



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년03월28일  
 (11) 등록번호 10-1248122  
 (24) 등록일자 2013년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 27/182* (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)  
*C07C 41/09* (2006.01) *C07C 43/04* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0047884  
 (22) 출원일자 2011년05월20일  
 심사청구일자 2011년05월20일  
 (65) 공개번호 10-2012-0129553  
 (43) 공개일자 2012년11월28일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020090103512 A  
 KR100599251 B1  
 논문: CATALYSIS COMMUNICATIONS  
 US4885405 A

(73) 특허권자  
**한국화학연구원**  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
**이윤조**  
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 107동 1303호  
 (전민동, 엑스포아파트)  
**배중욱**  
 경기도 수원시 영통구 영통로 111, LG3차아파트  
 301동 1605호 (망포동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**제일특허법인**

전체 청구항 수 : 총 8 항

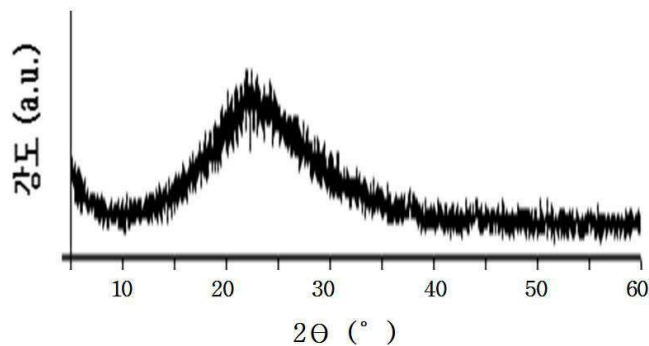
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **메탄올 탈수 반응용 촉매 및 이의 제조방법**

**(57) 요약**

메탄올의 탈수 반응에 의한 디메틸에테르 합성에 사용되는 촉매에 있어서, 균일한 비정질의 실리콘 알루미늄 포스페이트 화합물로 이루어지며 Si/Al 몰비가 0.001 내지 1.2인 메탄올 탈수 촉매는, 약산과 중간산의 밀도를 적절히 증진시킴으로써 높은 촉매활성을 유지하면서도 저급 탄화수소 부산물이 생성되지 않아 높은 수율로 디메틸에테르를 얻게 한다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**전기원**

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 305동 1602호 (전민동, 엑스포아파트)

**김예원**

충청남도 아산시 어의정로 46, 105동 308호 (용화동, 온천마을아파트)

**하경수**

경기도 안양시 만안구 박달동 616-9번지 대림한숲아파트 102동 2호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1105-A1

부처명 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 청정개발 체제(CDM) 사업을 위한 이산화탄소로부터 메탄을 생산기술 개발(이산화탄소 활용을 위한 연구)

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.01.01 ~ 2011.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 조성을 갖는 비정질의 화합물로 이루어지며, 비표면적이 50m<sup>2</sup>/g 이상인, 메탄올 탈수 촉매:

[화학식 1]



상기 식에서, x/y는 0.001 내지 1.2이고, z/y는 0.5 내지 1.5이며,  $m = 2 \times (x + y + z)$  이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 메탄올 탈수 촉매는 3500nm보다 작은 세공(micropore)의 부피가 0.3cc/g 이상인 것을 특징으로 하는, 메탄올 탈수 촉매.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 x/y가 0.005 내지 1이고, 상기 z/y가 0.7 내지 1.2이며, 상기 m는  $m = 2 \times (x + y + z)$ 인 것을 특징으로 하는, 메탄올 탈수 촉매.

