

ARTICLE

Supplementary information on: Suitable commercial catalysts for the synthesis of oxymethylene dimethyl ethers

Franz Mantei, Sebastian Kopp, Anna Holfelder, Elisa Flad, Daniela Kloeters, Matthias Kraume, and Ouda Salem

1. Results and discussion

Table S1-Table S14 and Figure S1-Figure S14 list and illustrated the experimental results of the OME synthesis for the two feed mixtures MeOH-pFA and OME₁-TRI and all investigated catalysts.

A15 – MeOH-pFA feed mixture

Table S1: OME synthesis from MeOH-pFA over A15 (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, A15/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.5862	0.5653	0.5436	0.5143	0.4650	0.4242	0.4182	0.3924	0.3684	0.3681	0.3590	0.3537	0.3602	0.3469	0.3402	0.3446	0.3512	0.3431
H ₂ O	0.0238	0.0234	0.0253	0.0315	0.0419	0.0534	0.0557	0.0671	0.0784	0.0805	0.0976	0.0927	0.0944	0.0952	0.0879	0.0868	0.0910	0.0974
MeOH	0.3871	0.4076	0.4261	0.4319	0.4218	0.4129	0.3747	0.3479	0.3434	0.2690	0.2455	0.2391	0.2202	0.2264	0.2156	0.2113	0.2080	0.2053
OME ₁	0.0009	0.0013	0.0013	0.0091	0.0301	0.0461	0.0633	0.0799	0.0656	0.1144	0.1189	0.1243	0.1264	0.1122	0.1338	0.1330	0.1277	0.1208
OME ₂	0.0007	0.0010	0.0013	0.0066	0.0216	0.0330	0.0454	0.0574	0.0704	0.0820	0.0855	0.0890	0.0901	0.0934	0.0956	0.0938	0.0896	0.0903
OME ₃	0.0004	0.0005	0.0006	0.0029	0.0098	0.0151	0.0212	0.0271	0.0357	0.0410	0.0439	0.0469	0.0489	0.0555	0.0547	0.0547	0.0534	0.0547
OME ₄	0.0003	0.0003	0.0003	0.0015	0.0051	0.0079	0.0113	0.0146	0.0197	0.0229	0.0251	0.0272	0.0293	0.0342	0.0343	0.0352	0.0354	0.0367
OME ₅	0.0002	0.0001	0.0002	0.0007	0.0023	0.0035	0.0050	0.0066	0.0090	0.0106	0.0118	0.0129	0.0143	0.0169	0.0173	0.0182	0.0189	0.0200
OME ₆	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003	0.0011	0.0017	0.0025	0.0033	0.0045	0.0054	0.0060	0.0067	0.0075	0.0090	0.0093	0.0100	0.0107	0.0118
OME ₇	0.0001	0.0000	0.0006	0.0002	0.0006	0.0009	0.0012	0.0016	0.0022	0.0027	0.0030	0.0034	0.0039	0.0046	0.0049	0.0053	0.0058	0.0067
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0003	0.0005	0.0003	0.0004	0.0006	0.0008	0.0011	0.0014	0.0015	0.0017	0.0020	0.0024	0.0025	0.0028	0.0031	0.0038
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0003	0.0004	0.0006	0.0007	0.0008	0.0009	0.0010	0.0012	0.0013	0.0015	0.0017	0.0022
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005	0.0007	0.0007	0.0008	0.0009	0.0013
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007
TRI	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0008	0.0010	0.0012	0.0014	0.0018	0.0023	0.0049
MEFO	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0003	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0002	0.0004	0.0003	0.0003

