

세리아 첨가 제올라이트 촉매를 이용한 디메틸 에테르 합성

김보경* · 고재천* · 김범식* · 한명완†

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
*한국화학연구원 그린화학연구단
305-600 대전광역시 유성구 장동 100
(2010년 9월 2일 접수, 2010년 10월 2일 채택)

Dimethyl Ether Formation Using a Zeolite Catalyst Impregnated with Ceria

Bo-kyung Kim*, Jaechon Koh*, Beom-sik Kim* and Myungwan Han†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
*Green Chemistry Research Division, KRICT, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 2 September 2010; accepted 2 October 2010)

요 약

디메틸 에테르(DME)는 최근 청정 연료로서 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 메탄올 탈수반응을 통한 디메틸 에테르(DME)의 제조에 대하여 조사하였다. 이때 촉매는 제올라이트 계열인 고체산 촉매를 이용하였다. 조촉매로서 세리아가 반응전환율뿐만 아니라 DME 생성 선택도도 증가시키는 것을 발견하였다. 실리카/알루미나의 조성비와 촉매 표면의 세리아의 무계함량을 변화시켜 최적의 촉매를 선정하였다. 5 wt%의 세리아가 첨가된 ZSM5-30의 DME에 대한 반응선택성이 가장 뛰어났으며, 이 촉매는 메탄올 내에 포함되어 있는 수분의 영향을 거의 받지 않았다. 마이크로 반응기에서 얻은 데이터를 가지고 반응 속도식을 구하였다.

Abstract – Dimethyl ether draws an attention as a green fuel in recent years. In this study, we investigated dehydration of methanol to produce DME using solid-acid catalysts, a series of zeolite. We found that ceria took a role of promoting the reaction conversion as well as selectivity of DME formation as a cocatalyst to the zeolite catalyst. We varied Si/Al ratio and ceria percentage on the surface of the catalyst to get high performance catalyst. ZSM5-30 with 5 wt% ceria on the surface was found to have excellent DME selectivity and to be little influenced by water content in methanol feed. We proposed a reaction model and obtained kinetic parameters for the DME formation using the catalyst based on experimental results using a microreactor.

Key words: Dimethyl Ether, Methanol, Dehydration, Zeolite Catalyst, Ceria Cocatalyst

1. 서 론

에너지 소비의 증가, 원유보유고의 급속한 감소와 더욱 엄격해져 가는 환경규제치로 인해 대체연료의 개발이 점점 중요시되어 가고 있다. 대체연료 중 하나로 촉망받고 있는 디메틸 에테르(dimethyl ether, DME)는 프로판, 부탄과 같은 액화가스로 상온 상압에서 가스지만 6 kg/cm²의 가압 또는 -25 °C의 저온에서 용이하게 액화되며, 독성이 없는 환경 친화적인 청정에너지이다. 옥탄 넘버는 55~60으로 디젤연료의 옥탄 넘버 40~55에 비해 상당히 높은 편이며 높은 휘발도를 가지고 있고, 프로판이나 부탄과 같은 특성을 갖으나 훨씬 낮은 자동점화 온도를 갖고 있다. 또한 DME는 엔진에서 연소될 때

NO_x 배출량이 대단히 낮고 스모그가 거의 배출되지 않는다. 이 때문에 DME를 대체 자동차 연료로 개발하고자 하는 연구가 진행되고 있다[1-3]. 현재 DME는 올레핀 생산, MTG 기술된, 스프레이의 분사추진체, 메틸아세테이트 합성 등의 용도로 쓰이고 있다.

DME의 제조 방법은 합성가스로부터 직접 제조하는 직접법과 메탄올을 제올라이트 산 촉매에 통과시켜 탈수반응(dehydration)에 의하여 제조하는 간접법이 있다. DME를 연료로 사용하기 위해서는 메탄올 합성 기능과 탈수반응 기능이 적절히 조화된 촉매를 사용하여 합성가스(CO+H₂)로부터 DME를 직접 생성하는 방법이 평형수율의 제한을 완화시킬 수 있다는 점에서 더 경제적인 것으로 평가되었으나 최근 들어 직접법을 이용할 경우 물과 이산화탄소가 과다하게 생성되어 공정이 오히려 복잡해지고 수율의 증가가 예상보다 크지 않아, 상업화가 용이한 기존의 간접법을 택하려는 경향이 커지고 있는 추세이다. 간접법의 메탄올 탈수에 의한 DME 생성반응식 중

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mwihan@cnu.ac.kr

‡ 이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

주 반응은 다음과 같다[4].



