


Irreversible Bildung von Nebenprodukten bei der Synthese von Poly(oxymethylen)dimethylethern

Johannes Voggenreiter und Jakob Burger*

DOI: 10.1002/cite.202000229

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.



Supporting Information
available online

Poly(oxymethylen)dimethylether gewinnen aufgrund ihrer guten Verbrennungseigenschaften zunehmend Interesse als potenzielle Dieselkraftstoffe. Bei der Synthese aus Methanol und Formaldehyd spielen Nebenprodukte jedoch eine wichtige Rolle für die Auslegung und Machbarkeit des Prozesses. Diese Arbeit präsentiert experimentelle Daten für die Bildung der Nebenprodukte Trioxan, Methylformiat und Ameisensäure unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Darüber hinaus wird ein kinetisches Modell aus der Literatur um die beobachteten Nebenreaktionen erweitert.

Schlagerwörter: Heterogene Katalyse, Poly(oxymethylen)dimethylether (OME), Synthetische Kraftstoffe

Eingegangen: 29. Oktober 2020; *revidiert:* 08. Januar 2021; *akzeptiert:* 05. Februar 2021

Irreversible Formation of Side Products in the Synthesis of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers

Poly(oxymethylene) dimethyl ethers gain increasing interest as potential diesel fuels due to their excellent combustion properties. In their synthesis from methanol and formaldehyde side products play an important role in the design and feasibility of the process. This work presents experimental data for the formation of the side products trioxane, methyl formate and formic acid under different reaction conditions. Furthermore, a kinetic model from the literature is extended by the observed side reactions.

Keywords: Heterogeneous Catalysis, Poly(oxymethylene) dimethyl ether (OME), Synthetic Fuels

1 Einleitung

Poly(oxymethylen)dimethylether (OME) sind eine Gruppe von Oligomeren mit der chemischen Formel $(\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_3)$, die durch den gebundenen Sauerstoff und die fehlenden C-C-Bindungen besonders sauber verbrennen [1–2] und deshalb als potenzielle Dieselkraftstoffe diskutiert werden [3–11]. OME werden in einer sauer katalysierten Gleichgewichtsreaktion aus beispielsweise Methanol und Formaldehyd hergestellt, wobei zusätzlich Wasser entsteht [12–16]. In einem kürzlich entwickelten Verfahren [17] wird die gewünschte OME-Fraktion (OME_{3-5}) durch Destillation abgetrennt und die restlichen Komponenten, nach einer Entwässerung durch Membran- oder Adsorptionstechnologie, zurückgeführt, um die Ausbeute zu maximieren.

In der Literatur ist die Bildung von Nebenprodukten bei der OME-Synthese mit verschiedenen Ausgangsstoffen und Katalysatoren umfangreich beschrieben [8, 12, 13, 18–21].

Darin werden vor allem die Stoffe Methylformiat, Ameisensäure, Dimethylether und Trioxan genannt. Jedoch beschränken sich die Autoren auf eine qualitative Beschreibung der Nebenproduktbildung.

In dieser Arbeit wird die Bildung der Nebenprodukte Trioxan, Methylformiat und Ameisensäure bei der OME-Synthese aus Methanol und Formaldehyd auf Basis von Langzeitexperimenten quantitativ untersucht, mögliche Entstehungsmechanismen werden beschrieben und ein bestehendes Reaktionsmodell [12, 13] wird um die Nebenreaktionen erweitert. Zudem wird die für den Prozess ent-

Johannes Voggenreiter, Prof. Dr.-Ing. Jakob Burger
burger@tum.de

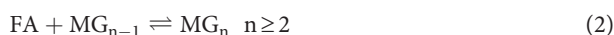
Technische Universität München, TUM Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit, Professur für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik, Schulgasse 16, 94315 Straubing, Deutschland.

scheidende Frage beantwortet, welche Nebenprodukte irreversibel entstehen.