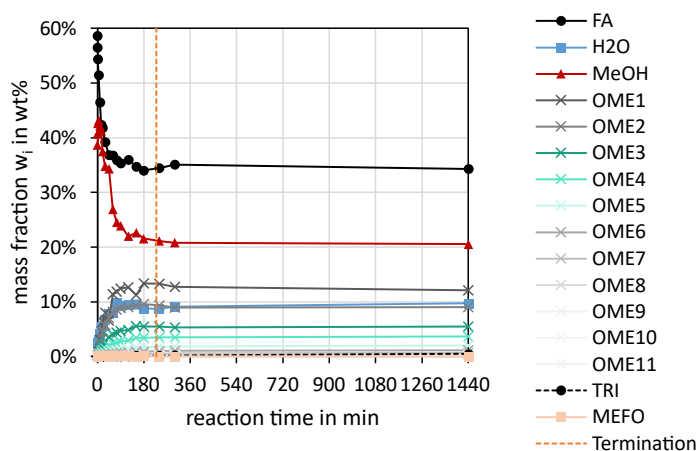


Figure S1 - OME synthesis from MeOH-pFA over A15 (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, A15/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

A36 – MeOH-pFA feed mixture

Table S2: OME synthesis from MeOH-pFA over A36 (conditions: pFA/MeOH = 1.53 g/g, A36/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

T in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.5837	0.5892	0.5457	0.5197	0.4905	0.4692	0.4521	0.4296	0.4057	0.3921	0.3850	0.3783	0.3714	0.3631	0.3623	0.3571	0.3540	0.3452
H ₂ O	0.0236	0.0255	0.0356	0.0468	0.0553	0.0646	0.0665	0.0697	0.0776	0.0780	0.0826	0.0828	0.0853	0.0849	0.0858	0.0861	0.0901	0.0861
MeOH	0.3902	0.3830	0.3733	0.3563	0.3375	0.3096	0.2930	0.2657	0.2378	0.2197	0.2012	0.2010	0.1942	0.1916	0.1868	0.1880	0.1870	0.1639
OME ₁	0.0007	0.0006	0.0209	0.0355	0.0521	0.0696	0.0829	0.1013	0.1181	0.1281	0.1342	0.1353	0.1361	0.1379	0.1376	0.1375	0.1324	0.1450
OME ₂	0.0006	0.0005	0.0138	0.0235	0.0361	0.0476	0.0570	0.0703	0.0823	0.0904	0.0951	0.0956	0.0966	0.0978	0.0975	0.0963	0.0957	0.1016
OME ₃	0.0003	0.0002	0.0058	0.0099	0.0157	0.0213	0.0260	0.0331	0.0402	0.0459	0.0498	0.0514	0.0541	0.0563	0.0573	0.0573	0.0582	0.0604
OME ₄	0.0001	0.0001	0.0025	0.0046	0.0074	0.0103	0.0129	0.0170	0.0213	0.0250	0.0279	0.0294	0.0322	0.0346	0.0361	0.0371	0.0385	0.0398
OME ₅	0.0001	0.0001	0.0009	0.0017	0.0028	0.0040	0.0051	0.0069	0.0089	0.0108	0.0123	0.0132	0.0149	0.0165	0.0175	0.0187	0.0197	0.0211
OME ₆	0.0000	0.0000	0.0004	0.0007	0.0012	0.0017	0.0022	0.0030	0.0040	0.0049	0.0057	0.0062	0.0072	0.0081	0.0088	0.0098	0.0106	0.0119
OME ₇	0.0000	0.0000	0.0002	0.0003	0.0005	0.0007	0.0010	0.0013	0.0018	0.0022	0.0026	0.0028	0.0034	0.0039	0.0043	0.0049	0.0054	0.0066
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.0006	0.0008	0.0010	0.0012	0.0013	0.0016	0.0019	0.0021	0.0024	0.0027	0.0036
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	0.0008	0.0009	0.0011	0.0013	0.0014	0.0021
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	0.0008	0.0012
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0008
TRI	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0005	0.0007	0.0008	0.0010	0.0012	0.0015	0.0018	0.0023	0.0029	0.0102
MEFO	0.0008	0.0007	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0007

