(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0043888
(43) 공개일자 2014년04월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 12/02* (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7023498
(22) 출원일자(국제) 2012년02월03일
심사청구일자 2014년02월24일
(85) 번역문제출일자 2013년09월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/051839
(87) 국제공개번호 WO 2012/123185
국제공개일자 2012년09월20일
(30) 우선권주장
11158474.4 2011년03월16일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
에보니크 데구사 게엠베하
독일 45128 에쎈 렐링하우저 스트라쎄 1-11
(72) 발명자
슐체 이스포르트, 크리스티안
독일 63694 리메샤인 론네부르그스트라쎄 56
잔트호프, 호르스트-베르너
독일 45481 뮐하임 아.데. 루르 룩셈부르거 알레 93
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **규소-알루미늄 혼합 산화물 분말**

(57) 요 약

전체 1차 입자에서의 $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}$ 중량비가 0.003 내지 0.05이고, 약 5 nm 두께의 표면 층 내의 1차 입자 중 $(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 중량비가 전체 1차 입자에서의 중량비보다 작으며, BET 표면적이 50 내지 250 m^2/g인 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말이 제공된다. 이는 CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$ 및 $(n\text{-}C_3H_7)SiCl_3$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 규소 화합물, 가수분해성 및 산화성 알루미늄 화합물, 1종 이상의 연료 가스와 공기에 점화하고, 화염이 반응 챔버 내로 연소되어 들어가게 하고, 이어서, 고체를 기체상 물질로부터 분리하고, 후속적으로 고체를 수증기로 처리하여 제조된다. 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말은 촉매로서 사용될 수 있다.

(72) 발명자
쿠안트, 토마스
독일 45772 말 호흐펠트스트라쎄 38

뵈잉, 크리스티안
독일 50679 쾰른 도이츠-칼커 스트라쎄 35

특허청구의 범위

청구항 1

a. 전체 1차 입자에서의 $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}$ 중량비가 0.003 내지 0.05이고,

b. 약 5 nm 두께의 표면 층 내의 1차 입자 중 $(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 중량비가 전체 1차 입자에서의 중량비보다 작으며,

c. BET 표면적이 50 내지 250 m^2/g인 것

을 특징으로 하는, 주로 또는 전적으로 응집 1차 입자 형태로 존재하는 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말.

청구항 2

제1항에 있어서, $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}/(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$이 1.3 내지 20인 것을 특징으로 하는 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 혼합 산화물 100 g 당 디부틸 프탈레이트의 g 수로 나타내는 디부틸 프탈레이트가(dibutyl phthalate number)가 300 내지 350인 것을 특징으로 하는 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말.

청구항 4

a) CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$ 및 $(n\text{-}C_3H_7)SiCl_3$으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 규소 화합물을 함유하는 증기, 및 가수분해성 및/또는 산화성 알루미늄 화합물의 증기를, SiO_2로 계산되는 규소 화합물에 대한 Al_2O_3으로 계산되는 알루미늄 화합물의 중량비가 0.003 내지 0.05가 되도록 하며, 캐리어 가스에 의해 함께 또는 별도로 혼합 챔버 내로 도입하고,

b) 이와는 별도로, 1종 이상의 연료 가스 및 공기를, 공기 중 산소의 총량이 연료 가스 및 규소 화합물 및 알루미늄 화합물을 완전 연소시키기에 적어도 충분한 양으로, 상기 혼합 챔버 내로 도입하고,

c) 버너 내에서 규소 화합물과 알루미늄 화합물의 증기, 연료 가스 및 공기의 혼합물에 점화하고, 화염이 반응 챔버 내로 연소되어 들어가게 하고,

d) 후속적으로, 고체를 기체상 물질로부터 분리하고, 고체를 후속적으로 수증기로 처리하는 것

을 특징으로 하는, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 규소 화합물의 증기가 40 중량% 이하의 $SiCl_4$를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

촉매로서의 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말의 용도.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말, 그의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이소부텐과 같은 이소올레핀은 많은 유기 화합물의 제조에 있어서 중요한 중간체이다. 산업상 공정에서, 이소올레핀은 일반적으로 탄소 원자수가 같은 다른 올레핀 및 포화 탄화수소와 함께 존재한다. 이소올레핀은 순전히 물리적인 분리 방법에 의해서는 이러한 혼합물들로부터 경제적으로 분리될 수 없다.

