



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0108671
 (43) 공개일자 2014년09월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 61/02* (2006.01)
C13K 13/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7018388
- (22) 출원일자(국제) 2012년12월05일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년07월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/074490
- (87) 국제공개번호 WO 2013/083623
 국제공개일자 2013년06월13일
- (30) 우선권주장
 61/567,815 2011년12월07일 미국(US)

- (71) 출원인
 듀폰 뉴트리션 바이오사이언시즈 에이피에스
 덴마크 디케이-1001 코펜하겐 케이 피오박스 17
 랑게브로가테 1
- (72) 발명자
 마틸라, 야리
 덴마크 디케이-1001 코펜하겐 케이 랑게브로가테
 1 듀폰 뉴트리션 바이오사이언시즈 에이피에스 내
 쿼이비코, 하누
 덴마크 디케이-1001 코펜하겐 케이 랑게브로가테
 1 듀폰 뉴트리션 바이오사이언시즈 에이피에스 내
- (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 41 항

(54) 발명의 명칭 **용질 유속을 향상시키기 위한 전처리를 이용한 나노여과 방법**

(57) 요약

나노여과에 의해 저분자량 화합물을 포함하는 용액으로부터 저분자량 화합물을 분리하기 전에 중합체성 나노여과 막을 처리하는 방법이 개시되며, 여기서 나노여과 막의 처리는 나노여과 투과물로의 저분자량 화합물의 유속을 향상시키는 조건 하에서 처리액을 이용하여 실시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

나노여과 투과물로의 저분자량 화합물의 유속(flux)을 향상시키는 조건 하에서 유기 산 및 알코올, 유기 설펜산 및 설펜산염, 및 계면활성제로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 함유하는 처리액을 이용하여 나노여과 막의 처리를 실시하는, 나노여과에 의해 저분자량 화합물을 함유하는 용액으로부터 저분자량 화합물을 분리하기 전에 중합체성 나노여과 막을 처리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 처리액은 유기 산들 중 하나 이상, 유기 설펜산들 및 설펜산염들 중 하나 이상, 및 계면활성제들 중 하나 이상을 함유하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 산은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 락트산, 옥살산, 시트르산, 글리콜산 및 알돈산으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 알코올은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 아이소프로판올 및 글리세롤로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 설펜산 및 설펜산염은 알킬 아릴 설펜산 및 설펜산염, 타우린, 퍼플루오로옥탄 설펜산 및 나피온(Nafion)으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 알킬 아릴 설펜산 및 설펜산염은 톨루엔 설펜산 및 소듐 도데실벤젠설펜포네이트로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제는 음이온성 텐시드로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제는 양이온성 텐시드로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 처리액 중 유기 산 및 알코올로부터 선택되는 화합물의 농도는 0.5 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 그리고 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%의 범위인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 처리액 중 유기 설펜산 및 설펜산염으로부터 선택되는 화합물의 농도는 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 그리고 더 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%의 범위인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 처리액 중 계면활성제의 농도는 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 5 중량%, 그리고 더 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%의 범위인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 처리액은 유기 산들 중 하나 이상, 유기 설펜산들 중 하나 이상 및 음이온성 텐시드들 중 하나 이상을 함유하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 유기 산은 시트르산 및 락트산을 포함하며, 유기 설폰산은 알킬 아릴 설폰산인 방법.

청구항 14

나노여과 투과물로의 저분자량 화합물의 유속을 향상시키는 조건 하에서 약염기들로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 함유하는 처리액을 이용하여 나노여과 막의 처리를 실시하는, 나노여과에 의해 저분자량 화합물을 함유하는 용액으로부터 저분자량 화합물을 분리하기 전에 중합체성 나노여과 막을 처리하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 약염기는 무기 약염기들로부터 선택되는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 무기 약염기는 수산화암모늄, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 탄산나트륨, 산화칼슘 및 산화마그네슘으로부터 선택되는 방법.

청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 처리액 중 약염기의 농도는 0.5 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 그리고 더 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%의 범위인 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 20 내지 100℃, 바람직하게는 20℃ 내지 90℃, 더 바람직하게는 30℃ 내지 85℃, 더욱 더 바람직하게는 45 내지 80℃, 그리고 특히 55 내지 80℃의 온도에서 처리를 실시하는 방법.

청구항 19

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 20 내지 40℃의 온도에서 처리를 실시하는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 처리 시간은 0.5 내지 150시간, 바람직하게는 1 내지 100시간, 그리고 더 바람직하게는 1 내지 70시간인 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 처리는 상이한 처리액들을 이용한 둘 이상의 연속 단계를 포함하는 방법.

청구항 22

제1항, 제14항 및 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 처리는 무기 약염기들 중 하나 이상을 함유하는 처리액을 이용한 적어도 하나의 단계 및 유기 산들 중 하나 이상을 함유하는 처리액을 이용한 적어도 하나의 단계를 임의의 요구되는 순서로 포함하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 무기 염기는 수산화암모늄이며, 유기 산은 락트산인 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 저분자량 화합물의 몰 질량은 360 g/mol 이하인 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 저분자량 화합물은 당, 당 알코올, 이노시톨, 베타인, 글리세롤,

아미노산, 우론산, 카르복실산, 알도산, 및 무기 및 유기 염으로부터 선택되는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 당은 단당류인 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 단당류는 펜토스 및 헥소스로부터 선택되는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 펜토스는 자일로스와 아라비노스로부터 선택되는 방법.

청구항 29

제27항에 있어서, 헥소스는 글루코스, 갈락토스, 람노스, 만노스, 프룩토스, 아이소말토스 및 타가토스로부터 선택되는 방법.

청구항 30

제25항에 있어서, 무기 염은 1가 염, 바람직하게는 NaCl, NaHSO₄ 및 NaH₂PO₄로부터 선택되는 방법.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 저분자량 화합물을 포함하는 용액은 식물-기재의 바이오매스 (biomass) 가수분해물 및 바이오매스 추출물, 전분 가수분해물, 올리고당-함유 시럽, 글루코스 시럽, 프룩토스 시럽, 말토스 시럽, 옥수수 시럽 및 락토스-함유 유제품으로부터 선택되는 방법.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 나노여과 막은 폴리아미드 막인 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 폴리아미드 막은 폴리피페라진아미드 막인 방법.

청구항 34

제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 나노여과 투과물로의 저분자량 화합물의 유속은 10 내지 20 000 g/m²h의 범위인 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 나노여과 투과물로의 당의 유속은 20 내지 15 000 g/m²h, 바람직하게는 100 내지 8 000 g/m²h, 그리고 더 바람직하게는 100 내지 4 000 g/m²h의 범위인 방법.

청구항 36

제34항에 있어서, 나노여과 투과물로의 자일로의 유속은 100 내지 15 000 g/m²h, 바람직하게는 300 내지 15 000 g/m²h, 그리고 더 바람직하게는 1 000 내지 15 000 g/m²h의 범위인 방법.

청구항 37

제34항에 있어서, 나노여과 투과물로의 글루코스의 유속은 200 내지 15 000 g/m²h, 바람직하게는 200 내지 10 000 g/m²h, 그리고 더 바람직하게는 200 내지 8 000 g/m²h의 범위인 방법.

청구항 38

제34항에 있어서, 나노여과 투과물로의 무기 염의 유속은 20 내지 2000 g/m²h, 바람직하게는 40 내지 1500 g/m²h, 그리고 더 바람직하게는 80 내지 1000 g/m²h의 범위인 방법.

청구항 39

제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 저분자량 화합물을 포함하는 용액을 나노여과하여 나노여과 잔류물 (retentate) 및 나노여과 투과물을 수득하고, 이로써 상기 저분자량 화합물을 나노여과 투과물 내로 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 40

제1항에 있어서,

하기 조건에서 시트르산, 락트산, 알킬 아릴 설펜산 및 음이온성 텐시드를 포함하는 처리액으로 막을 처리하여 처리된 나노여과 막을 수득하는 단계:

- 0.5 내지 20 중량%의 시트르산의 농도,
- 0.5 내지 20 중량%의 락트산의 농도,
- 0.1 내지 10 중량%의 알킬 아릴 설펜산의 농도,
- 0.1 내지 10 중량%의 음이온성 텐시드의 농도,
- 50 내지 70℃의 처리 온도, 및
- 2 내지 70시간의 처리 시간;

이어서

나노여과 투과물로의 100 내지 15 000 g의 자일로스/m²h의 자일로스 유속으로 자일로스-함유 용액을 처리된 나노여과 막을 이용하여 나노여과하는 단계; 및

자일로스를 나노여과 투과물로부터 회수하는 단계를 포함하는, 중합체성 나노여과 막을 이용한 나노여과에 의해 자일로스를 자일로스-함유 용액으로부터 분리 및 회수하기 위한 방법.