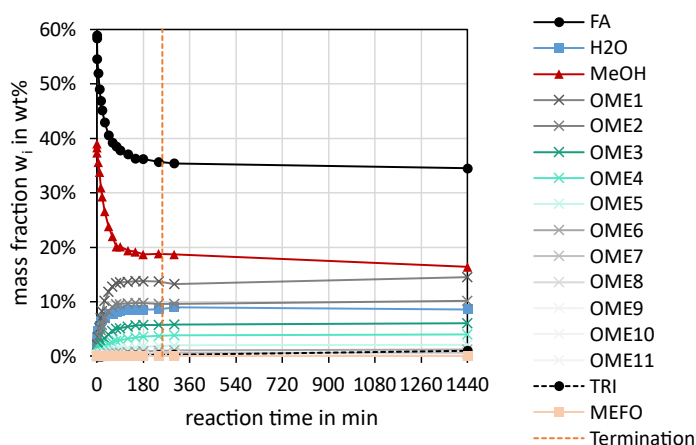


Figure S2 - OME synthesis from MeOH-pFA over A36 (conditions: pFA/MeOH = 1.53 g/g, A36/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

A46 – MeOH-pFA feed mixture

Table S3: OME synthesis from MeOH-pFA over A46 (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, A46/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.5711	0.5675	0.5508	0.5157	0.4828	0.4562	0.4237	0.4110	0.3857	0.3760	0.3617	0.3549	0.3444	0.3453	0.3426	0.3399	0.3373	0.3250
H ₂ O	0.0219	0.0265	0.0294	0.0373	0.0492	0.0620	0.0666	0.0748	0.0857	0.0870	0.0875	0.0842	0.0825	0.0701	0.0961	0.0938	0.0955	0.0869
MeOH	0.4046	0.4030	0.4053	0.3925	0.3725	0.3466	0.3332	0.2879	0.2664	0.2279	0.2327	0.2247	0.1580	0.1512	0.1553	0.1536	0.1512	0.1480
OME ₁	0.0007	0.0008	0.0059	0.0227	0.0397	0.0550	0.0722	0.0917	0.1057	0.1210	0.1250	0.1305	0.1572	0.1626	0.1555	0.1563	0.1563	0.1623
OME ₂	0.0007	0.0008	0.0046	0.0172	0.0299	0.0420	0.0543	0.0686	0.0779	0.0902	0.0915	0.0954	0.1086	0.1168	0.1085	0.1082	0.1078	0.1113
OME ₃	0.0003	0.0004	0.0020	0.0077	0.0137	0.0197	0.0259	0.0337	0.0393	0.0476	0.0488	0.0520	0.0663	0.0677	0.0628	0.0635	0.0636	0.0661
OME ₄	0.0001	0.0003	0.0009	0.0037	0.0068	0.0101	0.0134	0.0179	0.0215	0.0269	0.0280	0.0305	0.0412	0.0427	0.0395	0.0411	0.0418	0.0440
OME ₅	0.0001	0.0002	0.0004	0.0015	0.0028	0.0042	0.0056	0.0076	0.0094	0.0121	0.0128	0.0142	0.0204	0.0214	0.0195	0.0209	0.0218	0.0237
OME ₆	0.0001	0.0001	0.0002	0.0007	0.0013	0.0019	0.0025	0.0035	0.0044	0.0058	0.0062	0.0070	0.0108	0.0112	0.0101	0.0112	0.0120	0.0137
OME ₇	0.0000	0.0001	0.0001	0.0003	0.0006	0.0009	0.0011	0.0016	0.0020	0.0027	0.0029	0.0033	0.0054	0.0055	0.0050	0.0057	0.0062	0.0076
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003	0.0004	0.0005	0.0007	0.0010	0.0013	0.0014	0.0016	0.0026	0.0027	0.0025	0.0029	0.0032	0.0042
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	0.0008	0.0013	0.0014	0.0013	0.0015	0.0017	0.0023
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0004	0.0004	0.0006	0.0007	0.0007	0.0008	0.0009	0.0013
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0008
TRI	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0020
MEFO	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.0007