메탄올로부터 DME를 제조하는 공정에서는 고체산 촉매들이 사용되는데 현재 공정에서는 넓은 온도 영역에서 반응활성과 DME 선택성이 우수한 감마알루미나(γ -alumina)가 사용되고 있으나 감마알루미나는 물에 의해 반응활성이 급격히 저하되는 특성이 있으므로 이를 보완하기 위한 연구로써 표면을 B, Zr, Si 등의 다른 금속이온으로 개질하는 연구가 보고되고 있다[5]. 일반적으로 메탄올 합성의 반응온도에서 고체산의 활성이 너무 낮은 경우에는 전환율이 낮아지게 되고 고체산의 활성이 너무 높은 경우에는 탄화수소와 같은 부산물이 생성된다. 따라서 고체산의 활성이 적절한 것을 선택하거나 아니면 적절하게 고체산의 산도를 조절해야 한다. ZSM5의 경우는 감마알루미나에 비하여 반응활성이 매우 우수하여 물이 존재하여도 DME 생성이 고체산의 활성이 강하기 때문에 DME의 반응이 더욱 진행되어 탄화수소와 같은 부산물이 생성되는 것을 억제할 수 없다. 이러한 이유로 ZSM5를 암모니아 또는 금속이온으로 피독 처리하여 고체산의 산도를 적절하게 조절하는 연구가 진행되었다[6].

본 연구에서는 기존 상용 촉매인 ZSM5에 세리아(ceria)를 첨가하는 경우, 반응성의 향상뿐만 아니라 반응선택성을 증가시켜 탄화수소와 같은 부산물의 생성이 억제되는 것을 발견하였다. 이는 앞서 이야기된 바와 같이 기존의 ZSM5의 산도를 조절하여 반응성을 약화시켜 반응 선택성을 증가시키는 방법에 비하여 부산물의 생성이 없으므로 근본적으로 월등한 성능을 가질 수 있다. 이 촉매는 기존의 촉매들에 비해서 높은 전환율을 나타내었으며 메탄올에서 DME로의 전환시, 탄화수소 부산물의 생성은 없었다. 개발된 촉매는 액상반응 촉매로 Koo와 Han[7]의 논문에서 나타낸 바와 같이 반응증류공정을 이용한 DME 생산에 이용될 수 있다. 이와 같은 신공정 개발의 기초 자료로서, 개발된 촉매를 이용한 DME 탈수 반응에서의 반응속도식을 구하였으며, 반응온도, 반응시간, 촉매량, 첨가된 세리아 양, 메탄올 중 물의 함량 등이 반응성능에 미치는 영향들을 알아 보았다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

적절한 고체산 촉매를 선정하기 위해서 Zeolyst international사의 ZSM5 계열 zeolite 촉매를 사용하였다. 사용된 촉매는 Table 1에 정리하였다. 이들 촉매 중에 반응 선택성이 뛰어난 ZSM5-30에 세리아를 첨가하였다. 세리아 첨가를 위해서 Aldrich 사의 cerium(III) nitrate hexahydrate($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)를 사용하였다. 제조방법은 증류수에 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 녹이고 ZSM5-30에 담지시킨 후

로타리 증발기를 이용하여 물을 제거하여 제조하였다. 촉매를 활성화시키기 위하여 가열로에 넣고 공기 분위기 하에서 400 °C, 8시간 동안 소성하였다. 따라서 첨가된 물질은 ceria(cerium oxide)로 볼 수 있다. 이와 같은 방법으로 1, 3, 5, 7, 10 wt%의 세리아가 첨가된 촉매를 제조하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

개발된 촉매의 기존촉매와의 성능 비교 및 세리아의 효과를 살펴보기 위하여 Fig. 1과 같이 실험 장치를 구성하였다. 기존 촉매와의 성능 비교를 위한 실험에서는, 반응기에 메탄올(99.93 wt% 순도, Aldrich) 20 g과 촉매 0.5 g을 넣고 반응 온도 160 °C에서 120분간 반응시켜 생성물을 GC(gas chromatography)를 통해 분석하였다. 메탄올 축합반응의 반응속도를 구하기 위한 실험에서의 기본적인 반응 조건은 다음과 같다. 오일 항온조 교반기의 온도를 일정하게 유지한다. 반응기에 메탄올 10 g과 촉매 0.25 g을 넣고 밀봉한 후 항온 교반기에 장착하여 반응을 진행시킨다. 일정 시간이 진행된 후 반응기는 미리 준비된 얼음물에 급냉시킨 후 냉동실에 보관한다. 이는 DME가 -25 °C에 액화되기 때문이다. 반응 종료 후 생성된 모든 생성물을 GC를 이용하여 분석하였다.

