置中从对苯二甲酸/溶剂淤浆中除去杂质以形成带有乙酸的对苯二甲酸滤饼，其中所述第一个固-液分离装置在40℃到155℃下工作；

(b)在第二个固-液分离装置中从所述带有乙酸的对苯二甲酸滤饼中除去大部分溶剂以形成水润湿对苯二甲酸滤饼，其中所述第二个固-液分离装置在40℃到155℃下工作；

(c)在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加入所述水润湿对苯二甲酸滤饼以除去一部分水而形成所述对苯二甲酸/二醇混合物，其中所述加入发生在40℃到290℃下，其中所述二醇为乙二醇。

34. 一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法，所述方法依次包括以下步骤：

(a)在第一个固-液分离装置中从对苯二甲酸/溶剂淤浆中除去杂质以形成带有乙酸的对苯二甲酸滤饼，其中所述第一个固-液分离装置在40℃到155℃下工作；

(b)在第二个固-液分离装置中从所述带有乙酸的对苯二甲酸滤饼中除去大部分溶剂以形成水润湿对苯二甲酸滤饼，其中所述第二个固-液分离装置在40℃到155℃下工作；

(c)在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加入所述水润湿对苯二甲酸滤饼以除去一部分水而形成所述对苯二甲酸/二醇混合物，其中所述加入发生在 40℃到 290℃下，其中所述二醇为乙二醇。

## 适用于制备聚酯的羧酸/二醇混合物的制备方法

### 发明领域

本发明涉及一种在无需分离基本干燥的羧酸固体的条件下从羧酸/溶剂淤浆中制备羧酸/二醇混合物的方法。更具体地讲,本发明涉及一种在无需分离基本干燥的对苯二甲酸固体的条件下从对苯二甲酸/溶剂淤浆中制备适于用作制备聚酯的原料的对苯二甲酸/二醇混合物的方法。

### 发明背景

为了制备聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和其他聚酯,大量的专利文献致力于描述制备适于用作原料的羧酸/二醇混合物的方法。一般来说,这些发明描述纯化的对苯二甲酸固体和液体乙二醇的具体的混合方案。此外,大量的文献内容致力于制备适用于制备 PET 和其他聚酯的粉末形式的纯化的对苯二甲酸。

本发明的目标是描述一种在无需分离基本干燥的羧酸固体的条件下从羧酸/溶剂淤浆中制备适于用作制备聚酯的原料的羧酸/二醇混合物的方法。更具体地讲,本发明的目标是描述一种在无需分离基本干燥的对苯二甲酸固体的条件下从对苯二甲酸/溶剂淤浆中制备适于用作制备聚酯的原料的对苯二甲酸/二醇混合物的方法。

通常,纯化的对苯二甲酸固体通过多步骤方法制备,其中制备了粗对苯二甲酸。粗对苯二甲酸不具备足够的品质以直接用作商品 PET 的原料。而粗对苯二甲酸通常被精制成纯化的对苯二甲酸固体。

对二甲苯的液相氧化制备出粗对苯二甲酸。将粗对苯二甲酸溶于水并氢化,以实现将 4-羧基苯甲醛转变为对甲基苯甲酸的目的,对甲基苯甲酸为更易溶于水的衍生物,同时实现将特征性的黄色化

合物转变为无色衍生物的目的。最终纯化的对苯二甲酸产物中的任何 4-羧基苯甲醛和对甲基苯甲酸对聚合过程特别有害，因为它们在制备 PET 的对苯二甲酸和乙二醇的缩合反应过程中用作链终止剂。常见的纯化对苯二甲酸包含小于 25 份/百万份重量(ppm)的 4-羧基苯甲醛和小于 150ppm 的对甲基苯甲酸。

已经开发出许多其他的方法，其中适于用作制备商品 PET 的原料的对苯二甲酸无需氢化。一般来说，这些方法通常包括将对二甲苯在乙酸溶剂中催化氧化并随后从乙酸溶剂中过滤和干燥对苯二甲酸。