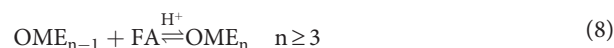
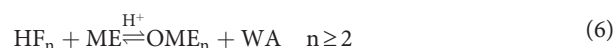
2 Chemische Reaktionen

2.1 Hauptreaktionen

Als Ausgangsstoff wird eine reaktive Mischung aus Formaldehyd (FA), Methanol (ME) und Wasser (WA) verwendet. Formaldehyd bildet sowohl mit Wasser als auch mit Methanol Oligomere. Nach den Reaktionen (1) und (2) werden Poly(oxymethylen)glykole (MG_n , $HO(CH_2O)_nH$) mit Wasser und Poly(oxymethylen)hemiformale (HF_n , $HO(CH_2O)_nCH_3$) mit Methanol gebildet (Reaktionen (3) und (4)). Die Reaktionen (1)–(4) sind reversibel und laufen auch unter neutralen Bedingungen ohne Katalysator schnell ab [22–24].



Bei Anwesenheit eines sauren Katalysators werden OME mit verschiedenen Kettenlängen entweder aus Hemiformalen (Reaktionen (5) und (6)) oder über einen Kettenwachstumsmechanismus gemäß Reaktionen (7) und (8) gebildet [13].



2.2 Nebenreaktionen

In den Experimenten der vorliegenden Arbeit mit dem Katalysator Amberlyst 46, konnten drei Nebenprodukte identifiziert werden: Trioxan, Methylformiat und Ameisensäure.

In der Literatur sind verschiedene Reaktionsmechanismen für die Entstehung von Trioxan (TRI, $(CH_2O)_3$) beschrieben [18, 25, 26], wobei die Bildung generell als reversibel und gleichgewichtslimitiert beschrieben wird. Der Zerfall von OME_4 zu OME_1 und Trioxan (umgekehrte OME-Bildungsreaktion, Reaktion (9)) wurde hier als Modellreaktion gewählt.



Die Bildung von Methylformiat (MEFO, $HCOOCH_3$), dem Methylester der Ameisensäure (FOAC, $HCOOH$), ist als Kombination von zwei Formaldehydmolekülen (Reaktion (10)) beschrieben [18, 27–29]. Bei Anwesenheit von Wasser, stellt sich zudem ein chemisches Gleichgewicht mit Ameisensäure und Methanol über die reversible, säurekatalysierte Veresterung ein (Reaktion (11)).



3 Experimente

Für die Ausgangslösungen der Experimente wurde Paraformaldehyd (Sigma-Aldrich, $>0,95 \text{ g g}^{-1}$) je nach gewünschtem Wassergehalt in Methanol (Merck, $>0,999 \text{ g g}^{-1}$) oder OME_1 (Sigma-Aldrich, $>0,99 \text{ g g}^{-1}$) bei erhöhter Temperatur gelöst. Als Katalysator wurde in allen Experimenten das saure Ionenaustauscherharz Amberlyst 46 verwendet. Die Experimente wurden in einem 0,5-L-Batch-Reaktor aus Edelstahl durchgeführt und dauerten jeweils 5–6 Tage. Für die Bestimmung der Massenanteile wurden die Natriumsulfitmethode (FA) [25], Karl-Fischer-Titration (WA), Gaschromatographie (ME, OME, TRI, MEFO) und Ionenchromatographie (FOAC) eingesetzt. Zusätzlich wurde die Katalysatoraktivität nach jedem einzelnen Experiment durch Bestimmung der aktiven Säurezentren mit der Methode nach von Harbou et al. [30] ermittelt.

Vier wesentliche Einflussparameter auf die Reaktionskinetik wurden identifiziert: das pauschalisierte Formaldehyd zu Methanol Verhältnis $\hat{m}_{FA}/\hat{m}_{ME}$, der pauschalisierte Wassermassenanteil \hat{w}_{WA} , die Reaktionstemperatur T und das Verhältnis trockene Katalysatormasse zur anfänglichen Masse der Reaktionslösung m_{Kat}/m_0 . Die pauschalisierten Massen und Massenanteile werden ermittelt, indem alle MG, HF und OME einer Mischung gedanklich zurück zu FA, ME und WA reagieren. Die Nebenprodukte TRI, MEFO und FOAC bleiben dabei unberücksichtigt. Da bei der Rückreaktion von OME (Reaktionen (5) und (6)) zusätzlich Wasser verbraucht wird, kann der pauschale Wassermassenanteil auch negative Werte annehmen. Um den Einfluss der Parameter isoliert zu erfassen, wurde jeweils nur ein Parameter variiert und die restlichen Größen weitestgehend konstant gehalten. Ein Überblick über die durchgeführten Experimente ist in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1. Übersicht über Reaktionsexperimente KIN1–KIN6.