청구항 41

제1항에 있어서, 임의의 요구되는 순서로,

하기 조건에서 락트산을 함유하는 처리액으로 막을 처리하는 단계:

- 20 내지 60 중량%의 락트산의 농도,
- 50 내지 70℃의 처리 온도, 및
- 2 내지 80시간의 처리 시간; 및

하기 조건에서 수산화암모늄을 함유하는 처리액으로 막을 처리하여 처리된 나노여과 막을 수득하는 단계:

- 0.1 내지 10 중량%의 수산화암모늄의 농도,
- 20 내지 40℃의 처리 온도, 및
- 2 내지 80시간의 처리 시간;

이어서

나노여과 투과물로의 100 내지 15 000 g의 자일로스/m²h의 자일로스 유속으로 자일로스-함유 용액을 처리된 나노여과 막을 이용하여 나노여과하는 단계; 및

자일로스를 나노여과 투과물로부터 회수하는 단계를 포함하는, 중합체성 나노여과 막을 이용한 나노여과에 의해 자일로스를 자일로스-함유 용액으로부터 분리 및 회수하기 위한 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 중합체성 나노여과 막, 특히 폴리아미드 막으로부터 선택되는 막의 처리 방법에 관한 것이다. 본 발

[0001]

명의 방법은 나노여과에서의 막의 사용 전에 장시간 동안 심지어는 매우 낮은 농도 및 고온에서도 유기 산 및 알코올, 유기 설폰산 및 설폰산염, 계면활성제 및 약염기로부터 선택되는 화합물을 함유하는 처리액을 이용하여 막을 처리하는 것을 기반으로 한다. 놀랍게도, 본 발명의 처리 방법은 나노여과의 분리 효율을 향상시키거나 또는 본질적으로 유지하면서, 연속 나노여과 사이클에서 장기적으로 고수준으로 남아 있는, 개선된 처리 용량을 제공함이 밝혀졌다.

배경 기술

- [0002] 비대칭 복합 막의 성능을 증가시키기 위하여 그리고 막을 더욱 장기적으로 안정화하기 위하여 나노여과 막의 제조업체가 다양한 후처리 방법을 이용한다는 것이 본 기술 분야에 일반적으로 공지되어 있으며, 이는 문헌 [Nanofiltration - Principles and Applications, edited by A.I. Schäfer, A.G. Fane & T.D. Waite, 2005, pages 41-42 (3.2.7 Post treatment)]을 참조한다. 후처리는 물 중 또는 건조 조건 하에서의 어닐링, 진한 광산에 대한 노출, 용매 교환 기술을 이용한 건조, 및 컨디셔닝제를 이용한 처리를 포함할 수 있다. 용매 교환 기술에서 비대칭 폴리이미드 막에 유용한 용매 시스템으로서, 아이소프로판올 또는 메틸케톤과 핵산의 조합뿐만 아니라 윤활유, 메틸케톤 및 톨루엔의 혼합물이 특별히 언급되어 있다. 또한, 윤활유와 같은 컨디셔닝제 중에서의 보존이 비대칭 폴리이미드 막의 성능을 향상시키는 것으로 기술되어 있다. 인용된 참고 문헌에 따른 폴리이미드 막에 대한 후처리는 그 막의 친수 특성을 개선하기 위해 수행된다.
- [0003] 더욱이, 상기에 언급된 그 문헌에는 제219면 등에 나노여과 막의 파울링(fouling) 방지 및 세정이 기재되어 있다. 화학적 세정제 및 세정 공정 - 알칼리 세정 및 산 세정을 포함함 - 이 제220면 및 제221면에 기재되어 있다. 질산, 시트르산, 포스폰산 및 인산이 산성 세정제의 예로서 언급되어 있다.
- [0004] 나노여과에 의한 자일로스의 회수에 있어서 나노여과 막 (테살(Desal)-5 DK, 테살-5 DL 막 NF270 막)의 다양한 컨디셔닝 및 세정 방법이 문헌[E. Sjöman et al., "Xylose recovery by nanofiltration from different hemicellulose hydrolyzate feeds", Journal of Membrane Science 310 (2008), pages 268-277]에 개시되었다. 이 문헌에 따르면, 사용전(virgin) 막은 30분 동안 0.2 MPa (2 bar) 및 45°C에서 알칼리 세정제 (0.5% P3-울트라실(Ultrasil)-110)로 컨디셔닝되고 무이온수(ion free water)로 행구어지고, 이어서 헤미셀룰로스 가수분해물 - 이로부터 자일로스가 분리될 것임 - 의 제1 배치(batch) 및 제2 배치의 나노여과가 행해진다. 각각의 배치 후에, 막은 산성 및 알칼리성 세정제로 세정된다. 산성 세정은 0.2 MPa (2 bar) 및 50°C에서 30분 동안 5% 아세트산을 사용하여 행해진다. 알칼리성 세정은 0.2 MPa (2 bar) 및 50°C에서 10분 동안, 이어서 30분 정지 후 추가 2분 동안 1% P3-울트라실-110을 사용하여 행해진다. 더욱이, 세정은 무이온수로 행구는 단계를 포함한다. 세정은 장기간 여과-세정 사이클에 대해 막을 안정화하기 위해 행해지는 것으로 기술되어 있다. 이 문헌에 기재된 세정 방법은, 예를 들어 상대적으로 짧은 기간 동안 상대적으로 온화한 조건 하에서 수행되어 왔으며, 이들 방법의 목적은 대개 자일로스 용액의 나노여과 동안 막 상에 수집된 파울링 층을 제거하는 것이다.
- [0005] 국제특허 공개 02/053781 A1호 및 WO 02/053783 A1호는 바이오매스 가수분해물로부터의 나노여과에 의한 상이한 화학적 화합물, 예를 들어 자일로스와 같은 단당류의 회수에 있어서 알칼리 세제 및/또는 에탄올에 의한 나노여과 막의 처리를 언급한다. 더욱이, 국제특허 공개 WO 2007/048879 A1호에는 식물-기반 바이오매스 가수분해물로부터의 나노여과에 의한 자일로스의 회수에 있어서 산성 세척제를 이용하여 나노여과 막을 세척하는 것이 언급되어 있다.
- [0006] 웅(Weng) 등은 문헌["Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration", Separation and Purification Technology 67 (2009) 95-102]에서 다양한 초기 아세트산 농도에서의 자일로스 및 아세트산의 잔류율(retention)을 논의하고 있다. 아세트산의 음의 잔류율이 자일로스의 존재 하에 관찰되었다.
- [0007] 미국 특허 제5,279,739호는 나노여과와 같은 막 기술에서 유용한 중합체 조성물을 개시하고 있다. 이 조성물에 적합한 중합체에는 폴리에테르 설폰, 폴리설폰 및 폴리아릴에테르 설폰이 포함된다. 실시예에 따르면, 적합한 기공 형성제(pore former)가 막의 캐스팅 및 경화 전에 중합체 조성물에 첨가될 수 있다. 적합한 기공 형성제로서는 저분자량 유기 화합물, 무기염 및 유기 중합체가 언급된다. 더욱이, 다른 적합한 기공 형성제에는, 예를 들어 아세트산 및 프로피온산과 같은 저분자량 유기산이 포함되는 것으로 기재되어 있다.
- [0008] 국제특허 공개 WO 2005/123157 A1호에는 분리 공정, 예를 들어 나노여과 및 역삼투법, 특히 폐수 처리법에서 유용한 막의 활성화 방법이 개시되어 있다. 이 방법에서, 막은 적어도 하나의 산 및 적어도 하나의 계면활성제를 포함하는 액체 활성화제와 1일 이상 동안 접촉된다. 산은 무기 산, 유기 산 및 그 혼합물로부터 선택될 수 있

다. 유기 산은 예를 들어 시트르산, 아디프산, 석신산, 글루타르산, 락트산, 및 말레산으로부터 선택될 수 있다. 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 그 혼합물로부터 선택될 수 있다. 25℃의 처리 온도가 개시되어 있다. 상기 방법은 투과물 유속을 개선시킴이 기술되어 있다. 상기 방법은 막의 파울링을 감소시킨다는 것이 또한 기술되어 있다. 이는 더욱 우수한 장시간 용량을 의미하지만, 더욱 높은 초기 용량을 의미하는 것은 아니다. 더욱이, 저분자량 화합물 (예를 들어, 당)의 투과물 내로의 유속의 개선은 개시되어 있지 않거나 또는 제안되어 있지 않다.

[0009] 베리시모, 에스.(Verissimo, S.) 등은 역삼투막, 구체적으로 복합 중공 섬유 막의 성능이 포름산 처리에 의해 개선될 수 있음을 문헌["Thin film composite hollow fiber membranes: An Optimized manufacturing method", J. Membr. Sci. 264, (2005), 48-55]에서 개시하고 있다. 상기 막의 개선된 성능은 개선된 물 투과성을 말하며 이때 NaCl 제거율이 95% 초과임이 상기 문헌으로부터 나타난다. 상기와 동일한 방식으로, 물 이외의 저분자량 화합물의 투과물 내로의 유속의 개선은 개시되어 있지 않거나 또는 제안되어 있지 않다.

[0010] 미국 특허 제5 755 964호에는 폴리아미드 층을 아민, 예를 들어 암모니아와 접촉시킴으로써 폴리아미드 층을 갖는 복합 막의 유속을 증가시키는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 막의 유속 및 제거율 둘 모두의 제어가능하게 한다고 기술되어 있다. 제거율은 용매에 의해 막을 유통하지 않는 특정한 용해된 물질의 백분율로서 정의된다. 유속은 용액이 막을 통과하는 유량으로 정의된다. 결과적으로, 상기 문헌에는 임의의 특정한 용해된 물질의 투과물 내로의 유동 (유속)의 개선이 개시되어 있지 않거나 또는 제안되어 있지 않다.