从对苯二甲酸/溶剂淤浆中制备 PET 制备可接受的对苯二甲酸/二醇混合物提出了与从对苯二甲酸和水的混合物基本不同的问题。

一般来说，通过对二甲苯在乙酸溶剂中的催化氧化制备的 TPA 制备出包含残留催化剂(例如钴、锰和溴)的对苯二甲酸/溶剂淤浆。在从对苯二甲酸/溶剂淤浆中制备基本干燥的 TPA 固体的常见方法中，将对苯二甲酸/溶剂淤浆过滤以从 TPA 固体中分离出大量的乙酸液体。残留的催化剂通常通过用不含催化剂的乙酸、水或其他溶剂洗涤(漂洗)湿滤饼而分离出对苯二甲酸/溶剂淤浆。所述 TPA 固体通过干燥而分离。

在本发明中，已经发现一种比当前所采用方法具有更少的步骤的新方法。本发明的主要实用性在于降低分离对苯二甲酸粉末的资本和运行费用。在通过对二甲苯在乙酸溶剂中催化氧化制备对苯二甲酸的常规方法中，将对苯二甲酸/溶剂淤浆进行过滤、洗涤，并随后干燥以制备适于用作制备 PET 的原料的对苯二甲酸粉末。

在本发明的一个实施方案中，将对苯二甲酸/溶剂淤浆进行过滤以制备带有溶剂的对苯二甲酸滤饼和 TPA 溶剂母液流。随后将所述带有溶剂的对苯二甲酸滤饼用水进行洗涤(漂洗)，以回收残留的金属催化剂材料并制备水润湿对苯二甲酸滤饼和 TPA 溶剂/水副产物液体。随后将水润湿对苯二甲酸滤饼与二醇混合，以制备适于用作商



品 PET 方法的原料的对苯二甲酸/二醇混合物。通过避开分离对苯二甲酸固体的常规方法，无需制备对苯二甲酸粉末的设备。

本发明的另一个令人惊讶和似乎矛盾的方面是将水加入乙酸和乙二醇溶剂中的益处。一般来说，在制备对苯二甲酸的常规方法中，必须去除氧化过程所生成的水。通常，使用乙酸作为氧化反应溶剂需要一个额外的分离乙酸和水的工艺步骤。似乎矛盾的是制备乙酸和水的混合物，而这可通过从乙酸溶剂中干燥对苯二甲酸而加以避免。

此外，在通过将 TPA 与乙二醇进行酯化而制备 PET 的方法中，水是作为反应副产物而生成。一般来说，必须通过一个额外的工艺步骤(其中乙二醇和水得到分离)脱除酯化过程中产生的水。似乎矛盾的是制备乙二醇和水的混合物，而这可通过不将水引入 TPA 而加以避免。

然而，本发明的一个益处是基于这样一个前提：常规的 TPA 和 PET 制备方法通常存在乙二醇/水和乙酸/水分离体系。在本发明中，免除 TPA 干燥所带来的节约比增加乙二醇和水分离容量外加增加乙酸和水分离容量具有更大的益处。

### 发明概述

本发明涉及一种在无需分离基本干燥的羧酸固体的条件下从羧酸/溶剂淤浆中制备羧酸/二醇混合物的方法。更具体地讲，本发明涉及一种制备适于用作制备商品 PET 的原料的对苯二甲酸/乙二醇混合物的方法。所得方法比当前所采用方法具有更少的步骤并可在更低的资本成本下运作。具体地说，本发明引入用乙二醇直接置换水。置换步骤的引入无需分离纯化对苯二甲酸固体，因此无需工业纯化对苯二甲酸方法中常见的结晶、固-液分离和固体处理设备。

本发明的一个目标是提供一种在无需分离基本干燥的羧酸固体的条件下从羧酸/溶剂淤浆中制备羧酸/二醇混合物的方法。

本发明的另一个目标是提供一种在无需分离基本干燥的对苯二甲酸固体的条件下从对苯二甲酸/溶剂淤浆中制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法。