**청구항 4**

(a) 알루미늄 전구체 수용액에 실리콘 전구체를 균일하게 혼합한 후 인산계 화합물을 혼합하여 산성 수용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 산성 수용액을 염기성 용액으로 공침시켜 슬러리를 얻는 단계; 및

(c) 상기 슬러리를 극성 유기용매를 이용하여 용매치환하고 건조 및 소성하는 단계를 포함하는, 제1항의 메탄올 탈수 촉매의 제조방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 단계 (a)에서,

상기 알루미늄 전구체, 실리콘 전구체 및 인산계 화합물은, Al : Si : P 의 몰비가 1 : 0.001~1.2 : 0.5~1.5 가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는, 메탄올 탈수 촉매의 제조방법.

**청구항 6**

제4항에 있어서,

상기 단계 (a)에서,

상기 실리콘 전구체가 사염화실리콘, 테트라에틸 오쏘실리케이트, 테트라메틸 오쏘실리케이트, 소듐 실리케이트, 포타슘 실리케이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고;

상기 알루미늄 전구체가 보헤마이트, 수산화알루미늄, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 알루미늄알콕시드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며;

상기 인산계 화합물이 인산, 아인산, 인산수소암모늄, 인산수소나트륨, 인산나트륨, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 메탄올 탈수 촉매의 제조방법.

### 청구항 7

제4항에 있어서,

상기 단계 (b)에서,

상기 염기성 용액은 암모니아수, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산암모늄, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 메탄올 탈수 촉매의 제조방법.

### 청구항 8

제4항에 있어서,

상기 단계 (c)에서,

상기 극성 유기용매는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 에틸아세테이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며;

상기 소성시의 온도는 400 내지 700 °C인 것을 특징으로 하는, 메탄올 탈수 촉매의 제조방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 메탄올 탈수 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

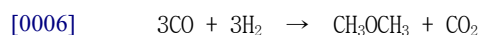
### 배경기술

[0002] 에어로졸 분사제와 화학산업의 기초 원료 물질로서 널리 이용되는 디메틸에테르는 액화석유가스(LPG)와 물성이 유사하고 산소를 함유하여 청정디젤연료로서 앞으로 널리 사용될 가능성이 있어서 이의 제조를 위한 촉매가 개발되고 있다.

[0003] 디메틸에테르의 공업적 제조방법은 크게 두가지로 나눌 수 있다.

[0004] 첫 번째는 합성가스(CO + H<sub>2</sub>)로부터 직접 디메틸에테르를 제조하는 방법(하기 반응식 1 참조)으로서, 여기에는 메탄올 합성촉매와 탈수 촉매를 혼합 사용하는데 메탄올 합성촉매로는 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 주로 사용하며 탈수 촉매로는 제올라이트를 비롯한 고체산 촉매를 사용하고 있다.

[0005] [반응식 1]



[0007] 두 번째는 메탄올을 탈수 반응시켜 합성하는 방법(하기 반응식 2 참조)으로서, 250~450°C의 온도에서 수행되고, 통상 고체산 촉매가 사용된다.

[0008] [반응식 2]



[0010] 디메틸에테르의 제조반응에 일반적으로 사용되는 고체산 촉매로는 감마-알루미나(일본공개특허 제1984-16845호)와 실리카-알루미나(일본공개특허 제1984-42333호)를 들 수 있다. 그러나, 감마-알루미나는 저밀도의 약산점으로 인해 촉매활성이 낮아 고온에서 반응을 진행해야 하므로 공정 효율이 떨어지는 문제점이 있다. 또한,

감마-알루미나는 친수성이어서 물이 표면에 쉽게 흡착될 수 있는데, 이 경우에는 활성점이 감소하여 촉매활성이 저하되므로, 디메틸에테르의 제조공정에 원료로 사용되는 메탄올 중에 물이 포함되어 있을 경우 고체산 촉매의 활성이 현저하게 저하되는 문제점이 발생할 수 있다. 이러한 이유로, 감마-알루미나를 사용하는 디메틸에테르 제조공정에서는 원료인 메탄올 내 물의 함량을 수백 ppm 이하로 낮추어 사용하고 있으나, 합성가스로부터 제조되는 메탄올은 부산물로서 물을 10~20 부피% 함유할 수 있어서 증류공정을 반드시 거쳐야 하는 등 보다 엄격한 물의 제거가 요구되고 있는 실정이다. 한편, 실리카-알루미나 촉매는 강산점이 존재하여 코크가 쉽게 생성되고 메탄, 파라핀, 올레핀 등의 부산물이 생기는 문제가 있다.