	$\hat{m}_{FA}/\hat{m}_{ME}$ [g g ⁻¹] ^{a)}	\hat{w}_{WA} [g g ⁻¹] ^{a)}	m_{Kat}/m_0 [g g ⁻¹] ^{b)}	T [K]
KIN1	0,88	-0,067	0,024	343,15
KIN2	0,92	-0,064	0,025	358,15
KIN3	0,86	0,041	0,020	358,15
KIN4	0,58	-0,072	0,025	358,15
KIN5	0,94	-0,062	0,023	373,15
KIN6	0,90	-0,065	0,033	358,15

a) \hat{m}_i/\hat{w}_i : Masse/Massenanteil von Komponente i , wenn alle MG, HF und OME zurück zu FA, ME und WA reagieren; b) Verhältnis trockene Katalysatormasse zu Anfangsmasse der Reaktionslösung.

4 Kinetisches Modell und Parameteranpassung

Für die reaktionskinetische Modellierung der Reaktionen wurde das Modell von Schmitz et al. [12, 13] für die Hauptreaktionen übernommen und um die Nebenreaktionen zur Bildung von Trioxan, Methylformiat und Ameisensäure erweitert. Nachfolgend werden die wichtigsten Aspekte des Modells beschrieben. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf die Originalveröffentlichung verwiesen [13].

Das Modell basiert auf der Annahme einer pseudo-homogenen Verteilung des Katalysators, d. h. die Katalysatorstellen sind für alle Komponenten frei zugänglich. Zudem werden Stofftransportlimitierungen vernachlässigt.

Es wird zwischen zwei Arten von Reaktionen unterschieden, die im Modell differenziert behandelt werden: zum einen schnelle Gleichgewichtsreaktionen, von denen angenommen wird, dass sie sich immer im Gleichgewicht befinden, und zum anderen langsamere kinetisch kontrollierte Reaktionen, die aber auch das chemische Gleichgewicht erreichen können. Die Ersteren sind die Reaktionen (1)–(4) [13] und die Veresterungsreaktion (11) von Ameisensäure zu Methylformiat [31, 32]. Das chemische Gleichgewicht wird nach Gl. (12) mithilfe von temperaturabhängigen, chemischen Gleichgewichtskonstanten $K_j(T)$ auf der Basis von Molanteilen x_i modelliert [13]. Darin bezeichnen N_C die Anzahl der Komponenten und ν_{ij} die jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten von Komponente i in Reaktion j .

$$K_j(T) = \prod_{i=1}^{N_C} x_i^{\nu_{ij}} \quad (12)$$

Die Variable j steht für die Gleichungsnummer der Reaktion (vgl. Gln. (1)–(11)). Die Werte der Konstanten K_1 – K_8 sind aus der Literatur [12, 23] übernommen. Die Konstante K_{11} wurde an experimentelle Daten dieser Arbeit angepasst. Alle Konstanten, die in dieser Arbeit neu ermittelt wurden,

sind in Tab. 2 zusammengefasst. Eine vollständige Übersicht über die Werte aller Modellparameter ist in den Supporting Information gegeben.

Tabelle 2. Parameter für die Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten K_j nach der Korrelation $\ln K_j = A_j + B_j / (T/K)$ und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_j nach der Korrelation $\ln k_j = a_j + b_j / (T/K)$.

Parameter	A_i	B_i	a_i	b_i
k_9	–	–	33,294	-13749
K_9	0,5583	-872,50	–	–
k_{10}	–	–	27,666	-9527,8
K_{11}	0,0646	359,04	–	–

Die Raten r_j der kinetisch kontrollierten Reaktionen sind durch Gl. (13) beschrieben. Dabei ist $d\xi_j/dt$ die zeitliche Ableitung des molaren Reaktionsfortschritts. Die Masse des trockenen Katalysators wird als m_{Kat} und die spezifische Katalysatoraktivität als $c_{Kat}^{H^+}$ bezeichnet.

$$\frac{d\xi_j}{dt} = m_{Kat} \cdot c_{Kat}^{H^+} \cdot r_j \quad (13)$$

Die Raten der Reaktionen (5)–(10) sind durch Gl. (14) gegeben, wobei $k_j(T)$ die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezeichnet.

