

Kajian Awal Sintesa Dimethyl Ether (DME) Sebagai Bahan Bakar Alternatif

Said Hi. Abbas, Lita A. Latif, Kifli Umar

Program Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik Universitas Khairun Ternate
Jl. Bandara Babullah Kotak Pos 53 Ternate 97728 Telp: (0921) 21293, 21550
E-mail : saidhabbas@yahoo.com

Abstrak

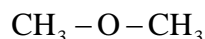
Dengan menipisnya cadangan dan produksi minyak dan gas (migas) nasional, sedangkan kebutuhan akan bahan bakar migas meningkat dari tahun ke tahun, maka perlu dicari cadangan energi alternatif lain yang ramah terhadap lingkungan. Penggunaan sumberdaya energi alternatif tersebut harus memperhatikan aspek pencemaran lingkungan yang ditimbulkan. Salah satu usaha untuk mencari sumberdaya energi alternatif yang dapat mengurangi pencemaran lingkungan adalah pengembangan DME (Dimethyl Ether) sebagai bahan bakar alternatif. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari proses pembuatan Dimethyl Ether (DME) dengan menggunakan bahan baku CO dan H₂ (syngas) serta menguji berbagai jenis aktivitas logam Cu, Zn dan Al sebagai katalis untuk sintesa dimethyl ether (DME) pada berbagai kondisi operasi. Preparasi katalis menggunakan metode impregnasi dan katalis diuji dengan XRD dan AAS sedangkan hasil reksi diuji dengan menggunakan Gas Chromatography (GC), kolom MS 5A detector TCD dan kolom packing Crompak detector FID. Pada karakterisasi katalis, hasil difraktogram menunjukkan adanya logam-logam yang telah diimpregnasi pada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (terbentuk/terikat) dipermukaan penyangga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ berupa logam dan oksidanya. Uji reaksi dilaksanakan dalam reaktor fixed bed vertikal dengan perbandingan H₂/CO = 2, tekanan 30 bar dan suhu (240-300)^oC menunjukkan bahwa konversi CO dipengaruhi oleh suhu. Preparasi katalis sangat berpengaruh terhadap aktivitas katalis. Logam-logam aktif secara bersama-sama diimpregnasi memberikan performance yang lebih baik. Komposisi logam Cu, Zn dan Al sangat berpengaruh pada selektivitas DME. Selektivitas DME yang tinggi pada penelitian ini dicapai pada komposisi Cu = 11%, Zn = 1,74% dan Al = 2%.

Kata kunci : syngas; dimethyl ether; konversi; selektivitas.

Pendahuluan

Beberapa tahun belakangan ini, bumi mengalami perubahan iklim dan cuaca yang tidak menentu. Salah satu faktor yang menyebabkan hal ini adalah pencemaran lingkungan. Pencemaran lingkungan meningkat seiring dengan kenaikan jumlah penduduk, kualitas hidup manusia, guna memenuhi kebutuhan energi untuk aktivitas di sektor industri dan rumah tangga.

Salah satunya adalah pemanasan global yang sangat merugikan manusia. Pemanasan global sebagai dampak dari rusaknya lapisan ozon yang melapisi bumi dari sinar matahari. Chlorofluorocarbons (CFC) merupakan salah satu dari sekian banyak senyawa kimia yang dapat merusak lapisan ozon. Dimethyl ether (DME) merupakan salah satu senyawa kimia yang dapat digunakan sebagai alternatif untuk menggantikan CFC yang kurang ramah lingkungan. Salah satu dari sifat DME adalah mudah larut dalam air sehingga dengan sifat ini, DME akan mudah terdegradasi (hancur) di dalam lapisan troposfer sebelum mencapai lapisan ozon. Dimethyl Ether (DME) merupakan senyawa ether yang paling sederhana.



Pada mulanya Dimethyl Ether ini adalah produk samping dari sintesa methanol pada tekanan yang tinggi. Namun dengan adanya perkembangan proses sintesa methanol dari tekanan tinggi yang beralih menjadi tekanan rendah maka dimulailah penelitian-penelitian untuk memproduksi DME ini.

