



합성가스로부터 디메틸에테르 직접 합성

김송형 · 강영구 · 신기석 · 안성환 · *함현식

명지대학교 공과대학 화학공학과

(2009년 5월 12일 접수, 2009년 6월 26일수정(1차), 2009년 7월 21일 수정(2차), 2009년 7월 21일 채택)

Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas

Song Hyoung Kim · Young Gu Kang · Ki Seok Shin

Sung Hwan Ahn · *Hyun Sik Hahm

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received 12. May. 2008, Revised(1st) 26. June. 2009, Revised(2nd) 21. June. 2009, Accepted 21. June. 2009)

요 약

하이브리드 촉매를 이용하여 합성가스로부터 디메틸에테르(DME)를 1단계 공정으로 합성하였다. 하이브리드 촉매는 메탄올 합성반응을 위하여 Cu-ZnO-Al₂O₃, 메탄올 탈수반응을 위하여 aluminum phosphate 혹은 H₃PO₄-modified γ -alumina로 구성되었다. 제조한 촉매들은 XRD, BET, SEM, FT-IR, NH₃-TPD를 이용하여 특성분석을 하였다. XRD 분석을 통해 aluminum phosphate가 잘 합성 되었음을 알 수 있었다. BET 분석을 통해 aluminum phosphate의 비표면적이 P/Al의 비에 따라서 달라짐을 확인할 수 있었다. 반응실험 결과 메탄올 탈수 촉매로 사용된 aluminum phosphate의 P/Al의 비가 1.2인 하이브리드 촉매에서 55%의 CO 전환율과 70%의 DME 선택도를 보여 주었다. γ -alumina를 인산으로 처리한 경우 촉매활성 감소를 막을 수 있었다. 하지만 85%의 진한인산으로 처리한 경우에는 촉매 활성 및 DME 선택도가 낮아짐을 확인할 수 있었다.

Abstract - Dimethyl ether(DME) was synthesized from synthesis gas by a one-step process in which a hybrid catalyst was used. The hybrid catalyst consisted of Cu-ZnO-Al₂O₃ for the methanol synthesis reaction and aluminum phosphate or H₃PO₄-modified γ -alumina for the methanol dehydration reaction. The prepared catalysts were characterized by XRD, BET, SEM, FT-IR and NH₃-TPD. From the XRD analysis, it was verified that the aluminum phosphate was successfully synthesized. The specific surface areas of the synthesized aluminum phosphates were varied with the ratio of P/Al. The hybrid catalyst in which P/Al ratio of the aluminum phosphate was 1.2 showed the highest CO conversion of 55% and DME selectivity of 70%. There was no remarkable decrease in catalytic activity with the phosphoric acid treatment of γ -alumina. However, when treated with concentrated phosphoric acid(85%), the catalytic activity and DME selectivity decreased.

Key words : dimethyl ether(DME), synthesis gas, direct DME synthesis, acid catalyst

1. 서 론

지구상에 널리 매장되어 있는 천연가스는 석유의 고갈에 직면해 있는 인류에게 대체에너지로서

중요한 위치를 점하고 있다[1]. 천연가스로부터 합성가스를 생산하고 이 합성가스로부터 디메틸에테르(DME)를 생산하는 것은 대체연료 개발의 차원에서 중요한 연구이다[2].

DME는 가장 간단한 에테르로서, 초기에는 메탄올의 정제과정 중 DME를 분리하여 생산되어 왔으나, 최근에는 거의 대부분 메탄올의 탈수반응으로

*주저자:hahm@mju.ac.kr

생산되고 있으며, 그 생산량은 점차 증가될 것으로 전망된다[3-4].

DME는 LPG의 주성분인 부탄, 프로판과 비슷한 성질을 가지고 있으므로 LPG의 대체연료로 바로 이용될 수 있다. 또, DME는 디젤의 장점인 높은 세탄가(55~60)를 가지고 있으며, 디젤의 단점인 매연방출이 적다는 점 때문에 디젤의 대체연료로도 이용될 수 있다[5-6].