[0003] 이소부텐은 통상적으로는 C_4 분획, 예를 들어, 증기 분해물로부터의 C_4 분획으로부터 다중 불포화 탄화수소, 주로 부타디엔을 제거한 후 잔류하는 혼합물을 직쇄형 부텐으로 전환시켜 분리된다. 메탄올이 사용되는 경우, 이소부텐으로부터 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE)가 형성되고, 에탄올이 사용되는 경우, 에틸 tert-부틸 에테르 (ETBE)가 형성되며, 물이 사용되는 경우, tert-부탄올 (TBA)이 형성된다. 분리된 후에, 이들 유도체는 그들의 형성과는 반대로 분해되어 이소부텐을 형성할 수 있다. 알킬 tert-부틸 에테르 (ATBE)의 상응하는 이소올레핀과 알콜로의 분해, 또한 3급 알콜의 상응하는 이소올레핀과 물로의 분해는 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다.

[0004] 알킬 tert-알킬 에테르 (ATAE), 특히 MTBE, 및 3급 알콜을 상응하는 이소올레핀과 알콜 또는 물로 분해시키는 다양한 촉매가 기재되어 왔다. US 4,254,290에서는, 3:1 SiO_2/Al_2O_3 혼합 산화물이 촉매로 사용된다.

[0005] EP-A-45159는 알킬 tert-알킬 에테르의 분해를 위한 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말로서, 2 내지 98 중량%의 산화알루미늄을 함유하고, 보다 조질의 재료를 분쇄하고 하소시켜 수득된 분말을 개시하고 있다. DE-A-2924869는 0.06 내지 0.25 중량%의 산화알루미늄을 함유하는 규소-알루미늄 혼합 산화물을 기재로 하는, 알킬 tert-알킬 에테르의 분해 촉매를 기재하고 있다. 혼합 산화물은 테트라에틸 오르토실리케이트 및 질산알루미늄 9수화물을 공침전시켜 수득된다.

[0006] EP-A-589557은 추가의 성분으로서 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물을 함유하는 규소-알루미늄 혼합 산화물을 개시하고 있다. 이는 침전에 의해 얻어진 규소-알루미늄 혼합 산화물에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염의 수용액을 함침시켜 제조된다.

[0007] EP-A-1894621은 0.5 내지 20 질량%의 알칼리 금속 산화물 및/또는 알칼리 토금속 산화물, 4 내지 30 질량%의 산화알루미늄 및 60 내지 95 질량%의 이산화규소를 포함하는 촉매를 개시하고 있다. 이는 침전에 의해 제조된 규소-알루미늄 혼합 산화물을 산성 조건하에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염의 수용액으로 처리하고, 이어서 생성물을 하소시켜 수득된다.

[0008] EP-A-23588은 BET 표면적이 50 내지 200 m^2/g이고, 이산화규소 함량이 0.5 내지 20 중량%인 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말을 제조하는 방법으로서, 기체상 염화알루미늄을 공기와 함께 버너의 혼합 챔버로 도입하고, 그 안에서 수소 및 사염화규소와 함께 혼합한 다음, 혼합물을 반응 챔버 중에서 연소시키는 방법을 개시하고 있다.

[0009] EP-A-585544는 BET 표면적이 20 내지 200 m^2/g이고, 이산화규소 함량이 15 내지 35 중량%인 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말을 제조하는 방법으로서, 기체상 할로겐화규소 및 할로겐화알루미늄, 및 캐리어 가스를 혼합 장치 중에서 공기, 산소 및 수소와 함께 균질하게 혼합하고, 혼합물을 버너로 공급하여 연소 챔버 내 화염 중에서 반응시키는 방법을 개시하고 있다.

[0010] EP-A-850876은 도핑된 이산화규소 분말의 제조 방법을 개시하고 있다. 여기서, 기체상 이산화규소 전구체, 및 도핑 성분으로서, 금속염 용액의 에어로솔이 화염 중에서 반응된다. 에어로솔 중 도핑 성분의 미세 분산으로 인하여, 도핑 매질은 산화물 형성 도중 기체상 중에 균질하게 분산되어 도핑 성분이 산화물 내로 균질하게 도입된다.

[0011] EP-A-995718에서, 이 방법은 산화알루미늄으로 도핑된 이산화규소 분말을 제조하는데 사용된다. 이러한 방식으로 제조된 분말은 촉매로 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이를 촉매로 사용할 때, 알킬 tert-부틸 에테르 (ATBE)의 상응하는 이소올레핀과 알콜로의 분해, 및 3급 알콜의 상응하는 이소올레핀과 물로의 분해는 만족스럽지 않은 것으로 밝혀졌다.

