(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0148332
(43) 공개일자 2024년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/47 (2006.01) *B01D 61/02* (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01) *C07C 29/76* (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01) *C07C 51/09* (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01) *C07C 63/26* (2006.01)
C07C 63/28 (2006.01) *C12N 9/18* (2006.01)
C12P 7/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 51/47 (2013.01)
B01D 61/027 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2024-7025367
(22) 출원일자(국제) 2023년02월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/003694
(87) 국제공개번호 WO 2023/149567
국제공개일자 2023년08월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-016865 2022년02월07일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
카사하라 타쿠야
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
츠루야 아츠키
일본국 카나가와켄 카마쿠라시 테비로 6쵸메 10반 1고 도레이 카부시키가이샤 키소 켄큐 센타 나이
쿠리하라 히로유키
일본국 카나가와켄 카마쿠라시 테비로 6쵸메 10반 1고 도레이 카부시키가이샤 키소 켄큐 센타 나이
(74) 대리인
하영욱

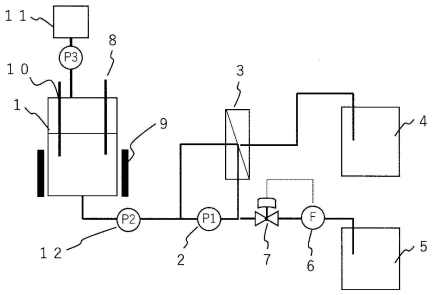
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법**

(57) 요 약

테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과함으로써, 비투과액측으로부터 테레프탈산 또는 그 염을, 투과액측으로부터 디올을 선택적으로 분리 회수할 수 있고, 선택적으로 분리 회수된 테레프탈레이트산 또는 그 염 혹은 디올은, 각각 독립적으로 폴리에스테르 등의 폴리머 원료로서 재이용할 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01D 71/56 (2013.01)
C07C 29/76 (2013.01)
C07C 31/202 (2013.01)
C07C 51/09 (2013.01)
C07C 51/43 (2013.01)
C07C 63/26 (2013.01)
C07C 63/28 (2013.01)
C12N 9/18 (2013.01)
C12P 7/44 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과하고, 비투과액으로부터 테레프탈산 또는 그 염을 회수하는 공정 (A)를 포함하는 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

테레프탈산계 폴리에스테르를 가수 분해해서 상기 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 제조하는 공정 (B)를 포함하는 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리아미드계 나노 여과막의 분획 분자량이 150~500인 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (A)가 상기 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 pH 7.0 이상 11 미만으로 유지 및/또는 관리하면서 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과하는 공정인 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (A)가 상기 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 30℃ 이상 45℃ 이하로 유지 및/또는 관리하면서 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과하는 공정인 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (A)의 나노 여과막 처리가 피드 앤 브리드 프로세스에 의한 여과 처리인 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 테레프탈산염이 테레프탈산 2나트륨염인 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (A)에서 비투과액을 산성화하고, 테레프탈산을 정석시키는 공정 (C)를 포함하는 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

청구항 9

테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과하고, 투과액으로부터 디올을 회수하는 공정 (D)를 포함하는 디올의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 공정 (D)에 있어서, 디올이 에틸렌글리콜인 디올의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 테레프탈산 또는 그 염을 제조하는 공정, 및, 상기 공정에서 얻어진 테레프탈산 또는 그 염을 원료로 해서 폴리에스테르를 중합하는 공정을 포함하는 폴리에스테르의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 방법에 의해 디올을 제조하는 공정, 및 상기 공정에서 얻어진 디올을 원료로 해서 폴리에스테르를 중합하는 공정을 포함하는 폴리에스테르의 제조 방법.

청구항 13

테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액으로부터 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 따로따로 분리하는 장치로서, 상기 수용액을 유지하기 위한 유지 탱크, 폴리아미드계 나노 여과막 모듈, 상기 모듈의 여액을 회수하기 위한 여액 회수 탱크, 상기 모듈의 비투과액을 회수하기 위한 비투과액 회수 탱크, 비투과액 유량을 측정하는 유량계 및 상기 유량계로 제어되는 제어 밸브를 구비하는 장치.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 폴리아미드계 나노 여과막의 분획 분자량이 150~500인 장치.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 유지 탱크가 상기 유지 탱크의 유지액의 액온을 검출하기 위한 온도 센서 및 상기 온도 센서로 제어되는 상기 유지 탱크의 유지액의 온도 조절 기능을 구비하는 장치.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유지 탱크가 상기 유지 탱크의 유지액의 pH를 검출하기 위한 pH 센서를 구비하고, 또한 상기 pH 센서로 제어되는 상기 유지 탱크의 유지액의 pH 조정 기구와 접속하는 장치.

청구항 17

기능층이 폴리아미드로 구성되고, 또한 분획 분자량이 150~500인 테레프탈산 또는 그 염과 디올의 분리용 나노 여과막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 테레프탈산계 폴리에스테르의 가수 분해물 등으로부터 테레프탈산 또는 그 염을 회수하는 공정을 포함하는 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 순환형 사회의 실현을 향해서, 플라스틱을 모노머까지 해중합하고, 모노머를 다시 중합하는 케미컬 리사이클의 중요성이 증대하고 있다. 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)도 예외가 아니고, 메타놀리시스법, 글리콜리시스법 등이 알려져 있다. 또한 근년, 큐티나제의 1종인 PET 분해 효소를 사용한 효소법 케미컬 리사이클도 제안되어 있

다(특허문헌 1). PET의 효소법 케미컬 리사이클에서는, 리사이클하지 않고 제조하는 테레프탈산의 서플라이 체인과 비교해서, 필요 에너지량, 및 온실 효과 가스 배출량을 삭감할 수 있는 것이 보고되어 있다(비특허문헌 1). 한편, PET의 케미컬 리사이클에서는 테레프탈산과 에틸렌글리콜이 모노머 성분으로서 포함되는 수용액이 얻어지기 때문에, 수용액으로부터의 각 모노머 성분의 효율적인 분리 정제가 과제였다.