Senyawa ini terdiri dari satu atom oksigen yang diapit oleh dua atom karbon yang membentuk formula ROR. Rumus molekul dari dimethyl ether ini adalah C₂H₆O, tetapi sering juga ditulis seperti (CH₃)₂O atau CH₃OCH₃. Kebanyakan senyawa-senyawa yang jumlah atomnya sedikit seperti ether,

methyl ether, dan yang lainnya berada pada fase gas atau cair, sedangkan senyawa dengan kandungan atom yang banyak berada pada fase padat. Dengan kata lain bahwa dimethyl ether berada pada fase gas pada suhu kamar, namun akan berada pada fase cair jika ditempatkan pada tangki bertekanan.

Dimethyl Ether (DME) dengan berat molekul 46.07 tidak berwarna dan tidak berbau baik dalam fase gas maupun cair dan mampu larut didalam pelarut organik alkohol, air serta memiliki sifat *flammable* dan *explosive* yang tinggi sehingga dalam penyimpanannya harus sangat diperhatikan.

Dimetil eter (DME) merupakan bahan kimia penting untuk pembuatan gasoline, etilen, aromatis dan bahan kimia lainnya. Dimetil eter (DME), sekarang digunakan sebagai pengganti klorofluorokarbon, memiliki angka cetane tinggi karena suhu pembakarannya yang rendah. Karena DME tidak memiliki ikatan karbon-karbon, campuran tidak dibentuk ketika DME digunakan sebagai bahan bakar untuk mesin diesel. Lagi pula, dilaporkan bahwa produksi NO_x dikurangi bahkan ketika mesin dioperasikan pada efisiensi tinggi. Oleh karena itu, DME diharapkan menjadi bahan bakar alternatif dengan performansi tinggi untuk mesin diesel. (T. Takeguchi et al. 2000)

Jepang sedang mengembangkan teknologi yang berkaitan dengan sintesis dimetil eter (DME) dari syngas. Meskipun tujuan utama pengembangan teknologi DME adalah untuk digunakan sebagai bahan bakar untuk power plant, karena karakteristik uniknya, juga memiliki potensial sebagai bahan bakar multifungsi, DME dapat digunakan tidak hanya sebagai pembangkit listrik dalam power plant tetapi juga sebagai bahan bakar motor yang bersih dan pengganti gas LPG.

Berikut ini merupakan sifat dimethyl ether (DME) dan beberapa bahan bakar lainnya menurut NKK Corporation Jepang. (Y. Adachi et al. 2000).

Tabel I. Properti DME dan bahan bakar lainnya

Item	DME	Methane	Propane	Methanol	Diesel
Chemical formula	CH ₃ OCH ₃	CH ₄	C ₃ H ₈	CH ₃ OH	-
Titik didih (°C)	-25,1	-161,5	-42	64,5	180~360
Densitas liguida(gr/cm ³ , 20 °C)	0,67	-	0,49	0,79	0,84
Specific gravity of Gas	1,59	0,55	1,52	-	-
Vapor pressure(atm, 25 °C)	6,1	-	9,3	-	-
Ignition point (°C)	235	650	470	450	250
Explosion limit (%)	3,4 ~ 17	5 ~ 15	2,1 ~ 9,4	5,5 ~ 36	0,6~7,5
Cetane number	55 ~ 60	0	5	5	40~55
Net calorific value(kcal/kg)	6.900	12.000	11.100	4.800	10.200
Net calorific value(kcal/Nm ³)	14.200	8.600	21.800	-	-

Kelebihan yang dimiliki dimethyl ether adalah kemampuannya untuk dapat diperbaharui karena synthesis gas yaitu campuran antara gas CO, CO₂, H₂, dapat diproduksi dari senyawa biomass selain dari gas alam (natural gas). Reaksi pembentukan DME dan syngas (campuran CO dan H₂) adalah sebagai berikut :



Dalam permasalahan ini peneliti melakukan penelitian untuk mencari berbagai jenis dan formulasi katalis yang terbaik dalam konversi syngas menjadi DME, yang nantinya akan memberikan konversi syngas dan selektivitas DME yang relatif baik.