[0012] 공지된 촉매는 ATBE 또는 3급 알콜을 이소올레핀과 알콜 또는 물로 분해함에 있어서 다음과 같은 단점 중 적어도 하나를 갖는다:

[0013] i. 디메틸 에테르 또는 생성물 올레핀의 올리고머와 같은 바람직하지 못한 부산물의 형성,

[0014] ii. 촉매의 짧은 사용 수명,

[0015] iii. 활성의 감소를 보충하기 위하여 반응 온도를 올리는 경우 부산물 형성의 증가,

[0016] iv. 촉매 제조의 복잡성과 결과적으로 높은 비용.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 따라서, 본 발명의 기술적인 주제는 상기한 단점이 최소화되거나 전적으로 해소될 수 있는 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 놀랍게도, 본 발명의 기술적 목적은 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말로서, 주로 또는 전적으로 응집 1차 입자 형태로 존재하며,

[0019] a. 전체 1차 입자에서의 $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}$ 중량비가 0.002 내지 0.05, 바람직하게는 0.003 내지 0.015, 특히 바람직하게는 0.005 내지 0.01이고,

[0020] b. 약 5 nm 두께의 표면 층 내의 1차 입자 중 $(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 중량비가 전체 1차 입자에서의 중량비보다 작으며,

[0021] c. BET 표면적이 50 내지 250 m^2/g, 바람직하게는 100 내지 200 m^2/g인

[0022] 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말에 의해 달성된다.

[0023] 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말에서, 산화알루미늄의 비율은 이산화규소에 비하여 매우 낮으며, 표면 층 내에서 1차 입자 중 $(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 중량비는 전체 1차 입자에서의 경우보다 낮다. 이는 표면에서 산화알루미늄의 농도가 더욱 낮아졌음을 의미한다. 전체 1차 입자는 표면 층 내의 이산화규소 및 산화알루미늄의 비율을 포함한다. $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}/(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$이 1.3 내지 20, 바람직하게는 1.4 내지 10, 특히 바람직하게는 1.6 내지 5인 본 발명에 따른 규소-알루미늄 혼합 산화물 ("전체"는 전체 1차 입자를 나타냄)이 바람직할 수 있다.

[0024] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말은 $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}$ 중량비가 0.005 내지 0.015이고, $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}/(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 비율이 1.3 내지 20이며, BET 표면적이 100 내지 200 m^2/g이다.

[0025] 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말이, 예컨대, 메틸 tert-부틸 에테르 또는 tert-부틸 알콜을 기체상 분해함에 있어서 선행 기술에 비하여 그와 유사한 촉매 활성을 나타내면서 바람직하지 않은 부산물을 보다 적게 형성한다는 것은 놀라운 일이다.

[0026] 본 발명의 목적에 따라서, 혼합 산화물 분말은 혼합 산화물 성분인 산화알루미늄과 이산화규소의 원자 수준에서의 친밀한 혼합물로서, 1차 입자는 또한 Si-O-Al 결합을 포함한다. 이러한 1차 입자의 표면에는 기공이 대체로 또는 전혀 존재하지 않는다. 규소 화합물과 알루미늄 화합물을 수소와 산소의 반응에 의해 생성된 화염 중에서 화염 가수분해 및/또는 화염 산화시켜 수득된 본 발명에 따른 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말이 바람직할 수 있다. 이들 분말은 "파이로제닉(pyrogenic)" 또는 "발연" 실리카라 한다. 반응은 초기에 미세 분할된 입자들을 형성하며, 이것이 반응이 계속되는 동안 함께 성장하여 응집체를 형성한 다음, 이것이 더욱 뭉쳐져서 집괴를 형성할 수 있다.

[0027] 표면 상에서의 중량비는, 예컨대, 분말을 X-선-유도된 광전자 분광분석 (XPS 분석)하여 결정될 수 있다. 표면 조성에 대한 추가의 정보는 개개의 1차 입자를 에너지-분산 X-선 분석 (TEM-EDX 분석)하여 수득될 수 있다.

[0028] 전체 1차 입자의 중량비는 화학적 또는 물리화학적 방법, 예를 들어, 분말을 X-선 형광분석하여 결정할 수 있다.