분석장치로 BP21(SGE Inc.) capillary column(25 m × 0.53 mm)을 장착한 gas chromatography(Donam instrument Inc. DS 6200)를 이용하여 정량 분석하였다. Detector는 TCD(thermal conductivity detector)를 사용하였다. 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

정량 분석을 위해서 DME와 메탄올, 물과 메탄올에 대한 표준 샘플

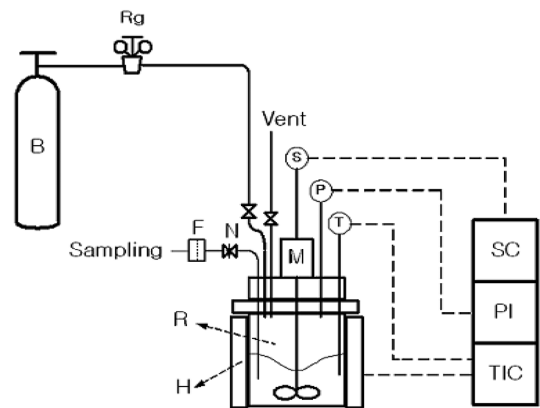


Fig. 1. Schematic diagram of the DME formation.

- B: N₂ Cylinder
- F: Membrane filter
- H: Heater
- M: Motor
- N: Needle Valve
- R: Reactor
- Rg: Regulator
- P: Pressure Indicator & Sensor
- PI: Pressure Indicator
- S: Speed Sensor
- SC: Speed Controller
- T: Thermocouple
- TIC: Temperature Indicator & Controller

Table 1. Solid-acid Catalysts

Code	Type	State	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Company	Cat. No.
ZY-2.4	Zeolite Y	NH ₄ Y	2.4	Zeobuilder	
DAY-12	Dealuminated Zeolite	NH ₄ Y	12	Zeolysts Inc.	CBV712
DAY-60	Dealuminated Zeolite	H-zeolite Y	30	Zeolysts Inc.	CBV760
ZSM5-30	ZSM5	NH ₄	32	Zeolysts Inc.	CBV3024G
ZSM5-60	ZSM5	NH ₄	58	Zeolysts Inc.	CBV5524G
ZSM5-80	ZSM5	NH ₄	82	Zeolysts Inc.	CBV8014

Table 2. GC Analysis conditions

Detector Temp.	200 °C	Carrier gas	He
Injector Temp.	280 °C	Flow rate	9.6 ml/min
Oven Temp.	ramp(50~90 °C)	Split vent flow rate	40 ml/min
Oven heating rate	45 °C/min	Injection vol.	1 µl

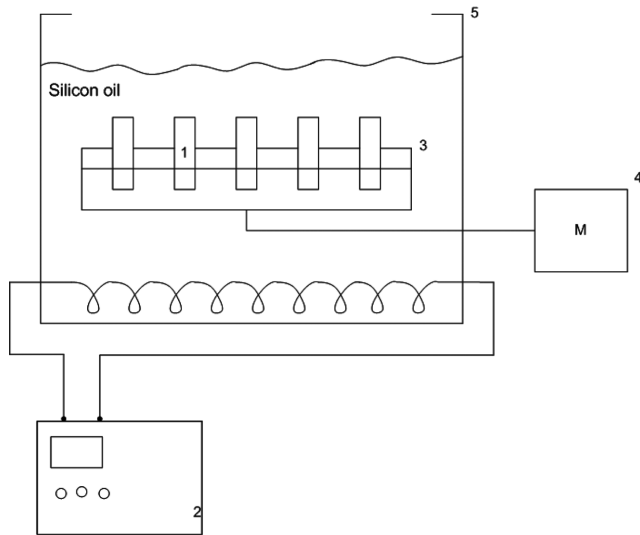


Fig. 2. Experimental setup for liquid-phase DME reaction.

