

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0085561

(43) 공개일자 2020년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/30 (2006.01) *A61K 33/44* (2006.01)*A61P 13/12* (2006.01) *A61P 39/02* (2006.01)*B01J 20/20* (2018.01) *B01J 20/28* (2006.01)*C01B 32/318* (2017.01) *C01B 32/342* (2017.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3078 (2013.01)*A61K 33/44* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0001831

(22) 출원일자 2019년01월07일

심사청구일자 2019년01월07일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1, 501동 2101호(역삼동, 개나리SK뷰)

이지원

경기도 성남시 수정구 공원로391번길 3, A동 301호(신흥동, 삼성맨션)

(74) 대리인

이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 6 항

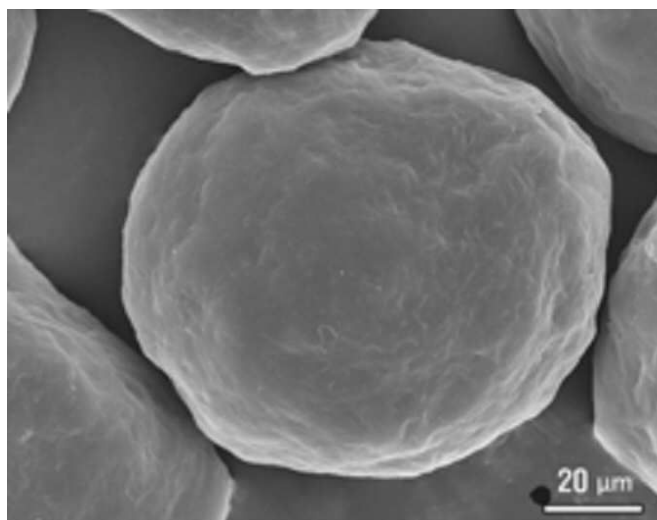
(54) 발명의 명칭 셀룰로오스 기반인 구형활성탄 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 인돌 흡착 구형활성탄 및 그의 제조방법에 관한 것으로서 1) 구형의 셀룰로오스를 열처리하여 탄화하는 단계, 2) 상기 탄화된 구형의 셀룰로오스에 산화제를 0.2 내지 0.5 ml/min의 유량 속도로 투입하면서 압력 조절이 가능한 퍼니스(furnace)에서 1.1 내지 1.5 bar의 압력으로 활성화 하는 단계 및 3) 활성화한 구형의 셀룰로오스를 균일화하는 단계를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 만성신부전증 및 신장질환의 요독 물질 중에 인돌을 흡착하는 구형 활성탄 및 구형 활성탄 제조방법을 제공함으로써, 최적의 비표면적과 적절한 기공구조를 갖는 셀룰로오스 기반의 구형활성탄을 이용하여 유독물질을 제거할 수 있으며, 이에 따라 만성신부전증, 신장질환 등의 완화 및 치료와 예방에 유용하게 이용 할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61P 13/12 (2018.01)
A61P 39/02 (2018.01)
B01J 20/20 (2018.01)
B01J 20/28004 (2013.01)
B01J 20/28019 (2013.01)
C01B 32/318 (2017.08)
C01B 32/342 (2017.08)
C01P 2004/61 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018K000290
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	과학기술일자리진흥원
연구사업명	연구성과사업화지원사업(기술업그레이드 R&D)
연구과제명	800 mAh/g급 피치계 탄소 코팅재 개발
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 구형의 셀룰로오스를 열처리하여 탄화하는 단계;
- 2) 상기 탄화된 구형의 셀룰로오스에 산화제를 0.2 내지 0.5 ml/min의 유량 속도로 투입하면서 압력 조절이 가능한 퍼니스(furnace)에서 1.1 내지 1.5 bar의 압력으로 활성화 하는 단계; 및
- 3) 활성화한 구형의 셀룰로오스를 균일화하는 단계를 포함하는 인돌 흡착 구형활성탄의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1)단계는 500 내지 1000 °C 에서 30분 내지 3시간까지 탄화하는 것을 특징으로 하는 인돌 흡착 구형활성탄의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2)단계의 산화제는 과산화수소(H₂O₂) 및 증류수(H₂O)의 혼합액이고,