本发明的另一个目标是提供一种在无需分离基本干燥的对苯二甲酸固体的条件下从对苯二甲酸溶剂淤浆中制备对苯二甲酸/乙二醇混合物的方法。

本发明的另一个目标是提供一种通过利用羧酸/二醇混合区从水润湿对苯二甲酸滤饼中除去水而无需分离基本干燥的对苯二甲酸固体制备对苯二甲酸/乙二醇混合物的方法。

在本发明的第一个实施方案中，提供了一种制备羧酸/二醇混合物的方法，所述方法包括在羧酸/二醇混合区将二醇加入水润湿羧酸滤饼以除去部分水而形成羧酸/二醇混合物。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种制备羧酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a)在第一个固-液分离装置中从羧酸/溶剂淤浆中除去杂质以形成带有乙酸的羧酸滤饼和溶剂母液流；

(b)在第二个固-液分离装置中从带有乙酸的羧酸滤饼中除去大部分溶剂以形成水润湿羧酸滤饼和溶剂/水副产物液体；

(c)在羧酸/二醇混合区将二醇加入水润湿羧酸滤饼以除去一部分水而形成羧酸/二醇混合物。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种制备羧酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a)在固-液分离区从羧酸/溶剂淤浆中除去溶剂，其中羧酸/溶剂淤浆中的大部分溶剂被水置换以形成水润湿羧酸滤饼；

(b)在羧酸/二醇混合区将二醇加入水润湿羧酸滤饼以除去一部分水而形成羧酸/二醇混合物。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法，所述方法包括在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加

入水润湿对苯二甲酸滤饼以除去一部分水而形成对苯二甲酸/二醇混合物。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a)在第一个固-液分离装置中从对苯二甲酸/溶剂淤浆中除去杂质以形成带有乙酸的对苯二甲酸滤饼；

(b)在第二个固-液分离装置中从带有乙酸的对苯二甲酸滤饼中除去大部分溶剂以形成水润湿对苯二甲酸滤饼；

(c)在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加入水润湿对苯二甲酸滤饼以除去一部分水而形成对苯二甲酸/二醇混合物。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a)在固-液分离区从对苯二甲酸/溶剂淤浆中除去溶剂，其中对苯二甲酸/溶剂淤浆中的大部分溶剂被水置换以形成水润湿对苯二甲酸滤饼；

(b)在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加入水润湿对苯二甲酸滤饼以脱除一部分水而形成对苯二甲酸/二醇混合物。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种从羧酸/溶剂淤浆制备羧酸/二醇混合物而无需分离基本干燥的羧酸固体的方法。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种从对苯二甲酸/溶剂淤浆制备对苯二甲酸/二醇混合物而无需分离基本干燥的对苯二甲酸固体的方法。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a)在第一个固-液分离装置中从对苯二甲酸/溶剂淤浆中除去杂质以形成带有乙酸的对苯二甲酸滤饼，其中所述第一个固-液分离装置在约 40℃ 到约 155℃ 下工作；

(b)在第二个固-液分离装置中从所述带有乙酸的对苯二甲酸滤饼

中除去大部分溶剂以形成水润湿对苯二甲酸滤饼，其中所述第二个固-液分离装置在约 40℃到约 155℃下工作；

(c)在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加入水润湿对苯二甲酸滤饼以除去一部分水而形成对苯二甲酸/二醇混合物，其中所述加入发生在约 40℃到 290℃下，其中所述二醇为乙二醇。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种制备对苯二甲酸/二醇混合物的方法，所述方法包括以下指定顺序的步骤：

(a)在第一个固-液分离装置中从对苯二甲酸/溶剂淤浆中脱除杂质以形成带有乙酸的对苯二甲酸滤饼，其中所述第一个固-液分离装置在约 40℃到约 155℃下工作；

(b)在第二个固-液分离装置中从所述带有乙酸的对苯二甲酸滤饼中除去大部分溶剂以形成水润湿对苯二甲酸滤饼，其中所述第二个固-液分离装置在约 40℃到约 155℃下工作；