DME는 지금까지 두 단계 공정, 즉 합성가스로부터 메탄올을 제조한 후 이 메탄올의 탈수 반응에 의하여 공업적으로 생산되고 있다. 그러나 이 두 공정을 하나의 공정으로 합치면 매우 경제적이기 때문에 이를 위한 연구가 다양하게 진행되고 있다 [7-8].

이를 위하여 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수촉매를 혼합한 hybrid catalyst를 이용한 연구가 많이 진행되고 있다[9]. 메탄올 합성촉매로는 이미 상용화된 Cu-ZnO-Al₂O₃ 촉매가 주로 이용되며, 메탄올 탈수촉매로는 다양한 산성촉매가 이용되고 있다 [10].

본 연구는 hybrid catalyst를 이용하여 합성가스로부터 1단계 공정을 통하여 DME를 직접 합성하여 보았다. 아울러 메탄올 탈수촉매의 산성도 영향, hybrid catalyst의 혼합비 및 무기산 처리의 영향 등을 조사하여 보았다.

II. 실험

2.1. 촉매제조

촉매 제조를 위한 전구체들을 Table 1에 나타내었다. Cu, Zn, Al은 물에 대한 용해성이 뛰어나고, 소성할 시에 불순물 제거가 용이한 전구체들을 사용하였다. 또한 침전법으로 촉매 제조 시 pH 조절과 효과적 침전을 위해 Na₂CO₃와 NH₄OH를 사용하였다. 기존의 연구결과에 따르면 침전법으로 제조된 Cu-ZnO-Al₂O₃ 촉매의 경우, 몰 비로서 6:3:1에서 가장 좋은 전환율과 수율을 보이는 것으로 발표되었기 때문에 메탄올 합성 촉매로서 제조하여 사용하였다[11]. 또한 aluminum phosphate 촉매는 P/Al 비가 1.0, 1.2, 1.3, 1.4 1.5가 되도록 제조하였다.

2.1.1. Cu-ZnO-Al₂O₃ 메탄올 합성촉매 제조

메탄올 합성 촉매(Cu-ZnO-Al₂O₃)의 제조를 위해 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O{72.42 g}, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O{44.61 g}, Al(NO₃)₃ · 6H₂O{18.75 g}을 넣어 수용액 상태로 만든 후 교반시켜 주었다. Na₂CO₃를 수용액 상태로 만들어서 침전제로 사용하였다. 위의 두 가지

수용액을 약 70℃에서 pH 7-8을 유지하면서 공침시켜 주었고, 공침 후 약 2시간 동안 교반하면서 숙성시켜 주었다. 여과와 세척을 거친 침전물들을 상온에서 12시간동안 건조 후 400℃에서 4시간동안 소성시켜 주었다. 이러한 과정을 거쳐 메탄올 합성 촉매인 Cu-ZnO-Al₂O₃를 제조하였다.

2.1.2. Aluminum phosphate 메탄올 탈수 촉매 제조

Aluminum phosphate 메탄올 탈수촉매 제조를 위해 Al(NO₃)₃ · 9H₂O {37 g}을 281.25 ml의 증류수에 넣고 교반시켜 수용액 상태로 만든 후 P/Al의 비에 따라 인산 9.5, 10.45, 11.4, 12.35, 13.3 및 14.25 g을 위의 수용액에 첨가하여 각각 교반시켜 주었다. 또한 NH₄OH 수용액을 침전제로 사용하였다. NH₄OH 수용액을 혼합하여 pH 9.0을 유지하면서 공침시켰다. 공침 후 약 15분간 교반하면서 숙성시켰다. 공침된 촉매 전구체는 여과 및 증류수로 수세하였다. 여과 및 세척을 거친 침전물들은 110℃에서 6시간 동안 건조 후 600℃에서 2시간 동안 소성시켜 주었다. 이러한 과정을 거쳐 aluminum phosphates 촉매를 제조하였다.