[0011] 상기 기재된 바와 같이 상대적으로 온화한 조건 하에서의 후처리, 컨디셔닝 및 세정 방법을 포함하는 공지된 나노여과 공정과 관련된 문제점들 중 하나는 막의 초기 처리 용량이 충분하지 않고/않거나 장기간 동작시 안정하게 유지되지 않고 연속되는 나노여과 동작에서 너무 빨리 감소된다는 것이다. 결과적으로, 막 구조체에 대해 그리고 분리 효율에 대해 부정적인 영향을 미치지 않고서, 증가된 막 처리 능력을 달성하기에 더 효율적인 처리 방법에 대한 필요성이 있다.

[0012] 본 발명에 관련된 정의

[0013] "막 처리 용량"은 분리될 화합물의 유속으로서, 예를 들어, 자일로스가 나노여과 공정에 의해 분리될 목표 화합물인 경우 자일로스 유속으로서 표현된다.

[0014] "유속" 또는 "투과물 유속"은 막 표면 1 제곱미터당 계산된, 1시간 동안 나노여과 막을 통해 투과하는 용액의 양 (리터 또는 kg), l/(m²h) 또는 kg/(m²h)를 말한다.

[0015] "물 유속"은 막 표면 1 제곱미터당 계산된, 1시간 동안 나노여과 막을 통해 투과하는 물의 양 (리터 또는 kg), l/(m²h) 또는 kg/(m²h)을 말한다.

[0016] "자일로스 유속"은 막 표면 1 제곱미터당 계산된, 1시간 동안 나노여과 막을 투과하는 자일로스의 양 (g), g/(m²h)를 말한다. 자일로스 유속은 상기 액체의 유속 및 투과물 중 건조 물질 및 자일로스의 함량을 측정함으로써 결정될 수 있다. 동일한 정의가 분리될 다른 목표 화합물에 적용된다. 결과적으로, 예를 들어 "글루코스 유속" 및 "NaCl 유속"이 동일한 방식으로 정의된다.

[0017] "자일로스 순도"는 투과물의 건조 물질 중 자일로스의 함량 백분율 (%)을 말한다. 동일한 정의가 분리될 다른 목표 화합물에 적용된다. 결과적으로, 예를 들어 "글루코스 순도"는 동일한 방식으로 정의된다.

[0018] "분리 효율"은 나노여과 공정에서 막이 나노여과 공급물 내의 다른 화합물로부터 목표 화합물(들)을 분리하는 능력을 말하며, 이는 공급물 내의 화합물의 순도 대비 나노여과 투과물 내의 화합물의 순도 (% (DS 기준))로서 표현된다. 분리 효율은 또한 서로 분리될 두 화합물의 관계(공급물에서의 이들의 관계 대비 투과물에서의 이들의 관계)로서 표현될 수 있다.

[0019] "DS"는 칼 피셔(Karl Fischer) 적정에 의해 또는 굴절률 측정(refractometry; RI)에 의해 측정된 건조 물질 함량을 말하며, 이는 중량%로서 표현된다.

[0020] "MgSO₄ 잔류율"은 MgSO₄의 관찰된 잔류율을 말하는데, 이는 하기에 나타내는 바와 같이 MgSO₄에 대한 막 선택성의 척도이다:

[0021] $R_{MgSO_4} = 1 - c_p(MgSO_4)/c_f(MgSO_4)$

[0022] 여기서, R_{MgSO₄}는 MgSO₄의 관찰된 잔류율이고,

- [0023] $c_p(\text{MgSO}_4)$ 는 투과물 내의 MgSO_4 의 농도 (g/100 g 용액)이고,
- [0024] $c_f(\text{MgSO}_4)$ 는 공급물 내의 MgSO_4 의 농도 (g/100 g 용액)이다.
- [0025] "NaCl 잔류율"은 상기 MgSO_4 잔류율과 동일한 방식으로 정의된 NaCl의 관찰된 잔류율을 말한다.
- [0026] "막 처리"는 막 처리 용량을 증가시키기 위해 나노여과 막을 화학물질로 개질하는 것을 말한다. 본 발명에 따른 막 처리는 막 제조의 마무리 단계에서 후처리로서 막 제조업체에 의해 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 막 처리는 또한 나노여과 작업에서의 전처리로서 행해질 수 있다.
- [0027] "막 세정" 및 "막 세척"은 사용된 막으로부터 막 보존 화합물을 제거하거나, 나노여과 작업 동안 또는 나노여과 막의 보관 동안 나노여과 막(그의 표면 및 기공) 상에 축적된 부착물(foulant)/오염물(contaminant)/불순물(impurity)을 제거하는 것을 말한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 따라서, 본 발명의 목적은 공지된 나노여과 방법에서의 불충분하거나 감소된 막 처리 능력에 관한 상기 언급된 불리한 점을 완화시키도록 나노여과 막을 처리하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0029] 본 발명은 나노여과에 의해 저분자량 화합물을 함유하는 용액으로부터 저분자량 화합물을 분리하기 전에 중합체 성 나노여과 막을 처리하는 방법에 관한 것이며, 여기서 나노여과 막의 처리는 저분자량 화합물의 분리 효율을 향상시키거나 또는 본질적으로 유지하면서 저분자량 화합물의 나노여과 투과물로의 유속을 향상시키는 조건 하에서 처리액을 이용하여 실시된다.
- [0030] 본 발명의 일 실시 형태에서, 처리액은 유기 산 및 알코올, 유기 설펜산 또는 설펜산염 및 계면활성제로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 용액이다.
- [0031] 본 발명의 일 실시 형태에서, 처리액은 유기 산들 중 하나 이상, 산성 유기 설펜산들 또는 설펜산염들 중 하나 이상 및 음이온성 텐시드들 중 하나 이상을 함유한다.
- [0032] 유기 산은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 락트산, 옥살산, 시트르산, 이타콘산, 글리콜산 및 알돈산으로부터 선택될 수 있다. 알돈산은, 예를 들어 자일론산 및 글루콘산으로부터 선택될 수 있다.
- [0033] 알코올은, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 아이소프로판올 및 글리세롤로부터 선택될 수 있다.
- [0034] 유기 설펜산은 알킬 아릴 설펜산 및 설펜산염, 타우린, 퍼플루오로옥탄 설펜산 및 나피온(Nafion) (설펜네이트화(sulfonated) 테트라플루오로에틸렌 기재의 플루오로중합체-공중합체)으로부터 선택될 수 있다.
- [0035] 알킬 아릴 설펜산 및 설펜산염은 예를 들어 톨루엔 설펜산 및 소듐 도데실벤젠설펜네이트로부터 선택될 수 있다.
- [0036] 계면활성제는 예를 들어 음이온성 텐시드 및 양이온성 텐시드로부터 선택될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 전형적인 실시 형태에서, 처리액은 상기 기재된 하나 이상의 화합물을 함유하는 수성 용액이다.
- [0038] 처리액 중 유기 산 및 알코올의 농도는 0.5 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.5 중량% 내지 10 중량%일 수 있다. 처리액 중 설펜산 및 설펜산염의 농도는 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 그리고 더 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%의 범위일 수 있다. 처리액 중 계면활성제의 농도는 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 5 중량%, 그리고 더 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%의 범위일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시 형태에서, 처리액은 하나 이상의 유기 산, 유기 설펜산들 중 하나 이상 및 음이온성 텐시드들 중 하나 이상을 함유하는 수성 액체이다. 본 발명의 특정한 일 실시 형태에서, 유기 산은 시트르산과 락트산의 조합으로부터 선택되며, 유기 설펜산은 알킬 아릴 설펜산으로부터 선택된다.
- [0040] 본 발명의 추가의 실시 형태에서, 처리액은 약염기들, 바람직하게는 무기 약염기들 중 하나 이상을 함유한다. 무기 약염기는 약염기성 수산화물, 예를 들어 수산화암모늄, 수산화칼슘 및 수산화마그네슘; 약염기성 탄산염, 예를 들어 탄산나트륨; 및 약염기성 산화물, 예를 들어 산화칼슘 및 산화마그네슘으로부터 선택될 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 유용한 약염기는 또한 유기 약염기로부터 선택될 수 있다. 유기 약염기는 아세톤, 피리딘, 이미다

졸, 벤즈이미다졸; 유기 아민, 예를 들어 알킬 아민, 예를 들어 메틸 아민; 아미노산, 예를 들어 히스티딘 및 알라닌; 포스포젠 염기; 및 유기 양이온의 수산화물로부터 선택될 수 있다.