(c)在对苯二甲酸/二醇混合区将二醇加入水润湿对苯二甲酸滤饼以除去一部分水而形成对苯二甲酸/二醇混合物，其中所述加入发生在约 40℃到 290℃下，其中所述二醇为乙二醇。

其他的本领域技术人员在阅读本公开后将领会这些目标和其他目标。

### 发明描述

图 1 所示本发明的第一个实施方案中，提供了一种制备羧酸/二醇混合物 108 的方法，所述方法包括在羧酸/二醇混合区 130 将二醇 107 加入水润湿羧酸滤饼 106 以脱除一部分水而形成羧酸/二醇混合物 108。

羧酸/二醇混合区 130、二醇 107、羧酸/二醇混合物 108 和水润湿羧酸滤饼 106 随后见述于本发明第二个实施方案中。

图 1 所示本发明的第二个实施方案中，提供了一种制备羧酸/二醇混合物 108 的方法。所述方法包括下列步骤：

步骤(1)包括在第一个固-液分离装置 110 中从羧酸/溶剂淤浆 101 中除去杂质以形成带有溶剂的羧酸滤饼 103 和溶剂母液流 102。管 101 包含羧酸/溶剂淤浆(包含羧酸、杂质和溶剂)。所述杂质包含残留催化剂(常见为但不限于钴、锰或溴)。适宜的溶剂包括但不限于脂族一元羧酸(优选包含 2 到 6 个碳原子)、苯甲酸和它们的混合物以及这些化合物与水的混合物。优选所述溶剂主要由乙酸和/或一些水组成。乙酸/水的重量比为 50:50 到 99:1, 更优选 85:15 到 95:5, 最优选 90:10 到 95:5。合适的羧酸包括但不限于对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、偏苯三酸和它们的混合物。

所述羧酸/溶剂淤浆 101 具有 10-40%重量的羧酸。优选羧酸/溶剂淤浆 101 具有 25-35%重量的羧酸。最优选所述羧酸/溶剂淤浆 101 具有 30-35%重量的羧酸。管 101 中的羧酸/溶剂淤浆随后被导入第一个固-液分离装置 110, 其中大部分溶剂母液被回收于管 102 中。所述溶剂母液 102 包含大部分的溶剂。

第一个固-液分离装置 110 包括任何能够有效分离固体和液体的装置。第一个固-液分离装置 110 通常可包括但不限于以下类型的装置: 离心机、旋风分离器、转鼓过滤机、带式过滤机、压滤机等。第一个固-液分离装置 110 可在约 40°C 到 155°C 下工作。优选第一个固-液分离装置 110 可在约 80°C 到 150°C 下工作。最优选第一个固-液分离装置 110 可在约 90°C 到 150°C 下工作。制备出带有溶剂的羧酸滤饼 103, 其中带有溶剂的羧酸滤饼 103 的湿组合物的湿含量为 0.5-30%重量, 优选 1-20%, 最优选 1-5%。任选残留溶剂可通过气相置换步骤除去以将洗涤导致的溶剂污染降低到最小。

步骤(2)包括在第二个固-液分离装置 120 中从带有溶剂的羧酸滤饼 103 中除去大部分溶剂以形成水润湿羧酸滤饼 106 和溶剂/水副产物液体 105。

将所述带有溶剂的羧酸滤饼 103 随后在固-液分离装置 120 中用水或基本带有残余量溶剂的水进行洗涤或“漂洗”, 其中大部分初

始溶剂被水置换以形成水润湿羧酸滤饼 106。优选水润湿羧酸滤饼 106 的湿含量为 0.5-30%，更优选 1-20%，最优选 1-5%。水润湿羧酸滤饼 106 的残留湿份应包含小于约 2%重量的溶剂。此外，水润湿羧酸滤饼应包含小于 1%的任何金属(例如钴、锰等)，通常用作对二甲苯氧化的催化剂存在于管 101 中的淤浆混合物中的所述金属应保留在水润湿羧酸滤饼 106 中。