2.1.3. Phosphoric acid-modified γ-alumina 메탄올 탈수 촉매 제조

Phosphoric acid-modified γ-alumina 메탄올 탈수촉매 제조는 tablet 형태의 γ-alumina를 17, 34, 85% 인산 용액에 1 h 동안 담근 후 100℃에서 5시간동안 건조하여 제조하였다. 그 후 500℃에서 2시간동안 소성시켰으며, 0.5 mm 크기로 분쇄하여 사용하였다.

Table 1. Precursor materials for catalysts preparation.

Catalysts	Preparation Methods	Precursor Chemicals
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (mol ratio=6:3:1) Coprecipitation	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (Shimakyu's Pure Chemicals) Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (Hayashi Chemicals) Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (Junsei Chemicals)
Aluminum phosphate	Coprecipitation	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (Junsei Chemicals) Phosphoric acid

2.2. 반응실험 및 분석

2.2.1. 실험장치

반응기는 packed bed reactor로 길이가 42 cm, 직경은 3/8 in인 원통 SUS관을 사용하였으며, 촉매는 0.2 g으로 촉매 층 상하에 유리섬유를 채워서 고정시켰으며, 반응기 외벽에 열전대를 설치하여 온도를 조절하였다.

촉매 층의 반응온도는 자동온도 조절기를 이용하여 조절하였으며, 각 가스의 유입압력은 20 bar로 유지시켰다. 각 가스의 유속은 MFC(mass flow controller)를 이용하여 조절하였으며, 전체 유속의 보정을 위해 반응기 출구에 비누거품 유량계를 설치하였다. 또한 반응물 및 생성물의 분석을 위하여 반응기와 온라인으로 연결된 GC(Donam GC 6200D, (TCD)와 Yongin 680D, FID)를 사용하였다. 분석을 위한 GC 칼럼 충전물은 Carbosphere (for TCD) 및 Porapak Q(for FID)를 이용하였다.

2.2.2. 반응실험

DME 합성을 위한 반응은 20 bar, 250 °C, 반응물 비(H₂/CO = 2), 총유량 75 mL/min, 촉매량 0.2 g으로 수행하였다. 실험방법은 먼저 촉매 0.2 g을 반응기에 채운 후 H₂ (5%)를 200 °C에서 2시간동안 흘려보내면서 환원시켜 주었다. 각 가스의 유입되는 압력은 반응기 압력보다 5 ~ 6 bar정도 높게 하여 가스가 원활히 공급되도록 하였다. 반응온도는 오차 범위 ±3 °C 에서 조절하였고, 반응기 출구 쪽에는 back pressure regulator를 설치하여 반응기 내부의 압력을 조절하였으며, 수분을 제거하기위해 silica gel을 이용하였다.

2.2.3. 자료 분석

유입된 반응기체는 CO와 H₂였으며, 이때 생성물은 이산화탄소, 메탄올, 디메틸에테르, 물 그리고 미 반응된 일산화탄소와 수소였다. 이때 생성된 수분들은 silica gel을 채운 moisture trap을 이용하여 제거하였다. 이 때문에 물의 분석 피크가 나오지 않기 때문에 각각 calibration curve를 이용하여 피크 면적을 몰로 환산하고 총 유출유속에 물분율을 곱한 후 다시 몰로 환산하여 유입몰수와 유출몰수로 아래와 같이 전환율과 선택도를 계산하였다.

$$\text{CO Conversion} = \frac{[n_{co}]_{in} - [n_{co}]_{out}}{[n_{co}]_{in}} \times 100$$

$$\text{DME Selectivity} = \frac{2n_{DME}}{2n_{DME} + n_{MeOH} + n_{co_2}} \times 100$$

이 식에서, n_{CO} = mols of CO; n_{DME} = mols of DME; n_{MEOH} = mols of methanol; n_{CO_2} = mols of CO₂.