[0011] 미국등록특허 제5,753,716호는 합성가스로부터 디메틸에테르 제조시(반응식 1)에 비정질의 알루미늄 포스페이트를 메탄올의 탈수 촉매로 사용하여 기존 감마-알루미나 비해 코크 생성이 적은 것을 개시하고 있다.

[0012] 산촉매에 의하여 메탄올로부터 디메틸에테르를 생성하는 반응은, 디메틸에테르를 거쳐 저급 탄화수소를 얻는 과정의 중간 단계에 해당하는 것으로서, 산촉매의 산점 세기에 따라 촉매의 활성과 선택성이 달라질 수 있다. 예컨대, 강산점을 보유하는 촉매 하에서는 메탄올로부터 디메틸에테르의 형성단계를 거쳐 저급 탄화수소 생성으로의 추가적인 반응이 진행되므로, 디메틸에테르를 최종산물로 얻고자 하는 공정에서는 결과적으로 부산물인 저급 탄화수소류가 생성되고 또한 코크가 생성되어 촉매가 쉽게 비활성화된다. 반면, 산 세기가 너무 약하거나 산 밀도가 너무 적으면 촉매의 활성이 낮아 디메틸에테르로의 전환이 충분치 못할 수 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제1984-16845호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 제1984-42333호
- (특허문헌 0003) 미국등록특허 제5,753,716호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 메탄올의 탈수 반응에 의한 디메틸에테르의 합성시에, 종래보다 촉매 활성이 우수하면서도 저급 탄화수소 부산물이 발생하지 않는, 신규의 메탄올 탈수 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적에 따라, 본 발명은 하기 조성을 갖는 비정질인 화합물로 이루어지며, 비표면적이 50m<sup>2</sup>/g 이상인, 메탄올 탈수 촉매를 제공한다:

[0016] [화학식 1]

[0017] Si<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>P<sub>z</sub>O<sub>m</sub>

[0018] 상기 식에서, x/y는 0.001 내지 1.2이고, z/y는 0.5 내지 1.5이며, m = 2 × (x + y + z)이다.

[0019] 상기 메탄올 탈수 촉매는 (a) 알루미늄 전구체 수용액에 실리콘 전구체를 균일하게 혼합한 후 인산계 화합물을 혼합하여 산성 수용액을 제조하는 단계; (b) 상기 산성 수용액을 염기성 용액으로 공침시켜 슬러리를 얻는 단계; 및 (c) 상기 슬러리를 극성 유기용매를 이용하여 용매치환하고 건조 및 소성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

#### 발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르는 메탄올 탈수 촉매는 약산과 중간산의 밀도를 적절히 증진시킴으로써 높은 촉매활성을 유지하면서도 저급 탄화수소 부산물이 생성되지 않아 높은 수율의 디메틸에테르를 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 얻은 메탄올 탈수 반응용 촉매의 XRD 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0023] 본 발명의 메탄올 탈수 촉매는 균일한 비정질의 실리콘 알루미늄 포스페이트 화합물인 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 실리콘(Si), 알루미늄(Al) 및 인(P) 원소가 산소(O) 원자에 의해 서로 결합된 균일한 조성의 비결정성 산화물 형태를 가질 수 있다.