[0003] PET의 가수 분해물의 분리 정제의 방법으로서, 아직 충분한 검토가 이루어져 있지 않지만 막 정제가 제안되어 있고, 구체적으로는, PET 섬유의 알칼리 폐액을 내알칼리성의 폴리술폰계 나노 여과막(분획 분자량 200)에 통과시켜 여과함으로써, 비투과액측에 테레프탈산염뿐만 아니라 에틸렌글리콜도 어느 정도 저지되는 것이 개시되어 있다(비특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공표 2016-505650호 공보

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) A.Singh et al. "Techno-economic, life-cycle, and socioeconomic impact analysis of enzymatic recycling of poly(-ethylene terephthalate)" Joule, 5, 2021

(비특허문헌 0002) E.K.Choe et al. "NF process for the recovery of caustic soda and concentration of disodium terephthalate from alkaline wastewater from polyester fabrics" Desalination, 186, 2005

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 테레프탈산계 폴리에스테르의 케미컬 리사이클에서는, 테레프탈산계 폴리에스테르 유래의 테레프탈산 또는 그 염과 디올을 각각 선택적으로 분리 회수하는 것이 요구되지만, 막 정제에서는 그러한 선택적인 분리 회수를 할 수 없다고 하는 과제가 있었다. 그래서 본 발명에서는, 테레프탈산 또는 그 염 및 디올 포함하는 수용액으로부터, 테레프탈산 또는 그 염과 디올을 각각 선택적으로 분리 회수하는 막 정제 프로세스를 확립하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는 예의 검토의 결과, 폴리아미드계 나노 여과막이 테레프탈산 또는 그 염과 디올을 각각 선택적으로 분리 회수하는 막 정제 프로세스의 분리막으로서 이용할 수 있는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성했다.

[0008] 즉, 본 발명은 이하의 (1)~(17)로 구성된다.

[0009] (1) 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과하고, 비투과액으로부터 테레프탈산 또는 그 염을 회수하는 공정 (A)를 포함하는 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

[0010] (2) 테레프탈산계 폴리에스테르를 가수 분해해서 상기 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 제조하는 공정 (B)를 포함하는, (1)에 기재된 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

[0011] (3) 상기 폴리아미드계 나노 여과막의 분획 분자량이 150~500인, (1) 또는 (2)에 기재된 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

[0012] (4) 상기 공정 (A)가 상기 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 pH 7.0 이상 11 미만으로 유지 및/또는 관리하면서 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과하는 공정인, (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

[0013] (5) 상기 공정 (A)가 상기 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 30℃ 이상 45℃ 이하로 유지 및/또는 관리하면서 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과하는 공정인, (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 테

레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

[0014] (6) 상기 공정 (A)의 나노 여과막 처리가 피드 앤 브리드 프로세스에 의한 여과 처리인, (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

[0015] (7) 상기 테레프탈산염이 테레프탈산 2나트륨염인, (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

[0016] (8) 상기 공정 (A)에서 비투과액을 산성화하고, 테레프탈산을 정석시키는 공정 (C)를 포함하는, (1)~(7) 중 어느 하나에 기재된 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법.

[0017] (9) 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액을 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과하고, 투과액으로부터 디올을 회수하는 공정 (D)를 포함하는 디올의 제조 방법.

[0018] (10) 상기 공정 (D)에 있어서, 디올이 에틸렌글리콜인, (9)에 기재된 디올의 제조 방법.

[0019] (11) (1)~(8) 중 어느 하나에 기재된 방법에 의해 테레프탈산 또는 그 염을 제조하는 공정, 및, 상기 공정에서 얻어진 테레프탈산 또는 그 염을 원료로 해서 폴리에스테르를 중합하는 공정을 포함하는 폴리에스테르의 제조 방법.

[0020] (12) (9) 또는 (10)에 기재된 방법에 의해 디올을 제조하는 공정, 및, 상기 공정에서 얻어진 디올을 원료로 해서 폴리에스테르를 중합하는 공정을 포함하는 폴리에스테르의 제조 방법.

[0021] (13) 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액으로부터 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 따로따로 분리하는 장치로서, 상기 수용액을 유지하기 위한 유지 탱크, 폴리아미드계 나노 여과막 모듈, 상기 모듈의 여액을 회수하기 위한 여액 회수 탱크, 상기 모듈의 비투과액을 회수하기 위한 비투과액 회수 탱크, 비투과액 유량을 측정하는 유량계 및 상기 유량계로 제어되는 제어 밸브를 구비하는 장치.

[0022] (14) 상기 폴리아미드계 나노 여과막의 분획 분자량이 150~500인, (13)에 기재된 장치.

[0023] (15) 상기 유지 탱크가 상기 유지 탱크의 유지액의 액온을 검출하기 위한 온도 센서 및 상기 온도 센서로 제어되는 상기 유지 탱크의 유지액의 온도 조절 기능을 구비하는, (13) 또는 (14)에 기재된 장치.

[0024] (16) 상기 유지 탱크가 상기 유지 탱크의 유지액의 pH를 검출하기 위한 pH 센서를 구비하고, 또한, 상기 pH 센서로 제어되는 상기 유지 탱크의 유지액의 pH 조정 기구와 접속하는, (13)으로부터 (15) 중 어느 하나에 기재된 장치.

[0025] (17) 기능층이 폴리아미드로 구성되고, 또한, 분획 분자량이 150~500인, 테레프탈산 또는 그 염과 디올의 분리용 나노 여과막.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의해, 테레프탈산 또는 그 염과 디올을 선택적으로 분리 회수할 수 있고, 선택적으로 분리 회수된 테레프탈산 또는 그 염 혹은 디올은, 각각 독립적으로 폴리에스테르 등의 폴리머 원료로서 재이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 분리 장치의 일양태를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에, 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다.

[0029] 본 발명은, 테레프탈산 또는 그 염의 제조 방법으로서, 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 함유하는 수용액을 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과하고, 비투과액으로서 테레프탈산 또는 그 염의 용액을 회수하는 것을 특징으로 한다(공정 (A)). 공정 (A)를 테레프탈산계 폴리에스테르의 케미컬 리사이클 공정에 집어 넣음으로써, 테레프탈산계 폴리에스테르 유래의 테레프탈산 또는 그 염을 회수할 수 있다.

[0030] 테레프탈산계 폴리에스테르란, 테레프탈산과 디올을 모노머 단위로서 포함하는 폴리에스테르이며, 구체예로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 이소프탈레이트 공중합 PET(PET/I), 1,4-시클로헥산디메탄올 공중합 PET(PETG), 스피로글리콜 공중합 PET, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등

을 예시할 수 있다. 또한, 테레프탈산계 폴리에스테르 수지는, 2종류 이상이 혼합된 것이라도 좋다. 테레프탈산계 폴리에스테르로서, 바람직하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)이다.