将洗涤水通过管 104 引入第二个固-液分离装置 120 中。所述洗涤水应基于连续的基础上与 103 中的固体的进料比为约 0.1:1 到 1.5:1，优选 0.1:1 到 0.6:1，最优选 0.2:1 到 0.4:1。洗涤时，对洗涤水包括使用汽化水、蒸汽或水和蒸汽的组合的温度或压力没有任何限制。

第二个固-液分离装置 120 通常可包括但不限于以下类型的装置：离心机、旋风分离器、转鼓过滤机、带式过滤机、压滤机等。第二个固-液分离装置 120 可在约 40℃到 155℃下工作。优选第二个固-液分离装置 120 可在约 80℃到 150℃下工作。最优选第二个固-液分离装置 120 可在约 90℃到 150℃下工作。

任选将得自第二个固-液分离装置 105 的溶剂/水副产物液体与第一个固-液分离装置 102 所产生的溶剂母液流分开。

步骤(3)包括在羧酸/二醇混合区 130 将二醇 107 加入水润湿羧酸滤饼 106 以从水润湿羧酸滤饼 106 中除去一部分水而形成羧酸/二醇混合物 108。

最后，在装置 130 中当前基本不含溶剂的水润湿羧酸滤饼 106 在羧酸混合区 130 中与二醇 107 混合以形成适用于制备 PET 和其他聚酯的羧酸/二醇混合物 108。管 109 用于从水润湿羧酸滤饼 106 中除去水。对装置 130 没有任何特殊限制，除它必须提供水润湿羧酸滤饼 106 和二醇 107 的紧密接触以制备羧酸/二醇混合物 108 之外。这类装置的实例包括但不限于下列：搅拌槽、静态混合器、螺旋输送机、PET 酯化反应器等。(注意：可以使用固体排泄管将水润湿羧

酸滤饼导入装置 130)。对装置 130 的工作温度没有任何特殊的限制。然而,优选装置 130 的温度不超过约 280℃(PET 酯化反应器中常见温度)。

将管 107 中的二醇以如此的方式导入以置换水而成为主要的淤浆液体。这可以通过在足以汽化水的温度下用管 107 引入二醇作为饱和液体而实现。优选管 107 中的二醇作为饱和或过热蒸气被导入。管 107 中的二醇选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物。优选管 107 中的二醇为乙二醇。注意在图 1 所示体系中未形成基本干燥的羧酸固体。未形成羧酸干燥固体的主要经济上的好处是无需固体处理设备(例如输送系统、料仓等)。

图 1 所示本发明的第三个实施方案中,提供了一种制备羧酸/二醇混合物 108 的方法,所述方法包括以下步骤。

步骤(1)包括在固-液分离区 140 中从羧酸/溶剂淤浆 101 中除去溶剂,其中羧酸/溶剂淤浆 101 中的大部分溶剂被水置换以形成水润湿羧酸滤饼 106。

步骤(1)中,本发明第二个实施方案中的第二个固-液分离装置 120 和第一个固-液分离装置 110 可以联合形成能够执行两种固-液分离的单一装置。这显示于图 1 中,显示用环绕装置 110 和 120 的虚线外框表示的固-液置换区 140。在固-液分离区 140 中从羧酸/溶剂淤浆 101 中除去溶剂以形成水润湿羧酸滤饼可以通过本领域已知的任何方法来实现。所述固-液分离区 140 包括任何能够执行本发明的第二个实施方案所述的第一个固-液分离装置 110 和第二个固-液分离装置 120 的操作的装置。固-液分离区 140 中的装置通常可包含但不限于以下类型的装置:离心机、旋风分离器、过滤机等或它们的组合。

步骤(2)包括在羧酸/二醇混合区 130 将二醇 107 加入水润湿羧酸滤饼 106 以除去一部分水而形成羧酸/二醇混合物 108。

步骤(2)与本发明第二个实施方案中所述的步骤(3)相同。

图 2 所示的本发明第四个实施方案中, 提供了一种用于制备对苯二甲酸/二醇混合物 208 的方法, 所述方法包括在对苯二甲酸/二醇混合区 230 中将二醇 207 加入水润湿对苯二甲酸滤饼 206 以除去一部分水而形成对苯二甲酸/二醇混合物 208。