[0024] 본 발명의 화학식 1의 화합물에 있어서, Al 1몰에 대한 Si의 몰비(x/y)는 0.001 내지 1.2이고, 보다 바람직하게는 0.005 내지 1이며, 특히 0.01 내지 0.6인 것이 가장 좋다. x/y가 0.001 미만일 경우, 적은 양의 Si로 인해 알루미늄 포스페이트의 Si 치환에 의한 약산과 중간산의 밀도 증가가 적어 메탄올의 전환율 증대효과가 미미할 수 있으며, 반면 x/y가 1.2를 초과할 경우에는, 중간산의 밀도가 높아 메탄올 전환반응에서 부산물인 저급 탄화수소가 생성될 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0025] 또한, 본 발명의 화학식 1의 화합물에서 Al 1몰에 대한 P의 바람직한 몰비(z/y)는 0.5 내지 1.5이고, 보다 바람직하게는 0.7 내지 1.2이며, 특히 0.9 내지 1.1인 것이 가장 좋다. z/y가 0.5 미만일 경우, 인의 비율이 적어 촉매가 강산의 실리카-알루미나 특성을 가지게 되므로 메탄올 탈수 반응 중에 생성되는 코크 및 저급 탄화수소 부산물(메탄, 파라핀, 올레핀 등)의 양이 많을 수 있고, z/y가 1.5를 초과할 경우에는, 알루미늄네이트와 결합되지 않는 P가 많아져 물에 녹는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 성분이 형성될 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0026] 아울러, 본 발명의 화학식 1의 화합물에서 산소(O)의 바람직한 몰 수(m)는  $m = 2 \times (x + y + z)$ 이다.

[0027] 본 발명의 메탄올 탈수 촉매는 비표면적이 바람직하게는 50m<sup>2</sup>/g 이상이며, 더욱 바람직하게는 50 내지 300 m<sup>2</sup>/g 이다.

[0028] 또한, 본 발명의 메탄올 탈수 촉매는 직경 3500nm 미만의 세공(micropore)의 부피가 바람직하게는 0.3cc/g 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1.5 cc/g으로서, 세공부피가 이보다 적을 경우 반응물이나 생성물의 이동이 용이하지 않아 반응성이 낮고 촉매 비활성화가 일어날 수 있다.

[0029] 또한, 메탄올 탈수 촉매는 암모니아 승온 탈착법(NH<sub>3</sub>-TPD)에 의한 산 세기 분포도로부터 측정된 약산(150~250℃에서 탈착)의 밀도가 0.5 내지 1.0 mmol/g 이고, 중간산(250~400℃에서 탈착)의 밀도가 0.05 내지 0.25 mmol/g 인 것이 바람직하다.

[0030]

[0031] 이와 같이, 본 발명에 따른 메탄올 탈수 촉매는, 비정질의 실리콘 알루미늄 포스페이트로서 Al 대비 Si와 P의 양을 최적화하여 약산과 중간산의 밀도를 조절함으로써, 메탄올의 탈수 반응에 의해 디메틸에테르를 합성하는 공정에 촉매로 활용될 경우 기존의 감마-알루미나 또는 알루미늄 포스페이트 촉매보다 활성이 우수하면서도 고온에서 저급 탄화수소 부산물의 생성이 억제될 수 있어서 고수율의 생산을 기대할 수 있으며, 단열 반응기에서도 온도상승에 의한 조절불능(run-away) 현상이 발생하지 않고, 강산점이 없어 코크가 거의 발생하지 않으므로 촉매의 수명을 효과적으로 개선할 수 있다.

[0032] 본 발명의 메탄올 탈수 촉매는, (a) 실리콘 및 알루미늄의 전구체, 및 인산계 화합물을 혼합시켜 산성 수용액을 제조하는 단계; (b) 상기 산성 수용액을 염기성 용액으로 침전시켜 슬러리를 얻는 단계; 및 (c) 상기 슬러리를 세정, 여과, 용매치환, 건조 및 소성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