- 1. Reactor
- 2. Temperature controller
- 3. Spring wire rack
- 4. Shaker
- 5. Oil bath

플을 만들었다. 만들어진 표준 샘플의 GC 분석을 통하여 크로마토그램을 얻고, 각 피크의 면적비를 가지고 면적비 대 몰비에 대한 표준 검량선을 그린 후 실험치와 비교하여 분석을 수행하였다.

메탄올 축합반응의 반응속도를 구하기 위하여 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응 시스템을 구성하였다. 메탄올 축합 반응을 통해서 얻어지는 DME는 상온에서 6기압에 이르는 증기압을 갖는 물질이다. 본 연구에서는 1/2 inch sus 튜브를 길이 20 cm로 잘라 튜브의 양 끝을 cap(swagelok)으로 막아 부피가 15.71 ml인 마이크로 반응기를 제작하였다. 각각의 반응기에 정해진 양의 메탄올과 촉매를 넣고 일정한 온도로 설정된 오일 항온조에서 정해진 시간 동안 반응시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기존 촉매에 대한 세리아 첨가 효과

Fig. 3에 고체산 촉매 및 이를 5 wt%의 세리아로 개질한 촉매의 DME 합성 결과를 나타내었다. 본 반응은 반응기에 메탄올 20 g과 촉매 0.5 g을 넣고 반응 온도 160 °C에서 120분간 반응시킨 결과이다. 세리아를 첨가하였을 때 앞의 세 경우(ZSM5가 아닌 경우)에는 DME 생성량이 줄어드나, ZSM5의 경우 세리아 첨가에 의해 DME 생성량이 크게 늘어나는 것을 볼 수 있다. ZSM5의 경우 Lewis 산점과 Brønsted 산점을 가지고 있는 데[6], Yaripour 등[8]은 Brønsted 산점에서 주로 메탄올의 탈수반응이 일어난다고 하였다. Semelsberger 등[9]은 Si/Al 비가 증가하면 Brønsted 산점의 수는 감소한다고 보고하였다. Fig. 3에서 보듯이 세리아가 첨가된 경우에도 Si/Al 비가 증가할수록 DME 수율이 감소함을 알 수 있다. 이는 Semelsberger 등 [9]이 주장한 바와 같이 Brønsted 산점의 감소로 인한 것으로 보

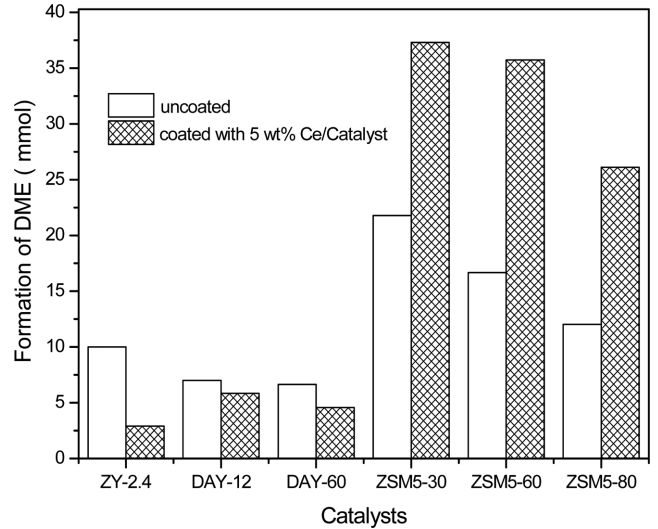


Fig. 3. Performance comparison of catalysts for DME formation.

인다. ZSM5에 세리아를 코팅하였을 경우 DME의 생성량이 크게 증가하는 이유는 세리아가 조촉매의 역할을 하여 반응속도를 증가시키는 것으로 생각된다. ZSM5는 반응성은 좋으나 탄화수소가 발생되는 단점을 가지고 있다. 따라서 NH₃로 ZSM5 촉매를 피독하여 반응 활성을 떨어뜨려 과도한 반응에 따른 탄화수소의 생성을 억제시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[6]. 그러나 세리아를 조촉매로 사용한 경우, 반응활성을 증가시킬 뿐 아니라, 반응 선택성도 증가시켜 탄화수소가 발생하지 않는 것으로 나타났다. NH₃ TPD(temperature programmed desorption)를 사용하여 분석하였을 때도 세리아는 피독 기능을 하는 것이 아니고 조촉매 기능을 하는 것으로 나타났다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 ZSM5를 세리아로 첨가한 경우 기존 상용 촉매와 비교하여 월등한 성능을 보임을 발견하였다. 세리아의 조촉매로서의 메커니즘 조사는 향후 연구가 진행될 필요가 있다. 본 연구에서는 그 중에서도 반응선택성이 가장 우수한 ZSM5-30을 선택하여 반응성능을 고찰하고 반응 속도에 대한 연구를 진행하였다.