对苯二甲酸/二醇混合区 230、二醇 207、对苯二甲酸/二醇混合物 208 和水润湿对苯二甲酸滤饼 206 随后见述于本发明第五个实施方案中。

图 2 所示本发明的第五个实施方案中, 提供了一种制备对苯二甲酸/二醇混合物 208 的方法。所述方法包括下列步骤:

步骤(1)包括在第一个固-液分离装置 210 中从对苯二甲酸/溶剂淤浆 201 中除去杂质以形成带有溶剂的对苯二甲酸滤饼 203 和 TPA 溶剂母液流 202。

管 201 包含对苯二甲酸/溶剂淤浆(包含对苯二甲酸、杂质和溶剂)。所述杂质包含残留催化剂(常见为但不限于钴、锰或溴)。适宜的溶剂包括但不限于脂族一元羧酸(优选包含 2 到 6 个碳原子)、苯甲酸和它们的混合物以及这些化合物与水的混合物。优选所述溶剂主要由乙酸和/或一些水组成。乙酸/水的重量率可为 50:50 到 99:1, 更优选 85:15 到 95:5, 最优选 90:10 到 95:5。所述对苯二甲酸/溶剂淤浆 201 含有约 10-40%重量的对苯二甲酸。优选对苯二甲酸/溶剂淤浆 201 含有 25-35%重量的对苯二甲酸。最优选所述对苯二甲酸/溶剂淤浆 201 含有 30-35%重量的对苯二甲酸。管 201 中的对苯二甲酸/溶剂淤浆随后被导入第一个固-液分离装置 210, 其中大部分溶剂母液被回收于管 202 中。所述溶剂母液 202 包含大部分的溶剂。

第一个固-液分离装置 210 为任何能够有效分离固体和液体的装置。第一个固-液分离装置 210 通常可包括但不限于以下类型的装置: 离心机、旋风分离器、转鼓过滤机、带式过滤机、压滤机等。第一个固-液分离装置 210 可在约 40°C 到 155°C 下工作。优选第一个固-液分离装置 210 可在约 80°C 到 150°C 下工作。最优选第一个固-液分离



装置 210 可在约 90℃到 150℃下工作。制备出带有溶剂的对苯二甲酸滤饼 203, 其中带有溶剂的对苯二甲酸滤饼的湿组合物的湿含量为 0.5-30%, 优选 1-10%, 最优选 1-5%。任选残留溶剂可通过气相置换步骤除去以将洗涤导致的溶剂污染降低到最小。

步骤(2)包括在第二个固-液分离装置 220 中从带有溶剂的对苯二甲酸滤饼 203 中除去大部分溶剂以形成水润湿对苯二甲酸滤饼 206 和 TPA 溶剂/水副产物液体 205。

将所述带有溶剂的对苯二甲酸滤饼 203 随后在第二个固-液分离装置 220 中用水进行洗涤或“漂洗”, 其中大部分初始溶剂被水置换以形成水润湿对苯二甲酸滤饼 206。优选水润湿对苯二甲酸滤饼 206 的湿含量为 0.5-30%, 更优选约 1-20%, 最优选 1-5%。水润湿对苯二甲酸滤饼 206 的残留湿份应包含小于约 2%重量的溶剂。此外, 水润湿对苯二甲酸滤饼应包含小于 1%的任何金属(例如钴、锰等), 通常用作对二甲苯氧化的催化剂存在于管 201 中的淤浆混合物中的所述金属应保留在水润湿对苯二甲酸滤饼 206 中。

将洗涤水通过管 204 引入装置 220 中。所述洗涤水应基于连续的基础上与 203 中的固体的进料比为约 0.1:1 到 1.5:1, 优选 0.1:1 到 0.6:1, 最优选 0.2:1 到 0.4:1。洗涤时, 对洗涤水包括使用汽化水、蒸汽或水和蒸汽的组合的温度或压力没有任何限制。