III. 결과 및 고찰

3.1. Aluminum phosphate의 P/Al 비에 따른 물성 및 활성 변화

3.1.1. 촉매 특성화 분석

합성가스로부터 DME를 직접 합성하기 위한 메탄올 탈수 고체산 촉매로 이용하기 위하여 aluminum phosphate를 제조하였다. 촉매제조 시 P/Al의 비를 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5로 변화시켰다. 제조한 촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 촉매 제조 시 P/Al의 비에 관계없이 모든 촉매가 2θ 값 23° 부근에서 aluminum phosphate의 tetrahedral structure를 고유 피크를 나타내었다[12-13]. 이로서 aluminum phosphate가 잘 합성되었으며, 제조 시 P/Al의 비가 결정 구조에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

BET 분석을 통하여 P/Al = 1.0~1.3인 aluminum phosphate 촉매의 비표면적을 조사하여 보았으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 P/Al의 비에 따른 비표면적은 약 130~150 m²/g 정도로 큰 차이는 보이지는 않았으나, P/Al의 비가 1.2인 경우에 가장 큰 152 m²/g의 비표면적을 나타내었다. P/Al의 비에 따른 비표면적의 차이를 조사해 보기 위하여 SEM 사진을 찍어 보았으나 SEM 사진 상에서는 광목할만한 차이를 발견할 수 없었다. 그러나 뒤에서 언급될 반응실험 결과 P/Al의 비가 1.2인 경우, 즉 비표면적이 큰 경우 가장 좋은 CO 전환율 및 DME 선택도를 나타내었다.

P/Al 비에 따른 촉매 표면 구조를 조사하기 위하여 SEM 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 촉매는 600 °C에서 2시간 소성하였고, 10,000 배의 비율로 측정하였다. SEM 사진에서 P/Al비에 따른 광목할만한 차이는 발견되지 않았다.

Table 2. Specific surface areas of fresh AlPO₄ catalysts.

Aluminum phosphate	[P/Al] ratio			
	1.0	1.1	1.2	1.3
Surface area(m ² /g)	137	134	152	127

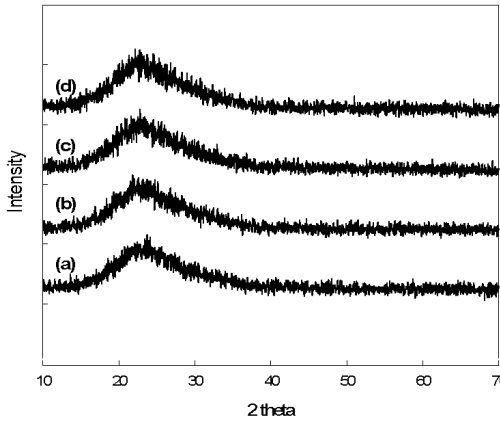


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of fresh AlPO_4 catalysts: (a) P/Al=1.0, (b) P/Al=1.1, (c) P/Al=1.2, (d) P/Al=1.3.

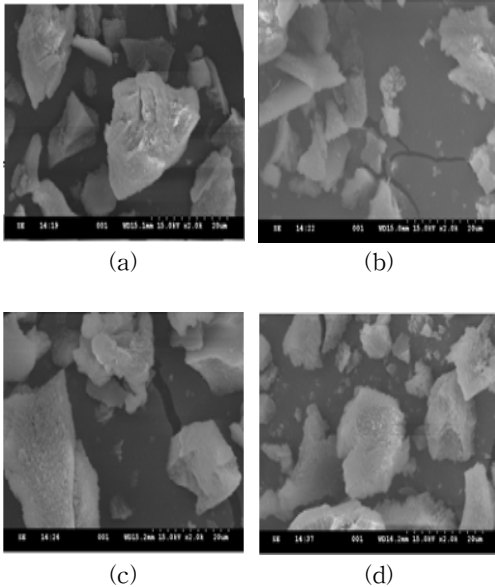


Fig. 2. SEM images of fresh AlPO_4 catalysts: (a) P/Al=1.0, (b) P/Al=1.1, (c) P/Al=1.2, (d) P/Al=1.3.