3-2. 세리아 처리에 의한 반응 전환율 변화

Fig. 4는 ZSM5-30을 1, 3, 5, 7, 10 wt%의 세리아로 개질할 때 그 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 세리아의 wt%가

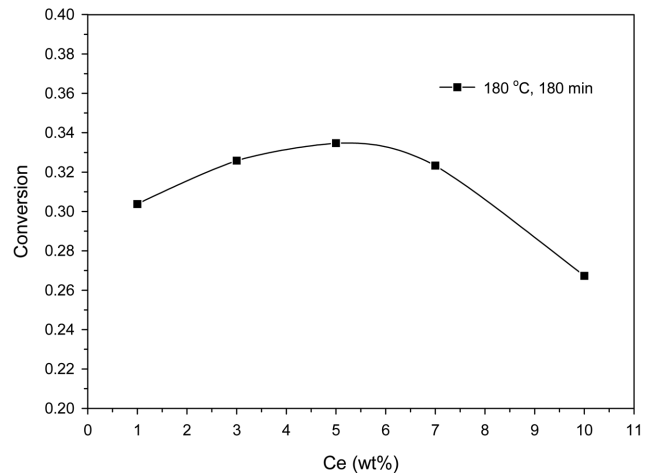


Fig. 4. Effect of Cerium weight % on the methanol conversion.

Table 3. DME formation with ZSM5-30-3 wt% & ZSM5-30-5 wt%

Temp.(°C)	ZSM5-30-3 wt%		ZSM5-30-5 wt%	
	DME[mmol]	HC(area %)	DME[mmol]	HC(area %)
120	3.28	Trace	2.84	ND
140	10.44	19.66	48.05	ND
160	101.93	22.31	81.80	ND
180	167.91	21.19	121.78	Trace
200	164.26	18.77	171.99	Trace

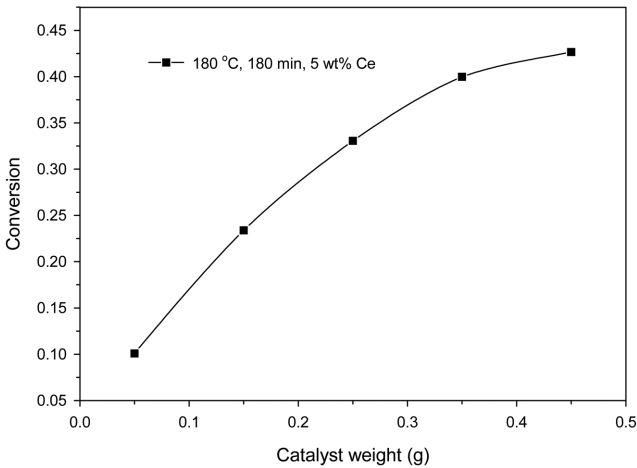


Fig. 5. Effect of catalyst weight on the methanol conversion.

증가할수록 전환율이 증가하다 5 wt%에서 최고의 전환율을 보이고 다시 전환율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 세리아가 조촉매 역할을 하여 개질된 양이 증가할수록 DME의 전환율을 증가시키다가 일정량에서 최적을 보이고 그 이후에는 전환율을 감소시키는 것으로 나타났다. 따라서 조촉매 역할을 하는 최적의 세리아 양이 존재함을 알 수 있다. Table 3은 3 wt%와 5 wt%의 세리아로 처리된 촉매를 120~200 °C의 온도범위에서 2시간 동안 반응시킨 결과이다. Table 3에서 볼 수 있듯이 3 wt%의 세리아로 처리된 촉매의 경우 탄화수소와 같은 부산물이 검출되다가 5 wt%의 세리아로 처리된 촉매에서는 탄화수소가 검출되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 부산물의 생성을 억제하고 전환율을 증가시키는 최적 세리아의 양이 존재하며 본 연구에서는 세리아의 적정량은 5 wt%인 것으로 나타났다.

