



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I565516 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：099144493

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : *B01D61/26 (2006.01)**B01D61/58 (2006.01)**B01D71/56 (2006.01)**C07D201/04 (2006.01)**C07D201/16 (2006.01)*

(30)優先權：2009/12/18

歐洲專利局

09179903.1

(71)申請人：卡普三世責任有限公司 (荷蘭) CAP III B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：艾芙瑞梅斯古 瑪琍亞 E AVRAMESCU, MARIA ELENA (RO) ; 汀吉 喬漢 T

TINGE, JOHAN THOMAS (NL)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 408109

CN 101570503A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

以膜處理來回收己內醯胺之技術

CAPROLACTAM RECOVERY WITH MEMBRANE TREATMENT

(57)摘要

本發明係有關於一種用於藉由一膜方法處理一含有 ϵ -己內醯胺、硫酸銨及一或多種之包含一或多種之來自一己內醯胺生產方法之有機雜質之其它雜質及可取捨之非硫酸銨之其它鹽類之水溶液藉此獲得一滯留物及一滲透物之方法，於此方法，使用之膜係選自聚醚砜膜、經磺化之聚醚砜膜、聚酯膜、聚砜膜、芳香族聚醯胺膜、聚乙烯基醇膜、聚吡啶膜、纖維素乙酸酯膜、氧化鈦膜、氧化鋇膜、及氧化鋁膜之族群，其具有 100-1000 克/莫耳之範圍的截止分子量；且其中，水溶液中多於 60 重量%之己內醯胺通過一膜至滲透物側，以獲得一含有經純化之己內醯胺之滲透物流，且其中，至少 50 重量%之有機雜質保留於滯留物溶液內。

The invention relates to a process for treating an aqueous solution containing ϵ -caprolactam, ammonium sulphate and one or more other impurities, comprising one or more organic impurities from a caprolactam production process and optionally other salts than ammonium sulphate, by means of a membrane process, thereby obtaining a retentate and a permeate, in which process the membrane used is selected from the group of polyether sulphone membranes, sulphonated polyether sulphone membranes, polyester membranes, polysulphone membranes, aromatic polyamide membranes, polyvinyl alcohol membranes, polypiperazine membranes, cellulose acetate membranes, titanium oxide membranes, zirconium oxide membranes and aluminium oxide membranes, having a molecular weight cut off in the range of 100-1000 g/mol; and wherein more than 60 wt.% of the caprolactam in the aqueous solution is passed through a membrane to the permeate side, to obtain a purified caprolactam containing permeate stream, and wherein at least 50 wt.% of the organic impurities are retained in the retentate solution.

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99 144 493

※申請日：

PP. 12. 17

※IPC 分類：

B01D 61/56 (2006.01)

61/58 (2006.01)

71/56 (2006.01)

C07D 201/54 (2006.01)

201/56 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以膜處理來回收己內醯胺之技術

CAPROLACTAM RECOVERY WITH MEMBRANE TREATMENT

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種用於藉由一膜方法處理一含有 ϵ -己內醯胺、硫酸銨及一或多種之包含一或多種之來自一己內醯胺生產方法之有機雜質之其它雜質及可取捨之非硫酸銨之其它鹽類之水溶液藉此獲得一滯留物及一滲透物之方法，於此方法，使用之膜係選自聚醚砜膜、經磺化之聚醚砜膜、聚酯膜、聚砜膜、芳香族聚醯胺膜、聚乙烯基醇膜、聚吡啶膜、纖維素乙酸酯膜、氧化鈦膜、氧化鋇膜，及氧化鋁膜之族群，其具有100-1000克/莫耳之範圍的截止分子量；且其中，水溶液中多於60重量%之己內醯胺通過一膜至滲透物側，以獲得一含有經純化之己內醯胺之滲透物流，且其中，至少50重量%之有機雜質保留於滯留物溶液內。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for treating an aqueous solution containing ϵ -caprolactam, ammonium sulphate and one or more other impurities, comprising one or more organic impurities from a caprolactam production process and optionally other salts than ammonium sulphate, by means of a membrane process, thereby obtaining a retentate and a permeate, in which process the membrane used is selected from the group of polyether sulphone membranes, sulphonated polyether sulphone membranes, polyester membranes, polysulphone membranes, aromatic polyamide membranes, polyvinyl alcohol membranes, polypiperazine membranes, cellulose acetate membranes, titanium oxide membranes, zirconium oxide membranes and aluminium oxide membranes, having a molecular weight cut off in the range of 100-1000 g/mol; and wherein more than 60 wt.% of the caprolactam in the aqueous solution is passed through a membrane to the permeate side, to obtain a purified caprolactam containing permeate stream, and wherein at least 50 wt.% of the organic impurities are retained in the retentate solution.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種藉由一膜方法處理一含有 ϵ -己內醯胺(其後亦係‘己內醯胺’)、硫酸銨，及一或多種之包含一或多種之來自己內醯胺生產方法之有機雜質之其它雜質，及可取捨之非硫酸銨之其它鹽類之水溶液藉此獲得一滯留物及一滲透物之方法。