- [0033] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (a)에서는 상기 알루미늄 전구체, 실리콘 전구체 및 인산계 화합물은, Al : Si : P 의 몰비가 1 : 0.001~1.2 : 0.5~1.5 가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 단계 (a)에 사용되는 실리콘, 알루미늄 및 인의 전구체는 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로서 특별히 한정하지 않지만, 바람직하게는, 실리콘 전구체로서 사염화실리콘(SiCl<sub>4</sub>), 테트라에틸 오쏘실리케이트(Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 테트라메틸 오쏘실리케이트(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 소듐 실리케이트(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), 포타슘 실리케이트(K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고; 알루미늄 전구체로서 보헤마이트, 수산화알루미늄, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 알루미늄알콕시드, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며; 인산계 화합물로서 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 아인산(H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>), 인산수소암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 또는 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), 인산수소나트륨(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 또는 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), 인산나트륨(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0035] 상기 단계 (b)의 침전에 사용되는 염기성 용액으로는, 암모니아수, 탄산나트륨(NaHCO<sub>3</sub> 또는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 탄산칼륨(KHCO<sub>3</sub> 또는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 탄산암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 또는 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>), 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH) 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하며, 이에 특별히 한정되지는 않는다.
- [0036] 또한, 상기 단계 (b)에서 촉매 전구체의 침전은 pH 6~9의 범위에서 실시하는 것이 바람직하며, 수득된 슬러리는 20~100℃ 범위에서 30분~24시간 동안 숙성시키는 단계를 거칠 수 있다. 침전 및 숙성 단계에서의 pH가 상기 범위일 때 보다 균일한 조성의 화합물을 수득할 수 있다.
- [0037] 상기 수득된 슬러리는 탈이온수를 사용하여 여과, 원심분리 등의 방법에 의해 세척한다.
- [0038] 이어서 높은 비표면적과 세공부피를 갖는 촉매를 제조하기 위해서 물보다 표면장력이 작은 용매로 치환시키며, 이러한 용매로는 알콜(메탄올, 에탄올 등), 아세톤 및 에틸아세테이트 등을 1종 이상 사용할 수 있다.
- [0039] 마지막으로, 촉매 전구체의 건조 및 소성은 당 업계에서 일반적으로 알려진 방법으로 수행할 수 있는데, 바람직하게는 상온~120℃ 온도 범위에서 건조한 후, 공기 중에서 400~700℃의 온도로 1~48시간 동안 소성할 수 있다. 소성온도가 400℃ 미만인 경우에는 촉매내의 전구체 염을 태우거나 촉매의 산성을 얻기에 불충분할 수 있고, 700℃ 초과일 경우에 촉매의 비표면적, 세공부피 및 산 밀도가 줄어들 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0040] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하지만 본 발명이 이에 한정되지는 않는다.

[0041] **실시예 1**

[0042] **단계 (a)**

[0043] 염화알루미늄(AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 40.0중량부를 탈이온수 200.0중량부와 혼합 및 교반하여 녹인 후, 여기에 테트라에틸 오쏘실리케이트(TEOS, Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 98%) 7.0중량부를 혼합하였다. 이 때 TEOS를 완전히 가수분해시키기 위해 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 용액에 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%) 19.1중량부와 탈이온수 100.0중량부가 혼합된 용액을 첨가 및 교반하여 산성 수용액을 얻었다.

[0044] **단계 (b)**

[0045] 상기 단계 (a)에서 얻은 산성 수용액에 침전제로서 암모니아수(NH<sub>3</sub>, 26~28%) 38.8중량부와 탈이온수 150.0중량부를 섞은 용액을 첨가하여 슬러리를 침전시켰다. 이때 침전된 슬러리는 pH 7이었으며 이 슬러리를 25℃에서 3시간 숙성하였다.