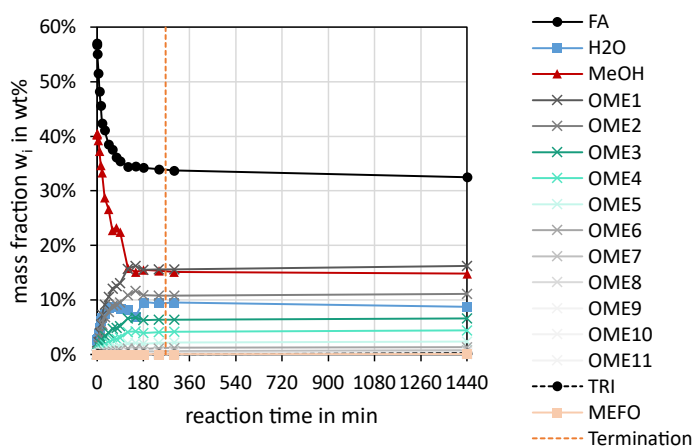


Figure S3 - OME synthesis from MeOH-pFA over A46 (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, A46/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

Dowex – MeOH-pFA feed mixture

Table S4: OME synthesis from MeOH-pFA over Dowex (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, Dowex/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300
FA	0.5652	0.5591	0.4365	0.3962	0.3728	0.3622	0.3564	0.3502	0.3466	0.3431	0.3426	0.3399	0.3396	0.3372	0.3376	0.3382	0.3370
H ₂ O	0.0255	0.0257	0.0690	0.0799	0.0811	0.0854	0.0854	0.0887	0.0870	0.0916	0.0916	0.0901	0.0909	0.0908	0.0887	0.0889	0.0856
MeOH	0.3906	0.3814	0.1687	0.1441	0.1227	0.1033	0.1082	0.1065	0.1077	0.1011	0.1018	0.1059	0.1146	0.1049	0.1055	0.1066	0.1068
OME ₁	0.0056	0.0108	0.1203	0.1453	0.1594	0.1684	0.1674	0.1687	0.1690	0.1695	0.1685	0.1691	0.1665	0.1723	0.1706	0.1692	0.1706
OME ₂	0.0054	0.0098	0.0994	0.1138	0.1225	0.1269	0.1251	0.1232	0.1214	0.1205	0.1191	0.1184	0.1162	0.1191	0.1189	0.1183	0.1194
OME ₃	0.0029	0.0052	0.0512	0.0581	0.0647	0.0689	0.0694	0.0700	0.0706	0.0713	0.0711	0.0707	0.0687	0.0704	0.0708	0.0706	0.0713
OME ₄	0.0015	0.0029	0.0281	0.0325	0.0375	0.0409	0.0420	0.0435	0.0450	0.0465	0.0470	0.0470	0.0454	0.0464	0.0472	0.0471	0.0475
OME ₅	0.0007	0.0014	0.0132	0.0151	0.0177	0.0197	0.0205	0.0217	0.0230	0.0243	0.0250	0.0251	0.0243	0.0246	0.0253	0.0253	0.0254
OME ₆	0.0004	0.0008	0.0067	0.0077	0.0091	0.0103	0.0108	0.0117	0.0126	0.0137	0.0143	0.0144	0.0142	0.0141	0.0146	0.0147	0.0148
OME ₇	0.0002	0.0004	0.0032	0.0036	0.0043	0.0048	0.0051	0.0056	0.0061	0.0068	0.0073	0.0074	0.0077	0.0073	0.0076	0.0077	0.0077
OME ₈	0.0000	0.0002	0.0015	0.0016	0.0019	0.0022	0.0023	0.0025	0.0028	0.0031	0.0034	0.0035	0.0039	0.0036	0.0037	0.0038	0.0038
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0010	0.0011	0.0013	0.0015	0.0016	0.0017	0.0021	0.0018	0.0019	0.0019	0.0019
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0007	0.0007	0.0008	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
TRI	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0006	0.0009	0.0012
MEFO	0.0022	0.0021	0.0023	0.0023	0.0062	0.0060	0.0063	0.0065	0.0064	0.0063	0.0060	0.0061	0.0050	0.0061	0.0062	0.0061	0.0062