【先前技術】

含有己內醯胺之水溶液可於各種方法形成，諸如，於有關於經由貝克曼(Beckmann)重排方法或另外之製備己內醯胺之方法製備之粗製己內醯胺之純化之方法。用以製備己內醯胺之適合方法係此項技藝普遍已知，例如，自Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry，例如，第7版(2005)。

含有己內醯胺之水溶液，諸如，自傳統貝克曼重排方法獲得之己內醯胺，其中，貝克曼重排反應混合物一般係接受與含水氨之中和化反應，典型上含有硫酸銨及一或多種之其它雜質，特別是其它鹽類及至少一來自己內醯胺生產方法之有機雜質。典型上之有機雜質含有比己內醯胺者更高之分子量之有機化合物，且通常可為高沸點之有機化合物，特別是經磺化之有機化合物。‘高沸點’一辭於此係用於具有比己內醯胺更高之沸點之化合物。己內醯胺可，例如，藉由先使用以有機溶劑，例如，苯，之液體-液體萃取步驟而自此混合物回收。已知萃取方法係，例如，描述於

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (John Wiley & Sons 4 December 2000;線上)、WO 98/49140及WO 2002/070475。

萃取後，己內醯胺通常自獲得之有機相回收。但是，實際上非所有之己內醯胺會被萃取。己內醯胺已被萃取出之水相仍會含有一些己內醯胺，通常係至少約0.2重量%(特別係0.2-3重量%)。此水相進一步包含硫酸銨及一或多種之無機及有機之雜質。通當，硫酸銨含量係至少約1重量%(特別是1-5重量%)。有機雜質含量(例如，經磺化之己內醯胺之含量)通常係至少約0.5重量%(特別是1.0-2.5重量%)。於一傳統方法，僅微量之水相，典型上係30重量%或更少，可，例如，經由中和化區域循環至萃取區域。否則，有機雜質(特別是經磺化之有機化合物s)會於此方法中累積，其會造成己內醯胺品質之不可接受之喪失(即，純度會不足)。因此，大部份之離開萃取區域之水相一般係棄置，且可取捨地係經處理，如此，有機物料可於焚化爐燃燒。

需棄置大的水性廢物量係非所欲的，尤其從環境觀點。例如，於廢物流被引至焚化爐內之情況，廢物內之大量體積的水造成需用以蒸發水之高能量消耗。再者，廢物流典型上含有硫酸銨，其於焚化時會轉化成二氧化硫，一種造成酸雨之嚴重污染物。因此，硫酸銨較佳地係不被送至焚化爐。再者，硫酸銨之損失係非所欲的，因為其係一種有用之肥料。

【發明內容】

本發明之一目的係提供一種藉由一膜方法處理一含有 ϵ -己內醯胺、硫酸銨，及一或多種之包含一或多種之來自己內醯胺生產方法之有機雜質之其它雜質，及可取捨之非硫酸銨之其它鹽類之水溶液藉此獲得一滯留物及一滲透物之新穎方法，此新穎方法可作為已知方法之替代。

另一目的係提供一種比上述方法更有效效之新穎方法，因其係較少之能量消耗及/或更純之己內醯胺被回收及/或更多之硫酸銨被回收。

【實施方式】

一或更多之可依據本發明而達成之目的由此間於下之說明及/或申請專利範圍會變明顯。

現已發現潛藏於本發明之一或更多之目的係藉由以一特殊方式處理水性液體而達成。

因此，本發明係有關於一種藉由一膜方法處理一含有己內醯胺、硫酸銨，及一或多種之包含一或多種之來自己內醯胺生產方法之有機雜質之其它雜質，及可取捨之非硫酸銨之其它鹽類之水溶液藉此獲得一滯留物及一滲透物之方法，其中，使用之膜係選自聚醚砜膜、經磺化之聚醚砜膜、聚酯膜、聚砜膜、芳香族聚醯胺膜、聚乙烯基醇膜、聚哌吡膜、纖維素乙酸酯膜、氧化鈦膜、氧化鋯膜，及氧化鋁膜之族群，其具有100-1000克/莫耳之範圍的截止分子量(molecular weight cut off)；且其中，水溶液中大於60重量%之己內醯胺通過一膜至滲透物側，以獲得一含有經純化之己內醯胺之滲透物流，且其中，至少50重量%之有機雜