- [0042] 본 발명에서 유용한 약염기는 또한 루이스 염기(Lewis-base), 예를 들어 트라이에틸아민, 퀴누클리딘, 아세토니 트릴, 다이에틸에테르, THF, 아세톤, 에틸 아세테이트, 다이에틸아세트아미드, 다이메틸설폭사이드, 테트라하이드로티오펜 및 트라이메틸 포스페이트로부터 선택될 수 있다.
- [0043] 처리액 중 약염기의 농도는 0.5 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0.5 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.
- [0044] 상기에 기술된 약염기는 단독으로 또는 상기에 기술된 유기 산 및 알코올, 유기 설폰산 및 설폰산염 및 계면활 성제 중 임의의 것과 조합되어 사용될 수 있다.
- [0045] 더욱이, 처리액은 또한, 예를 들어 기재된 화합물들 중 하나 이상을 상기 언급된 농도로 함유하는 산업적 공정 스트림일 수 있다. 산업적 공정 스트림은, 예를 들어 산업 플랜트로부터의 다양한 사이드 스트림(side stream)으로부터 선택될 수 있다. 유용한 산업적 공정 스트림의 예로는 예를 들어 목재 가공 산업 및 바이오리파이 너리(biorefinery)로부터의 사이드 스트림이 있으며, 이는 전형적으로 적절한 범위의 기술된 화합물을 함유할 수 있다. 적절하다면, 산업적 공정 스트림은 요구되는 농도로 희석 또는 농축될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 특정한 실시 형태에서, 예를 들어 하기 제품을 사용하여 필요한 처리액을 제공할 수 있다: P3-울트라 실 73, P3-울트라실 78, P3-울트라실 67 및 P3-울트라실 53 (제조업체: 에코랩(Ecolab)), 디보산 유니포스 (Divosan Uniforce) VS44, 디보스(DIVOS) 80-2 VM1, 디보산 플러스(PLUS) VT53, 디보스 80-6 VM35 및 디보산 OSA-N VS37 (제조업체: 존슨 디버시(Johnson Diversey)), 트라이클린(TriClean) 211 및 트라이클린 217 (제조 업체: 트라이셉(Trisep)), 클린(KLEEN) MCT 103, 클린 MCT403 및 클린 MCT442 (제조업체: 지이 워터 앤드 프로 세시즈(GE Water and Processes)). 상기 제품은 예를 들어 수성 용액으로서 0.5 내지 1 부피%의 투입량으로 사 용될 수 있다.
- [0047] 예를 들어, P3-울트라실 73은 하기 성분 (중량% 단위로 표현됨)을 함유한다:
- [0048] 10 내지 20%의 양의 시트르산,
- [0049] 5 내지 10%의 양의 락트산,
- [0050] 2 내지 5%의 양의 알킬 아릴 설폰산,
- [0051] 5% 미만의 양의 음이온성 텐시드.
- [0052] 처리 조건(온도 및 시간)은, 예를 들어, 선택된 처리액 및 그의 농도, 그리고 선택된 막에 따라 넓은 범위 내에 서 변할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 처리는 20° 내지 100°C, 바람직하게는 20°C 내지 90°C, 더 바람직하게는 30°C 내지 85°C, 더욱 더 바람직하게는 45°C 내지 80°C, 그리고 특히 55 내지 80°C의 온도에서 실시될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 약염기를 이용한 처리는 20 내지 40°C의 온도에서 실시된다.
- [0054] 처리 시간은 0.5 내지 150시간, 바람직하게는 1 내지 100시간, 더 바람직하게는 1 내지 70시간일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시 형태에서, 처리는 상이한 처리액들을 이용한 둘 이상의 연속 단계, 예를 들어, 하나 이상의 알코올, 예를 들어 아이소프로판올을 함유하는 처리액을 이용한 적어도 하나의 단계, 및 하나 이상의 유기 산, 예를 들어 아세트산을 함유하는 처리액을 이용한 적어도 하나의 단계를, 임의의 요구되는 순서로 포함할 수 있 다.
- [0056] 본 발명의 추가의 실시 형태에서, 처리는 하나 이상의 무기 약염기를 함유하는 처리액을 이용한 적어도 하나의 단계 및 하나 이상의 유기 산을 함유하는 처리액을 이용한 적어도 하나의 단계를 임의의 요구되는 순서로 포함 할 수 있다. 예를 들어, 무기 약염기는 수산화암모늄일 수 있으며, 유기 산은 락트산일 수 있다.
- [0057] 실제로, 상기 처리는 처리 액체 중에 막 요소들을 침지(immersing), 함침(soaking) 또는 인큐베이션함으로써 수 행될 수 있다. 요구될 경우, 혼합이 적용될 수 있다. 상기 처리는 또한 처리될 막 요소들을 구비한 나노여과 장치 내에서 전처리 액체를 재순환시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 처리 방법에 이어, 다양한 나노여과 공급물로부터 목표 화합물을 분리하기 위한 실제의 나노여과가

행해진다.

- [0059] 따라서, 본 발명의 추가의 실시 형태에서, 본 방법은 저분자량 화합물을 포함하는 나노여과 공급물을 나노여과 하여 나노여과 잔류물(retentate) 및 나노여과 투과물을 얻는 단계를 추가로 포함하며, 이로써 상기 저분자량 화합물(들)은 분리 효율을 본질적으로 유지하면서 상기 화합물(들)의 개선된 유속으로 나노여과 투과물 내로 분리된다. 나노여과는 상기에 기재된 바와 같이 처리된 나노여과 막을 이용하여 실시된다. 화합물(들)의 유속 향상률은 비처리된 막에서의 유속과 비교하여 20% 초과, 바람직하게는 50% 초과, 더 바람직하게는 100% 초과이다.
- [0060] 본 발명의 처리는, 예를 들어 국제특허 공개 WO 02/053781 A1호 및 02/053783 A1호와 WO 2007/048879 A1호에 개시된 나노여과 공정에 적용될 수 있으며, 이들은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0061] 나노여과에 의해 분리될 화합물은 전형적으로 물질량이 최대 360 g/mol인 저분자량 화합물이다.
- [0062] 분리될 저분자량 화합물은 당, 당 알코올, 이노시톨, 베타인, 글리세롤, 아미노산, 우론산, 카르복실산, 알도산, 및 무기 및 유기 염으로부터 선택될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시 형태에서, 당은 단당류이다. 단당류는 펜토스 및 헥소스로부터 선택될 수 있다. 펜토스는 자일로스 및 아라비노스로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 펜토스는 자일로스이다.
- [0064] 헥소스는 글루코스, 갈락토스, 람노스, 만노스, 프룩토스 및 타가토스로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 헥소스는 글루코스이다.
- [0065] 당 알코올은, 예를 들어, 자일리톨, 소르비톨 및 에리트리톨로부터 선택될 수 있다.
- [0066] 카르복실산은 시트르산, 락트산, 글루콘산, 자일론산 및 글루쿠론산으로부터 선택될 수 있다.
- [0067] 분리될 무기 염은 예를 들어 1가 염, 예를 들어 NaCl, NaHSO₄ 및 NaH₂PO₄ (1가 음이온, 예를 들어 Cl⁻, HSO₄⁻ 및 H₂PO₄⁻)로부터 선택될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 나노여과 투과물 내로 분리될 화합물은 자일로스, 글루코스 및 베타인과 같은 생성물 화합물일 수 있다.
- [0069] 본 발명의 추가의 실시 형태에서, 나노여과 투과물 내로 분리될 화합물은 무기 염, 특히 NaCl, NaHSO₄ 및 NaH₂PO₄와 같은 1가 염과 같은 불순물일 수 있다. (불순물로부터) 나노여과 잔류물 (농축물) 내로 분리될 화합물은 예를 들어 락토스, 자일로바이오스 및 말토트라이오스를 포함할 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따라 나노여과 공급물로서 사용되는 출발 재료는 식물-기반 바이오매스 가수분해물 및 바이오매스 추출물 및 그의 발효 생성물로부터 선택될 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 실시 형태에서, 식물-기반 바이오매스 가수분해물은 다양한 나무 종으로부터의 목재 재료, 예를 들어 경재(hardwood), 곡물(grain)의 다양한 부분, 바가스(bagasse), 코코넛 껍질, 목화씨 외피(skin) 등으로부터 유래될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 출발 재료는 펄프화 공정으로부터 얻어진 폐액(spent liquor), 예를 들어 경재 아황산 펄프화로부터 얻어진 아황산 펄프화 폐액일 수 있다. 본 발명의 추가의 실시 형태에서, 출발 재료는 사탕무 기반 용액 또는 사탕수수 기반 용액, 예를 들어 당밀(molasses) 또는 비나스(vinasse)이다.
- [0072] 본 발명의 추가의 실시 형태에서, 나노여과 공급물은 전분 가수분해물, 올리고당류-함유 시럽, 글루코스 시럽, 프룩토스 시럽, 말토스 시럽 및 옥수수 시럽으로부터 선택된다.
- [0073] 본 발명의 추가의 실시 형태에서, 나노여과 공급물은 락토스-함유 유제품, 예를 들어 유장(whey)일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 실시 형태에서, 나노여과는 펄프화 공정으로부터 얻어진 폐액, 예를 들어 경재 아황산 펄프화로부터 얻어진 아황산 펄프화 폐액으로부터의 자일로스의 분리를 포함한다. 자일로스는 나노여과 투과물로부터 생성물로서 회수된다.
- [0075] 본 발명의 추가의 실시 형태에서, 나노여과는 사탕무 기반 용액, 예를 들어 당밀 또는 비나스로부터의 베타인의 분리를 포함한다. 베타인은 나노여과 투과물로부터 생성물로서 회수될 수 있다.