$$r_j = k_j(T) \left(x_i^{\nu_{ij}}(\text{Edukte}) - \frac{1}{K_j(T)} x_i^{\nu_{ij}}(\text{Produkte}) \right) \quad (14)$$

Neben den Reaktionen der OME-Synthese (vgl. Gln. (5)–(8)) werden die Bildung von Trioxan und von Methylformiat als zusätzliche kinetisch kontrollierte Reaktionen nach Gln. (9) und (10) modelliert. Die Gleichgewichtskonstante K_9 wurde aus Literaturdaten berechnet [14] (vgl. Tab. 2 und Supporting Information). Die Geschwindigkeitskonstanten k_9 und k_{10} sind in Tab. 2 angegeben und an experimentelle Daten der vorliegenden Arbeit angepasst.

Die Mengenbilanz (Gl. (15)) beschreibt die zeitabhängige Stoffmenge $n_i(t)$ jeder Komponente i im Batch-Reaktor. Diese wird aus der Anfangsstoffmenge $n_i(t=0)$ der Komponente i , der Anzahl der Reaktionen N_R , den stöchiometrischen Koeffizienten ν_{ij} der Komponente i in Reaktion j und dem molaren Reaktionsfortschritt ξ_j der Reaktion j berechnet.

$$n_i(t) = n_i(t=0) + \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{ij} \cdot \xi_j(t) \quad (15)$$

Kombiniert mit den Gln. (12)–(14) ergibt sich daraus ein Differential-Algebraisches-Gleichungssystem (DAE), das die Konzentrationsprofile im Batch-Reaktor vollständig beschreibt und numerisch gelöst werden muss.

Alle Simulationen wurden mit der Software gProms Model Builder V 5.1.1 (Process Systems Enterprise) durchgeführt. Die Kettenlänge von MG und von HF wurde auf $n = 10$ und die Kettenlänge von OME auf $n = 8$ begrenzt. Nach Schmitz et al. [13] hat eine Erhöhung der maximalen Kettenlänge keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse. Die Experimente KIN1–KIN6 wurden mit dem Modell (Gln. (12)–(15)) beschrieben und simuliert. Die Parameter A_j , B_j bzw. a_j , b_j der temperaturabhängigen Parameter K_{11} , k_9 bzw. k_{10} wurden an alle gemessenen Massenanteile aller Experimente unter Verwendung der Maximum-Likelihood-Methode angepasst. Von KIN5 und KIN6 wurden nur die ersten vier Messpunkte verwendet. Da sich die absolute Masse der Reaktionsmischung während der Experimente aufgrund der Probenahme verringert, ist die relative Masse des Katalysators entsprechend angepasst. Um die Abnahme der Katalysatorkapazität während der Experimente zu berücksichtigen, wurde im Modell der Mittelwert der Werte vor und nach dem jeweiligen Experiment verwendet.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Verläufe der Massenanteile von Trioxan für alle Experimente sind in Abb. 1 gezeigt, wobei die Ergebnisse aus dem Modell darin als durchgezogene Linien dargestellt sind. Der qualitative Verlauf ist in allen Experimenten ähnlich und deutet auf eine Gleichgewichtsreaktion hin. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Reaktionstemperatur nur einen geringen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht aufweist. Die Erhöhung der Massenanteile von Wasser und insbesondere von Methanol verringern die Bildung von Trioxan dagegen erheblich. Dies ist auf die vermehrte Bindung von monomerem Formaldehyd in Methylenglykolen und Hemiformalen zurückzuführen, wodurch sich zunehmend kurz-kettige OME bilden.

Die Verläufe der Massenanteile von Methylformiat und Ameisensäure für KIN1 und KIN2 sind in Abb. 2 dargestellt. Die aus dem Modell resultierenden Massenanteile sind wiederum als Linien illustriert. Die Ähnlichkeit der Verläufe beider Komponenten wird in allen Experimenten beobachtet. Dies bestätigt den Zusammenhang zwischen Methylformiat und Ameisensäure über die schnelle Veresterungsreaktion (vgl. Reaktion (11)). Zudem nimmt die Bildung von MEFO, und dadurch auch die von FOAC, mit steigender Temperatur deutlich zu.