P/Al 비를 변화시키면서 제조한 aluminum phosphate 촉매들의 FT-IR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. P/Al 비가 증가함에 따라 대체로 Al-OH group들(3500 cm^{-1})의 피크가 증가함을 보여 주었다. 1640 cm^{-1} 의 피크는 aluminum 표면의

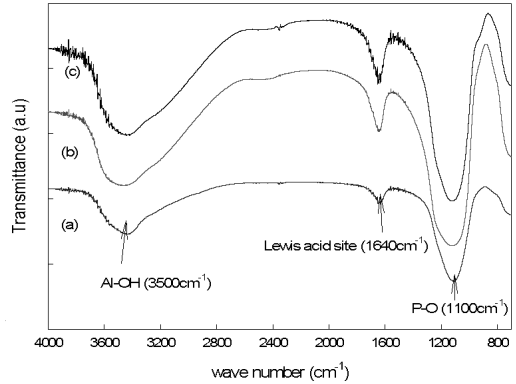


Fig. 3. FT-IR spectra of fresh AlPO_4 catalysts: (a) P/Al=1.0, (b) P/Al=1.1, (c) P/Al=1.2.

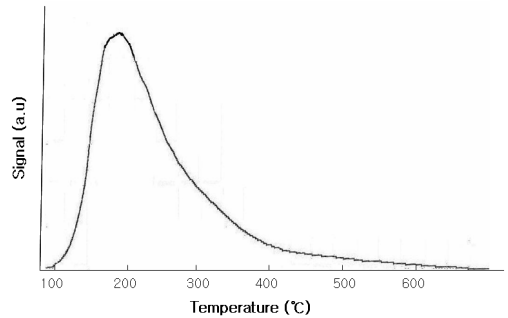


Fig. 4. NH_3 -TPD curve of fresh AlPO_4 catalyst (P/Al=1.2).

Lewis 산점들을 나타낸 것이며, 1100 cm^{-1} 영역의 피크는 P-O vibration에 의한 것이다. 이로부터 [P/Al]의 비가 증가할수록 Lewis 산점과 Al-OH group이 증가함을 알 수 있었다.

제조한 촉매의 산성도 특성을 조사해 보기 위하여 [P/Al]=1.2인 aluminum phosphate 촉매의 NH_3 -TPD 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. $200\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 정상을 갖는 암모니아 탈착 피크가 나타났다. 산재기가 강할수록 높은 온도에서 암모니아의 탈착 피크가 나타난다. 따라서 aluminum phosphate가 메탄올의 탈수촉매로서 적당한 산재기를 갖는 촉매임을 알 수 있었다.

3.1.2. 반응실험

Hybrid 촉매(Cu-Zn- Al_2O_3 + aluminum phosphate) 상에서 합성가스로부터 DME를 직접 합성하는 실험을

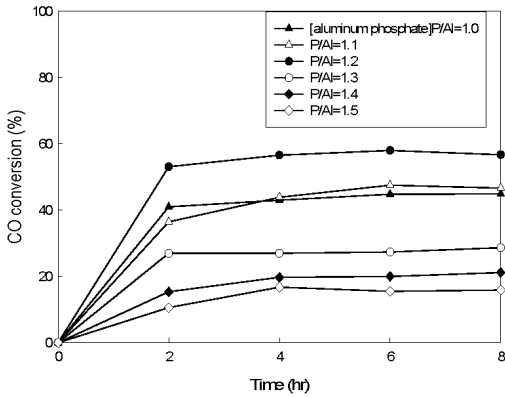


Fig. 5. Effect of P/Al ratio on CO conversion for direct DME synthesis over hybrid catalysts at 20 bar, 250 °C, $H_2/CO = 2$, flow rate = 75 mL/min.