- [0076] 본 발명의 또 다른 추가의 실시 형태에서, 나노여과는 글루코스 시럽, 예를 들어 텍스트로스 옥수수 시럽으로부터의 글루코스의 분리를 포함한다. 글루코스는 나노여과 투과물로부터 생성물로서 회수된다.
- [0077] 본 발명의 또 다른 추가의 실시 형태에서, 나노여과는 락토스-함유 유제품, 예를 들어 유장으로부터의 무기 염, 특히 1가 염의 분리를 포함한다. 이러한 염은 불순물로서 나노여과 투과물 내로 분리된다.
- [0078] 본 발명에 유용한 중합체 나노여과 막에는, 예를 들어 방향족 폴리아미드 막, 예컨대 폴리피페라진아미드 막, 방향족 폴리아민 막, 폴리에테르 설폰 막, 설폰화 폴리에테르 설폰 막, 폴리에스테르 막, 폴리설폰 막, 폴리비닐 알코올 막 및 그 조합이 포함된다. 상기 언급된 중합체 재료들 및/또는 다른 재료들 중 하나 이상의 층들로 구성된 복합 막이 또한 본 발명에 유용하다.
- [0079] 바람직한 나노여과 막은 폴리아미드 막, 특히 폴리피페라진아미드 막으로부터 선택된다. 유용한 막의 예로서 제너럴 일렉트릭스 오스모닉스 인크.(General Electrics Osmonics Inc.)에 의한 데살-5 DL, 데살-5 DK 및 데살 HL, 다우 케미칼즈 컴퍼니(Dow Chemicals Co.)에 의한 NF 270, NF 245 및 NF 90, 웅진 케미칼즈 컴퍼니(Woongjin Chemicals Co.)에 의한 NE40 및 NE70, 알파-라발 인크.(Alfa-Laval Inc.)에 의한 알파-라발(Alfa-Laval) NF, 알파-라발 NF 10 및 알파-라발 NF 20, 및 트라이셉 컴퍼니(TriSep Co.)에 의한 트라이셉 TS40 및 니토 덴코 컴퍼니(Nitto Denko Co.)에 의한 하이드라노틱스(Hydranautics) 84200 ESNA 3J를 들 수 있다.
- [0080] 본 발명의 처리에 유용한 나노여과 막은 전형적으로 컷오프(cut-off) 크기가 150 내지 1 000 g/mol, 바람직하게는 150 내지 250 g/mol이다.
- [0081] 본 발명에 유용한 나노여과 막은 음전하 또는 양전하를 가질 수 있다. 이 막은 이온성 막일 수 있으며, 즉 이는 양이온 기 또는 음이온 기를 함유할 수 있지만 심지어는 중성 막이 유용하기도 하다. 나노여과 막은 소수성 막 및 친수성 막으로부터 선택될 수 있다.
- [0082] 막의 전형적인 형태는 플레이트 모듈 및 프레임 모듈 내에 조립된 평판막(flat sheet membrane) 및 나선형 권취 막(spiral wound membrane)이다. 막 구성은 또한 예를 들어 튜브 및 중공 섬유로부터 선택될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일 실시 형태에서, 상기 처리는, 막이 사용되기 전에, 사용되지 않은 사용전 막에 대해 행해진다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, 상기 처리는, 새로운 나노여과 전에, 사용된 막에 대해 행해질 수 있다. 상기 처리는, 예를 들어 나노여과 사용 동안 3 내지 6개월의 간격으로 규칙적으로 반복될 수 있다.
- [0084] 나노여과 조건(예를 들어, 온도 및 압력, 나노여과 공급물의 건조 물질 함량 및 나노여과 공급물 내의 저분자량 화합물의 함량)은 선택된 출발 재료(나노여과 공급물), 분리될 화합물 및 선택된 막에 따라 변할 수 있다. 나노여과 조건은, 예를 들어 국제특허 공개 WO 02/053781 A1호 및 02/053783 A1호와 WO 2007/048879 A1호에 기재된 것들로부터 선택될 수 있으며, 이들은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0085] 나노여과 온도는 5 내지 95℃, 바람직하게는 30 내지 80℃의 범위일 수 있다. 나노여과 압력은 1 내지 5 MPa (10 내지 50 bar), 전형적으로 1.5 내지 3.5 MPa (15 내지 35 bar)의 범위일 수 있다.
- [0086] 나노여과 공급물의 건조 물질 함량은 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 20 내지 35 중량%의 범위일 수 있다.
- [0087] 식물-기반 바이오매스 가수분해물 및 추출물로부터 선택되는 나노여과 공급물 내의 저분자량 화합물, 예를 들어 자일로스 또는 베타인의 함량은 10 내지 65% (DS 기준), 바람직하게는 30 내지 65% (DS 기준)의 범위일 수 있다. 전분 가수분해물, 올리고당류-함유 시럽, 글루코스 시럽, 프룩토스 시럽, 말토스 시럽 및 옥수수 시럽으로부터 선택되는 나노여과 공급물 내의 저분자량 화합물, 예를 들어 글루코스의 함량은 90 내지 99%, 바람직하게는 94 내지 99%의 범위일 수 있다.
- [0088] 본 발명의 전처리 공정은 투과물 유속을 또한 향상시키면서 나노여과 투과물 내로 분리되는 저분자량 화합물에 대한 막 처리 용량의 상당한 증가를 제공함이 밝혀졌다. 예를 들어, 자일로스의 분리에서, 분리 효율을 유지하면서 막을 통한 증가된 자일로스 유속으로서 자일로스 분리에 대해 측정된 처리 용량의 증가는 심지어 최대 300% 이상일 수 있다. 또한, 달성된 용량 증가는 반복된 나노여과 사이클 동안 안정함이 밝혀졌다. 이와 동시에, 예를 들어 자일로스의 순도로서 또는 글루코스으로부터의 자일로스의 분리로서 측정된 분리 효율은 더 높은 용량과 함께 동일하게 유지되거나 심지어는 개선되었다.
- [0089] 본 발명의 일 실시 형태에서, 나노여과 투과물의 저분자량 화합물의 유속은 10 내지 20 000 g/m²h의 범위이다.

- [0090] 당의 분리에 있어서, 나노여과 투과물로의 당의 유속은 20 내지 15 000 g/m²h, 바람직하게는 100 내지 8 000 g/m²h, 가장 바람직하게는 100 내지 4 000 g/m²h의 범위일 수 있다.
- [0091] 자일로스의 분리에 있어서, 나노여과 투과물로의 자일로스의 유속은 100 내지 15 000 g/m²h, 바람직하게는 300 내지 15 000 g/m²h, 가장 바람직하게는 1 000 내지 15 000 g/m²h의 범위일 수 있다.
- [0092] 글루코스의 분리에 있어서, 나노여과 투과물로의 글루코스의 유속은 200 내지 15 000 g/m²h, 바람직하게는 200 내지 10 000 g/m²h, 가장 바람직하게는 200 내지 8 000 g/m²h의 범위일 수 있다.
- [0093] 무기 염의 분리에 있어서, 나노여과 투과물로의 염의 유속은 20 내지 2000 g/m²h, 바람직하게는 40 내지 1500 g/m²h, 그리고 더 바람직하게는 80 내지 1000 g/m²h의 범위일 수 있다.
- [0094] 본 발명의 특정한 일 실시 형태에서, 본 발명은
- [0095] 하기 조건에서 시트르산, 락트산, 알킬 아릴 설포산 및 음이온성 텐시드를 포함하는 유기 액체로 막을 처리하여 처리된 나노여과 막을 수득하는 단계:
- [0096] - 0.5 내지 20 중량%의 시트르산의 농도,
- [0097] - 0.5 내지 20 중량%의 락트산의 농도
- [0098] - 0.1 내지 10 중량%의 알킬 아릴 설포산의 농도,
- [0099] - 0.1 내지 10 중량%의 음이온성 텐시드의 농도,
- [0100] - 50 내지 70℃의 처리 온도, 및
- [0101] - 2 내지 70시간의 처리 시간;
- [0102] 이어서
- [0103] 나노여과 투과물로의 100 내지 15 000 g의 자일로스/m²h의 자일로스 유속으로 자일로스-함유 용액을 처리된 나노여과 막을 이용하여 나노여과하는 단계; 및
- [0104] 자일로스를 나노여과 투과물로부터 회수하는 단계를 포함하는, 중합체성 나노여과 막을 이용한 나노여과에 의해 자일로스를 자일로스-함유 용액으로부터 분리 및 회수하는 방법에 관한 것이다.
- [0105] 본 발명의 추가의 특정한 실시 형태에서, 본 발명은 임의의 요구되는 순서로,
- [0106] 하기 조건에서 락트산을 함유하는 처리액으로 막을 처리하는 단계:
- [0107] - 20 내지 60 중량%의 락트산의 농도,
- [0108] - 50 내지 70℃의 처리 온도, 및
- [0109] - 2 내지 80시간의 처리 시간; 및
- [0110] 하기 조건에서 수산화암모늄을 함유하는 처리액으로 막을 처리하여 처리된 나노여과 막을 수득하는 단계:
- [0111] - 0.1 내지 10 중량%의 수산화암모늄의 농도,
- [0112] - 20 내지 40℃의 처리 온도,
- [0113] - 2 내지 80시간의 처리 시간;
- [0114] 이어서
- [0115] 나노여과 투과물로의 100 내지 15 000 g의 자일로스/m²h의 자일로스 유속으로 자일로스-함유 용액을 처리된 나노여과 막을 이용하여 나노여과하는 단계; 및
- [0116] 자일로스를 나노여과 투과물로부터 회수하는 단계를 포함하는, 중합체성 나노여과 막을 이용한 나노여과에 의해 자일로스를 자일로스-함유 용액으로부터 분리 및 회수하는 방법에 관한 것이다.
- [0117] 실시예
- [0118] 이제 본 발명을 하기의 실시예를 이용하여 더 상세하게 설명할 것인데, 이들 실시예는 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않는다.