상기 산화제의 과산화수소(H₂O₂) 비율은 전체 산화제 100 부피% 대비 1.5 내지 15 부피% 인 것을 특징으로 하는 인돌 흡착 구형활성탄의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 2)단계는 500 내지 1200 °C에서 10 내지 60 분 동안 활성화하는 것을 특징으로 하는 인돌 흡착 구형활성탄의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 3) 단계에서 균일화는 70 내지 500 μm 크기의 체로 거르는 것을 특징으로 하는 인돌 흡착 구형활성탄의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 인돌 흡착 구형활성탄은 70 내지 500 μm 크기인 것을 특징으로 하는 인돌 흡착 구형활성탄의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 셀룰로오스를 기반으로 한 구형활성탄 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 셀룰로오스 기반인 활성탄에 탄화, 활성화 및 균일화하여 제조하는 구형활성탄에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전 세계적으로 산업화 및 노령화에 따라 만성신부전증 및 신장질환 환자의 수가 증가하고 있다. 우리나라 또한 만성신부전의 유병률이 매년 증가하고 있으며, 특히 노인의 경우는 더 높은 유병률을 보이고 있다. 이러한 신부전증 및 신장질환 환자들은 신장이 장기간에 걸쳐 서서히 제 기능을 하지 못해 체내에 노폐물 및 독성물질이 축적되고 수분이나 전해질의 불균형이 일어난다. 또한 고혈압과 빈혈 등이 나타나며 만성 신부전은 신장의 배설기능이 정상의 25%이하로 저하된다. 이러한 만성신부전증은 신장 기능이 비가역적으로 감소된 상태이므로 신체내의 거의 모든 장기에 이상을 초래한다.

[0004] 이러한 노폐물 및 독성물질 축적으로 인하여 유해 독성 물질이 요독증 또는 의식장애 등의 뇌증을 야기하므로 혈액 중의 유해물질을 부작용 없이 효과적으로 제거할 수 있는 의약품 개발에 관심이 커지고 있다.

[0005] 이에 본 발명은 노폐물이나 독성물질을 흡착하여 요독현상을 일으키는 요독물질인 인독을 제거 및 흡착하는 것을 목적으로 하는 구형활성탄 및 구형활성탄 개발에 관한 제조방법을 제공한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0680448 “경구투여용 흡착제, 신질환 치료 또는 예방제 및 간질환치료 또는 예방제”

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 셀룰로오스 기반인 활성탄을 열처리를 이용해 탄화하여 제조하고, 탄화된 활성탄을 산화제 및 증류수를 투입하여 활성화하여 제조하며, 활성화된 활성탄을 균일화함으로써, 최적의 비표면적과 적절한 기공구조를 갖는 것이 특징인 구형활성탄을 제조하여 만성신부전증 및 신장질환의 치료 예방제에 사용될 수 있는 구형활성탄 및 그의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 만성신부전증 및 신장질환의 요독물질을 흡착하는 흡착제로 사용되는 구형활성탄으로써, 비표면적과 적적할 기공구조를 갖는 셀룰로오스 기반의 구형활성탄 제조방법을 제공한다. 상기 구형활성탄 제조방법은 1) 구형의 셀룰로오스를 열처리하여 탄화하는 단계, 2) 상기 탄화된 구형의 셀룰로오스에 산화제를 0.2 내지 0.5 ml/min의 유량 속도로 투입하면서 압력 조절이 가능한 퍼니스(furnace)에서 1.1 내지 1.5 bar의 압력으로 활성화 하는 단계 및 3) 활성화한 구형의 셀룰로오스를 균일화하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 만성신부전증 및 신장질환의 요독 물질 중에 인독을 흡착하는 구형 활성탄 및 구형 활성탄 제조방법을 제공함으로써, 최적의 비표면적과 적절한 기공구조를 갖는 셀룰로오스 기반의 구형활성탄을 이용하여 요독물질을 제거할 수 있으며, 이에 따라 만성신부전증, 신장질환 등의 완화 및 치료와 예방에 유용하게 이용 할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1 은 실시예에서 제조된 셀룰로오스 기반의 구형활성탄의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 이미지를 도시하였다.