Terdapat beberapa publikasi hasil penelitian tentang konversi syngas membentuk DME antara lain sebagaimana tersebut berikut. Sofianos dan Scurrrell (1991) telah melakukan sintesis syngas menjadi DME dengan katalis Zn-Al/γ-Al₂O₃ dengan metode preparasi *coprecipitated*. Konversi tertinggi CO adalah (55-60)% pada tekanan 4 Mpa, suhu 300°C, rasio mol umpan H₂:CO=2:1 dan GHSV=16.000 h⁻¹. Li dkk. (1996) telah melakukan sintesis syngas menjadi DME dengan katalis CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ sebagai katalis hybrid yang dipreparasi dengan berbagai metode. Dengan metode preparasi Coprecipitation Cu-Zn dengan Na₂AlO₂, tekanan 3 Mpa, suhu 270°C, GHSV=2000 h⁻¹ dan rasio mol H₂/CO/CO₂=64/31/5 dicapai yield DME 43,7% dan konversi CO=63,8%. Pada tahun 1998, Ge dkk meneliti peran CuO-ZnO-Al₂O₃ sebagai katalis yang dipersiapkan dengan bermacam-macam metode preparasi dan penyangga. Ditemukan bahwa CuO-ZnO-Al₂O₃/HZMS-5 dan CuO-

ZnO-Al₂O₃/HSY dengan metode *Co-precipitating sedimentation* merupakan katalis dengan unjuk kerja terbaik. Pada kondisi operasi reaktor suhu=290⁰C, tekanan=4 Mpa, GHSV =1500 h⁻¹ dan rasio mol umpan H₂/CO =2 serta CO₂ = 5% dicapai konversi CO = 89% dan selektivitas DME = 99%. Selanjutnya, Takeguchi dkk. (2000) telah mempelajari pengaruh sifat asam padat terhadap konversi syngas-to-dimethyl ether (STD) dari bermacam-macam katalis hybrid. Metode preparasi yang diterapkan adalah metode *uniform-gelation* dan kondisi reaktor yang digunakan suhu 270⁰C, tekanan = 5 Mpa, GHSV = 4200 h⁻¹ dan rasio mole umpan H₂/CO/CO₂ = 67/30/3 (%mol). Dilaporkan bahwa katalis yang tersusun dari katalis sintesis untuk sintesis metanol dan silica-alumina yang kaya silica memberikan yield yang tinggi sekitar 55,5% dengan selektivitas DME=93,5%.

Bahan dan Metode Penelitian

Sabagai bahan penyangga adalah γ -Al₂O₃ karena bahan ini memiliki luas permukaan spesifik tinggi dan tahan pada suhu tinggi. Sebagai logam aktif adalah logam tembaga (Cu), seng (Zn) dan alumina (Al) yang ketiganya berasal dari garam nitratnya Cu(NO₃)₂.3H₂O, Zn(NO₃)₂.6 H₂O dan Al(NO₃)₃.9H₂O. Gas-gas yang dibutuhkan sebagai reaktan hidrogen (H₂) grade UHP, karbon monoksida (CO) grade HP dan nitrogen (N₂) grade CP. Penelitian dilakukan melalui 2 tahap : preparasi katalis dan uji reaksi katalitik

Tahap Preparasi Katalis; Preparasi katalis dilakukan dalam 4 tahap, yaitu :

1. **Tahap Impregnasi;** mencampurkan larutan Cu nitrat, Zn nitrat dan Al nitrat dengan konsentrasi dan volum tertentu ke dalam larutan yang mengandung γ -Al₂O₃ tertentu selanjutnya diaduk pada suhu kamar selama 2 jam.
2. **Tahap Pengeringan;** disaring; dikeringkan dalam *furnace* pada T = 120⁰C selama 14 jam.
3. **Tahap Kalsinasi;** padatan hasil pengeringan selanjutnya dikalsinasi pada T = 350⁰C selama 5 jam sambil dialiri gas N₂ dengan kecepatan 10 ml/menit.
4. **Tahap Reduksi;** padatan hasil kalsinasi selanjutnya dialiri dengan gas H₂ dengan kecepatan 10 ml/menit pada T = 300⁰C selama 4 jam.