質保留於滯留物溶液內。

較佳地，使用膜之截止分子量於前述範圍內係於150-400克/莫耳之更窄範圍。

以此方式，一以(降低)雜質含量而言被改良之己內醯胺流被獲得。雜質，特別是至少有機雜質，於滯留物內係被濃縮。

上述用於本發明方法之膜皆屬於聚合、複合及無機之奈米過濾膜之族群，且具有100-1000克/莫耳之範圍之截止分子量。

再者，依據本發明，已發現可自通當係以廢物流體處理之水性流體回收比習知技藝之方法更純之己內醯胺。

例如，於US-4,634,531所述之方法，一水性之含有己內醯胺之流體接受經由一膜之逆滲透，獲得一用以移除水之滲透物及一其中己內醯胺已被濃縮之滯留物。依據本發明之方法基本上達成相反結果。

藉由一膜方法處理一來自己內醯胺工廠之水性流體之方法之另一例子係描述於Hu, Yuehua等人(Huagong Jinzhan, 第23冊, 編號10, 2004, 1135-1137頁), 其中, 於用於預過濾之超過濾步驟後, 亦使用逆滲透, 且其中, 己內醯胺主要係經由滯留物回收。該參考文獻之處理目的係用以獲得可被再利用之經純化之水流。

進一步注意 Van der Brugger B. 等人 (Journal of membrane Science, 第156冊, 編號1, 1999, 29-41頁)顯示各種膜可用以使呈特定比例之單一組份分成滯留物及滲

透物之溶液，但此文獻僅顯示其中單一組份存在於水性溶劑之範例，而未提供此分離用於更複雜混合物之選擇性之任何教示，且特別係無用於包含一或多種之鹽類及硫酸銨之混合物。

本發明能相當大程度地降低有機雜質之濃度，及於本發明之特別實施例，之與膜過濾步驟前之水溶液內之濃度相比之於滲透物內之硫酸銨之濃度。

再者，本發明於廢物流能相當大地降低，因為己內醯胺可以工業規格自滲透物適當地回收，且滯留物(其可能需被棄置)之量與依據習知技藝之方法被棄置之量相比典型上係被降低。被預期本發明能以2-10之因數，特別是以3-5之因數降低廢水(其會被導入焚化爐內或以其它方式棄置)。因此，節能可被達成。

除其它特定外，‘或’一辭於此使用時係意指‘及/或’。

除其它特定外，‘一’或‘一個’於此使用時係意指‘至少一’。

除其它特定外，當以單數提及一‘名詞’(例如，一化合物、一添加劑等)，係意指複數被包含。

當概略地於此提及有機雜質時，此等原則上可選自非己內醯胺之所有有機化合物，且特別是於己內醯胺之製備或其後之包含己內醯胺之反應產物之處理中使用或發現或於用於此製備之有機化合物或溶劑之任何者中以雜質存在之有機化合物之族群。有機雜質可為低沸點之有機化合物，即，具有比己內醯胺更低之沸點(所謂之‘輕物’或‘輕化

合物’)，或高沸點之有機化合物，即，具有比己內醯胺更高之沸點(所謂之‘重物’或‘重化合物’)。

依據本發明之方法較佳係以一連續方法實行。

依據本發明處理之水溶液含有至少一有機雜質，特別係至少一含硫之有機化合物，更特別係經磺化之己內醯胺。當於此指稱有機含硫化合物之濃度時，此濃度係以化合物中之元素硫之重量為基準，因為可藉由元素分析(對硫)而決定。對於元素分析，感應耦合電漿-原子發射光譜術(ICP-AES)可被使用。分析前，於與王水混合後，樣品可接受微波破壞處理。