[0029] 또한, 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말의 디부틸 프탈레이트 가, 즉, 혼합 산화물 100 g 당 디부틸 프탈레이트 (DBP)의 g 수가 300 내지 350인 것이 유리할 수 있다는 것이 밝혀졌다. DBP 가는 응집체 구조의 측정치이다. 낮은 값은 낮은 수준의 구조를, 높은 값은 높은 수준의 구조를 나타낸다. 바람직한 범위인 300 내지 350은 높은 수준의 구조에 해당한다. DBP 흡수 시험에서, 적정법과 유사하게, 소정량의 DBP를 가할 때 DBP 측정 장치의 회전 블레이드에 의해 가해지는 힘, 예컨대, 토크 (Nm)가 측정된다. 본 발명에 따른 분말은 특정의 DBP 첨가량에서 급격하게 상승하는 최대값을 나타낸 이후 감소한다. 디부틸 프탈레이트 흡수는, 예컨대, 레오코드 (RHEOCORD) 90 기기 (하케(Haake), 독일 칼스루에)를 사용하여 측정될 수 있다. 이를 위해, 12 g의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말을 0.001 g 편차 내로 칭량하여 혼련 챔버 내로 넣고, 챔버를 뚜껑으로 밀폐한 다음, 디

부틸 프탈레이트를 0.0667 ml/s의 소정의 계량 속도로 뚜껑 내의 구멍을 통해 계량 투입한다. 혼련기는 모터 속도 125 rpm으로 가동된다. 토크 최대값에 도달한 후, 혼련기와 DBP의 투입이 자동으로 꺼지게 한다. DBP 흡수는 소비된 DBP의 양 및 칭량된 입자의 양으로 부터 하기 식에 따라 계산된다:

[0030] DBP 가 (g/100 g) = (DBP 소비량 (g) / 분말 중량 (g)) x 100

[0031] 본 발명은 또한 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말의 제조 방법을 제공하며, 이러한 방법은

[0032] a) CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$ 및 $(n\text{-}C_3H_7)SiCl_3$으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 규소 화합물을 함유하는 증기, 및 가수분해성 및 산화성 알루미늄 화합물의 증기를, SiO_2로 계산되는 규소 화합물에 대한 Al_2O_3으로 계산되는 알루미늄 화합물의 중량비가 0.003 내지 0.05가 되도록 하며, 캐리어 가스에 의해 함께 또는 별도로 혼합 챔버 내로 도입하고,

[0033] b) 이와는 별도로, 1종 이상의 연료 가스와 공기를, 공기 중 산소의 총량이 연료 가스 및 규소 화합물 및 알루미늄 화합물을 완전 연소시키기에 적어도 충분한 양으로, 상기 혼합 챔버 내로 도입하며,

[0034] c) 버너 내에서 규소 화합물과 알루미늄 화합물의 증기, 연료 가스 및 공기의 혼합물에 점화하고, 화염이 반응 챔버 내로 연소되어 들어가게 하고,

[0035] d) 후속적으로, 고체를 기체상 물질로부터 분리하고, 고체를 후속적으로 수증기로 처리하는 것이다.

[0036] 이러한 방법은 또한 최대 40 중량%의 $SiCl_4$를 함유하는 규소 화합물의 증기로 수행할 수 있다. 65 내지 80 중량%의 CH_3SiCl_3 및 20 내지 35 중량%의 $SiCl_4$의 혼합물이 특히 바람직할 수 있다. 알루미늄 화합물로서 바람직한 것은 염화알루미늄이다. 연료 가스는 바람직하게는 수소, 메탄, 에탄, 프로판 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은 수소이다. 혼합 챔버 내로 도입되는 공기는 연료 가스, 규소 화합물 및 알루미늄 화합물을 완전히 연소시키기에 적어도 충분하다. 일반적으로, 과량의 공기가 사용된다. 수증기로의 처리는 분말이 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.2 중량% 이하의 염화물을 함유하도록 입자에 흡착되는 염화물 잔류물을 적어도 대부분 제거하는 작용을 한다.

[0037] 본 발명은 또한 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말의 촉매로서의 용도를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] <실시예>

[0039] 실시예 1: 본 발명의 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말의 제조

[0040] 45 kg/h의 CH_3SiCl_3과 15 kg/h의 $SiCl_4$로 이루어진 혼합물의 증기 및 0.6 kg/h의 염화알루미늄의 증기를 캐리어 가스로서 질소를 사용하여 서로 분리하여 혼합 챔버 내로 도입하였다. 이 증기를 버너의 혼합 챔버 내에서 14.6 표준 m^3/h의 수소 및 129 표준 m^3/h의 건조 공기와 혼합하고, 혼합 완료 후에 반응 혼합물에 점화하여 중앙 튜브를 통하여 수냉식 화염 튜브 내로 공급하여 거기서 연소시켰다. 형성된 분말을 필터 내에 침적시켰으며, 400 내지 700℃의 수증기로 처리하였다. 분말은 99 중량%의 이산화규소와 1 중량%의 산화알루미늄을 함유하였다. BET 표면적은 173 m^2/g이었다. DBP 가는 혼합 산화물 100 g 당 326 g이었다.