[0031] 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 함유하는 수용액은, 테레프탈산계 폴리에스테르를 가수 분해해서 얻어지는 가수 분해물로서 조제할 수 있다(공정 (B)). 테레프탈산계 폴리에스테르의 가수 분해란, 산, 알칼리, 유기 용매, 효소, 금속 촉매 등 존재 하에 있어서, 테레프탈산계 폴리에스테르의 에스테르 결합을 가수 분해함으로써, 테레프탈산, 및 디올까지 해중하는 것을 말한다. 바람직하게는, 테레프탈산계 폴리에스테르의 가수 분해가 효율적으로 진행되고, 테레프탈산 또는 그 염의 상태에서 모노머가 얻어지는 알칼리 가수 분해, 또는, 효소 가수 분해인 것이 바람직하다. 알칼리 가수 분해에서는, 가성 소다, 암모니아 존재 하에서, 50~250℃의 온도 범위에서 가온함으로써 가수 분해가 진행된다. 물에 추가해서, 에탄올 등 극성 용매 존재 하에서의 가수 분해여도 좋다. 또한, 효소를 사용한 가수 분해여도 좋다. 효소는 PET 분해 효소(PET 하이드로라제)가 이미 알려져 있고, 활성이 높은 것을 선택해서 사용할 수 있다. PET 분해 효소는 효소 번호(EC 번호) 3.1.1.101로서 분류·정의된다.

[0032] 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액에 포함되는 테레프탈산염의 구체예로서는, 테레프탈산 2나트륨, 테레프탈산 2리튬, 테레프탈산 2칼륨 등을 예로 들 수 있고, 바람직하게는 테레프탈산 2나트륨이다.

[0033] 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액에 포함되는 디올의 구체예로서는, 테레프탈산과 함께 폴리에스테르를 구성할 수 있는 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 등을 예로 들 수 있고, 바람직하게는 에틸렌글리콜이다.

[0034] 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 함유하는 수용액의 농도는 한정되지 않지만, 각각 1~200g/L 미만인 것이 바람직하고, 10~100g/L의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0035] 본 발명에서는, 나노 여과막으로서 폴리아미드계 나노 여과막을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 나노 여과란, 나노 필터(나노필트레이션막, NF막)이라고도 불리는 것이며, 「1가의 이온은 투과하고, 2가의 이온을 저지하는 막」이라고 일반적으로 정의되는 막이다. 수 나노미터 정도의 미소 공극을 갖고 있고, 주로, 수중의 미소 입자나 분자, 이온, 염류 등을 저지하기 위해서 사용된다.

[0037] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드계 나노 여과막이란, 나노 여과막의 기능층이 폴리아미드로 구성된 나노 여과막이며, 폴리아미드로서는, 지방족 및/또는 전 방향족의 디아민을 모노머로 하는 선상 폴리머 또는 가교 폴리머를 예로 들 수 있다. 또한, 상기 1종류의 소재로 구성되는 막에 한정되지 않고, 복수의 막 소재를 포함하는 막이어도 좋다. 또한, 폴리아미드계 나노 여과막 이외의 나노 여과막으로서, 기능층이 폴리술폰인 폴리술폰계 나노 여과막이나, 기능층이 아세트산 셀룰로오스인 아세트산 셀룰로오스계 나노 여과막이 존재하지만, 테레프탈산 또는 그 염과 디올의 분리가 불충분해서, 바람직하지 않다.

[0038] 또한, 나노 여과막은 「1가의 이온은 투과하고, 2가의 이온을 저지하는 막」이라고 일반적으로 정의되어 있고, 그 기술적 특징과 막의 가는 구멍 지름은 상관하는 것이 아니지만, 나노 여과막의 가는 구멍 지름을 분류하기 위해서 분획 분자량의 지표가 사용되는 일이 있다. 분획 분자량이란, 일본 막 학회편 막학 실험 시리즈 제 III 권 인공막편 편집 위원/키무라 쇼지·나카오 신이치·오야 하루히코·나카가와 쯔토무(1993년, 쿄리츠 슛판) P92에, 『용질의 분자량을 가로축으로, 저지율을 세로축으로 취해서 데이터를 플롯한 것을 분획 분자량 곡선이라고 부르고 있다. 그리고 저지율이 90%가 되는 분자량을 막의 분획 분자량이라고 부르고 있다.』라고 있듯이, 분리막의 막 성능을 나타내는 지표로서 당업자에게는 주지인 것이다. 저지율이란, 식 (1)로 산출되는, 분리막에 의한 분리 대상이 되는 물질의 분리성을 나타내는 지표이다.

[0039] 대상 물질의 저지율(%)=(1-막 투과측의 대상 물질의 농도/막 비투과측의 대상 물질의 농도)×100···식 (1).

[0040] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드계 나노 여과막은, 분획 분자량이 150~500의 범위에 있는 것이 바람직하다. 폴리아미드계 나노 여과막의 분획 분자량이 150 미만일 경우, 디올이 테레프탈산 또는 그 염과 함께 비투과액측으로 분리되기 쉬워져, 선택적 분리 효율이 저하하는 일이 있다. 한편, 분획 분자량이 500을 초과하면, 나노 여과막의 비투과액측에 있어서의 테레프탈산 또는 그 염의 선택적 분리 효율은 높게 유지되지만, 테레프탈산 또는 그 염의 나노 여과막 투과율이 높아져 버리는 일이 있다.

[0041] 나노 여과막의 피처리액을 바람직하게는 pH 5.7 이상 pH 11 미만, 보다 바람직하게는 pH 7.0 이상 pH 11 미만, 더욱 바람직하게는 pH 7.0 이상 pH 8.0 이하로 유지 및/또는 관리하면서 여과함으로써, 테레프탈산 또는 그 염과 디올의 분리 효율을 높일 수 있다. pH 5.7 미만이 되면 테레프탈산의 수용해도가 저하함으로써, 막 눈 막힘을 발생시키는 요인이 된다. 또한, 폴리아미드계 나노 여과막은 테레프탈산 또는 그 염이 이온에 해리된 상태여

도 비해리 상태로 용해되어 있어도 선택적으로 저지하는 것을 특징으로 하고 있지만, pH 7.0 이상이 되면, pH 7.0 미만과 비교해서 비해리 상태의 테레프탈산 또는 그 염의 비율이 증가함으로써, 폴리아미드를 분리 기능층으로서 갖는 나노 여과막에 대한, 테레프탈산 또는 그 염의 저지율이 더욱 향상하기 때문에 바람직하다. 또한 반대로, pH 11 이상이 되면, 나노 여과막 표면에 있는 폴리아미드 기능층의 알칼리 가수 분해가 진행되고, 막 열화가 촉진되기 때문에 바람직하지 않다.

[0042] 나노 여과막의 처리 온도는 나노 여과막의 열화가 야기되지 않는 온도이면 한정되지 않지만, 바람직하게는 50℃ 미만, 바람직하게는 25℃ 이상 50℃ 미만, 보다 바람직하게는 30℃ 이상 45℃ 이하의 범위이다.