도 2 는 실시예 4에서 제조된 셀룰로오스 기반의 구형활성탄의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 그래프를 도시하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명의 일 형태에 따라 만성신부전증 및 신장질환의 인돌등과 같은 요독물질을 흡착하는 흡착제로써 사용되는 구형활성탄으로써, 비표면적과 적적할 기공구조를 갖는 셀룰로오스 기반의 구형활성탄 및 이의 제조방법을 제공한다. 상기 인돌을 흡착하는 구형활성탄의 제조방법은 1) 구형의 셀룰로오스를 열처리하여 탄화하는 단계, 2) 상기 탄화된 구형의 셀룰로오스에 산화제를 0.2 내지 0.5 ml/min의 유량 속도로 투입하면서 압력 조절이 가능한 퍼니스(furnace)에서 1.1 내지 1.5 bar의 압력으로 활성화 하는 단계 및 3) 활성화한 구형의 셀룰로오스를 균일화하는 단계를 포함한다.

[0017] 1)단계는 500 내지 1000 °C 에서 30분 내지 3시간까지 탄화할 수 있다.

[0018] 2)단계의 산화제는 과산화수소(H₂O₂) 및 증류수(H₂O) 의 혼합액일 수 있다.

[0019] 2)단계에서 산화제의 상기 과산화수소(H₂O₂)비율은 전체 산화제 100 부피% 대비 1.5 내지 15 부피% 일 수 있다.

[0020] 2)단계에서 산화제는 0.2 내지 0.5 ml/min의 유량 속도로 투입 될 수 있으며, 바람직하게는 0.3 내지 0.4 ml/min의 유량 속도로 투입 될 수 있다.

[0021] 2)단계는 압력 조절이 가능한 퍼니스(furnace)에서 열처리를 통해 이루어질 수 있다.

[0022] 상기 압력 조절은 1.1~1.5 bar(대기압 조건)의 압력으로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 1.3 내지 1.4 bar의 압력을 가하여 수행할 수 있다. 이렇게 압력이 추가적으로 가해진 상태에서 열처리를 진행할 수 있으며, 압력을 추가적으로 가한 상태로 열처리를 진행하면, 샘플의 내부까지 산화제를 보다 효율적으로 투입시켜 적절한 구조의 기공을 만들 수 있다.

[0023] 2)단계는 500 내지 1200 °C에서 10 내지 60 분 동안 활성화 할 수 있다. 더욱 바람직하게는 700 °C에서 1000 °C이하에서 활성화 시간은 10 분에서 30 분까지 활성화 할 수 있다.

[0024] 3) 단계에서 70 내지 500 um 크기의 채로 걸러 구형활성탄을 균일화 할 수 있으며, 바람직하게는 70 내지 160 um 이하, 160um내지 350um 이하 또는 350 내지 500 um 크기의 채로 걸러 구형활성탄을 균일화 할 수 있다.

[0025] 상기 3)단계에서 균일화한 인돌 흡착 구형활성탄은 70 내지 500 um크기일 수 있다.

[0026] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

비교예 1.

[0029] 70 내지 160 um 크기의 구형 셀룰로오스를 퍼니스에서 3°C/분의 속도로 500°C까지 승온시킨 후 30분 동안 탄화하였다(이때 탄화는 500°C로 가탄화하였으며, 보통 일반적인 탄화온도인 900°C 보다 낮게 탄화하는 것을 “가탄화” 라고한다). 이후 탄화된 샘플을 압력이 조절되는 퍼니스로 이동한 후 5.7°C/분의 속도로 1000°C까지 승온시켜 30분 동안 활성화를 수행하였다. 활성화를 수행하는 동안 산화제는 0.2ml/분의 유량으로 투입하면서 1 bar 압력을 주어 활성화를 실시하였다. 모든 단계 완료 후 70 내지 160 um 크기의 채로 걸러 다시금 구형활성탄을 균일화하였다.