Katalis yang sudah dibuat diuji dengan peralatan XRD untuk mengetahui keberadaan logam aktif yang terimpregnasi dalam penyangga dan diuji AAS untuk menentukan prosen logam dalam katalis.

Tahap uji reaksi katalitik

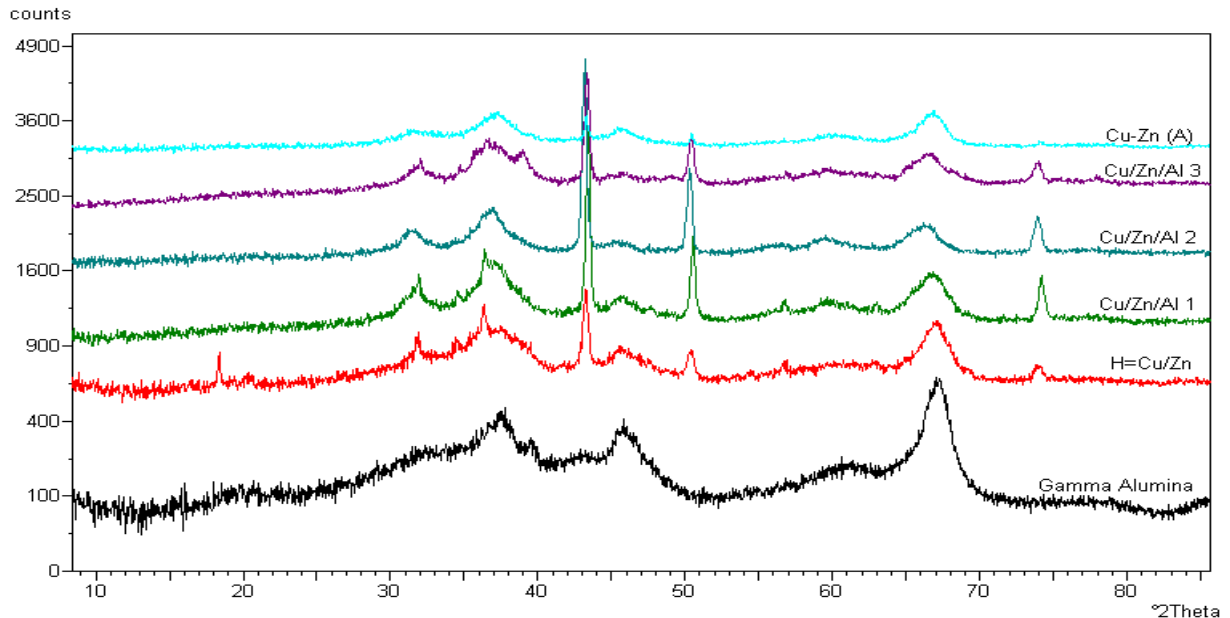
Konversi syngas menjadi dimethyl ether dilaksanakan dalam reaktor unggun tetap bertekanan dengan kondisi; perbandingan mol H₂/CO = 2/1; kecepatan aliran 178,5124 ml/mnt; suhu reaksi 240-300⁰C; berat katalis 3 gram, dan tekanan 30 bar. Diameter dalam reaktor 1cm terbuat dari *stainless stell* panjang reaktor 32 cm. Reaktor dilengkapi dengan jaket pemanas dari kawat nikelin 750 watt.

Produk reaksi yang berupa gas diuji dengan alat Gas Chromatography. GC dengan kolom MS 5A detector TCD untuk menganalisis CO dan H₂. GC dengan kolom packing Crompak detector FID untuk menganalisis DME, metana dan penyusun lain yang terbentuk. Hasil analisis dengan kedua kolom GC ditunjukkan dalam khromatogram, dan ini digunakan untuk menghitung komposisi baik umpan maupun produk reaksi serta konversi reaksi.