[0043] 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있는 폴리아미드계 나노 여과막으로서, 예를 들면, 알파 라발사제 NF 시리즈, NF99HF 시리즈, 필름 테크사제 NF-90 시리즈, NF-200 시리즈, NF-245 시리즈, NF-270 시리즈, 닛토 덴코 가부시키가이샤제 NTR-7250 시리즈, NTR-729 시리즈, 도레이 가부시키가이샤제 UTC60 시리즈, 도레이·어드밴스트·마테리얼즈·코리아사제 NE40 시리즈, NE70 시리즈, NE90 시리즈, HRM 시리즈, ARM50 시리즈, ARM70 시리즈, SRM 시리즈, SUEZ사제 DK 시리즈, DL 시리즈, HL 시리즈, Synder사제 NFS 시리즈, NFX 시리즈, NFW 시리즈, KOCH사제 SR3D 시리즈 등을 예로 들 수 있다.

[0044] 나노 여과막에 의한 테레프탈산 또는 그 염의 저지율은, 바람직하게는 40% 이상이며, 보다 바람직하게는 50% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70% 이상이며, 보다 더 바람직하게는 90% 이상이며, 특히 바람직하게는 95% 이상이다.

[0045] 나노 여과막에 의한 디올의 저지율은, 바람직하게는 20% 이하이며, 보다 바람직하게는 15% 이하이며, 더욱 바람직하게는 10% 이하이며, 특히 바람직하게는 5% 이하이다.

[0046] 나노 여과막 처리 방법은 특별히 한정되지 않고, 당업자에게 있어서 주지의 방법으로 실시할 수 있고, 구체적으로는, 회분 프로세스, 연속 프로세스, 피드 앤 브리드 프로세스 등이 알려져 있지만, 피드 앤 브리드 프로세스가 바람직하다. 피드 앤 브리드 프로세스에서는, 비투과액의 순환을 수반하면서, 연속적으로 여과를 행하는 형식이며, 순환되는 비투과액(이하, 순환 투과액이라고도 부른다.)에 대해서, 임의의 양의 나노 여과막 미처리의 원액(이하, 간단히 원액이라고도 부른다.)을 혼합해서 나노 여과막에 제공한다. 또한, 일부의 비투과액을 순환시키지 않고 회수 비투과액으로서 계외로부터 회수해서 상기 회수 비투과액으로부터 테레프탈산 또는 그 염을 회수해도 좋다.

[0047] 나노 여과막 처리에서는 비투과액측에 테레프탈산 또는 그 염이 농축되지만, 나노 여과막에 공급되는 수용액의 테레프탈산 또는 그 염의 농도가 과도하게 높을 경우, 유로 내에 결정 성분이 발생하고, 막이나 유로의 막힘으로 연결되기 때문에, 결정 성분이 발생하지 않는 농도 이하로 제어하는 것이 바람직하다.

[0048] 나노 여과막에 공급되는 수용액에 포함되는 테레프탈산 또는 그 염의 농도를 결정이 발생하지 않는 정도의 농도 범위로 조정하는 방법은 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 나노 여과막에 공급되는 수용액의 테레프탈산 또는 그 염의 농도를 100g/L 미만으로 함으로써 결정의 발생을 막을 수 있다. 예를 들면, 비투과액을 순환시키지 않을 경우는, 원액의 농도를 100g/L 미만으로 하면 좋고, 또한, 나노 여과막의 비투과액을 희석함으로써 결정 성분이 발생하지 않는 농도 이하로 해도 좋다. 나노 여과막 처리가 피드 앤 브리드 프로세스일 경우는, 나노 여과막의 투과액 및 회수 비투과액으로서 계외에 배출된 액량과 동량의 원액이 공급되어, 공급된 원액에 의해 순환 비투과액을 희석할 수 있기 때문에, 나노 여과막 처리에 의해 농축되는 양과, 원액의 공급으로 희석되는 양을 회수 비투과액의 유량으로 제어함으로써, 나노 여과막에 공급되는 수용액에 포함되는 테레프탈산 또는 그 염의 농도를 일정 이하로 제어하는 것이 가능하다.

[0049] 나노 여과막 비투과액으로서 회수한 테레프탈산 또는 그 염을 포함하는 수용액으로부터 테레프탈산 또는 그 염을 회수하는 방법은 특별히 제한은 없고, 당업자에게 있어서 공지의 방법에 따르면 좋지만, 나노 여과막 비투과액에 산을 첨가해서 산성화함으로써, 테레프탈산을 정석시키는 것이 바람직하다(공정 (C)). 정석시킨 테레프탈산은 원심 분리나 막 분리에 의해 용이하게 분리할 수 있다. 이 조작에 의해, 나노 여과막의 비투과측 획분으로서 회수한 테레프탈산의 순도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0050] 한편, 나노 여과막 투과액은 디올을 포함하기 때문에, 비투과액으로부터 디올을 회수할 수 있다(공정 (D)). 나노 여과막 투과액으로부터 디올을 회수하는 방법은 특별히 제한은 없고, 당업자에게 있어서 공지의 방법에 따르면 좋지만, 역침투막을 사용해서 디올을 농축함으로써 에너지 절약화를 꾀할 수 있다.

[0051] 또한, 나노 여과막 투과액을 역침투막에 통과시켜 여과해서 얻어지는 투과액으로 해서 잉여수를 회수할 수 있다. 회수한 잉여수는 테레프탈산계 폴리에스테르를 가수 분해해서 상기 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포

함하는 용액을 제조하는 공정에 있어서의 용매로서 사용하는 등, 재이용할 수 있다.

[0052] 역침투막이란, RO막이라고도 불리는 것이며, 「1가의 이온을 포함하고 탈염 기능을 갖는 막」이라고 일반적으로 정의되는 막이다. 수 옹스트롬으로부터 수 나노미터 정도의 초미소 공극을 갖고 있다고 생각되는 막이며, 주로 해수 담수화나 초순수 제조 등 이온 성분 제거에 사용된다.