- [0119] 하기 막을 실시예에서 사용하였다:
- [0120] - 데살-5 DK (제조업체: 제너럴 일렉트릭스(지이(GE)) 오스모닉스 인크.),
- [0121] - 데살-5 DL (제조업체: 지이 오스모닉스 인크.),
- [0122] - NF 245 (제조업체: 다우 케미칼즈 컴퍼니),
- [0123] - 알파-라발 NF, 알파-라발 NF 10 및 알파-라발 NF 20 (제조업체: 알파-라발 인크.),
- [0124] - 트라이셉 TS40 (제조업체: 트라이셉 컴퍼니), 및
- [0125] - 하이드라노틱스 84200 ESNA 3J (제조업체: 니토 덴코 컴퍼니).
- [0126] HPLC (자일로스 및 글루코스의 측정용)는 액체 크로마토그래피를 말한다. RI 검출을 이용하였다.
- [0127] 순수한 물을 이용한 시험은 기준 시험 (전처리 없음)을 나타낸다.
- [0128] 실시예 1 (다양한 화합물/조성물을 이용한 지이 오스모닉스 데살 5 DK 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)
- [0129] 나선형 권취 요소로부터 자른 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 지이 오스모닉스 데살 5 DK 막이었다. 시험에서 사용한 여과 유닛(unit)은 알파 라발 랩스택(LabStak) M20이었다.
- [0130] 모든 시험한 막 시트를 25℃에서 48시간 동안 무이온수로 사전 세척하여 모든 막 보존 화합물을 제거하였다. 그 후, 막을 30℃에서 0.1% 알칼리성 용액 (에코랩 울트라실 112)에 함침시킴으로써 30분 동안 알칼리성 세척제로 세척하였다. 막을 무이온수로 플러싱하였다(flushed). 다음 단계는 막을 30℃에서 0.1% 아세트산 중에 2분 동안 함침시키고, 이어서 IEX수 (이온 교환수)로 플러싱하는 것이었다.
- [0131] 사전 세척 단계 후, 막 시트를 다양한 시험 액체 중에서 70℃에서 24 내지 72시간 동안 인큐베이션함으로써 처리하였다. 시험 액체는 순수한 물, 소듐 도데실 설페이트, 메타중아황산염, N-N-다이메틸아세트아미드, 포름산, 아세트산, 산성 세척제 (에코랩 P3-울트라실 73)였으며, 이때 농도는 다양하였다. 함침 처리 후, 막 시트를 무이온수로 잘 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.
- [0132] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험은 국제특허 공개 WO 021 053 783 A1호에 따라 취득된, Mg-기반 산성 아황산 펄프화 폐액의 크로마토그래피에 의해 분리된 자일로스 분획물로부터 취득된, 23% DS의 산업용 자일로스 용액을 이용하여 수행하였다. 자일로스 유속 시험을 3 m/s의 교차 유동 속도를 사용하여 3 MPa (30 bar)/70℃에서 행하였다. 여과를 환류 모드로 행하였으며, 예컨대 모든 투과물을 공급물 탱크 내로 다시 도입하였다. 측정 및 샘플 채취 전의 여과 시간은 30분이었다.
- [0133] 투과물 유속 값을 기록하고, 자일로스 유속을 계산하기 위해 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속, 투과물 유속, 투과물 DS 및 투과물 중 자일로스의 순도가 표 1에 제시되어 있다.

표 1

막 처리 방법	투과물 유속 kg/m ² /h	자일로스 유속 g/m ² /h	투과물중 자일로스 순도 % (DS 기준)
순수한 물, 70℃, 72 시간	1,5	233	59,4
순수한 물, 70℃, 72 시간	1,5	222	59,3
40% 포름산, 70℃, 72 시간	4,1	640	58,9
45% 아세트산, 70℃, 84 시간	4,0	604	59,5
0.5% P3-울트라실 73, 72 시간, 70℃	2,5	388	59,3
1% P3-울트라실 73, 72 시간, 70℃	9,0	1374	59,2
10% P3-울트라실 73, 72 시간, 70℃	71,0	13846	52,7
200 g/L의 Na-도데실 설페이트, 24 시간, 50℃	1,6	238	59,6
650 g/L의 메타중아황산염, 24 시간, 50℃	1,7	257	58,5
19,6%의 N-N-다이메틸아세트아미드, 24 시간,	1,6	247	58,7

- [0134]
- [0135] 실시예 2 (다양한 화합물/조성물을 이용한 지이 오스모닉스 데살 5 DK 막의 처리 후의 추가의 자일로스 유속 시험)

- [0136] 나선형 권취 요소로부터 자른 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 지이 오스모닉스 데살 5 DK 막이었다. 시험에서 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스택 M20이었다.
- [0137] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후에, 24 내지 72시간 동안 70°C에서 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 이 실시예에서 시험 액체는 순수한 물, 소듐 도데실 설페이트, 펜노폴(Fennopol) K3450 (양이온성 계면활성제, 케미라(Kemira)에 의해 제조됨) 헥산, 키토산, 글루콘산, 포름산, 아세트산, 산성 세척제 (에코랩 P3-울트라실 73)였으며, 이때 농도는 다양하였다. 함침 처리 후, 막 시트를 무이온수로 잘 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.
- [0138] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에 따라 23% DS 산업용 자일로스 용액을 사용하여 수행하였다.
- [0139] 투과물 유속 값을 기록하고, 자일로스 유속을 계산하기 위해 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속, 투과물 유속, 투과물 DS 및 투과물 중 자일로스의 순도가 표 2에 제시되어 있다.

표 2

막 처리 방법	자일로스 유속 g/m ² /h	자일로스 순도 % (DS 기준)
IEX 수, 72 시간, 70°C	241	59,8
IEX 수, 72 시간, 70°C	242	59,9
0,1% 펜노폴 K3450 24 시간, 25°C	286	59,6
100% 헥산, 7 시간, 25°C	288	60,2
0,1% Na-도데실 설페이트, 24 시간, 25°C	323	59,2
0,5% 키토산, pH 4, 24 시간, 25°C	307	60,4
40% 글루콘산 72 시간, 70°C	424	59,9
45% 아세트산, 84 시간, 70°C	689	59,8
40% 포름산, 72 시간, 70°C	869	60,2
0,1% P3-울트라실 73 72 시간, 70°C	311	60,0
1% P3-울트라실 73, 72 시간, 70°C	1566	57,4

- [0140]
- [0141] 실시예 3 (다양한 화합물/조성물을 이용한 지이 오스모닉스 데살 5 DK 막의 처리 후의 추가의 자일로스 유속 시험)
- [0142] 나선형 권취 요소로부터 자른 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 지이 오스모닉스 데살 5 DK 막이었다. 시험에서 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스택 M20이었다.
- [0143] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후에, 24 내지 72시간 동안 70°C에서 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 이 실시예에서 시험 액체는 순수한 물, 소듐 도데실 설페이트 (SDS), 아세트산, 산성 세척제 (에코랩 P3-울트라실 73)였으며, 이때 농도, 인큐베이션 시간 및 온도는 다양하였다. 함침 처리 후, 막 시트를 무이온수로 잘 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.
- [0144] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에 따라 23% DS 산업용 자일로스 용액을 사용하여 수행하였다.
- [0145] 투과물 유속 값을 기록하고, 자일로스 유속을 계산하기 위해 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속, 투과물 유속, 및 투과물 중 자일로스의 순도가 표 3에 제시되어 있다.

표 3

막 처리 방법	투과물 유속	자일로스 유속	자일로스 순도
	kg/m ² /h	g/m ² /h	% (DS 기준)
IEX 수, 72 시간	1.2	167	59.7
200 g/L SDS, 24 시간	1.3	178	60.8
IEX 수, 72 시간	1.0	139	58.5
40% 포름산, 72 시간	2.6	361	60.2
45% 아세트산, 84 시간	2.5	353	61.0
0.5% P3-울트라실 73, 72 시간,	1.9	263	59.6
1% P3-울트라실 73, 72 시간,	5.3	736	60.0

[0146]

[0147]

실시예 4 (다양한 농도 및 조건에서 P3-울트라실을 이용한 지이 오스모닉스 데살 5 DL 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)

[0148]

나선형 권취 요소로부터 자른 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 지이 오스모닉스 데살 5 DL 막이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.

[0149]

실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후에, 3 내지 110시간 동안 60 내지 70°C에서 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 이 실시예에서 시험 액체는 순수한 물 및 산성 세척제 (에코랩 P3-울트라실 73)였으며, 이때 농도, 인큐베이션 시간 및 인큐베이션 온도는 다양하였다. 합침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.

[0150]

전처리된 막을 이용한 첫 번째 시험은 MgSO₄ 잔류율 시험이었다. MgSO₄ 잔류율 시험을 0.83 MPa (8.3 bar)/25°C에서 2000 ppm의 MgSO₄ 용액을 사용하여 환류 모드를 이용하여 수행하였으며, 예를 들어 모든 투과물을 공급 탱크 내로 다시 도입하였다. 측정 및 샘플 채취 전의 여과 시간은 60분이었다.

[0151]

처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에 따라 23% DS 산업용 자일로스 용액을 사용하여 수행하였다.

[0152]

투과물 유속 값을 기록하고, 자일로스 유속을 계산하기 위해 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속, MgSO₄ 잔류율 및 투과물 중 자일로스의 순도가 표 4에 제시되어 있다.