[0046] **단계 (c)**

- [0047] 상기 단계 (b)에서 수득한 숙성된 슬러리를 탈이온수로 여러번 필터링하여 세척한 후, 에탄올로 용매치환하였다. 수득한 필터 케이크를 25℃에서 1차 건조한 뒤, 120℃에서 12시간 동안 충분히 건조시켰다. 이를 공기중에서 3℃/분의 승온속도로 550℃까지 가열하고 이 온도에서 5시간 소성하여, 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제조하였다.
- [0048] **실시예 2**
- [0049] 단계 (a)에서 TEOS(98%)를 3.5중량부로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 절차로 실시하여, 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제조하였다.
- [0050] **실시예 3**
- [0051] 단계 (a)에서 TEOS(98%)를 17.6중량부로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 절차로 실시하여, 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제조하였다.
- [0052] **실시예 4**
- [0053] 단계 (a)에서 인산(85%)를 15.3중량부로 사용하고, 단계 (b)에서 암모니아수(26~28%)를 36.9중량부로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 절차로 실시하여, 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제조하였다.
- [0054] **실시예 5**
- [0055] 단계 (a)에서 인산(85%)를 22.9중량부로 사용하고, 단계 (b)에서 암모니아수(26~28%)를 40.7중량부로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 절차로 실시하여, 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제조하였다.
- [0056] **실시예 6**
- [0057] 단계 (b)에서 슬러리의 숙성을 80℃에서 3시간 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 절차로 실시하여, 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제조하였다.
- [0058] **비교예 1**
- [0059] 단계 (a)로서, 염화알루미늄( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 40.0중량부를 탈이온수 200.0중량부와 혼합 및 교반하여 녹인 후, 이 용액을 인산(85%) 19.1중량부와 탈이온수 100.0중량부와 섞은 용액을 혼합하여 교반하였다. 이후 단계 (b) 및 (c)는 상기 실시예 1과 동일한 절차로 실시하여, 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제조하였다.
- [0060] **비교예 2**



[0061] 단계 (a)로서, 염화알루미늄( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 40.0중량부를 탈이온수 300.0중량부와 혼합 및 교반하여 녹인 후, 여기에 TEOS(98%) 52.7중량부를 혼합하고, 상온에서 5시간동안 교반하여 TEOS를 완전히 가수분해시켰다. 수득한 용액에 인산(85%) 19.1중량부와 탈이온수 100.0중량부가 혼합된 용액을 첨가하여 교반하였다.

[0062] 이후 단계 (b) 및 (c)는 상기 실시예 1과 동일한 절차로 실시하여, 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제조하였다.

[0063] **비교예 3**

[0064] 단계 (c)에서 극성 유기용매에 의한 용매치환을 실시하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 절차로 실시하여, 메탄올 탈수 반응용 촉매를 제조하였다.

[0065] **비교예 4**

[0066] 보헤마이트(Catapal B, Vista,  $\text{AlO}(\text{OH})$ , 75중량%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )를 550℃에서 5시간 소성하여 비교 촉매인 감마-알루미나를 제조하였다.

[0067] 상기 실시예 및 비교예에서 얻은 각각의 촉매에 대해 다음과 같이 평가하였다.

[0068] **시험예 1: XRD 분석**

[0069] 상기 실시예 1에서 얻은 비정질의 촉매에 대해 X선-회절(XRD) 분석을 실시하여 도 1에 결과를 나타내었다. 도 1을 볼 때, 본 발명의 촉매는 결정성 물질에서 볼 수 있는 피크가 나타나지 않아 비정질의 물질임을 알 수 있다.