接受膜處理步驟之水溶液原則上可為包含該等化合物之任何水溶液。於一特別實施例，水溶液可自一己內醯胺純化方法獲得，更特別地，其可為一於此方法中傳統上認為係廢物流之流體，即，一否則將被棄置或用於製備一僅可自其製備一較低等級品質之耐綸之己內醯胺產物之流體。特別地，一依據本發明之方法可為一其中己內醯胺已，例如，經由使用硫酸羥銨或磷酸羥銨之肟化方法，其後係貝克曼重排及以水性氨中和化自環己酮製備之方法。

將接受依據本發明之膜處理步驟之水性液體通常包含至少0.5重量%之己內醯胺，特別係至少1.0重量%之己內醯胺，更特別係至少1.5重量%之己內醯胺。通常，將接受膜處理步驟之水性液體內之己內醯胺濃度係少於15重量%，較佳係10重量%或更少，特別係5重量%或更少。於一特別有利之實施例，將接受依據本發明之膜處理步驟之水性液

體內之己內醯胺濃度係3.5重量%或更少。

將接受依據本發明之膜處理步驟之水性液體內之硫酸銨濃度通常係少於15重量%，特別係10重量%或更少。對於有利之滲透物通量，將接受膜處理步驟之水性液體內之硫酸銨濃度係5重量%或更少，特別係約4重量%或更少。將接受依據本發明之膜處理步驟之水性液體通常包含至少0.5重量%之硫酸銨，特別係至少1.5重量%之硫酸銨，更特別係至少2.5重量%之硫酸銨。

將接受依據本發明之膜處理步驟之水性液體之總有機雜質濃度通常係至少0.5厘%，特別係至少1.0重量%。將接受此處理之水性液體之總有機雜質濃度通常係少於5重量%，特別係3重量%或更少，更特別係2重量%或更少。一般，其多於一半，特別係多於4/5或更甚者係多於9/10係由一或多種之重物所組成，且特別係於己內醯胺已於貝克曼重排方法藉由一或多種之含硫有機化合物，諸如，經磺化之己內醯胺，製備之情況。於一特別實施例，將接受依據本發明之膜處理步驟之水性液體之含硫之有機化合物之濃度係於0.3-4重量%之範圍，更特別係於1-2重量%之範圍。

於依據本發明之方法，較佳係至少50重量%，最佳係至少60重量%之硫酸銨被保留於滯留物溶液內。若多於50重量%之己內醯胺通過至滲透物側，且多於50重量%之硫酸銨被保留於滯留物內，己內醯胺對硫酸銨之比例會被改良，且較高純度之含有己內醯胺之溶液被獲得。此可稱為一種相對於己內醯胺之硫酸銨降低之方法(即，膜處理步

驟前之溶液中之硫酸銨含量對己內醯胺含量之比例係高於滲透物內之硫酸銨含量對己內醯胺含量之比例)。因此，相對於己內醯胺之硫酸銨降低可為2或更大之因數，特別是4-15之因數，更特別係6-12之因數。

再者，較佳係至少部份之滲透物溶液流於己內醯胺生產方法中再利用。最適合地，滲透物溶液流其後於己內醯胺生產方法之純化區段與流體混合，或於另一方法之一區段與含有己內醯胺之流體混合，諸如，於耐綸-6生產方法。以此方式，己內醯胺之損失可保持最小。

己內醯胺純化方法之一較佳範例係一種其中包含己內醯胺及雜質之水性流體接受使用有機相之液-液萃取，藉此形成一第二水性溶液，其現將藉由本發明之膜方法處理之方法。如熟習此項技藝者所瞭解，依據本發明之膜處理方法可與另一種用以製備及/或純化己內醯胺之方法結合使用。

於依據本發明之方法之一較佳實施例，欲被處理之水性流體被取得之己內醯胺方法係硫酸羥銨或磷酸羥銨之肟方法，肟係自環己酮經由肟化方法形成，其後係肟之貝克曼重排，與水性氨之中和化，及獲得之己內醯胺之純化。

依據本發明，多於60重量%之己內醯胺通過膜至滲透物側。特別地，水溶液中之至少75重量%，較佳係至少80重量%，之己內醯胺通過膜至滲透物側。

因此，欲於膜步驟處理之水性流體內之至少多於60重量%，特別係至少75重量%之己內醯胺可經由滲透物回收。

實際上，滲透物因此可特別地含有約80 %或更少之存在於膜處理步驟前之水溶液內之己內醯胺。

於本發明之一較佳實施例，滲透物流體內之己內醯胺濃度係高於藉由膜方法處理前之水溶液內之己內醯胺濃度。

於一更佳實施例，滲透物流體內之己內醯胺濃度相對而言係高於接受膜處理之溶液內之己內醯胺濃度至少1 %，較佳係至少3 %，更佳係至少5 %，且最佳係至少10 %。例如，若供料溶液含有2.0重量%之己內醯胺，則依據本發明獲得之滲透物含有至少2.02重量%之己內醯胺(其以相對而言係意指多1 %)。