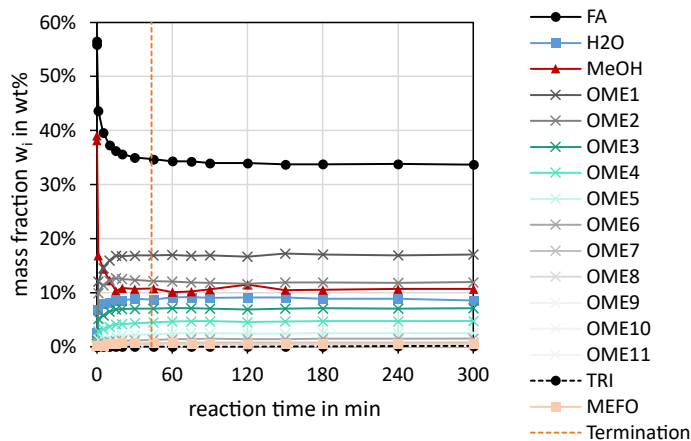


Figure S4 - OME synthesis from MeOH-pFA over Dowex (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, Dowex/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

H-BEA 25 – MeOH-pFA feed mixture

Table S5: OME synthesis from MeOH-pFA over H-BEA 25 (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, H-BEA 25/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.5911	0.5873	0.5959	0.5846	0.5755	0.5742	0.5619	0.5604	0.5487	0.5323	0.5258	0.5109	0.4937	0.4846	0.4681	0.4423	0.4228	0.3509
H ₂ O	0.0218	0.0243	0.0242	0.0281	0.0273	0.0324	0.0331	0.0366	0.0411	0.0426	0.0426	0.0491	0.0491	0.0513	0.0592	0.0673	0.0737	0.0910
MeOH	0.3839	0.3814	0.3744	0.3764	0.3793	0.3682	0.3631	0.3567	0.3486	0.3462	0.3389	0.3294	0.3167	0.3041	0.2909	0.2484	0.2444	0.1540
OME ₁	0.0010	0.0023	0.0019	0.0039	0.0064	0.0090	0.0148	0.0165	0.0219	0.0278	0.0345	0.0408	0.0477	0.0521	0.0626	0.0869	0.0951	0.1552
OME ₂	0.0007	0.0017	0.0015	0.0033	0.0057	0.0080	0.0134	0.0149	0.0197	0.0252	0.0302	0.0355	0.0430	0.0473	0.0534	0.0710	0.0744	0.1050
OME ₃	0.0003	0.0008	0.0006	0.0013	0.0023	0.0033	0.0056	0.0062	0.0084	0.0109	0.0125	0.0151	0.0205	0.0237	0.0262	0.0345	0.0366	0.0585
OME ₄	0.0001	0.0004	0.0003	0.0007	0.0013	0.0019	0.0033	0.0037	0.0051	0.0067	0.0072	0.0089	0.0133	0.0162	0.0175	0.0224	0.0237	0.0376
OME ₅	0.0001	0.0002	0.0001	0.0003	0.0006	0.0010	0.0017	0.0019	0.0026	0.0034	0.0036	0.0045	0.0071	0.0090	0.0097	0.0120	0.0127	0.0199
OME ₆	0.0001	0.0003	0.0001	0.0002	0.0003	0.0005	0.0009	0.0010	0.0014	0.0018	0.0018	0.0023	0.0039	0.0051	0.0055	0.0066	0.0070	0.0114
OME ₇	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0004	0.0005	0.0006	0.0009	0.0009	0.0011	0.0019	0.0026	0.0028	0.0034	0.0038	0.0062
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0010	0.0014	0.0015	0.0018	0.0021	0.0034
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003	0.0005	0.0008	0.0009	0.0010	0.0012	0.0019
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0003	0.0005	0.0005	0.0006	0.0007	0.0011
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007
TRI	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0013
MEFO	0.0010	0.0011	0.0011	0.0011	0.0012	0.0011	0.0015	0.0013	0.0015	0.0016	0.0015	0.0014	0.0014	0.0013	0.0014	0.0017	0.0016	0.0020