표 4

막 처리액	처리 화학물질 농도 %-(w/w)	처리 온도 ℃	처리 시간 h	착유율 MgSO4 %	자일로 스 유속 g/m ² /h	자일로스 순도 % (DS 기준)
물	0	72	110	98,6	559	59,9
P3-울트라실 73	2	65	8	99,3	657	60,4
P3-울트라실 73	4	70	5	98,9	578	59,2
P3-울트라실 73	4	70	11	97,6	855	59,7
P3-울트라실 73	7	65	3	99,4	627	62
P3-울트라실 73	7	65	13	99	854	60,6
P3-울트라실 73	7	65	8	99,4	682	60,5
P3-울트라실 73	7	65	8	99,5	682	61,8
P3-울트라실 73	7	65	8	99,3	707	60,2
P3-울트라실 73	10	65	8	99,3	680	60,6
P3-울트라실 73	10	65	8	99,3	695	59,8
P3-울트라실 73	10	65	8	99	768	60,6
P3-울트라실 73	10	60	11	99,1	636	59,5
P3-울트라실 73	10	70	11	95,5	1069	59,1
P3-울트라실 73	10	70	5	98,9	631	59,4
P3-울트라실 73	12	65	8	99,5	628	61,5

[0153]

[0154] 실시예 5 (다양한 화학물/조성물을 이용한 다양한 막의 처리 후의 자일로스 및 글루코스 유속 시험)

[0155] 나선형 권취 요소로부터 자른 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 지이 오스모닉스 테살 5 DK) 막, 및 다우 NF245 막이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.

[0156] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후에, 3 내지 7시간 동안 70℃에서 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 이 실시예에서 시험 액체는 순수한 물, 포름산 및 산성 세척제 (에코랩 P3-울트라실 73)였으며, 이때 농도는 다양하였다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.

[0157] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에 따라 23% DS 산업용 자일로스 용액을 사용하여 수행하였다. 더욱이, 글루코스 유속 시험을 동등한 방식으로 실시하였다.

[0158] 투과물 유속 값을 기록하고, 자일로스 및 글루코스 유속을 계산하기 위해 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 자일로스 및 글루코스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속 및 투과물 중 자일로스의 순도와, 글루코스 유속 및 투과물 중 글루코스의 순도를 각각의 막을 이용하여 측정된 것이 표 5에 제시되어 있다.

표 5

막 처리 방법 막, 화학물질, 시간 (h)	글루코스 순도 % (ds 기준)	글루코스 유속 g/m ² /h	자일로스 유속 g/m ² /h	자일로스 순도 % (DS 기준)
DK, 물, 7 시간	2,6	8,7	185,0	55,8
DK, 1% P3-울트라실 73, 1 시간	2,9	14,9	292,0	56,5
DK, 1% P3-울트라실 73, 7 시간	2,7	13,3	279,0	55,8
DK, 2% P3-울트라실 73, 1 시간	2,8	14,9	299,0	55,4
DK, 2% P3-울트라실 73, 7 시간	2,7	15,1	304,0	55,1
DK, 40% 포름산, 7 시간	2,9	23,4	460,0	56,4
다우 NF245, 물, 7 시간	2,9	21,3	414,0	56,0
다우 NF245, 7% P3-울트라실 73, 3 시간	3,0	26,7	496,0	56,2
다우 NF245, 7% P3-울트라실 73, 7 시간	3,2	30,8	557,0	57,4

[0159]

[0160] 실시예 6 (P3-울트라실 73을 이용한 다우 NF245 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)

[0161] 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 다우 NF 245 막이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.

[0162] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후 (30°C 대신 25°C에서의 아세트산 함침), 68°C에서 24 내지 72시간 동안 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 시험 액체는 순수한 물 및 산성 세척제 (에코랩 P3-울트라실 73)였으며, 이때 농도는 다양하였다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.

[0163] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에 따라 23% DS 산업용 자일로스 용액을 사용하여 수행하였다.

[0164] 투과물 유속 값을 기록하고, 염 잔류율 및 자일로스 유속을 계산하기 위해 전도도계 및 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 염 함량 및 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속 및 염 잔류율이 표 6에 제시되어 있다.

표 6

처리액	농도, 중량%	처리 시간, h	자일로스 유속, g/m ² /h	염 잔류율, 공급물 전도도 (%)
순수한 H ₂ O		7	684	72%
P3-울트라실 73	1.0%	16	688	67%
P3-울트라실 73	1.0%	24	4379	61%

[0165]

[0166] 실시예 7 (락트산을 이용한 알파-라발 NF 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)

[0167] 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 NF, NF 10 및 NF 20으로 명명된 3가지의 알파-라발 NF 막이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.

[0168] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후 (30°C 대신 25°C에서의 아세트산 함침), 68°C에서 7 내지 72시간 동안 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 시험 액체는 순수한 물 및 락트산이었으며, 이때 농도는 다양하였다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.

[0169] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에 따라 23% DS 산업용 자일로스 용액을 사용하여 수행하였다.

[0170] 투과물 유속 값을 기록하고, 염 잔류율 및 자일로스 유속을 계산하기 위해 전도도계 및 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 염 함량 및 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속, 투과물 중 자일로스

의 순도와, 염 잔류율을 각각의 막을 이용하여 측정된 것이 표 7에 제시되어 있다.

표 7

막	처리액	농도 중량%	시간, h	자일로스 유속, g/m ² /h	염 잔류율, 공급불 전도도 (%)	자일로스 순도, % (DS 기준)
알파-라발 NF	IEX 수		7	537	81%	59.3
알파-라발 NF	락트산	40%	72	897	79%	55.1
알파-라발 NF	락트산	60%	72	956	81%	55.8
알파-라발 NF 10	IEX 수		7	306	76%	59.0
알파-라발 NF 10	락트산	40%	72	798	82%	56.3
알파-라발 NF 10	락트산	60%	72	847	82%	56.0
알파-라발 NF 20	IEX 수		7	588	72%	55.6
알파-라발 NF 20	락트산	40%	72	1215	80%	57.6
알파-라발 NF 20	락트산	60%	72	1342	81%	55.9

[0171]

[0172]

실시예 8 (락트산을 이용한 트라이셉 TS40 및 오스모닉스 데살 5 DL 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)

[0173]

편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 트라이셉 TS40 및 지이 오스모닉스 데살 5 DL이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.

[0174]

실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후 (30°C 대신 25°C에서의 아세트산 함침), 68°C에서 7 내지 72시간 동안 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 시험 액체는 순수한 물 및 락트산이었으며, 이때 농도는 다양하였다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.

[0175]

전처리된 막을 이용한 첫 번째 시험은 MgSO₄ 잔류율 시험이었다. 상기 시험을 0.83 MPa (8.3 bar)/25°C에서 2000 ppm의 MgSO₄ 용액을 사용하여 환류 모드를 이용하여 수행하였으며, 예를 들어 모든 투과물을 공급 탱크 내로 다시 도입하였다. 측정 및 샘플 채취 전의 여과 시간은 60분이었다.

[0176]

전처리된 막을 이용한 두 번째 시험은 NaCl 잔류율 유속 시험이었다. 상기 시험을 0.83 MPa (8.3 bar)/25°C에서 5000 ppm의 NaCl 용액을 사용하여 환류 모드를 이용하여 수행하였으며, 예를 들어 모든 투과물을 공급 탱크 내로 다시 도입하였다. 측정 및 샘플 채취 전의 여과 시간은 60분이었다.

[0177]

처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에 따라 23% DS 산업용 자일로스를 사용하여 수행하였다.

[0178]

투과물 유속 값을 기록하고, 자일로스 유속을 계산하기 위해 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 자일로스 함량을 측정하였다. 각각의 막을 이용한 MgSO₄, NaCl 및 자일로스 시험의 결과 및 막 처리 방법이 표 8에 제시되어 있다.

표 8

막	처리액	농도, 중량%	처리 시간, h	NaCl 잔류율, %	NaCl 유속, g/m ² /h	MgSO ₄ 잔류율, %	자일로스 유속, g/m ² /h
데살 5 DL	IEX 수	0	24	18.0	167	97.8	508
데살 5 DL	락트산	40	24	14.3	270	97.7	940
트라이셉 TS40	IEX 수	0	24	26.3	211	98.7	309
트라이셉 TS40	락트산	20	24	24.2	278	99.3	446
트라이셉 TS40	락트산	40	24	23.9	306	98.8	479
트라이셉 TS40	락트산	60	24	24.0	333	99.1	496
트라이셉 TS40	IEX 수	0	24	27.3	240	99.2	328

[0179]

[0180]

실시예 9 (락트산을 이용한 하이드라노틱스 84200 ESNA 3J NF 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)

[0181]

편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 하이드라노틱스 84200 ESNA 3J였다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.

- [0182] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후 (30℃ 대신 25℃에서의 아세트산 함침), 68℃에서 7 내지 72시간 동안 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 시험 액체는 순수한 물 및 40% 락트산이었다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다. 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에 따라 23% DS 산업용 자일로스 용액을 사용하여 수행하였다.
- [0183] 투과물 유속 값을 기록하고, 염 잔류율 및 자일로스 유속을 계산하기 위해 전도도계 및 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 염 함량 및 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속 및 투과물 중 자일로스의 순도와, 염 잔류율이 표 9에 제시되어 있다.

표 9

막	처리액	농도, 중량%	시간, h	자일로스 유속, g/m ² /h	염 잔류율, 공급물 전도도 (%)	자일로스 순도, % (DS 기준)
하이드라노텍스 84200 ESNA 3J	IEX 수	0	7	233	56%	52.2
하이드라노텍스 84200 ESNA 3J	락트산	40	72	537	60%	52.3

- [0184]
- [0185] 실시예 10 (다양한 화합물/조성물을 이용한 지이 오스모닉스 데살 5 DL 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)
- [0186] 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 지이 오스모닉스 데살 5 DL 막이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.
- [0187] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후 (30℃ 대신 25℃에서의 아세트산 함침), 68℃에서 24 내지 72시간 동안 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 시험 액체는 순수한 물, 산성 세척제 (에코랩 P3-울트라실 73) 및 소듐 도데실벤젠설포네이트였으며, 이때 농도는 다양하였다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.
- [0188] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에 따라 23% DS 산업용 자일로스 용액을 사용하여 수행하였다.
- [0189] 투과물 유속 값을 기록하고, 염 잔류율 및 자일로스 유속을 계산하기 위해 전도도계 및 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 염 함량 및 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리, 자일로스 유속 및 염 잔류율이 표 10에 제시되어 있다.