- [0031] 실시예 1.
- [0032] 상기 비교예 1과 동일하게 과정을 실시하되 산화제는 0.4 ml/분 유량으로 투입하고, 압력조건은 1.3 bar 압력을 가하여 활성화를 수행하였다.
- [0034] 실시예 2.
- [0035] 상기 실시예 1와 동일하게 과정을 실시하되 압력조건을 1.4 bar 압력을 주어 활성화를 수행하였다.
- [0037] 실시예 3.
- [0038] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되 산화제를 0.5 ml/분 유량으로 활성화를 수행하였다.
- [0040] 비교예 2.
- [0041] 350 내지 500 um 크기의 구형 셀룰로오스를 퍼니스에서 3℃/분의 속도로 900℃까지 승온시킨 후 30분 동안 탄화하였다. 이후 탄화된 샘플을 압력이 조절되는 퍼니스로 이동한 후 5.7℃/분의 속도로 1000℃까지 승온시켜 30분 동안 활성화를 수행하였다. 활성화를 수행하는 동안 산화제는 0.2ml/분의 유량으로 투입하면서 1 bar 압력을 주어 활성화를 실시하였다. 모든 단계 완료 후 350 내지 500 um 크기의 채로 걸러 다시금 구형활성탄을 균일화하였다.
- [0043] 실시예 4
- [0044] 상기 비교예 2와 동일하게 과정을 실시하되 산화제는 0.4 ml/분 유량으로 투입하고, 압력조건은 1.3 bar 압력을 가하여 활성화를 수행하였다.
- [0046] 실시예 5.
- [0047] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되 압력조건을 1.4 bar 압력을 주어 활성화를 수행하였다.
- [0049] 실시예 6.
- [0050] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되 산화제를 0.5 ml/분 유량으로 활성화를 수행하였다.

표 1

샘플명	탄화 온도(℃)	탄화시간 (min)	탄화의 승온속도 (℃/min)	활성화 온도(℃)	활성화 시간(min)	압력조건 (bar)	활성화의 승온속도 (℃/min)	산화제 유량속도 (ml/min)
비교예 1	500	60	3	1000	30	1	5.7	0.2
실시예 1	500	60	3	1000	30	1.3	5.7	0.4
실시예 2	500	60	3	1000	30	1.4	5.7	0.4
실시예 3	500	60	3	1000	30	1.4	5.7	0.5
비교예 2	900	60	3	1000	30	1	5.7	0.2
실시예 4	900	60	3	1000	30	1.3	5.7	0.4
실시예 5	900	60	3	1000	30	1.4	5.7	0.4
실시예 6	900	60	3	1000	30	1.4	5.7	0.5

- [0053] 측정예 1.