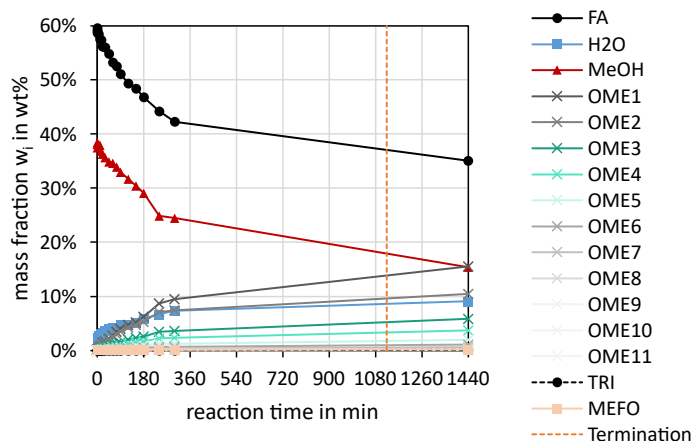


Figure S5 - OME synthesis from MeOH-pFA over H-BEA 25 (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, H-BEA 25/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

H-MFI 90 – MeOH-pFA feed mixture

Table S6: OME synthesis from MeOH-pFA over H-MFI 90 (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, H-MFI 90/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.5592	0.5558	0.5543	0.5563	0.5468	0.5386	0.5347	0.5222	0.5040	0.4697	0.4688	0.4632	0.4347	0.4181	0.4048	0.3893	0.3608	0.2755
H ₂ O	0.0237	0.0269	0.0292	0.0286	0.0318	0.0314	0.0363	0.0362	0.0434	0.0460	0.0527	0.0529	0.0603	0.0641	0.0719	0.0764	0.0836	0.0915
MeOH	0.4151	0.4144	0.4121	0.4068	0.4069	0.4052	0.3975	0.3955	0.3831	0.3876	0.3599	0.3448	0.3254	0.2971	0.2732	0.2309	0.1832	0.1343
OME ₁	0.0006	0.0007	0.0014	0.0030	0.0055	0.0095	0.0121	0.0178	0.0268	0.0372	0.0459	0.0541	0.0699	0.0837	0.0949	0.1141	0.1409	0.2001
OME ₂	0.0004	0.0006	0.0011	0.0023	0.0042	0.0074	0.0094	0.0138	0.0207	0.0287	0.0351	0.0410	0.0525	0.0625	0.0698	0.0824	0.1002	0.1269
OME ₃	0.0002	0.0004	0.0004	0.0009	0.0016	0.0028	0.0036	0.0054	0.0082	0.0116	0.0144	0.0170	0.0221	0.0269	0.0307	0.0375	0.0475	0.0694
OME ₄	0.0001	0.0002	0.0003	0.0006	0.0012	0.0021	0.0027	0.0040	0.0062	0.0088	0.0109	0.0127	0.0164	0.0199	0.0224	0.0269	0.0343	0.0422
OME ₅	0.0000	0.0001	0.0001	0.0003	0.0006	0.0010	0.0013	0.0019	0.0030	0.0043	0.0053	0.0062	0.0080	0.0097	0.0111	0.0134	0.0177	0.0206
OME ₆	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0003	0.0005	0.0006	0.0009	0.0014	0.0021	0.0026	0.0030	0.0039	0.0048	0.0056	0.0068	0.0096	0.0108
OME ₇	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0008	0.0012	0.0014	0.0017	0.0022	0.0027	0.0031	0.0037	0.0053	0.0054
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0006	0.0007	0.0009	0.0011	0.0014	0.0016	0.0020	0.0028	0.0028
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	0.0009	0.0011	0.0015	0.0015
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0009	0.0008
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
TRI	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0017
MEFO	0.0008	0.0008	0.0009	0.0009	0.0010	0.0011	0.0012	0.0013	0.0016	0.0018	0.0020	0.0022	0.0026	0.0079	0.0096	0.0149	0.0119	0.0165