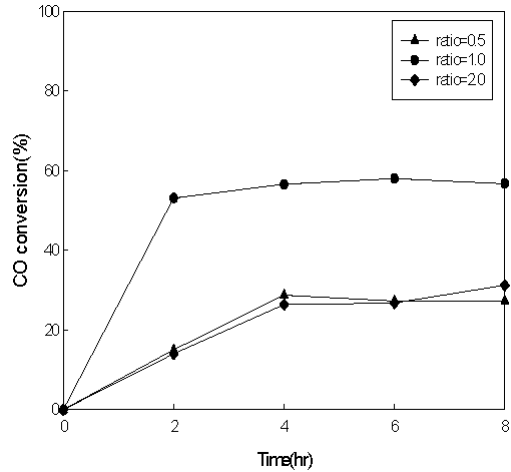


Fig. 7. Effect of weight ratio (methanol synthesis catalyst/methanol dehydration catalyst) on CO conversion at 20 bar, 250 °C, $H_2/CO = 2$, flow rate = 75 mL/min.

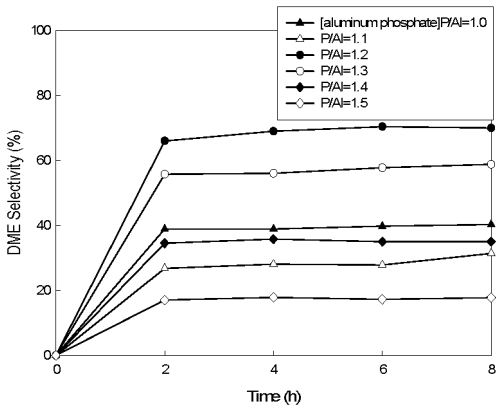


Fig. 6. Effect of P/Al ratio on DME selectivity for direct DME synthesis over hybrid catalysts at 20 bar, 250 °C, $H_2/CO = 2$, flow rate = 75 mL/min.

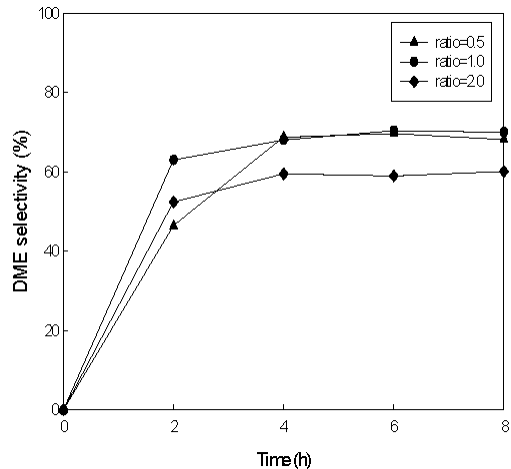


Fig. 8. Effect of weight ratio (methanol synthesis catalyst/methanol dehydration catalyst) on DME selectivity at 20 bar, 250 °C, $H_2/CO = 2$, flow rate = 75 mL/min.

수행하였으며, aluminum phosphate의 P/Al 몰비에 따른 CO 전환율 및 DME 선택도를 Figs. 5-6에 나타내었다.

Fig. 5를 보면 P/Al=1.2인 aluminum phosphate를 메탄올 탈수 촉매로 이용한 경우 가장 높은 약 55%의 CO 전환율을 나타내었다. 이 결과를 앞의 여러 분석 결과들과 관련하여 고려해 볼 때 표면적이 가장 중요한 요소임을 알 수 있었다.

Fig. 6의 DME 선택도를 살펴보면, P/Al의 비가 1.2인 경우 약 70%, 1.3인 경우 약 58%를 보였다.

이상의 두 결과들을 종합할 때 P/Al의 비가 1.2인 경우 CO의 전환율 및 DME의 선택도가 가장 높게 나타났으며, 이로부터 산촉매의 표면적이 중요한 요소임을 알 수 있었다.

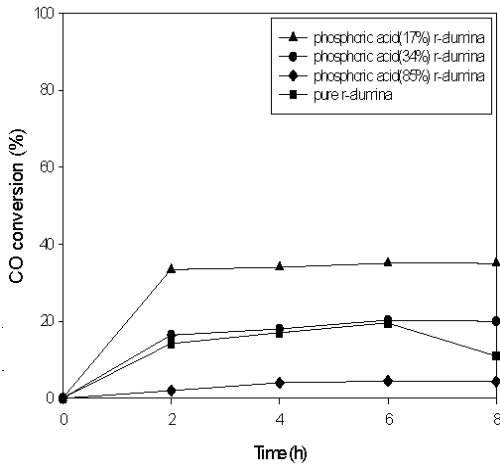


Fig. 9. Effect of phosphoric acid modification on CO conversion in the DME synthesis at 20 bar, 250 °C, H₂/CO = 2, flow rate = 75 mL/min.