特別較佳係至少60重量%，較佳係至少75重量%，之有機雜質係保留於滯留物溶液。

於本發明之一極為較佳之實施例，滲透物內之有機雜質之總濃度係比藉由膜方法處理前之水溶液內之其總濃度低至少1.5倍，較佳係低至少2倍，更佳係低至少4倍，更佳係低至少6倍，且最佳係低至少10倍。

因此，相較於己內醯胺之有機雜質濃度之降低(其它條件均同地以與如有關於硫酸銨所述相同方式定義)可為2或更大之因數，特別是4-15之因數，更特別係6-12之因數。

如上所述，對於依據本發明之方法，一奈米過濾膜方法(即，一使用至少一奈米過濾膜之方法)被使用，其具有100-1000克/莫耳之範圍截止分子量。特別地，截止分子量可為至少150克/莫耳，更特別係至少200克/莫耳。特別地，

截止分子量可為500克/莫耳或更少，更特別係400克/莫耳或更少，或350克/莫耳或更少。於此使用之截止分子量一般係由膜供應商特定之值。

特別地，因此，使用之膜係選自具有100-1000克/莫耳之範圍，較佳係150-400克/莫耳之範圍之截止分子量之聚醚砜膜、經磺化之聚醚砜膜、聚酯膜、聚砜膜、芳香族聚醯胺膜、聚乙烯基醇膜、聚吡啶膜、纖維素乙酸酯膜、氧化鈦膜、氧化鋇膜，及氧化鉍膜之族群。

對於本發明之膜處理，特別是對於奈米過濾之膜處理，任何奈米過濾設備可被使用。一般，此設備包含至少一奈米過濾膜元件，其用以將供料分成滯留物及滲透物區段。奈米過濾設備通常亦含有一或多個壓力控制器，及一或多個流量控制器，諸如，泵、閥、流量計、壓力計等。此設備亦可含有呈不同組合，以並聯或串聯配置之多數個奈米過濾膜元件。

使用特別可由可購得之膜構成。此等膜，特別是奈米過濾膜係，例如，可得自Dow Water Solutions(Midland MI, USA) · GE Osmonics(Minnetonka, MN, USA)、Trisep Corporation(Goleta CA, USA) 或 Koch Membrane Systems(Wilmington MA, USA;或Koch, Germany)。聚醚砜膜、經磺化之聚醚砜膜、聚酯膜、聚砜膜、芳香族聚醯胺膜、聚乙烯基醇膜、聚吡啶膜，及纖維素乙酸酯膜係可被使用之聚合物奈米過濾膜之例子。

特別地，對於奈米過濾膜處理步驟，至少一奈米過濾

膜可選自聚醯胺奈米過濾膜、聚砜奈米過濾膜、纖維素乙酸酯奈米過濾膜、聚吡啶醯胺奈米過濾膜、聚磺化聚醚砜奈米過濾膜，及聚丙烯奈米過濾膜之族群而使用。特別地，良好結果已以聚醯胺奈米過濾膜達成。

特別地，一藉由界面聚合反應製造之複合膜可被使用。

使用之(奈米過濾)膜可經化學或物理改質，例如，降低積垢趨勢及/或增加其通過及/或滲透性，及/或增加其排斥。

(奈米過濾)膜可為一離子性之膜，即，其可含有離子性官能基團(典型上係酸基團或鹼基團之基團)。離子性之基團可為於欲被過濾之液體之pH時係陽離子性或陰離子性之官能基團。再者，一中性膜可被使用，諸如，一無離子性官能基之膜。

於一特別實施例，一具有酸基團及鹼基團之膜被使用，於此情況，以增加滲透物體積而言之改良可被達成，同時重物及硫酸銨之滯留物於奈米過濾係以具有高於膜之等電點(pI)之pH之水性液體實行之情況係至少實質上被保留。此間，pI一般係由膜供應商提供之數值。

依據本發明，亦可選擇一具有低於欲被處理之水性液體之pH之pI之特定膜。亦可藉由添加鹼，例如，氫氧化銨或另外之氫氧化物(用以增加pH)或酸(用以降低pH)，例如，強酸，諸如，硫酸，調整流體之pH。