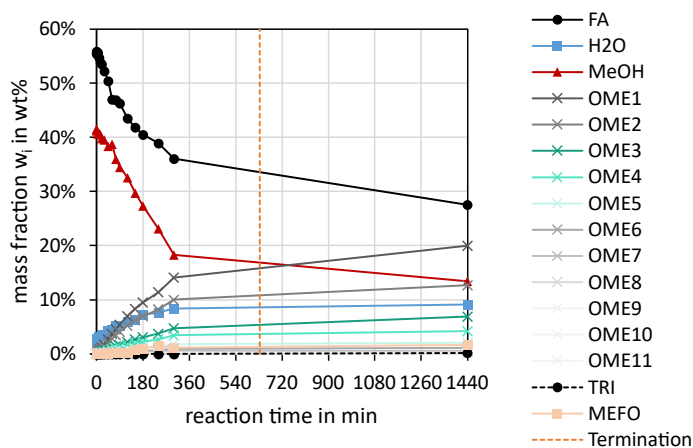


Figure S 6 - OME synthesis from MeOH-pFA over H-MFI 90 (conditions: pFA/MeOH = 1.50 g/g, H-MFI 90/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

Nafion – MeOH-pFA feed mixture

Table S7: OME synthesis from MeOH-pFA over Nafion (conditions: pFA/MeOH = 1.49 g/g, Nafion/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440	
FA	0.5830	0.5778	0.5786	0.5709	0.5664	0.5540	0.5426	0.5309	0.5130	0.4961	0.4802	0.4664	0.4455	0.4224	0.4091	0.3936	0.3819	0.3530	
H ₂ O	0.0233	0.0262	0.0262	0.0290	0.0296	0.0351	0.0372	0.0434	0.0454	0.0543	0.0571	0.0599	0.0639	0.0722	0.0756	0.0792	0.0823	0.0841	
MeOH	0.3917	0.3881	0.3866	0.3844	0.3769	0.3739	0.3679	0.3548	0.3455	0.3275	0.3084	0.2932	0.2697	0.2447	0.2360	0.2065	0.1942	0.1716	
OME ₁	0.0005	0.0031	0.0034	0.0067	0.0118	0.0159	0.0224	0.0301	0.0404	0.0509	0.0637	0.0738	0.0890	0.1040	0.1101	0.1246	0.1307	0.1413	
OME ₂	0.0005	0.0025	0.0027	0.0050	0.0085	0.0116	0.0163	0.0221	0.0296	0.0373	0.0468	0.0544	0.0658	0.0769	0.0817	0.0918	0.0961	0.1006	
OME ₃	0.0002	0.0010	0.0011	0.0020	0.0036	0.0051	0.0073	0.0101	0.0139	0.0179	0.0228	0.0269	0.0335	0.0398	0.0431	0.0497	0.0534	0.0603	
OME ₄	0.0001	0.0005	0.0004	0.0009	0.0016	0.0023	0.0033	0.0048	0.0068	0.0089	0.0116	0.0140	0.0179	0.0218	0.0240	0.0286	0.0315	0.0398	
OME ₅	0.0000	0.0002	0.0002	0.0003	0.0006	0.0009	0.0013	0.0018	0.0027	0.0036	0.0048	0.0058	0.0076	0.0095	0.0106	0.0130	0.0147	0.0210	
OME ₆	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003	0.0004	0.0006	0.0008	0.0012	0.0016	0.0021	0.0026	0.0035	0.0044	0.0050	0.0063	0.0072	0.0118	
OME ₇	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0004	0.0005	0.0007	0.0010	0.0012	0.0016	0.0020	0.0024	0.0030	0.0035	0.0064	
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0005	0.0006	0.0008	0.0010	0.0011	0.0015	0.0017	0.0035	
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0008	0.0009	0.0020	
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0005	0.0012	
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007	
TRI	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0005	0.0022	
MEFO	0.0007	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008	0.0007	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0007	0.0006