3.2. 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수촉매의 혼합비 대한 영향

Cu-ZnO-Al₂O₃의 몰 비가 6:3:1인 메탄올 합성촉매와 P/Al의 비가 1.2인 메탄올 탈수촉매 aluminum phosphate를 물리적으로 혼합하여 제조한 hybrid catalyst에서 양 촉매의 중량 비에 따른 촉매활성을 Figs. 7-8에 나타내었다.

Fig. 7을 보면 중량비가 1.0인 경우 약 55% 정도의 CO 전환율을 보였으며, 비가 0.5 및 2.0인 경우 약 20% 정도의 CO 전환율을 나타내었다. 일반적으로 중량비가 클수록 CO 전환율이 클 것으로 기대된다. 그러나 이 비가 1.0일 때 전환율이 제일 크게 나타났다. 이는 후속반응이 앞 반응에 영향을 미치는 것을 의미한다. 따라서 이 중량비가 1.0일 때 최고의 CO 전환율을 얻을 수 있었다.

Fig. 8에서 촉매의 비가 0.5 및 1.0인 경우 약 70%, 2.0인 경우 약 55%의 DME 선택도를 나타내었다. DME의 선택도에 약간의 차이는 있었지만 큰 차이는 없다고 볼 수 있다. 따라서 하이브리드 촉매에서 촉매의 혼합비가 DME의 선택도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단할 수 있다.

이상의 결과들을 종합해보면, 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수촉매의 양이 같은 경우 55%의 CO 전환율과 70%의 높은 DME 선택도를 얻을 수 있었다. 따라서 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수촉매의 양이 같은 경우 가장 활성적인 하이브리드 촉매 구성임을 알 수 있었다.

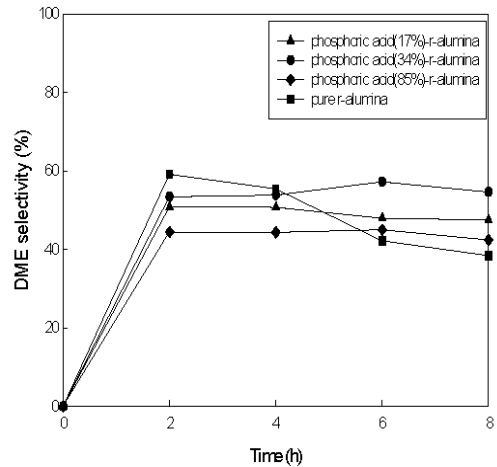


Fig. 10. Effect of phosphoric acid modification on DME selectivity in the DME synthesis at 20 bar, 250 °C, H₂/CO = 2, flow rate = 75 mL/min.

3.3. γ -alumina의 phosphoric acid modification의 영향

DME 합성에서 메탄올 탈수촉매로 γ -alumina를 이용하는 경우 반응시간에 따라 활성이 급격히 감소하는 경향이 있는 것으로 알려져 있다[14]. 이를 막기 위하여 인산으로 처리하여 활성 변화를 검토하여 보았다.

Fig. 9에 처리한 인산의 농도에 따른 CO 전환율을 나타내었다. 17% 인산으로 처리한 경우 가장 높은 35%의 CO 전환율을 나타내었으며, 처리한 인산의 농도가 증가할수록 CO 전환율은 감소하는 경향을 보여주었다. 17% 인산으로 처리한 경우 처리하지 않은 pure γ -alumina보다 높은 CO 전환율을 나타내었다.