[0053] 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있는 역침투막으로서는, 예를 들면, 도레이 가부시키가이샤제 폴리아미드계 역침투막 모듈인 초저압 타입의 TMG 시리즈, TMHA 시리즈, TMG(D) 시리즈, TMG(P) 시리즈, SUL-G 시리즈, SUL-GTS 시리즈, TSW-LE 시리즈, TLF 시리즈, 저압 타입의 SU-700 시리즈, TM700 시리즈, TM700D 시리즈, SU-700T 시리즈, TM800V 시리즈, TML(D) 시리즈, 표준 타입의 TM800M 시리즈, 고제거 타입의 TM800K 시리즈, 동사 아세트산 셀룰로오스계 역침투막 SC-L100R, SC-L200R, SC-1100, SC-1200, SC-2100, SC-2200, SC-3100, SC-3200, SC-8100, SC-8200, 닛토 덴코 가부시키가이샤제 NTR-759HR, NTR-729HF, NTR-70SWC, ES10-D, ES20-D, ES20-U, ES15-D, ES15-U, LF10-D, 알파 라발사제 RO98pHt 시리즈, RO99 시리즈, RO90 시리즈, SUEZ사제 SE 시리즈, Filmtec제 BW30-4040, TW30-4040, XLE-4040, LP-4040, LE-4040, SW30-4040, SW30HRLE-4040, KOCH사제 RO 시리즈, HRX 시리즈, TRISEP사제 ACM-1, ACM-2, ACM-4 등을 예로 들 수 있다.

[0054] 역침투막의 비투과액측에서 농축된 디올 수용액은, 또한, 증발 농축할 수 있다. 증발 농축이란, 디올 수용액을 가열 및/또는 감압 상태로 하는 것으로, 수분을 기체화시켜서 제거함으로써, 디올의 농도를 높이는 방법이다. 일반적인 장치로서, 이배퍼레이터, 플래시 이배퍼레이터, 다중 효용캔, 스프레이 드라이, 동결 건조 등을 예시할 수 있다.

[0055] 그 외, 공정 (A)의 전 공정(공정 (B)의 후 공정)으로서, 나노 여과막의 피처리액을 고액 분리 및/또는 한외 여과막 처리를 행하는 것이 바람직하다.

[0056] 고액 분리의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 스크류 데칸타 등의 원심 분리, 필터 프레스나 정밀 여과막(마이크로 필트레이션) 등에 의한 막 분리가 바람직하고, 막 분리가 보다 바람직하다.

[0057] 한외 여과막 처리의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 사용하는 한외 여과막은 분획 분자량은 500~200,000Da, 바람직하게는 10,000~50,000Da의 한외 여과막을 사용할 수 있다. 한외 여과막의 소재로서는, 폴리에테르술폰(PES), 폴리불화비닐덴(PVDF), 재생 셀룰로오스 등의 소재의 막을 사용할 수 있다. 한외 여과막 형상은 튜블러식, 스파이럴 엘러먼트, 중공사막, 평막 등이 바람직하게 사용된다. 한외 여과막의 여과는 크로스 플로우 방식, 데드엔드 여과 방식을 예로 들 수 있지만, 막 파울링, 플럭스의 면에서 크로스 플로우 여과 방식이 바람직하다.

[0058] 본 발명에 의해 얻어진 테레프탈산 또는 그 염 및 디올은, 폴리에스테르의 원료로서 사용할 수 있다. 폴리에스테르의 제조 방법으로서는, 특별히 한정되지 않고, 당업자에게 있어서 주지의 방법으로 실시할 수 있다. 예를 들면, 제조하는 폴리에스테르가 폴리에틸렌테레프탈레이트였을 경우, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 에스테르화하고, 용융 중합 반응에 의해 폴리에틸렌테레프탈레이트를 제조하는 방법 등이 알려져 있다. 또한, 얻어진 폴리에틸렌테레프탈레이트는 고상 중합에 의해, 보다 고분자의 폴리머로 할 수도 있다. 이때, 본 발명에서 얻어진 테레프탈산 또는 그 염과 디올만을 원료로서 사용해도 좋고, 본 발명 이외에서 얻어진 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 추가해도 좋다. 또한, 폴리에스테르의 개질을 위해서, 그 밖의 화합물을 공중합 또는, 혼합해도 좋다.

[0059] 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 포함하는 수용액으로부터 테레프탈산 또는 그 염 및 디올을 따로따로 분리하는 장치의 일양태로서, 피드 앤 브리드 프로세스에 의해 나노 여과 처리하는 것을 기술적 특징으로 하는 장치의 일양태를 도 1에 나타낸다.

[0060] 도 1의 장치는 테레프탈산 및 디올을 포함하는 수용액을 유지하는 유지 탱크(원수 탱크라고도 부른다.)(1), 상기 유지 탱크의 수용액을 나노 여과막 모듈에 순환시키는 펌프(2), 테레프탈산 또는 그 염과 디올을 분리하기 위한 폴리아미드계 나노 여과막 모듈(3), 디올을 포함하는 여액을 회수하기 위한 여액 회수 탱크(4), 테레프탈산 또는 그 염을 회수하기 위해서 배출된 비투과액을 회수하기 위한 비투과액 회수 탱크(5), 비투과액 회수 탱크에 유입되는 비투과액의 유량을 측정하는 유량계(6), 및 상기 유량계로 제어되는 제어 밸브(7)를 구비한다.

[0061] 본 장치의 유지 탱크는 유지 탱크 중의 수용액의 온도를 검출하기 위한 온도 센서(8)와 온도 센서로 제어되는 유지 탱크 중의 수용액을 온도 조절하기 위한 기능(9)을 가져도 좋다. 테레프탈산 또는 그 염과 디올의 분리에 적합한 온도에서 나노 여과를 행할 수 있다.

[0062] 본 장치의 유지 탱크는 유지 탱크 중의 수용액의 pH를 검출하기 위한 pH 센서(10)와, pH 센서로 제어되는 유지

탱크 중에의 수용액에 알칼리를 공급하는 장치(11)가 접속되어 있어도 좋다. 이것에 의해, 테레프탈산 또는 그 염과 디올의 분리에 적합한 pH에서 나노 여과를 행할 수 있다.

[0063] 본 장치의 유지 탱크와, 상기 순환 펌프의 사이에 가압 펌프(12)를 접속해도 좋다. 또한 이때, 비투과액을 가압 펌프와 순환 펌프의 사이에 공급하고, 다시 순환시켜도 좋다. 본 형태에 의해 피드 앤 브리드 방식에 의한 여과가 가능해진다.

[0064] 실시예

[0065] 이하에, 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0066] (참고예 1) 테레프탈산염과 디올의 막 분리 평가용 수용액의 조제

[0067] RO수 3L에 테레프탈산 2나트륨염 31.5g 및 에틸렌글리콜 9.31g을 첨가하고, 25℃도에서 교반해서 용해했다. 1mol/L 염산수 용액 혹은 1mol/L 수산화나트륨 수용액을 사용해서, pH 5.7, pH 7.0 또는 pH 8.0으로 조정하고, 막 분리 평가용의 테레프탈산염과 에틸렌글리콜 함유 수용액으로 했다.