3-3. 촉매량에 따른 전환율 변화

촉매량을 0.05~0.45 g의 범위에서 변화시키면서 반응온도 180 °C, 반응시간 180분의 반응조건에서 반응을 진행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 촉매량이 증가할수록 반응 전환율이 증가하는 것을 알 수 있다. 후반부로 갈수록 촉매량에 대한 전환율의 증가는 완만해진다.

3-4. 원료 메탄올의 순도에 따른 전환율 변화

원료 메탄올중의 수분이 반응 전환율에 미치는 영향을 알아보기 위해 메탄올중의 수분량을 변화시킨 결과를 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 메탄올 중의 수분농도는 반응 전환율에 크게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. Xu 등[6]도 ZSM-5의 경우 Si/Al의 비가 적은 경우에는 물의 첨가로 인해 활성이 감소하지만 Si/Al

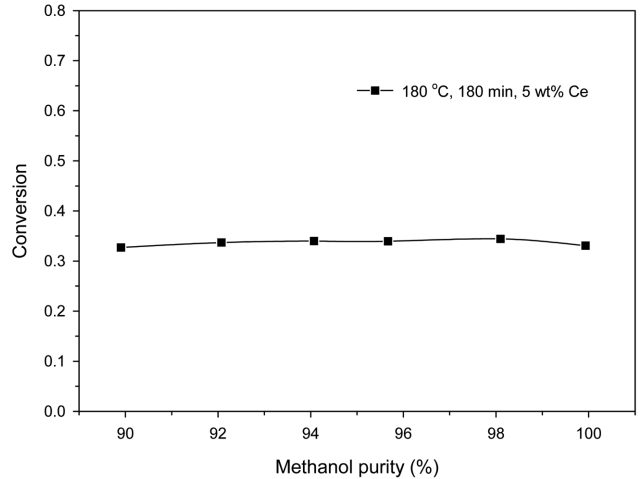


Fig. 6. Effect of feed methanol purity on the methanol conversion.

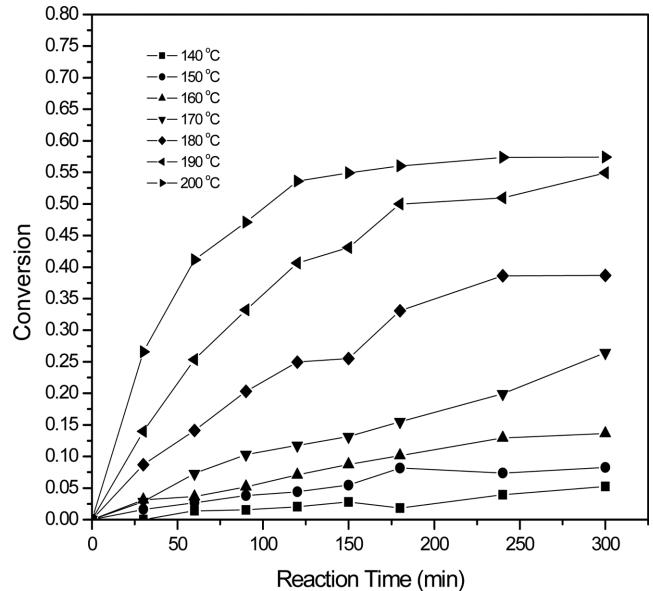


Fig. 7. Formation of DME vs. reaction time at 140 °C(■), 150 °C(●), 160 °C(▲), 170 °C(▼), 180 °C(◆), 190 °C(◄) and 200 °C(►).

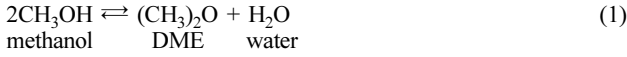
의 비가 높은 경우에는 물의 영향이 없는 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서 개발된 촉매는 상대적으로 Si/Al 비가 높은 ZSM5를 사용하였기 때문에 물에 대한 영향이 없는 것으로 나타났다. 이는 여러 화학공정에서 부산물로 생성되는 다양한 순도의 메탄올을 전처리 과정 없이 직접 DME 합성 공정에 이용할 수 있음을 나타낸다. 따라서 원료의 원활한 공급과 저급의 메탄올을 원료로 사용할 수 있다는 점에서 상당한 경제적 이익이 기대된다.