Fig. 10에 인산의 농도에 따른 DME 선택도를 나타내었다. Pure γ -alumina의 경우 예상대로 초기에는 높은 DME 선택도를 보이다가 시간에 따라 선택도가 감소함을 볼 수 있었다. 인산 처리로 인하여 본 실험의 범위에서는 촉매 활성 감소는 관찰되지 않았으며, 처리한 인산의 농도가 진한 경우(85%) DME 선택도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이로부터 적당한 농도의 인산 처리를 통하여 γ -alumina의 활성감소 없이 메탄올 탈수촉매로 이용 가능성을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

메탄을 합성촉매로 Cu-ZnO-Al₂O₃, 메탄을 탈수 촉매로 aluminum phosphate 및 phosphoric acid modified γ -alumina를 이용하여 합성가스로부터 DME를 직접합성하는 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Aluminum phosphate가 잘 합성되었으며, 합성 시 P/Al의 비에 따라서 비표면적이 변함을 확인할 수 있었다.

2) 메탄을 탈수촉매로서 aluminum phosphate [P/Al]=1.2를 이용한 경우 55 %의 CO 전환율, 70%의 DME 선택도를 얻을 수 있었다.

3) 메탄을 합성촉매와 메탄을 탈수촉매 (aluminum phosphate)의 질량비가 1:1인 경우 가장 높은 CO 전환율 및 DME 선택도를 나타내었다.

4) 인산이 처리된 γ -alumina를 메탄을 탈수촉매로 이용한 경우 활성의 감소를 막을 수 있었으며, 처리한 인산의 농도가 진한 경우(85%) CO 전환율 및 DME 선택도가 감소함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

[1] Lewis, R.J. *Hawley's condensed chemical dictionary*, 12th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 810 (1993)

[2] Semelsberger, T., R. Borup and H. Greene, "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", *J. Power Sources*, 156, 497-511 (2006)

[3] Wang, S., D. Mao, X. Guo, G. Wu and G. Lu, "Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO - TiO₂ - ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts", *Catalysis Communications* **10(10)**, 1367-1370 (2009)

[4] Reubroycharoen, P., S. Teppood, T. Vitidsant, C. Chaiya, S. Butnark and N. Tsubaki, "A novel, low temperature synthesis method of dimethyl ether over Cu-Zn catalyst based on self-catalysis effect of

methanol", *Topics in Catalysis*, **52(8)**, 1079-1084 (2009)

[5] Bae, J. W., Kang, S. H. Kang, Y. J. Lee, Jun, K. W. Jun, "Synthesis of DME from syngas on the bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified ferrierite: Effect of Zr content", *Applied Catalysis, B: Environmental*, **90(3-4)**, 426-435 (2009)

[6] Shikada, T., F. Fujimoto, M. Miyaucki and H. Tomiha, "Vapor phase carbonylation of dimethyl ether and methyl acetate with nickel-active carbon catalysts", *Appl. Catal.*, **7**, 361- 367 (1983)

[7] Kim, J.H., M.J. Park, S.J. Kim, O.S. Joo and K.D. Jung, "DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5, *Appl. Catal.*, **A 264**, 37-42 (2004)

[8] Ge, Q., Y. Huang, F. Qiu and S. Li, "Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether", *Appl. Catal.*, **A167**, 23-29 (1998)

[9] Sun, K., W. Lu, F. Qiu, S. Liu and X. Xu, "Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance", *Appl. Catal.*, **A252**, 243-250 (2003)

[10] Xu, M., J.H. Lunsford, D.W. Goodman and A. Bhattacharyya, "Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts", *Appl. Catal.*, **A149**, 269-275 (1997)

[11] European Patent Application, EP1 174 408 A1 (23. 01. 2003)

[12] Ereña, J. *Ph. D. Thesis*, University of the Basque Country, Bilbao, Spain (1996)

[13] Huang, Y., R. Richer and C. W. Kirby, *J. Phys. Chem.*, **B 107**, 1326-1334 (2003)

[14] Kanai, Y., T. Wanatabe, T. Fujitani, M. Saito, J. Nakamura and T. Vchijima, *Energy Convers. Mgmt*, **36**, 6-10 (1995)