[0068] (참고예 2) 디올의 막 농축용 수용액의 조제

[0069] RO수 3.9L에 테레프탈산 2나트륨염 3.28g/L 및 에틸렌글리콜 94.64g을 첨가하고, 25℃에서 교반해서 용해했다. 1mol/L 수산화나트륨 수용액을 사용해서, pH 8.0으로 조정하고, 에틸렌글리콜의 막 농축용 수용액으로 했다.

[0070] (참고예 3) 테레프탈산 농도의 측정 방법

[0071] 테레프탈산 농도는 이하에 나타내는 조건으로 HPLC에 의해 분석하고, 표품과의 비교에 의해 테레프탈산의 비해리형의 농도로서 정량했다.

[0072] 컬럼: Synerg HidroRP 4.6mm×250mm(Phenomenex제)

[0073] 이동상: 아세토니트릴-0.1% H_3PO_4(유속 1.0mL/min)

[0074] 검출 방법: UV(240nm)

[0075] 온도: 40℃.

[0076] (참고예 4) 에틸렌글리콜의 측정 방법

[0077] 에틸렌글리콜 농도는 이하에 나타내는 조건으로 HPLC에 의해 분석하고, 표품과의 비교에 의해 정량했다.

[0078] 컬럼: Shodex Sugar SH1011(쇼와 덴코 가부시키가이샤제)

[0079] 이동상: 0.05M 황산수용액, 0.6mL/min

[0080] 검출 방법: RI

[0081] 온도: 65℃.

[0082] (비교예 1) 폴리술폰계 나노 여과막을 사용한 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 막 분리

[0083] 참고예 1에서 조제한 pH 7.0의 테레프탈산염과 에틸렌글리콜 함유 수용액 3L를 사용해서, 폴리술폰계 나노 여과막에 의한 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 분리성의 평가를 실시했다. 막 분리 장치는 "SEPA"(등록 상표) CF-II(유효막 면적 140cm^2, GE W&PT)를 사용하고, 폴리술폰계 나노 여과막으로서 MPF-34(분획 분자량 200, Koch Separation Solutions)를 사용했다. pH 7.0의 테레프탈산염과 에틸렌글리콜 함유 수용액 3L를 원수 탱크에 투입하고, 조작 온도 30℃, 막면 선속도 20cm/sec, 투과 유속 0.5m/day로 여과 처리를 행했다. 투과액과 비투과액의 전량을 원수 탱크에 복귀시킨 상태에서, 안정화를 위해서 10분간 여과를 계속한 후에 원수 탱크 및 투과액을 각각 1mL 샘플링했다. 참고예 3, 4의 방법으로 테레프탈산 및 에틸렌글리콜 농도를, 식 (1)에 따라서 테레프탈산 및 에틸렌글리콜의 저지율을 산출한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0084] (실시예 1) 폴리아미드계 나노 여과막을 사용한 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 막 분리

[0085] 폴리아미드계 나노 여과막으로서, DK(분획 분자량 150-300, SUEZ), DL(분획 분자량 150-300), SR3D(분획 분자량 200, Koch Separation Solutions), NFX(분획 분자량 150-300, Synder), NFW(분획 분자량 300-500, Synder), NFG(분획 분자량 600-800, Synder)를 사용한 이외는, 비교예 1과 같은 방법으로 테레프탈산과 에틸렌글리콜의

분리성의 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0086] 비교예 1 및 실시예 1의 결과로부터, 폴리술폰계 나노 여과막을 사용한 경우보다, 폴리아미드계 나노 여과막을 사용한 경우 쪽이 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 저지율 차가 크고, 「테레프탈산 저지율/에틸렌글리콜 저지율」로 산출되는 선택적 분리 효율이 높은 것을 알 수 있었다.

표 1

	나노 여과막	막 소재	분획 분자량	원수 탱크 농도 (g/L)		투과액 농도 (g/L)		저지율 (%)		선택적 분리 효율
				테레프탈산	에틸렌 글리콜	테레프탈산	에틸렌 글리콜	테레프탈산	에틸렌 글리콜	
비교예 1	MPF-34	폴리술폰	200	7.96	2.96	0.07	2.25	99.1	24.0	4.13
실시예 1	DK	폴리아미드	150-300	8.55	3.05	0.70	2.99	91.8	2.0	45.9
	DL	폴리아미드	150-300	8.48	3.00	0.11	2.96	98.7	1.3	75.9
	SR3D	폴리아미드	200	8.00	3.02	0.04	2.82	99.5	6.6	15.1
	NFX	폴리아미드	150-300	8.39	3.04	0.15	2.91	98.2	4.3	22.8
	NFW	폴리아미드	300-500	8.44	2.99	0.22	2.92	97.4	2.3	42.3
	NFG	폴리아미드	600-800	8.25	3.00	4.55	2.98	44.8	0.7	64.0

[0087]

[0088] (실시예 2) 폴리아미드계 나노 여과막을 사용한 pH 5.7~8.0에 있어서의 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 막 분리

[0089] 폴리아미드계 나노 여과막으로서, DL(분획 분자량 150-300), SR3D(분획 분자량 200, Koch Separation Solutions), NFX(분획 분자량 150-300, Synder)를 사용하고, 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 막 분리 평가용 수용액으로서, 참고예 1의 방법으로 조제한 pH 5.7, 7.0, 혹은 8.0의 테레프탈산·에틸렌글리콜 함유 수용액을 사용하는 점 이외는, 비교예 1과 같은 방법으로 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 분리성의 평가를 실시했다. 결과를 표

2에 나타낸다.

[0090] 이것들의 결과로부터, 폴리아미드계 나노 여과막을 사용해서 pH 7.0 이상의 범위에서 막 분리함으로써, 그것보다 낮은 pH에서 막 분리했을 경우와 비교해서 테레프탈산의 저지율이 높아짐으로써 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 저지율 차도 커지고, 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 선택적 분리 효율이 더욱 향상하는 것을 알 수 있었다.