3-5. 반응시간에 따른 전환율 변화

반응온도를 140~200 °C로 변화시켜 가면서 반응시간에 따른 전환율을 구하였다. 결과는 Fig. 7에 나타난 바와 같다. 반응온도가 낮은 범위에서는 시간에 따른 전환율의 증가가 크지 않지만 반응온도가 증가할수록 전환율이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

3-6. 반응 속도식

DME 생성반응은 다음식과 같이 표현할 수 있다.



평형반응이므로 평형 속도 상수는 다음으로 표현된다.

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = 2.145 \exp\left(\frac{1239.8}{T}\right) \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -2.4634 - 1.5167 \times 10^{-3} T(\text{K}) \quad (3)$$

정반응 속도를

$$\text{rate}_1 = k_f C_{\text{MeOH}}^2 = k_f C_{\text{MeOH}_0}^2 (1-X)^2 \quad (4)$$

역반응 속도를

$$\text{rate}_2 = k_r C_{\text{DME}} C_{\text{H}_2\text{O}} = k_r C_{\text{DME}_0} C_{\text{H}_2\text{O}_0} \left(\frac{X}{2}\right)^2 \quad (5)$$

로 표현하고, 평형속도 상수는 $K_{eq} = \frac{k_f}{k_r}$ 이므로 정반응 속도와 역반응 속도로부터 다음의 관계를 구할 수 있다.

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_r} = \frac{0.25X^2}{(1-2X+X^2)} \quad (6)$$

평형일 때의 전환율은 다음과 같이 정의된다[10].

$$X_{eq} = \frac{2K_{eq} - \sqrt{4K_{eq}^2 - 4(K_{eq} - 0.25)K_{eq}}}{2(K_{eq} - 0.25)} \quad (7)$$

이상의 결과와 적분과정을 통하여 DME 생성 속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln\left(\frac{X_{eq} - (2X_{eq} - 1)X_{\text{MeOH}}}{X_{eq} - X_{\text{MeOH}}}\right) = 2k_f \left(\frac{1}{X_{eq}} - 1\right) C_{\text{MeOH}_0} t \quad (8)$$

여기서, X_{MeOH} = 메탄올 전환율, C_{MeOH_0} = 초기 메탄올 몰농도, t = 반응시간이다.

각각의 반응온도에서 정반응 속도상수 k_f 는 식 (8)의 관계를 도식하고 나타난 직선의 기울기로부터 구할 수 있다. Fig. 8에 그 결과를

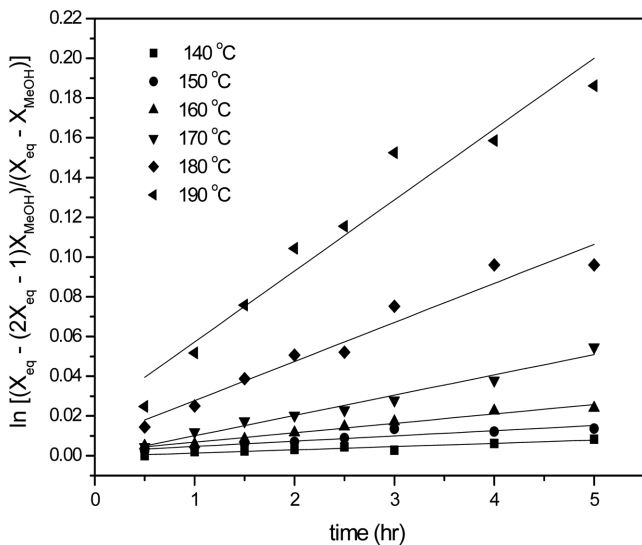


Fig. 8. Calculation of the apparent rate-constant for different temperatures.

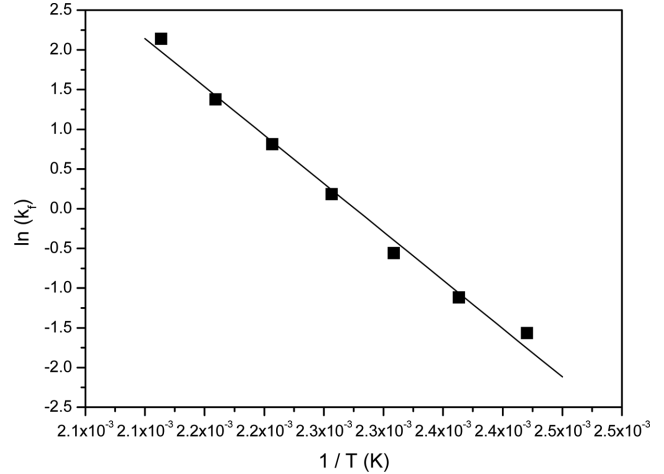


Fig. 9. Arrhenius plot for apparent rate-constant of DME formation.