第二个固-液分离装置 220 通常可包括但不限于以下类型的装置: 离心机、旋风分离器、转鼓过滤机、带式过滤机、压滤机等。第二个固-液分离装置 220 可在约 40℃到 155℃下工作。优选第二个固-液分离装置 220 可在约 80℃到 150℃下工作。最优选第二个固-液分离装置 220 可在约 90℃到 150℃下工作。

任选将得自第二个固-液分离装置 205 的溶剂/水副产物液体与第一个固-液分离装置 202 所产生的溶剂母液流分开。

步骤(3)包括在对苯二甲酸/二醇混合区 230 将二醇 207 加入水润湿对苯二甲酸滤饼 206 以从水润湿对苯二甲酸滤饼 206 中除去一部

分水而形成对苯二甲酸/二醇混合物 208。

最后，在装置 230 中当前基本不含溶剂的水润湿对苯二甲酸滤饼 206 与二醇 207 混合以形成适用于制备 PET 和其他聚酯的对苯二甲酸/二醇混合物。管 209 用于从水润湿羧酸滤饼 206 中除去水份。对装置 230 没有任何特殊限制，除它必须提供水润湿对苯二甲酸滤饼 206 和二醇 207 的紧密接触以制备对苯二甲酸/二醇混合物 208 之外。这类装置的实例包括但不限于下列：搅拌槽、静态混合器、螺旋输送机、PET 酯化反应器等。（注意：可以使用固体排泄管将水润湿对苯二甲酸滤饼导入装置 230）。对装置 230 的工作温度没有任何特殊的限制。然而，优选装置 230 的温度不超过约 280°C（PET 酯化反应器中常见温度）。

将管 207 中的二醇以如此的方式导入以置换水而成为主要的淤浆液体。这可以通过在足以汽化水的温度下用管 207 引入二醇作为饱和液体而实现。优选管 207 中的二醇作为饱和或过热蒸气被导入。管 207 中的二醇选自乙二醇、二甘醇、正丁二醇、异丁二醇、正丙二醇、1,4 丁二醇、环己烷二甲醇和它们的混合物。优选管 207 中的二醇为乙二醇。注意在图 1 所示体系中未形成基本干燥的对苯二甲酸固体。未形成对苯二甲酸干燥固体的主要经济上的好处是无需固体处理设备（例如输送系统、料仓等）。

图 2 所示本发明的第六个实施方案中，提供了一种制备对苯二甲酸/二醇混合物 208 的方法，所述方法包括以下步骤：

步骤(1)在固-液分离区 240 中从对苯二甲酸/溶剂淤浆 201 中除去溶剂，其中对苯二甲酸/溶剂淤浆 201 中的大部分溶剂被水置换以形成水润湿对苯二甲酸滤饼 206。

步骤(1)中，本发明第二个实施方案中的第二个固-液分离装置 220 和第一个固-液分离装置 210 可以联合形成能够执行两种固-液分离的单一装置。这显示于图 2 中，显示用环绕装置 210 和 220 的虚线外框表示的固-液置换区 240。在固-液分离区 240 中从羧酸/溶剂淤浆 201

中除去溶剂以形成水润湿对苯二甲酸滤饼可以通过本领域已知的任何方法来实现。所述固-液分离区 240 包括任何能够执行本发明的第二个实施方案所述的第一个固-液分离装置 210 和第二个固-液分离装置 220 的操作的装置。固-液分离区 240 中的装置通常可包含但不限于以下类型的装置：离心机、旋风分离器、过滤机等或它们的组合。

步骤(2)包括在对苯二甲酸/二醇混合区 230 将二醇 207 加入水润湿对苯二甲酸滤饼 206 以除去一部分水而形成对苯二甲酸/二醇混合物 208。

步骤(2)与本发明第五个实施方案中所述的步骤(3)相同。