[0041] 두께가 약 5 nm인 표면 층 내 1차 입자 중 $(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 중량비를 결정하기 위하여, XPS 분석법을 이용하였다. 결과는 $(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$ 중량비가 0.0042였다. 전체 1차 입자의 $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}$ 중량비를 결정하기 위하여, 분말에 대하여 X-선 형광 분석을 실시하였다. 결과는 $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}$ 중량비가 0.010이었다. 결과적으로 $(Al_2O_3/SiO_2)_{전체}/(Al_2O_3/SiO_2)_{표면}$의 값이 2.4이었다.

[0042] 실시예 2 (비교 실시예)

[0043] EP-A-995718, 실시예 2에 개시된, Al_2O_3 함량이 0.27 중량%인 규소-알루미늄 혼합 산화물 분말이 비교 물질로 사용되었다. 이는 EP-A-850876에 개시된 방법에 따라 제조되었으며, 그 방법은 산화알루미늄 함량을 균질하게 분포시킬 수 있는 것이었다. 분말의 BET 표면적은 204 m^2/g이었다.

[0044] 실시예 3 (비교 실시예)

[0045] 24.5 표준 m^3/h의 수소를 129 표준 m^3/h의 공기와 혼합하고, 이어서 80 kg/h의 $SiCl_4$ 증기 및 8.1 kg/h의 $AlCl_3$ 증기를 가한 다음, 반응 혼합물을 추가로 80 표준 m^3/h의 공기가 가해지는 화염 튜브 내에서 연소시켰다. 화염 튜브를 통과시킨 후에, 형성된 분말을 필터 중에서 기체상 물질로부터 분리해내고, 흡착되는 염산 잔류물을 수증기로 처리하여 제거하였다.

[0046] 분말의 산화알루미늄 비율은 9.3 중량%이었다. BET 표면적은 195 m^2/g이었다.

[0047] 실시예 4: 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE)의 기체상 분해

[0048] 실시예 1 내지 3으로부터의 분말을 과립화 석영과 1:5로 혼합하였다. 스페셜리스트(Specialyst) 071 (에보닉 데구사 게엠베하(Evonik Degussa GmbH)), 즉, 알루미늄 함량이 21 질량% (Al_2O_3으로 계산)이며, 10 질량%의 마그네슘 (MgO로 계산)으로 도핑된 알루미노실리케이트를 표준 물질로 사용하였다. 촉매 상에서의 비속도 (WHSV; 시간 당 촉매 그램 당 공급량 그램)를 5 내지 50 h^{-1} 범위에서 변화시켰다.

[0049] 표 1은 본 발명에 따른 실시예 1의 분말을 사용한 MTBE 분해를, 본 발명에 따르지 않는 실시예 2 및 3의 분말 및 표준 물질, 즉, 시판용 촉매 스페셜리스트 071 (마찬가지로 분말)과 비교한 결과를 나타낸다.

표 1

MTBE 분해

[0050]

분말	WHSV	MTBE 전환율	DME 선택율	C_8 선택율
	h^{-1}	%	%	%
실시예 1	18	85	0.63	0.06
실시예 2	25	85	1.49	0.17
실시예 3	18	85	1.16	0.03
스페셜리스트 071	8	85	2.29	0.10

[0051] 반응 조건: 225℃, 6 bar 게이지, 0.2 g의 촉매; 결과는 가동 100시간 후에 얻어짐.

[0052] 표준 물질의 DME 선택율 2.29%는 시험된 모든 분말 중 최고값임을 알 수 있다. 촉매 활성도 상대적으로 낮았으며, 85%의 전환율을 달성하기 위하여 8 h^{-1}의 낮은 WHSV가 설정되어야 했기 때문이다. C_8 선택율 역시 0.1%로 상당히 높았다.

[0053] 이에 비하여, 본 발명에 따른 실시예 1로부터의 분말은 최상의 결과를 나타냈다. 85%의 전환율이 18 h^{-1}의 낮은 WHSV에서 얻어졌다. 이와 동시에, DME 및 C_8에 대한 선택율도 또한 각각 0.63% 및 0.06%로 매우 낮았다.

[0054] 실시예 2의 분말은 부산물에 대한 선택율이 훨씬 낮았으나, 그의 낮은 촉매 활성은 8 h^{-1}의 WHSV에서 단지 35%의 전환율을 나타냈다.

[0055] 실시예 3으로부터의 분말은 본 발명에 따른 실시예 1의 분말 보다 열등한 DME 선택율, 즉, 1.16%를 나타냈다.