使用之(奈米過濾)膜可選自疏水性及親水性之膜，即，其外表面及/或孔洞表面個別係疏水性及親水性之膜。親水性膜對於高通量係有利的。

使用之膜，且特別是奈米過濾膜，可以任何適合型式使用。膜結構亦可，例如，自平坦片狀膜、管狀膜，及中空纖維選擇。諸如振動膜及旋轉膜之‘高剪切’膜亦可被使用。

適合之過膜壓力(ΔP)，即，膜之滯留物側及滲透物側間之膜上之壓力差，可於一廣範圍內選擇。上限原則上係藉由一特定奈米過濾膜之最大可容許壓力而決定。特別地， ΔP 可為60巴或更少，50巴或更少，40巴或更少，或35巴或更少。特別地， ΔP 可為至少10巴，至少20巴，至少25巴，或至少30巴。

較佳地，於5至60巴範之過膜壓力差被應用於藉由此膜方法之處理，特別是10至50巴，更特別係15至40巴。

再者，有關於將接受本發明之膜方法之水溶液之pH值，一相當廣範圍可於對於此方法之結果無負作用下選擇。將接受膜處理步驟之水溶液之pH係定義為可於室溫(25°C)藉由一玻璃電極pH計測量之pH。若有的話，pH可藉由添加鹼或酸調整以改良膜處理步驟之性能。較佳之pH係依使用之膜而定，且可以可得自膜供應商之資訊、一般知識及此間揭露之資訊為基礎而選擇。

較佳地，接受藉由膜方法處理之水溶液之pH係於1至12之範圍，特別係於4至8之範圍。

依據本發明之膜處理步驟通常係於環境溫度與所謂之耐溫溫度(諸如，由供應商特定)間之溫度實行。通常，膜處理之溫度係95 °C或更少。特別地，膜處理，特別是奈米過

濾，可於最高達60 °C之溫度實行，更特別係於最高達50 °C或最高達40 °C之溫度。通常，膜處理係於至少5 °C之溫度實行。特別地，其可於至少15 °C之溫度實行。於一特別較佳之方法，溫度係於20至60 °C之範圍。對於一有利之通量，溫度較佳係至少25 °C，更特別係至少30 °C。

液體通過膜之橫流速率對於低積垢趨勢及/或良好通量通常係至少1 m/s，特別係至少2 m/s。橫流速率通常係約5 m/s或更少。更高之速率可被使用，但一般，於極高之橫流速率，額外通量之利益不能比額外之能量消耗重要。特別地，橫流速率可為5 m/s或更少。

於本發明方法之適合實施例，且特別是若膜過濾步驟之膜係一奈米過濾膜，含有己內醯胺、硫酸銨，及一或多種其它雜質之水溶液於接受本發明之膜方法前，係先接受一或多個選自，例如，用以移除固體物質之預過濾、微過濾、超過濾、pH調整、稀釋(例如，以水)，及其等之組合之預處理步驟。

一或多種之輕化合物可存在於將接受膜處理之水溶液。但是，於特別之疏水性有機化合物，諸如，苯或可用於己內醯胺萃取之其它有機溶劑，若濃度係使此化合物會不利地影響膜處理步驟，例如，由於與膜之非所欲交互作用，係較佳地被移除。用以移除疏水性有機化合物之適合方法係此項技藝普遍已知，且包含汽提，例如，用以移除苯之苯汽提。因此，較佳地，含有己內醯胺、硫酸銨，及一或多種其它雜質之水溶液於藉由膜方法處理前，係先接

受移除具有比己內醯胺者更低之沸點之有機組份。

於一特別實施例，二或更多之不同奈米過濾膜被使用，其可於一系列之奈米過濾步驟使用。奈米過濾膜可為不同，例如，其係由不同材料製成，及/或截止分子量係不同，及/或其等係載負不同官能基團。

於一依據本發明之特別實施例方法，奈米過濾包含二或更多之奈米過濾步驟，其中，第一奈米過濾步驟之滲透物或其部份係接受進一步之奈米過濾步驟，藉此，形成進一步之滲透物及進一步之滯留物。此進一步之滯留物可被棄置或再循環至先前之奈米過濾步驟。此進一步之滲透物或其部份可特別地接受進一步之奈米過濾步驟，或再循環至己內醯胺純化方法，可取捨地係於另一處理之後。通常，最後奈米過濾步驟後獲得之滲透物，或其部份，係再循環至己內醯胺流體之純化方法。以相對於硫酸銨及重物，特別是磺化組份之量之於滲透物內之高的己內醯胺含量而言，使用多於一奈米過濾步驟可特別地有利。