표 10

막	처리액	농도, 중량%	시간, h	자일로스 유속, g/m ² /h	염 잔류율, 공급물 전도도 (%)
데살 5 DL	IEX 수	0	7	417	61
데살 5 DL	P3-울트라실 73	1	16	528	68
데살 5 DL	P3-울트라실 73	1	24	438	60
데살 5 DL	P3-울트라실 73	1	32	530	68
데살 5 DL	P3-울트라실 73	1	48	679	68
데살 5 DL	소듐 도데실-벤젠설포네이트	0.5	24	475	62
데살 5 DL	소듐 도데실-벤젠설포네이트	0.5	48	770	67

- [0190]
- [0191] 실시예 11 (수산화암모늄을 이용한 지이 오스모닉스 데살 5 DL 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)
- [0192] 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 지이 오스모닉스 데살 5 DL 막이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M2였다.
- [0193] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후 (30℃ 대신 25℃에서의 아세트산 함침), 25℃에서 24 내지 72시간 동안 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 시험 액체는 순수한 물 및 수산화암모늄이었으며, 이때 농도는 다양하였다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과

시험 유닛에 조립하였다.

[0194] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에서와 유사한 방식으로 수행하였다.

[0195] 투과물 유속 값을 기록하고, 염 잔류율 및 자일로스 유속을 계산하기 위해 전도도계 및 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 염 함량 및 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리, 자일로스 유속 및 염 잔류율을 각각의 막을 이용하여 측정한 것이 표 11에 제시되어 있다.

표 11

막	처리액	농도, 중량%	시간, h	자일로스 유속, g/m ² /h	염 잔류율, 공급물 전도도 (%)
테살 5 DL	IEX 수	0	72	419	73
테살 5 DL	수산화암모늄	1	72	686	67
테살 5 DL	수산화암모늄	5	24	503	72
테살 5 DL	수산화암모늄	5	72	750	63

[0196]

[0197] 실시예 12 (두 단계의, 수산화암모늄 및 락트산을 이용한 지이 오스모닉스 테살 5 DL 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)

[0198] 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 지이 오스모닉스 테살 5 DL 막이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.

[0199] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후 (30℃ 대신 25℃에서의 아세트산 함침), 25℃ 또는 68℃에서 24 내지 72시간 동안 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션하고, 이어서 선택적으로 두 번째 인큐베이션을 함으로써 막 시트를 처리하였으며, 이는 표 12에 따른 것이었다. 시험 액체는 순수한 물, 40% 락트산 및 5% 수산화암모늄이었다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.

[0200] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에서와 유사한 방식으로 수행하였다.

[0201] 투과물 유속 값을 기록하고, 염 잔류율 및 자일로스 유속을 계산하기 위해 전도도계 및 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 염 함량 및 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속 및 염 잔류율을 각각의 막을 이용하여 측정한 것이 표 12에 제시되어 있다.

표 12

막 처리 방법 1	막 처리 방법 2	자일로스 유속, g/m ² /h	염 잔류율, 공급물 전도도 (%)
IEX 수 (1)	-	582	60
5% 수산화암모늄, 25℃, 72 시간	-	531	71
40% 락트산, 68℃, 24 시간	-	1033	77
40% 락트산, 68℃, 40 시간	5% 수산화암모늄 25℃, 24 시간	1324	76
40% 락트산, 68℃, 48 시간	5% 수산화암모늄, 25℃, 24 시간	1198	64
40% 락트산, 68℃, 72 시간	5% 수산화암모늄, 25℃, 24 시간	1340	76
5% 수산화암모늄, 25℃, 24 시간	40% 락트산, 68℃, 24 시간	1077	71
5% 수산화암모늄, 25℃, 48 시간	40% 락트산, 68℃, 24 시간	1039	75
5% 수산화암모늄, 25℃, 72 시간	40% 락트산, 68℃, 24 시간	1235	75

[0202]

[0203] 실시예 13 (수산화암모늄을 이용한 트라이셉 TS40 NF 막의 처리 후의 자일로스 유속 시험)

[0204] 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 트라이셉 TS40 막이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.

[0205] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후 (30℃ 대신 25℃에서의 아세트산 함침), 25℃에서 24 내지 72시간 동안 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션함으로써 막 시트를 처리하였다. 시험 액체는 순수한 물 및 수산화암모늄이었으며, 이때 농도는 다양하였다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.

[0206] 처리된 막을 이용한 자일로스 유속 시험을 실시예 1에서와 유사한 방식으로 수행하였다.

[0207] 투과물 유속 값을 기록하고, 염 잔류율 및 자일로스 유속을 계산하기 위해 전도도계 및 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 염 함량 및 자일로스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 자일로스 유속 및 염 잔류율을 각각의 막을 이용하여 측정한 것이 표 13에 제시되어 있다.

표 13

막	처리액	농도, 중량%	시간 h	자일로스 유속, g/m ² /h	염 잔류율, 공급물 전도도 (%)
트라이셉 TS40	IEX 수	0	24	309	77
트라이셉 TS40	수산화암모늄	5	24	389	80
트라이셉 TS40	수산화암모늄	10	24	393	80

[0208]

[0209] 실시예 14 (두 단계의, 수산화암모늄 및 락트산을 이용한 지이 오스모닉스 데살 5 DL 막의 처리 후의 염 유속 시험)

[0210] 편평한 시트를 사용하여 막 처리 시험을 수행하였다. 시험한 나노여과 막은 지이 오스모닉스 데살 5 DL 막이었다. 이 시험에 사용한 여과 유닛은 알파 라발 랩스타크 M20이었다.

[0211] 실시예 1에 따른 사전 세척 단계 후 (30℃ 대신 25℃에서의 아세트산 함침), 25℃, 40℃ 또는 68℃에서 24 내지 72시간 동안 다양한 시험 액체 중에서 인큐베이션하고, 이어서 선택적으로 두 번째 인큐베이션을 함으로써 막 시트를 처리하였으며, 이는 표 14에 따른 것이었다. 시험 액체는 순수한 물, 40% 락트산 및 5% 수산화암모늄, 5% Na₂CO₃ 및 10% Na₂CO₃이었다. 함침 처리 후에, 막 시트를 무이온수로 충분히 플러싱한 후 이를 나노여과 시험 유닛에 조립하였다.

[0212] 처리된 막을 이용한 염 유속 시험은 락토스를 무이온수에 용해시킴으로써 40 g/l의 락토스 용액을 제조하여 수행하였다. 또한 락토스 용액에 3 g/l의 NaCl 및 0.4 g/l의 Na₂HPO₄를 보충하였다. 용액의 pH를 락트산을 이용하여 pH 5.5로 조정하였다. 용액의 온도를 25℃로 조정하고, 나노여과를 환류 모드에서 시작하였으며, 여기서 투과물을 공급 탱크에 계속하여 다시 공급한다. 공급물 압력을 1.5 MPa (15 bar)로 점진적으로 상승시키고, 투과물 유속을 막 각각으로부터 측정하였다. 유속이 안정화된 후 (약 30분 이내), 샘플을 농축물 및 투과물로부터 취하였다. 투과물 유속 값을 기록하고, 염 유속 및 락토스 유속을 계산하기 위해 전도도계 및 HPLC를 사용하여 투과물 샘플을 분석하여 염 함량 및 락토스 함량을 측정하였다. 막 처리 방법, 락토스 및 염 유속 및 염 잔류율을 각각의 막을 이용하여 측정한 것이 표 14에 제시되어 있다.

표 14

처리액 1/ 온도/ 처리 시간	처리액 2/ 온도/ 처리 시간	유속, kg/m ² /h	락토스 순도, %/DS	락토스 유속, g/m ² /h	염 유속, g NaCl/m ² /h	염 잔류율, 공급물 전도도 (%)
IEX 수 (1)	-	46	2,0	73	105	21
5% 수산화암모 늄, 25℃, 72 시간	-	64	0,6	30	167	10
락트산	-	50	1,4	42	120	17
40% 락트산, 68℃, 40 시간	5% 수산화암모늄, 25℃, 5 시간	67	0,7	33	175	10
40% 락트산, 68℃, 72 시간	5% 수산화암모늄, 25℃, 24 시간	70	0,6	31	181	11
5% 수산화암모 늄, 25℃, 24 시간	40% 락트산, 68℃, 24 시간	73	1,1	71	203	4
5% 수산화암모 늄, 25℃, 48 시간	40% 락트산, 68℃, 24 시간	73	1,3	78	191	10
5% 수산화암모 늄, 25℃, 72 시간	40% 락트산, 68℃, 24 시간	80	1,2	80	224	3
5% NaCO ₃ , 40℃, 24 시간	-	53	1,4	53	125	19
10% NaCO ₃ , 40℃, 24 시간	-	52	1,2	47	122	19
5% NaCO ₃ , 40℃, 72 시간	-	57	1,1	45	136	17
10% NaCO ₃ , 40℃, 72 시간	-	58	0,5	20	136	19

[0213]