- [0054] 상기 실시예에서 제조한 셀룰로오스 기반의 구형 활성탄의 형태 및 표면구조를 관찰하였다.
- [0055] Scanning Electron Microscopy (SU8010, Hitach Co., LTD)를 이용하였으며, 측정 결과를 도1에 도시하였다.
- [0057] **측정예 2.**
- [0058] 상기 실시예 4에서 제조한 셀룰로오스 기반의 구형 활성탄의 기공 구조 및 비표면적 특성을 관찰하였다.
- [0059] Brunauer-Emmett-Teller (BET, BELSORP-max, BEL Co., LTD)를 통해 실시예 4에서 제조한 셀룰로오스 기반의 구형 활성탄 기공구조 및 비표면적 특성을 관찰하였다.
- [0060] 상기 기공구조 및 비표면적 특성 측정을 위한 시료의 전처리는 200℃에서 진행하였으며, 잔류압력이 10^{-3} torr 이하가 될 때까지 약 6시간 이상 12시간 이하에서 탈기하였다.
- [0061] 전처리를 진행한 후, 질소 가스를 이용하여 질소 분위기 하에서 액체질소를 이용하여 77K 온도에서 흡·탈착하여 측정하였다. 측정한 데이터는 BET(Brunauer-Emmett-Teller)의 식으로 계산하여 비표면적 값을 구하였다.
- [0062] 상기 실시예 4의 제조방법으로 제조된 셀룰로오스 기반 구형활성탄의 비표면적 값을 도2에 그래프로 도시하였다. 또한 실제 실시예 4의 제조방법으로 제조된 350 내지 500 μm 크기의 구형활성탄의 비표면적 값은 대략 $2154 \text{ m}^2/\text{g}$ 임을 확인하였다.
- [0063] 도 2를 참조하면, 실시예 4의 제조방법으로 제조된 350 내지 500 μm 크기의 구형활성탄의 비표면적(BET) 데이터의 N_2 흡탈착 그래프이다. 이 그래프를 통해 비표면적이 대략 어느 정도 나오는지 확인이 가능하며, 도 2를 통해서 실시예 4의 제조방법으로 제조된 350 내지 500 μm 크기의 구형활성탄이 마이크로한 기공을 가지고 있다는 것을 확인할 수 있다.
- [0065] **측정예 3.**
- [0066] 상기 비교예 1 및 2, 실시예 1 내지 6에서 제조한 셀룰로오스 기반의 구형 활성탄의 흡착율을 확인하기 위해 하기와 같이 인돌 흡착 실험을 진행하였다.
- [0067] 우선 인돌 흡착 실험에 필요한 시약을 하기와 같이 준비한다.
- [0068] 1) 0.2 mol/L 수산화나트륨시액 : 수산화나트륨 8.0 g을 물 1 L에 넣어 녹인 시액.
- [0069] 2) 0.2 mol/L 인산이수소칼륨시액 : 인산이수소칼륨 27.22 g을 물 1 L에 넣어 녹인 시액.
- [0070] 3) pH7.4인산염 완충액 : 상기 0.2 mol/L 수산화나트륨시액 50mL와 , 상기 0.2 mol/L 인산이수소칼륨시액 39.5 mL를 증류수와 혼합하여 전체 200mL로 맞춰서 제조한 시액.
- [0071] 상기 pH7.4인산염 완충액에 인돌을 1000ppm이 되도록 녹인 후, 해당 용액을 인돌 표준원액으로 준비한다. 잘 녹지 않으므로 30분 이상 교반하여 준다.
- [0072] 인돌 표준원액을 각각 1mL, 5mL, 8mL 정확히 취해 10mL 용량 플라스크에 각각 넣은 후, 플라스크에 pH7.4 인산염 완충액을 추가하여 각각의 플라스크 시액의 양이 10mL로 동일하도록 준비하여 표준액 1, 2, 3으로 설정한다. 인돌 표준원액을 표준액 4로 설정하여 표준액 1, 2, 3과 동일한 양을 준비한다.
- [0073] 실시예의 제조방법으로 제조된 셀룰로오스 기반 구형활성탄을 4개의 200 mL 용량플라스크에 각각 약 200 mg 정밀하게 측정하여 넣고, 상기 인돌 표준액 1 내지 4를 각각 넣은 후, pH7.4인산염 완충액을 추가하여 정확히 200 mL로 준비한다. 각각 200mL에 맞춰서 준비한 표준액 1, 2, 3, 4번을 200 rpm으로 30분간 교반하고, 3시간의 흡착작용 시간 후 각각의 시액을 취하여 필터로 여과 후 인돌 잔여량을 검액하여 인돌 흡착율을 확인하였다.
- [0074] 상기 측정방법을 비교예 1 및 2, 실시예 1 내지 6의 제조방법으로 제조된 셀룰로오스 기반 구형활성탄에서 수행하였으며, 비교예 1 및 2, 실시예 1 내지 6의 제조방법으로 제조된 셀룰로오스 기반 구형활성탄의 인돌 흡착율 평균값은 하기 표2에 도시하였다.

표 2

	인돌 함작물(%)
비교예 1	17.08
실시예 1	99.58
실시예 2	94.18
실시예 3	93.75
비교예 2	13.97
실시예 4	96.73
실시예 5	94.01
실시예 6	92.74

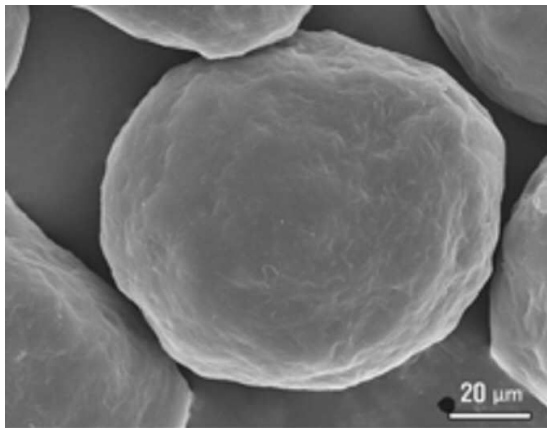
[0075]

[0077]

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