나타내었다.

각 온도에서 구한 k_f 값으로부터 $\ln k_f$ 와 $1/T(\text{K})$ 의 관계를 Fig. 9에 나타내었고 이로부터 정반응 속도상수를 얻을 수 있다. 다음에 반응속도식, 속도상수, 반응 평형상수를 나타내었다.

$$r = k_f \left(C_{\text{MeOH}}^2 - \frac{C_{\text{DME}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq}} \right) \quad (9)$$

$$k_f = 1.0714 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{101,204}{RT}\right) \text{min}^{-1} \quad (10)$$

$$K_{eq} = 2.145 \exp(1,239.8/T) \quad (11)$$

4. 결 론

최근 디메틸 에테르는 기존의 디젤연료를 대체할 수 있는 차세대 에너지로서 주목받고 있다. 이에 따라 메탄올 탈수법에 의한 DME 생성 연구가 활발히 진행되고 있다. 메탄올 탈수 촉매로 많이 사용되는 감마알루미나는 넓은 온도영역에서 반응활성과 DME 선택성이 우수하나, 물이 존재하는 경우 물에 의해 반응활성이 급격히 저하되는 특성이 있다. ZSM5를 사용되는 경우 반응활성이 우수하여 물이 존재하여도 DME 반응성이 우수하지만 탄화수소와 같은 부산물의 생성을 억제할 수 없다. 본 연구에서는 ZSM5에 세리아를 첨가하고 이 촉매의 성능을 다른 촉매들과 비교하였다. 5 wt%의 세리아가 첨가된 촉매의 DME 선택성이 가장 우수했으며, 세리아는 조촉매로서 작용하여 DME의 생성량을 증가시켰으며 탄화수소의 생성은 발견되지 않았다. 또한 물이 존재하여도 반응성능이 저하되지 않아 저급의 원료를 사용하여도 됨을 확인하였다. 반응온도, 반응시간, 촉매량, 메탄올 순도 등을 변화시켜 새로운 촉매의 성능을 알아 보았고, 다음의 반응 속도식을 얻었다.

$$r = k_f \left(C_{\text{MeOH}}^2 - \frac{C_{\text{DME}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq}} \right)$$

여기서, $k_f = 1.0714 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{101,204}{RT}\right) \text{min}^{-1}$,

$K_{eq} = 2.145 \exp(1,239.8/T)$ 이다.

참고문헌

1. McCandless, J. C., Park, G. P. and Mich, "Dimethyl Ether Powered Engine," U.S. Patent 5,626,294(1997).
2. Kim, J. W., Sim, K. S. and Han, S. D., "Dimethyl Ether as a Diesel Fuel Alternative," *Energy Engg. J.*, **7**(2), 157-162(1998).
3. Choi, J. W., Lee, S. H., Sim, K. S., Kim, J. W. and Kim, S. H., "Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas in a Slurry Phase and Gas Phase Reactor," *Energy Engg. J.*, **10**(1), 49-54 (2001).
4. Jun, K. W. and Roh, H. S., "Status of DME Production technology in Korea," *News & Information for Chemical Engineers*, **20**(5), 519-521(2002).
5. Jun, K. W., Lee, H. S., Roh, H. S. and Park, S. E., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 803(2002).
6. Xu, M., Lunsford, J. H., Goodman, D. W. and Bhattacharyya, A., "Synthesis of Dimethyl Ether (DME) from Methanol over Solid-acid Catalysts," *Appl. Catal. A*, **149**, 289-301(1997).
7. Koo, Y. H. and Han, M., "Dimethyl Ether Production Using a Reactive Distillation Process," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **42**, 44 (2004).
8. Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. and Perregaard, J., "Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether(DME) over Solid-acid Catalysts," *Catal. Commun.*, **6**, 147-152(2005).
9. Semelsberger, T. A., Ott, K. C., Borup, R. L. and Greene, H. L., "Role of Acidity on the Hydrolysis of Dimethyl Ether(DME) to Methanol," *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**, 281-287(2005).
10. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York(1998).