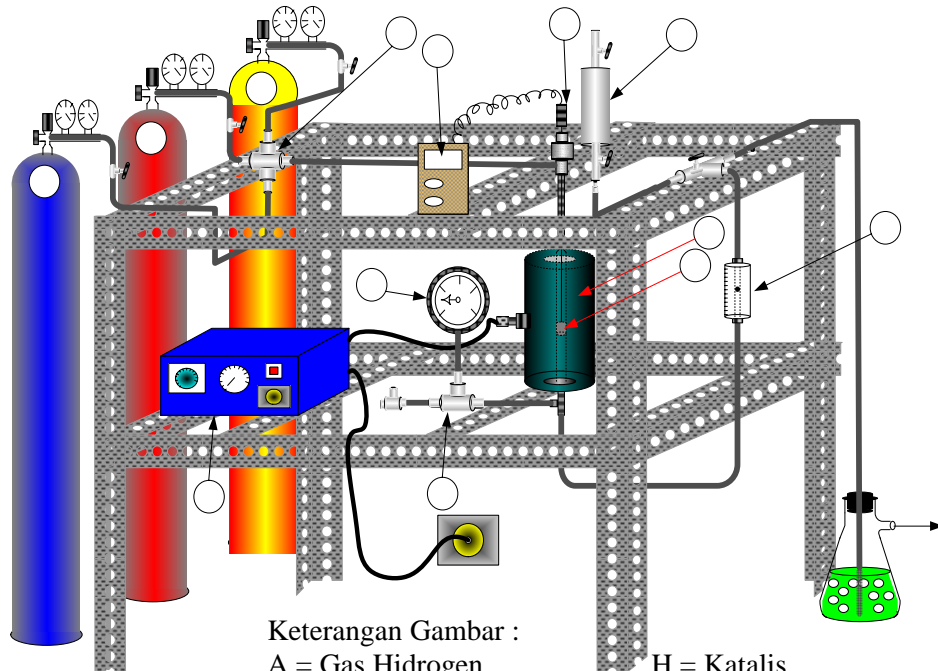
Hasil dan Pembahasan

Hasil uji XRD berupa difraktogram salah satunya disajikan dalam Gambar 1 dengan difraktogram untuk γ -Alumina sebagai pembanding. Pada Gambar 1 keberadaan penyangga γ -Alumina ditandai dengan sedikitnya 10 puncak (*peak*). Tiga puncak tertinggi berturut-turut terdapat pada sudut 2 θ = 5,65⁰ dengan IR = 64,78%; 37,52⁰ dengan IR = 50,47% dan 67,34⁰ dengan IR = 100%. Disamping itu, pada Gambar 1 ditunjukkan difraktogram katalis Cu-Zn/ γ -Alumina. Keberadaan logam Cu ditunjukkan oleh puncak-puncak pada sudut 2 θ berturut-turut: 2 θ = 43,3⁰ dengan IR = 99,89%; 2 θ = 50,45⁰ dengan IR = 33,49%; 2 θ = 66,86⁰ dengan IR = 100% dan 2 θ = 74,13⁰ dengan IR = 14,58%. Selain itu, keberadaan logam Zn yang terdapat dalam bentuk Zincite (ZnO) ditunjukkan oleh puncak-puncak pada sudut 2 θ berturut-turut: 2 θ =31,89⁰ dengan IR = 33,7% dan 2 θ = 34,81⁰ dengan IR=14,58%. Untuk katalis kedua, keberadaan logam Cu ditunjukkan oleh puncak-puncak pada sudut 2 θ berturut-turut : 2 θ = 43,3⁰ dengan IR = 99,89%; 2 θ = 50,45⁰ dengan IR = 33,49%; 2 θ = 66,86⁰

dengan IR = 100% dan $2\theta = 74,14^\circ$ dengan IR = 16,82%. Selain itu, keberadaan logam Zn yang terdapat dalam bentuk Zincite(ZnO) ditunjukkan oleh puncak-puncak pada sudut 2θ berturut-turut: $2\theta = 31,18^\circ$ dengan IR = 33,7%; $2\theta = 33,8^\circ$ dengan IR = 14,58%; $2\theta = 37,2^\circ$ dengan IR = 82%; $2\theta = 66,86^\circ$ dengan IR = 100%.