표 2

	나노 여과막	pH	원수 탱크 농도 (g/L)		투과액 농도 (g/L)		저지율 (%)		선택적 분리 효율
			테레프탈산	에틸렌 글리콜	테레프탈산	에틸렌 글리콜	테레프탈산	에틸렌 글리콜	
실시예 2	DL	5.7	8.44	2.99	0.62	2.94	92.7	1.7	54.5
		7.0 (실시예 1)	8.48	3.00	0.11	2.96	98.7	1.3	75.9
		8.0	8.4	3.00	0.09	2.96	98.9	1.3	76.1
	SR3D	5.7	7.96	3.01	0.21	2.86	97.4	5.0	19.5
		7.0 (실시예 1)	8.03	3.02	0.04	2.87	99.5	5.0	19.9
		8.0	7.94	3.10	0.03	2.96	99.6	4.5	22.1
	NFX	5.7	8.49	3.05	0.41	2.89	95.2	5.2	18.3
		7.0 (실시예 1)	8.39	3.04	0.16	2.91	98.1	4.3	22.8
		8.0	8.37	3.04	0.15	2.92	98.2	3.9	25.2

[0091]

[0092] (실시예 3) 역침투막을 사용한 에틸렌글리콜의 농축

[0093] 참고예 2에서 조제한 pH 8.0의 에틸렌글리콜의 막 농축용 수용액 4L를 사용해서, 역침투막에 의한 에틸렌글리콜의 농축을 실시했다. 막 분리 장치는 "SEPA"(등록 상표) CF-II(유효막 면적 140cm^2, GE W&PT)를 사용하고, 역침투막으로서 TM800V 시리즈의 평막(염 제거율 99.8%, 도레이)을 사용했다. pH 8.0의 에틸렌글리콜의 막 농축용 수용액 4L를 원수 탱크에 투입하고, 조작 온도 30℃, 막면 선속도 20cm/sec, 투과 유속 0.7m/day로 여과 처리를

행했다. 투과액과 비투과액의 전량을 원수 탱크에 복귀시킨 상태에서, 안정화를 위해서 10분간 여과를 계속한 후에 투과액만을 계외로 발출을 개시하고, 투과액량이 합계로 3.3L가 될 때까지 여과를 계속했다. 여과 개시 전의 원액 및, 여과 종료 후의 비투과액, 투과액을 각각 1mL 샘플링했다. 참고예 3, 4의 방법으로 테레프탈산 및 에틸렌글리콜 농도를 측정한 결과를 표 3에 나타낸다.

[0094] 이것들의 결과로부터, 본 조작에 의해 증류 조작 등에 의해 에틸렌글리콜을 회수할 때의 전 공정으로서 역침투막에 의한 여과를 행함으로써, 에틸렌글리콜의 농도를 높이는 것이 가능해지고, 정제·회수에 필요로 하는 비용과 에너지를 저감할 수 있는 것이 밝혀졌다.

표 3

[0095]

		액량 (L)	농도 (g／L)		에틸렌 글리콜 회수율 (%)
			테레프탈산	에틸렌 글리콜	
실시예 3	원액	4.0	0.6	26.0	—
	농축액	0.61	3.8	131	76.8

[0096] (실시예 4) 효소에 의한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 가수 분해 및 폴리아미드계 나노 여과막을 사용한 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 막 분리

[0097] (1) PET 분해 효소의 발현 벡터의 작성

[0098] PET 분해 효소는 Tournier V.et al., Nature, 580(7802), 216-219(2020).를 기초로 준비했다. 본 문헌 중의 PET 분해 효소(PDB ID: 6THT)의 5' 상류에 제한 효소 SacI 인식 부위, 3' 하류에 제한 효소 PstI 인식 부위를 부가한 핵산 배열을 설계하고, 진위즈 가부시키가이샤의 유전자 합성 서비스에 의해, pUC-GW 벡터로 클로닝된 PET 분해 효소의 핵산을 얻었다. 얻어진 벡터를 SacI 및 PstI(타카라 바이오 가부시키가이샤)에서 소화하고, PET 분해 효소의 핵산 단편을 단리 정제한 후에, pCold1(타카라 바이오 가부시키가이샤제)의 SacI 및 PstI 부위에, "Ligation-Convenience Kit"(가부시키가이샤 니폰·진사제)를 사용해서 도입했다.

[0099] (2) PET 분해 효소의 발현과 정제

[0100] (1)에서 얻어진 PET 분해 효소의 발현 벡터를 E.coli BL21(DE3)(가부시키가이샤 니폰·진사제)에, 동사의 프로토콜에 따라 도입했다. 얻어진 형질 전환체를 pCold 벡터 시리즈의 발현 프로토콜(https://catalog.takara-bio.co.jp/com/tech_info_detail.php?mode=2&masterid=M100003093&unitid=U100004327)에 따라 배양하고, 배양 균체를 원심 분리에 의해 회수했다. 단백질의 추출 및 정제는 "TALON Metal Affinity Resin"(타카라 바이오 가부시키가이샤제)의 유저 메뉴얼에 따라 행했다. 정제 후의 단백질을 10kDa의 한외 여과막(Sartorius AG Co., Ltd.제)으로 농축해서, 최종적으로, 50mM 인산 나트륨 완충액(pH 8.0)에 용해시킨 10mg/mL의 PET 분해 효소를 취득했다.

[0101] (3) 효소에 의한 PET의 가수 분해

[0102] 비정 PET 필름(GoodFellow사: ES301445 order code: 177-292-64)을 블렌더(오사카 케미컬 가부시키가이샤: WB-1)를 사용해서 액체 질소 하에서 분쇄하고, 효소 분해용의 미분쇄 PET를 준비했다. 1L의 시약병에 반응액과 교반자, 기질, 효소를 넣고, 핫 스터러(도쿄 리카 기카이 가부시키가이샤: RCH-1000)를 사용해서 효소 반응을 행했다. 얻어진 효소 반응액을 5000rpm으로 10분간 원심 분리하고, 상청을 PET 가수 분해물로 했다. 이 조작을 반복해서 행하고, 합계로 2L의 효소에 의한 PET 가수 분해물을 조제했다. 참고예 3, 4에 기재된 방법으로 테레프탈산 및 에틸렌글리콜의 농도를 측정한 결과를 표 4에 정리한다.

[0103] [효소 반응 조건]

[0104] 반응액량: 1000(mL)

[0105] 핫 스터러 설정 온도: 70℃

[0106] 반응액 조성: 1M 인산 나트륨 완충액(pH 8.0)

[0107] 기질량: 3(중량%)

[0108] 교반 속도: 400(rpm)

[0109] 반응 시간: 16시간.