因此，較佳地，藉由膜方法之處理係以至少二伴隨之膜處理步驟實行，其中，第一膜處理步驟之滲透物之至少一部份被供應至第二膜處理步驟，其中，第一膜步驟之滲透物溶液中之多於60重量%之己內醯胺通過第二膜至第二滲透物側，藉此，形成一含有經純化之己內醯胺之第二滲透物及第二滯留物，其中，第二滯留物可被棄置或再循環至第一膜處理步驟，且其中，進一步之滲透物流可取捨地接受一或更多之進一步膜處理步驟，以獲得進一步之滯留

物及滲透物。

若多於一奈米過濾步驟被使用，使用之多數個膜之任一者可為相同或相異，及/或於相同或不同條件下重複。

例如，於一使用至少二奈米過濾步驟之有利方法，第一步驟係與於第二奈米過濾步驟通過膜之通量相比，具有相對較高之水性通量於第一步驟通過膜之奈米過濾，且第二係與第一步驟之膜相比，於第二步驟具有相對較高之通過膜之雜質排斥之奈米過濾。瞭解到整體上需要較少之膜面積。

本發明能自被認為係廢物流之含有己內醯胺之水性流體回收經純化之己內醯胺。特別地，己內醯胺係自含有經純化之己內醯胺之滲透物及/或第二或進一步之滲透物流體回收。

本發明現將藉由下列實施例作例示說明。

實驗部份

分析方法

下列分析技術被使用：

- a) 己內醯胺：己內醯胺之分析係藉由氣相層析術實施。
- b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ：硫酸銨(AS)之分析係於60°C時以氮氣汽提後以滴定為之。
- c) 總硫：總硫濃度係於以王水微波破壞樣品後使用感應耦合電漿-原子發射光譜術(ICP-AES)決定。
- d) 有機硫含量：有機硫(來自經礦化之有機物)之含量其後係藉由自總硫含量減去存在於AS之硫含量而計算。

實施例1

600克之包含1.5重量%之己內醯胺、3.0重量%之硫酸銨、1.5重量%之重物(主要係經磺化之己內醯胺)及微量之有機輕物之析出廢水被引至具有一批式操作之橫流式過濾單元之恆溫供料槽。此水性流體係於貝克曼重排及藉由添加濃縮之鹼中和化後以苯萃取水性己內醯胺流體後而獲得。供料之pH量增加至5。此單元係裝設一聚醯胺XN45奈米過濾膜(供應商Trisep；聚醯胺；200克/莫耳之截止分子量；pI=中性；12巴及18 °C之水通量係174公斤/小時/公尺²)。容器被封閉，且循環泵起動使橫流速率為3.5公尺/秒。30巴之固定壓力藉由氮氣施加至膜之供料側，且溫度設為30 °C。滲透物流於過濾期間監測，且通量藉由重量差決定。各種滲透物及濃縮物之樣品於不同時間間隔取得，且以己內醯胺、硫酸銨，及硫濃度分析。

此實驗亦以另一膜，即，TFC SR2膜(供應商Koch，Germany；截止分子量：400克/莫耳；聚醯胺；pI: pH = 3；於30巴及20 °C之水通量係450公斤/小時/公尺²)重複。

對於此等膜之奈米過濾測試結果係於第1表中呈現。於4之濃縮因數(即，供料內之濃度除以滲透物內之濃度=4)，XN45及TFC SR2之通量係約10公斤/小時/公尺²。

於第1表，起始供料及滲透物(以4之濃縮因素)內之己內醯胺、硫酸銨，及總硫濃度被呈現。如所見，此等膜無一者顯示己內醯胺之大量滯留，因此，多於50重量%之己內醯胺經由膜滲透，而能有良好回收。

組份	濃度(重量%)		
	供料	滲透物	
		XN45	TFC SR2
己內醯胺	1.35	1.45	1.47
硫酸銨	3.80	1.30	0.91
有機硫含量	1.20	0.57	0.42