Gambar 1. Difraktogram Katalis Cu/Zn/Al/ γ -Alumina



Keterangan Gambar :

A = Gas Hidrogen
 B = Gas CO
 C = Gas Nitrogen
 D = Gas Pencampur
 E = Termocouple
 F = Display Termocouple
 G = Reaktor dan Furnace

H = Katalis
 I = Relief Valve
 J = Penunjuk Tekanan
 K = Panel Kontrol Suhu Reaktor
 L = Rotameter
 M = Sampler

Gambar 2. Rangkaian Alat Konversi Syngas Menjadi DME

Kondisi operasi untuk konversi: perbandingan mol $H_2/CO=2/1$; kecepatan aliran 178,5124 ml/mnt; suhu reaksi 240-300°C; berat katalis 3gram, dan tekanan 30 bar.

Dari berbagai katalis yang diuji yang memberikan konversi reaksi lebih tinggi adalah yang katalis Cu/Zn/Al/ γ -Alumina. Oleh karenanya hasil uji konversi yang dikemukakan dalam makalah ini hanyalah untuk katalis (1) pertama. Sebagai contoh hasil uji ditunjukkan hasil perhitungan komposisi umpan dan produk reaksi khususnya untuk katalis yang memberikan konversi tinggi yaitu suhu reaksi 260°C sebagai ditunjukkan dalam Tabel II berikut.

Tabel II. Komposisi Syngas dan Produk Reaksi Untuk Katalis Cu/Zn/Al/ γ -Alumina pada 260°C, 30 Bar

No	Syngas					Produk Reaksi				
	Komp	BM	mol/men	gr/men	% mol	Komp	BM	mol/men	gr/men	% mol
1	CO	28,010	0,0183589	0,514232	34,51	CO	28,010	0,004249	0,11900	17,87
2	H ₂	2,016	0,0329114	0,066349	64,98	H ₂	2,016	0,005503	0,01109	23,15
3	Ar	39,948	0,0001660	0,006631	0,31	Ar	39,948	0,000164	0,00657	0,69
4	N ₂	28,013	0,0001056	0,002959	0,20	N ₂	28,013	0,000105	0,00293	0,44
5						CO ₂	44,010	0,000003	0,00012	0,01
6						C ₂ H ₆ O	46,069	0,006873	0,31662	28,91
7						CH ₄	16,043	0,000003	0,00005	0,01
8						H ₂ O	18,015	0,006873	0,12382	28,91
		11,1561	0,0515411	0,590162	100		24,41	0,023772	0,58021	100

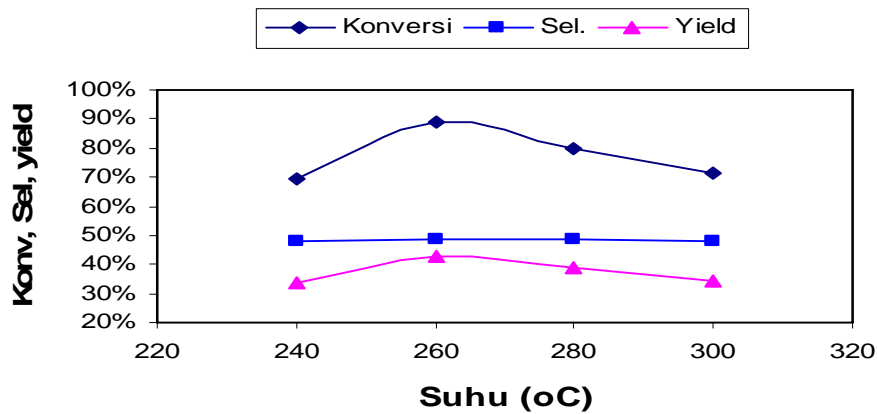
Dengan cara yang sama, hasil perhitungan untuk suhu selanjutnya serta perhitungan konversi, selektivitas dan yield dapat dilihat pada table berikut :