Nicht alle Massenanteile von Methylformiat und Ameisensäure weisen einen linearen Verlauf bis zum Ende des Experiments auf. Insbesondere bei KIN5 und KIN6 zeigt sich eine zunehmende Steigung mit zunehmender Konzentration an Nebenprodukten (Abb. 3). Dies kann einem autokatalytischen Effekt zugeschrieben werden, da zunehmende Mengen an Ameisensäure als Katalysator für die Bil-

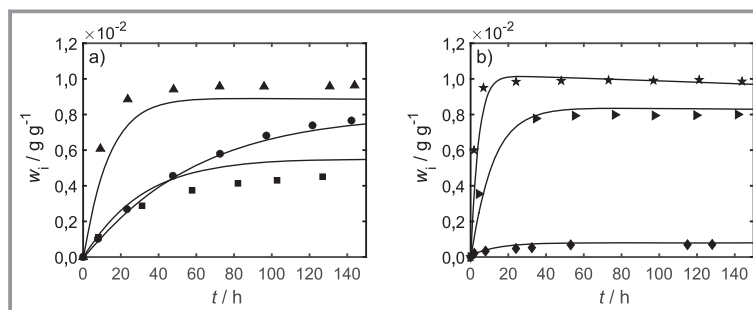


Abbildung 1. Experimentelle Verläufe der Massenanteile von Trioxan (Symbol; $\dot{m}_{FA}/\dot{m}_{ME}$ [$g\ g^{-1}$]; \dot{w}_{WA} [$g\ g^{-1}$]; m_{Kat}/m_0 [$g\ g^{-1}$]; T [K]): a) KIN1 (●; 0,88; -0,067; 0,024; 343,15), KIN2 (▲; 0,92; -0,064; 0,025; 358,15), KIN3 (■; 0,86; 0,041; 0,020; 358,15), Modell (-). b) KIN4 (◆; 0,58; -0,072; 0,025; 358,15), KIN5 (★; 0,94; -0,062; 0,023; 373,15), KIN6 (▶; 0,90; -0,065; 0,033; 358,15), Modell (-).

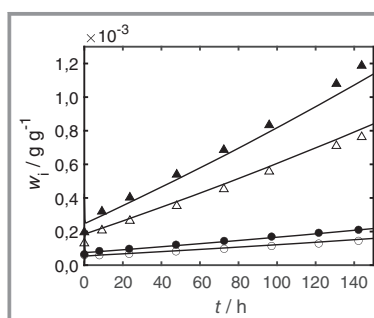


Abbildung 2. Experimentelle Verläufe der Massenanteile von Methylformiat (volle Symbole) und Ameisensäure (leere Symbole) (Symbol; $\dot{m}_{FA}/\dot{m}_{ME}$ [$g\ g^{-1}$]; \dot{w}_{WA} [$g\ g^{-1}$]; m_{Kat}/m_0 [$g\ g^{-1}$]; T [K]): KIN1 (●, ○; 0,88; -0,067; 0,024; 343,15), KIN2 (▲, △; 0,92; -0,064; 0,025; 358,15), Modell (-).

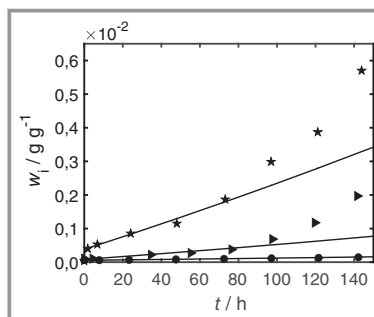


Abbildung 3. Experimentelle Verläufe der Massenanteile von Ameisensäure (Symbol; $\dot{m}_{FA}/\dot{m}_{ME}$ [$g\ g^{-1}$]; \dot{w}_{WA} [$g\ g^{-1}$]; m_{Kat}/m_0 [$g\ g^{-1}$]; T [K]): KIN1 (●; 0,88; -0,067; 0,024; 343,15), KIN5 (★; 0,94; -0,062; 0,023; 373,15), KIN6 (▶; 0,90; -0,065; 0,033; 358,15), Modell (-).

dungsreaktion wirken [31]. Dies stimmt mit der Literatur überein, da stark saure Katalysatoren eine verstärkte Methylformiatbildung zeigten [18–21]. Allerdings ist der Effekt auf nur zwei der vorliegenden Experimente begrenzt, weshalb eine zuverlässige Modellierung der Autokatalyse nicht möglich ist. Folglich berücksichtigt das Modell keine autokatalytischen Effekte.