표 4

[0110]

	농도 (g/L)		반응 후 pH
	테레프탈산	에틸렌글리콜	
실시예 4	17.6	6.6	6.76

[0111] (4) PET 가수 분해물의 폴리아미드계 나노 여과막을 사용한 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 막 분리

[0112] (3)에서 얻어진 PET 가수 분해물 2L를 사용해서, 폴리아미드계 나노 여과막에 의한 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 막 분리를 실시했다. 막 분리 장치는 "SEPA"(등록 상표) CF-II(유효막 면적 140cm^2, GE W&PT)를 사용하고, 폴리아미드계 나노 여과막으로서 DL(SUEZ제)을 사용했다. PET 가수 분해물 2L를 원수 탱크에 투입하고, 조작 온도 30℃, 막면 선속도 20cm/sec, 투과 유속 0.5m/day로 여과 처리를 행했다. 투과액과 비투과액의 전량을 원수 탱크에 복귀시킨 상태에서, 안정화를 위해서 10분간 여과를 계속한 후에 투과액만을 계외로 발출을 개시하고, 투과액량이 합계로 1.5L가 될 때까지 여과를 계속했다. 여과 개시 전의 원액 및, 여과 종료 후의 비투과액, 투과액을 각각 1mL 샘플링했다. 참고예 3, 4의 방법으로 테레프탈산 및 에틸렌글리콜 농도를 측정한 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

[0113]

		액량 (L)	농도 (g/L)		회수율 (%)	
			테레프탈산	에틸렌 글리콜	테레프탈산	에틸렌 글리콜
실시예 4	비투과액	0.49	68.5	6.8	95.3	25.2
	투과액	1.5	0.63	6.5	2.7	74.2

[0114] (실시예 5) PET 가수 분해물을 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과함으로써 얻어진 비투과액으로부터의 정석에 의한 테레프탈산의 회수

[0115] 실시예 4에서 얻어진 비투과액 중 0.05L에 1N 염산수 용액을 첨가하여, pH 3.0으로 조정해서 테레프탈산 정석 수용액을 얻었다. 흡인 여과기(어드반테크사제 리유저블 필터 유닛)와 유리 여지(어드반테크사제 GC-25)를 사용해서, pH 3.0으로 조정한 액의 전량을 여과했다. 0.001N 염산 수용액 10mL를 사용해서, 용기에 부착된 테레프탈산 정석 수용액의 씻어 넣기와, 결정의 세정을 행했다. 결정을 건조시킴으로써, 테레프탈산 결정 3.35g(수율 97.8%)을 취득했다.

[0116] (실시예 6) PET 가수 분해물을 폴리아미드계 나노 여과막에 통과시켜 여과함으로써 얻어진 투과액으로부터의 역침투막에 의한 에틸렌글리콜의 회수 및 농축

[0117] 실시예 4에서 얻어진 투과액 1.5L를 사용해서, 역침투막에 의한 에틸렌글리콜의 농축을 실시했다. 막 분리 장치는 "SEPA"(등록 상표) CF-II(유효막 면적 140cm^2, GE W&PT)를 사용하고, 역침투막으로서 TM800V 시리즈의 평막(염 제거율 99.8%, 도레이)을 사용했다. 실시예 4에서 얻어진 투과액 1.5L를 원수 탱크에 투입하고, 조작 온도 30℃, 막면 선속도 20cm/sec, 투과 유속 0.7m/day로 여과 처리를 행했다. 투과액과 비투과액의 전량을 원수 탱크에 복귀시킨 상태에서, 안정화를 위해서 10분간 여과를 계속한 후에 투과액만을 계외로 발출을 개시하고, 투과액량이 합계로 1.0L가 될 때까지 여과를 계속했다. 여과 개시 전의 원액 및, 여과 종료 후의 비투과액, 투과액을 각각 1mL 샘플링했다. 참고예 3, 4의 방법으로 테레프탈산 및 에틸렌글리콜 농도를 측정한 결과를 표 6에

나타낸다.

표 6

[0118]

		액량 (L)	농도 (g／L)		회수율 (%)	
			테레프탈산	에틸렌 글리콜	테레프탈산	에틸렌 글리콜
실시예 6	비투과액	0.5	1.8	17.5	99.5	89.7
	투과액	1.0	0.001	1.0	0.1	10.2

[0119] (실시예 7) 폴리아미드계 나노 여과막에 의한 테레프탈산 또는 그 염과 디올의 분리성에 대한 온도의 영향

[0120] 참고예 1에 기재된 순서로 pH 7.0의 테레프탈산염과 에틸렌글리콜 함유 수용액 3L를 준비했다. 본 수용액을 사용해서 폴리아미드계 나노 여과막, SR3D를 사용하고, 조작 온도를 25, 30(실시예 1), 35, 40, 45℃로 변경해 막 분리 시험을 행했다. 그 밖의 분리 조건 및 측정 방법은 비교예 1과 같다. 표 7에 나타낸 결과대로, 30℃로부터 45℃의 범위에서 선택적 분리 효율이 양호하고, 특히 35℃가 적합한 것을 알 수 있었다.

표 7

나노 여과막	온도 (℃)	원수 탱크 농도 (g/L)		투과액 농도 (g/L)		저지율 (%)		선택적 분리 효율
		테레프탈산	에틸렌 글리콜	테레프탈산	에틸렌 글리콜	테레프탈산	에틸렌 글리콜	
SR3D	25	8.56	3.60	0.08	3.41	99.1	5.28	18.8
	30 (실시예 1)	8.03	3.02	0.04	2.87	99.5	4.97	20.0
	35	8.61	3.56	0.09	3.43	98.9	3.84	25.7
	40	8.56	3.60	0.10	3.42	98.8	5.01	19.7
	45	8.68	3.60	0.11	3.43	98.7	4.69	21.0

[0121]

[0122] (실시예 8) 폴리아미드계 나노 여과막에 공급되는 수용액에 포함되는 테레프탈산 또는 그 염의 농도의 영향

[0123] 3L의 RO수에 테레프탈산 2나트륨염을 종농도(終濃度)가 각각, 50, 60, 70, 80, 90, 100g/L가 되도록 용해하고, 참고예 1에 기재된 방법과 같은 순서로 pH 7.0으로 조제해서 테레프탈산염 수용액을 작성했다. 이 테레프탈산염 수용액을 원액으로서 사용해서, 폴리아미드계 나노 여과막에 의한 여과 시험을 행했다. 시험 방법은 사용한 막의 종류가 SR3D인 것 이외는 비교예 1와 같은 방법으로 행했다. 여과 시험의 결과, 테레프탈산 2나트륨 농도가 90g/L까지의 원액을 여과 처리했을 경우는 저지율 98% 이상으로 여과 처리를 계속할 수 있었지만, 100g/L의 원액을 여과 처리했을 경우, 테레프탈산 2나트륨의 과도한 농축에 의해 비투과액의 순환 유로 내에 석출이 보여졌다.

[0124] 산업상 이용가능성

[0125] 본 발명에서 얻어지는 테레프탈산 또는 그 염은 테레프탈산계 폴리에스테르의 원료로서 사용할 수 있다.

부호의 설명

[0126] 1 유지 탱크

2 순환 펌프

3 나노 여과막 모듈

4 여액 회수 탱크

5 비투과액 회수 탱크

6 유량계

7 제어 밸브

8 온도 센서

9 온도 조절 기능

10 pH 센서

11 알칼리 공급 장치

12 가압 펌프

도면

도면1