[0070] **시험예 2: BET 비표면적 및 세공 부피 측정**

[0071] 액체질소 온도에서 질소 등은 흡-탈착법에 의해 BET 비표면적 및 세공 부피를 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0072] **시험예 3: 산밀도 측정**

[0073] 암모니아 승온탈착법( $\text{NH}_3$ -TPD)에 의한 산 세기 분포도로부터 적분하여 측정하였다. 시료를 먼저 500℃에서 진공처리한 후, 100℃에서 암모니아를 흡착시킨 후 이 온도에서 30분간 스위핑(sweeping)하였다. 이를 He 가스 하에서 승온하여 탈착되는 암모니아를 TCD 검출기를 이용하여 측정하였다. 150~250℃ 범위에서 탈착되는 암모니아를 측정하여 약산의 밀도를 평가하였고, 250~400℃ 범위에서 탈착되는 암모니아를 측정하여 중간산의 밀도를 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0074] **시험예 4: 메탄올 탈수 촉매 효과 평가**

[0075] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각각의 촉매를 압축해서 펠렛으로 만들고, 약 1mm 크기로 파쇄-분급한 뒤, 이 중 1g을 취하여 고정층 반응기에 충전하였다. 300℃ 및 10기압 조건하에서 상기 반응기의 촉매층에 메탄올을 10 h<sup>-1</sup>의 액체공간속도(LHSV; liquid hourly space velocity)로 통과시켰다. 반응이 완료된 후 메탄올의 탈수 반응에 의해 얻어진 디메틸에테르의 수율을 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	촉매 몰비 (Al:Si:P)	비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	세공 부피 (cc/g)	산 밀도(mmol/g)		디메틸에테르 수율(%)	탄화 수소 부산물
				약산	중간산		
실시예 1	1: 0.2 : 1	127	0.73	0.615	0.158	81.2	-
실시예 2	1: 0.1 : 1	130	0.72	0.573	0.085	78.1	-
실시예 3	1: 0.5 : 1	146	0.83	0.608	0.209	82.5	-
실시예 4	1: 0.2 : 0.8	133	0.72	0.623	0.187	80.1	-
실시예 5	1: 0.2 : 1.2	115	0.77	0.602	0.106	78.5	-
실시예 6	1: 0.2 : 1	110	0.80	0.597	0.143	81.5	-
비교예 1	1: 0 : 1	136	0.83	0.463	0.024	42	-
비교예 2	1: 1.5 : 1	105	0.74	0.512	0.267	82.4	발생
비교예 3	1: 0.2 : 1	45	0.15	0.215	0.053	15	-
비교예 4	1: 0 : 0	236	0.23	0.121	0.150	61	-

[0077]

[0078] 상기 표 1에서 보듯이, 본 발명에 따르는 실시예 1~6의 촉매는 BET 비표면적이 100m<sup>2</sup>/g 이상이고 세공 부피도 0.7cc/g 이상으로 세공이 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 알루미늄 포스페이트에 실리콘이 치환됨으로써 중간산의 양이 적절히 증가하였음을 알 수 있다. 그 결과 고수율의 디메틸에테르가 합성되었으며, 저급 탄화수소 부산물도 발생하지 않았다.

[0079] 한편, 비교예 1과 같이 치환된 실리콘이 없을 경우, 중간산의 세기가 매우 약해 촉매의 반응활성이 떨어지므로 디메틸에테르의 수율이 낮음을 알 수 있다.

[0080] 또한, 이와 반대로 비교예 2와 같이 치환된 실리콘이 너무 많을 경우, 중간산의 세기가 커져 부산물인 저급 탄화수소(주로 메탄)가 많이 생성되고 촉매에 코크가 생성되는 부작용이 관찰되었다.

[0081] 또한, 비교예 3과 같이 촉매제시 극성 유기용매에 의한 용매치환을 실시하지 않은 경우, 건조과정에서 물의 높은 표면장력에 의해 촉매입자가 뭉치게 되어 비표면적과 세공부피가 작은 고밀도(dense)의 촉매가 형성됨에 따라 촉매 활성이 매우 떨어져 디메틸에테르의 수득량이 적었다.

[0082] 아울러, 메탄올 탈수 반응에 의해 디메틸에테르를 제조하는 기존의 상용촉매인 비교예 4의 감마-알루미나는 세공 부피 및 약산 세기가 작아 만족할 만한 수율이 나타나지 않았다.

도면

도면1