Der Vergleich der Ergebnisse aus dem Modell mit experimentellen Ergebnissen für die Bildung von Trioxan (Abb. 1) sowie Methylformiat und Ameisensäure (Abbn. 2 und 3) zeigt gute Übereinstimmung. Demnach ist der pseudo-homogene kinetische Ansatz geeignet die Bildung der genannten Nebenprodukte mit guter Genauigkeit bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zu beschreiben.

6 Schlussfolgerung und Ausblick

Experimentelle Daten zur Bildung der Nebenprodukte Trioxan, Methylformiat und Ameisensäure bei der OME-Synthese ausgehend von Methanol und Formaldehyd wurden dargestellt. Nebenprodukte entstehen je nach Reaktionsbedingungen in nicht zu vernachlässigenden Mengen. Ein Kinetikmodell aus der Literatur für die Hauptreaktionen wurde um Nebenreaktionen erweitert und Parameter an Messdaten angepasst. Der Vergleich zwischen den Modellrechnungen und experimentellen Daten zeigt eine gute Übereinstimmung, wodurch eine verlässliche Prozessauslegung ermöglicht wird. Darauf aufbauend sollen als Nächstes die Auswirkungen auf den Prozess, Möglichkeiten zur Ausschleusung der Nebenprodukte sowie deren Entstehung im realen Prozess untersucht werden. Dies gilt insbesondere für die Nebenprodukte Methylformiat und Ameisensäure, da diese irreversibel gebildet werden.

Supporting Information

Weiterführende Informationen zu diesem Artikel (Supporting Information) finden Sie unter DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202000229>.

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des NAMOSYN Projekts „Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe“ (Förderkennzeichen: 03SF0566U0). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Formelzeichen

a_j, b_j, A_j, B_j	[-]	Korrelationsparameter
$c_{\text{Kat}}^{\text{H}^+}$	$[\text{mol}_{\text{H}^+}\text{g}^{-1}]$	Spezifische Katalysatoraktivität
k_j	$[\text{mol s}^{-1}(\text{mol}_{\text{H}^+})^{-1}]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K_j	[-]	Chemische Gleichgewichtskonstante
m_0	[g]	Anfängliche Masse Reaktionsmischung

m_{Kat}	[g]	Trockene Katalysatormasse
\hat{m}_i	[g]	Pauschale Masse von Komponente i
n	[-]	Oligomerkettenlänge
n_i	[mol]	Stoffmenge von Komponente i
N_C	[-]	Gesamte Anzahl der Komponenten
N_R	[-]	Gesamte Anzahl der Reaktionen
r_j	$[\text{mol s}^{-1}(\text{mol}_{\text{H}^+})^{-1}]$	Reaktionsrate von Reaktion j
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
w_i	$[\text{g g}^{-1}]$	Massenanteil von Komponente i
\hat{w}_i	$[\text{g g}^{-1}]$	Pauschaler Massenanteil von Komponente i
x_i	$[\text{mol mol}^{-1}]$	Molanteil von Komponente i

Griechische Symbole

ν_{ij}	[-]	Stöchiometrischer Koeffizient von Komponente i in Reaktion j
ξ_j	[mol]	Molarer Reaktionsfortschritt von Reaktion j

Abkürzungen

FA	Formaldehyd
FOAC	Ameisensäure
HF	Poly(oxymethylen)hemiformal
ME	Methanol
MEFO	Methylformiat
MG	Poly(oxymethylen)glykol
OME	Poly(oxymethylen)dimethylether
TRI	Trioxan
WA	Wasser

Literatur

- [1] M. Härtl, P. Seidenspinner, E. Jacob, G. Wachtmeister, *Fuel* **2015**, 153, 328–335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.012>
- [2] D. Pélerin, K. Gaukel, M. Härtl, E. Jacob, G. Wachtmeister, *Fuel* **2020**, 259, 116231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116231>
- [3] S. Deutz, D. Bongartz, B. Heuser, A. Kätelhön, L. Schulze Langenhorst, A. Omari, M. Walters, J. Klankermayer, W. Leitner, A. Mitsos, S. Pischinger, A. Bardow, *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11 (2), 331–343. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7EE01657C>
- [4] A. Damyanov, P. Hofmann, B. Geringer, N. Schwaiger, T. Pichler, M. Siebenhofer, *Automot. Engine Technol.* **2018**, 3 (1–2), 69–82. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41104-018-0028-x>