Tabel III. Komposisi Gas Sintesis dan Produk Dimethyl Ether Pada Berbagai Suhu dan 30 Bar

Komp	Gas Sintesis		Produk Dimethyl Ether							
	gmol/m	% mol	240 C		260 C		280 C		300 C	
			gmol/m	% mol	gmol/m	% mol	gmol/m	% mol	gmol/m	% mol
CO	0,01882	34,51	0,00572	21,734	0,0021	11,103	0,0037	16,889	0,0053	20,85
H ₂	0,03379	64,98	0,00769	29,232	0,0004	2,590	0,0038	17,077	0,0069	27,09
Ar	0,00017	0,31	0,00017	0,648	0,0001	0,893	0,0001	0,758	0,0001	0,67
N ₂	0,00011	0,20	0,00010	0,411	0,0001	0,566	0,0001	0,481	0,0001	0,42
CO ₂	-	-	0,00000	0,010	0,0000	0,014	0,0000	0,012	0,0000	0,01
C ₂ H ₆ O	-	-	0,00631	23,983	0,0081	42,404	0,0072	32,349	0,0065	25,43
CH ₄	-	-	0,00000	0,001	0,0000	0,013	0,0000	0,049	0,0000	0,08
H ₂ O	-	-	0,00631	23,981	0,0081	42,417	0,0072	32,385	0,0065	25,45
Jumlah	0,05154	100,0	0,02631	100,00	0,0191	100,0	0,0224	100,0	0,0255	100,0

Tabel IV. Perhitungan Konversi CO, Selektivitas serta Yield DME

Suhu (C)	Konversi	Selektivitas	Yield
240	69.61%	48.18%	33.54%
260	88.72%	48.57%	43.09%
280	79.84%	48.38%	38.62%
300	71.68%	48.18%	34.54%

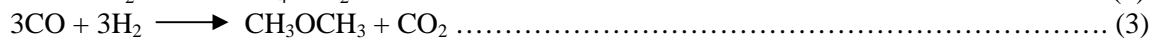
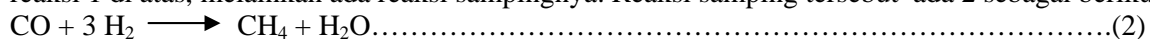


Grafik 1. Pengaruh suhu terhadap konversi CO, selektivitas dan yield DME

Pada grafik 1, menunjukkan bahwa konversi CO dan yield DME meningkat dengan meningkatnya suhu, kemudian menurun. Penurunan konversi dan yield DME disebabkan karena kemampuan katalis itu sendiri atau keaktifan katalis. Hal tersebut disebabkan adanya perbedaan komposisi logam aktif dalam katalis. Aktifitas katalitik tergantung pada luas permukaan Cu dan efek sinergis antara Cu, ZnO dan Cu, ZnO dan Al₂O₃, seperti yang laporkan oleh Q.Ge dkk (1998), G.-X. Qi dkk (2001) dimana dengan metode preparasi yang berbeda pada beberapa logam yang mengandung logam Cu sebagai katalis dapat memperluas keaktifan katalis itu sendiri, karena efek sinergis yang lebih besar dari dua atau lebih titik pusat aktif logam yang berfungsi sebagai katalis.

Gas Hourly Space Velocity (GHSV) yang digunakan pada penelitian ini sebesar 5355,3719/jam, dimana menurut T. Takeguchi dkk (2000) batas GHSV terbesar untuk proses pembuatan DME sebesar 2000/jam. Sehingga dengan GHSV yang lebih besar dari 2000/jam menyebabkan waktu reaksi sangat singkat sehingga selektivitas dan yield DME menurun dengan meningkatnya suhu, tetapi selektivitas dan yield methana (CH₄) meningkat dengan meningkatnya suhu.