第1表 起始供料及滲透物內之濃度

實施例2

與實施例1相似之實驗係使用 Trisep XN45膜實施，但現使用依據本發明之第二膜處理步驟。第一過濾階段獲得之滲透物(如實施例1獲得者)被作為第二階段之供料。高通量(30公斤/小時/公尺²)被獲得，即使於高達8之體積濃縮因素。第2表呈現起始供料及第1及第2階段之滲透物中之己內醯胺、硫酸銨，及有機硫之分析濃度。滲透物純度之改良係以於第二階段之滲透物內之約9倍之更低硫酸銨及6倍之更低有機硫濃度而獲得。己內醯胺之起始含量之約70%係於二階段奈米過濾方法回收，同時排斥90%之硫酸銨及超過80%之經磺化之有機組份。經純化之己內醯胺流(滲透物流)成被重新整合於己內醯胺方法之主要流體之己內醯胺純化部份內。

組份	濃度(重量%)		
	供料	滲透物	
		第 1 階段	第 2 階段
己內醯胺	1.35	1.45	1.47
硫酸銨	3.80	1.30	0.40
有機硫含量	1.20	0.57	0.20

第2表. 起始供料及第1與第2階段之滲透物內之濃度

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

公告本**七、申請專利範圍：**

1. 一種藉由一膜方法處理一水溶液藉此獲得一滯留物及一滲透物之方法，該水溶液含有己內醯胺、硫酸銨及包含一或多種來自一己內醯胺生產方法之有機雜質之一或多種其它雜質及選擇性的除硫酸銨之外的其它鹽類，該方法的特徵在於所使用之該膜係選自具有150-400克/莫耳之範圍的截止分子量之聚醯胺奈米過濾膜之族群；且其中，該水溶液中多於60重量%之該己內醯胺通過一膜至該滲透物側，以獲得一含有經純化之己內醯胺之滲透物流，
且其中，至少50重量%之該有機雜質保留於該滯留物溶液內，
且其中，含有己內醯胺、硫酸銨及一或多種其它雜質之該水溶液內之至少50重量%之該硫酸銨係保留於該滯留物溶液內。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於含有己內醯胺、硫酸銨及一或多種其它雜質之該水溶液係一來自一己內醯胺生產方法之溶液，且該滲透物溶液流之至少一部份係於一己內醯胺生產方法或於具有含有己內醯胺之流體之另一方法之一區段再利用。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，特徵在於該己內醯胺方法係一硫酸羥銨或磷酸羥銨之肟方法，其係自環己酮經由一肟化方法形成該肟，其後係進行該肟之貝克曼重排，以水性氨中和化，及純化獲得之該己內醯胺。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於含有己內醯胺、硫酸銨及一或多種其它雜質之該水溶液內之至少80重量%之該己內醯胺係通過該膜至該滲透物側。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於該滲透物流內之該己內醯胺濃度係高於將接受該膜處理之該水溶液內之該己內醯胺濃度。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於含有己內醯胺、硫酸銨及一或多種其它雜質之該水溶液內之至少60重量%之該等有機雜質係保留於該滯留物溶液內。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於該滲透物內之有機雜質之總濃度係比藉由該膜方法處理前之該水溶液內之有機雜質之總濃度低至少1.5倍。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於5至60巴範圍之一過膜壓力差被應用於藉由該膜方法之該處理。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於接受藉由該膜方法之該處理之該水溶液之pH係於1至12之範圍。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，特徵在於該pH係於4至8之範圍。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於含有己內醯胺、硫酸銨，及一或多種其它雜質之該水溶液於接受申請專利範圍第1項之該膜方法前，係先接受一或多個選自用以移除固體物質之預過濾、微過濾、超過濾、pH調整、稀釋及其等之組合之預處理步驟。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於含有己內醯

胺、硫酸銨，及一或多種其它雜質之該水溶液於藉由該膜方法處理前，係先接受移除具有比己內醯胺者更低之沸點之有機組份。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，特徵在於藉由該膜方法之該處理係以至少二伴隨之膜處理步驟實行，其中，該第一膜處理步驟之該滲透物之至少一部份被供應至第二膜處理步驟，其中，該第一膜步驟之該滲透物溶液中之多於60重量%之該己內醯胺通過該第二膜至該第二滲透物側，藉此，形成一含有經純化之己內醯胺之第二滲透物及一第二滯留物，其中，該第二滯留物可被棄置或再循環至該第一膜處理步驟，且其中，進一步之滲透物流可選擇性地接受一或更多之進一步膜處理步驟，以獲得進一步之滯留物及滲透物。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，特徵在於該己內醯胺係自該含有經純化之己內醯胺之滲透物及/或第二或進一步之滲透物流回收。