- [5] K. Hackbarth, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90* (10), 1520–1528. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201800068>
- [6] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, *Fuel* **2010**, *89* (11), 3315–3319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.014>
- [7] C. J. Baranowski, A. M. Bahmanpour, O. Kröcher, *Appl. Catal. B* **2017**, *217*, 407–420. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.007>
- [8] Y. Liu, Y. Wang, W. Cai, *Trans. Tianjin Univ.* **2019**, *25* (1), 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12209-018-0131-0>
- [9] M. Held, Y. Tönges, D. Pélerin, M. Härtl, G. Wachtmeister, J. Burger, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (3), 1019–1034. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8EE02849D>
- [10] C. F. Breitzkreuz, N. Schmitz, E. Ströfer, J. Burger, H. Hasse, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90* (10), 1489–1496. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201800038>
- [11] S. Schemme, R. C. Samsun, R. Peters, D. Stolten, *Fuel* **2017**, *205*, 198–221. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.061>
- [12] N. Schmitz, J. Burger, H. Hasse, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (50), 12553–12560. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04046>
- [13] N. Schmitz, F. Homberg, J. Berje, J. Burger, H. Hasse, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (25), 6409–6417. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01148>
- [14] D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *163*, 92–104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.037>
- [15] J. Zhang, M. Shi, D. Fang, D. Liu, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2014**, *113* (2), 459–470. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0771-6>
- [16] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, J. Wang, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *134*, 758–766. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.05.067>
- [17] N. Schmitz, E. Ströfer, J. Burger, H. Hasse, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (40), 11519–11530. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02314>
- [18] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (39), 12751–12761. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie301490q>
- [19] J. Wu, H. Zhu, Z. Wu, Z. Qin, L. Yan, B. Du, W. Fan, J. Wang, *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 2353–2357. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4GC02510E>
- [20] J. Wu, S. Wang, H. Li, Y. Zhang, R. Shi, Y. Zhao, *Nanomaterials* **2019**, *9* (9), 1192. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9091192>
- [21] C. J. Baranowski, A. M. Bahmanpour, F. Héroguel, J. S. Luterbacher, O. Kröcher, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 366–376. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CY02194E>
- [22] I. Hahnenstein, H. Hasse, C. G. Kreiter, G. Maurer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33* (4), 1022–1029. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00028a033>
- [23] I. Hahnenstein, M. Albert, H. Hasse, C. G. Kreiter, G. Maurer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34* (2), 440–450. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00041a003>
- [24] M. Maiwald, H. H. Fischer, M. Ott, R. Peschla, C. Kuhnert, C. G. Kreiter, G. Maurer, H. Hasse, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (2), 259–266. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0203072>
- [25] J. F. Walker, *Formaldehyde*, 3rd ed., Reinhold, New York **1964**.
- [26] A. L. Balashov, V. L. Krasnov, S. M. Danov, A. Y. Chernov, A. V. Sulimov, *J. Struct. Chem.* **2001**, *42* (3), 398–403. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1012408904389>
- [27] P. Haltenort, K. Hackbarth, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, *Catal. Commun.* **2018**, *109*, 80–84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.013>
- [28] R. Wang, Z. Wu, Z. Qin, C. Chen, H. Zhu, J. Wu, G. Chen, W. Fan, J. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (4), 993–997. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CY01854D>
- [29] J. Zhang, D. Liu, *Int. J. Energy Res.* **2018**, *42* (3), 1237–1246. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.3924>
- [30] E. von Harbou, A. Yazdani, M. Schmitt, C. Großmann, H. Hasse, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (2), 624–637. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie301428w>
- [31] O. Jogunola, T. Salmi, K. Eränen, J. Wärnå, M. Kangas, J.-P. Mikkola, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (9), 4099–4106. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie902031d>
- [32] D. Painer, S. Lux, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (3), 1133–1141. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04666>