Pada tabel IV dapat dihitung konversi reaksi terhadap CO = 88,72% dan selektivitas DME = 48,57%. Dari komposisi hasil reaksi terlihat bahwa reaksi pembentukan DME tidak tunggal sesuai persamaan reaksi 1 di atas, melainkan ada reaksi sampingnya. Reaksi samping tersebut ada 2 sebagai berikut:



Adanya kedua reaksi samping tersebut mengakibatkan selektivitas yang masih rendah, dengan demikian perlu dicari nilai persen loading logam dalam γ -alumina yang memberikan konversi dan selektivitas tinggi.

Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan:

1. Katalis Cu/Zn/Al/ γ -Alumina dapat mengkonversi syngas menjadi DME dengan konversi reaksi terhadap CO = 76,86% dan selektivitas DME = 37,43% untuk rasio mol H₂/CO dalam umpan = 2/1, kecepatan umpan masuk 178,5124 ml/men, berat katalis 3 gram, suhu 260⁰C dan tekanan 30 Bar;
2. Preparasi katalis sangat berpengaruh terhadap aktivitas katalis. Logam-logam aktif secara bersama-sama diimpregnasi memberikan performance yang lebih baik.
3. Komposisi logam Cu, Zn dan Al sangat berpengaruh pada selektivitas dan yield DME. Selektivitas dan yield DME yang tinggi pada penelitian ini dicapai pada komposisi Cu = 11%, Zn = 1,74% dan Al = 2%.

4. Reaksi konversi syngas menjadi DME tidak tunggal; merupakan reaksi paralel.

Notasi

AAS = Atomic Absorption Spectra

HP=High Purity

GHSV=Gas Hourly Space Velocity

XRD = X-Ray Diffraction

Daftar Pustaka

1. Adachi, Y., Komoto, M., Watanabe, I., Ohno, Y. and Fujimoto, K. 2000. "*Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis.*" Fuel 79, 229-234.
2. Elliott J. R., Lira C. T. 1999. "*Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*", Prentice Hall International Series
3. Fogler, H. S. 1992. "*Element of Chemical Reaction Engineering.*" 2 nd. Ed, Prentice Hall Int. Inc.
4. Ge, Q., Huang, Y., Qui, F. and Li, S. 1998. "*Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether.*" Applied Catalysis A, General 167, 23-30.
5. Jia, M.Meilin., Li, W., Xu, H., Hou S., Ge, Q. 2001. "*Air integrated air-POM syngas/dimethyl ether process from natural gas*". Applied Catalis A : General 233, 7-12
6. Li, J.-L., Zhang, X.-G. and Inui, T. 1996. "*Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the dispersion of CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ in hybrid catalysts.*" Applied Catalysis A, General 147, 23-33.
7. Omata K., Watanabe Y., Umegaki T., Ishguro G., Yamada M. 2002. "*Low-pressure DME synthesis with Cu-based hybrid catalysts using temperature-gradient reactor*". Fuel 81, 1605-1609.
8. Qi, G. -X., Zheng, X. -M., Fei, Z.-H. and Hou, Z.-Y. 2001. "*A novel catalyst for DME synthesis from CO hydrogenation. I. Activity, structure and surface properties.*" Journal of Molecular Catalysis A, Chemical 176, 195-203.
9. Shikada, et al. 2000. "*Method and apparatus for producing dimethyl ether.*" US Patent 6147125
10. Sofianos, A. C, and Scurrrell, M. S. 1991. "*Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether over Bifunctional Catalytic Systems.*" Ind. Eng. Chem. Res. 30, 2372-2378
11. Sun K., Lu W., Qiu F., Liu S., Xu X. 2003. "*Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance*". Applied Catalysis A: General 252, 243-249.
12. Takeguchi, T., Yanagisawa, K., Inui, T. and Inoue, M. 2000. "*Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu-Zn-Ga and solid acids.*" Applied Catalysis A, General 192, 201-209.