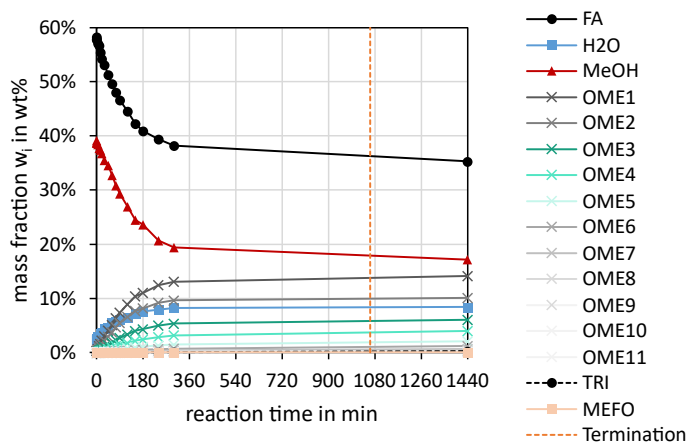
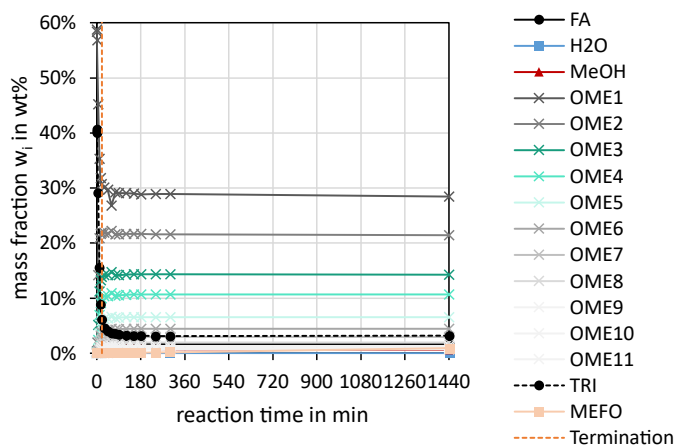


Figure S 7 - OME synthesis from MeOH-pFA over Nafion (conditions: pFA/MeOH = 1.49 g/g, Nafion/(MeOH+pFA) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

A15 – OME₁-TRI feed mixtureTable S 8: OME synthesis from OME₁-TRI over A15 (conditions: OME₁/TRI = 1.99 g/g, A15/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.0059	0.0000	0.0024	0.0136	0.0154	0.0218	0.0186	0.0200	0.0194	0.0182	0.0203	0.0203	0.0167	0.0168	0.0172	0.0168	0.0166	0.0164
H ₂ O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MeOH	0.0026	0.0005	0.0062	0.0089	0.0102	0.0105	0.0103	0.0100	0.0094	0.0096	0.0086	0.0084	0.0083	0.0080	0.0078	0.0076	0.0072	0.0064
OME ₁	0.5836	0.5878	0.5683	0.4521	0.3535	0.3179	0.3075	0.3009	0.2967	0.2684	0.2919	0.2905	0.2905	0.2897	0.2880	0.2891	0.2888	0.2847
OME ₂	0.0020	0.0035	0.0197	0.1419	0.2092	0.2170	0.2187	0.2191	0.2172	0.2224	0.2157	0.2159	0.2164	0.2164	0.2164	0.2162	0.2160	0.2141
OME ₃	0.0010	0.0006	0.0019	0.0518	0.1126	0.1322	0.1389	0.1418	0.1416	0.1473	0.1417	0.1421	0.1429	0.1432	0.1433	0.1432	0.1432	0.1424
OME ₄	0.0010	0.0009	0.0008	0.0241	0.0697	0.0908	0.0994	0.1034	0.1040	0.1089	0.1047	0.1053	0.1062	0.1065	0.1066	0.1066	0.1067	0.1064
OME ₅	0.0005	0.0001	0.0001	0.0095	0.0357	0.0513	0.0586	0.0623	0.0631	0.0666	0.0640	0.0645	0.0653	0.0656	0.0656	0.0657	0.0658	0.0658
OME ₆	0.0003	0.0000	0.0000	0.0044	0.0202	0.0318	0.0379	0.0412	0.0421	0.0447	0.0430	0.0434	0.0441	0.0443	0.0444	0.0445	0.0445	0.0446
OME ₇	0.0002	0.0000	0.0000	0.0021	0.0114	0.0193	0.0240	0.0267	0.0276	0.0294	0.0283	0.0286	0.0291	0.0293	0.0294	0.0295	0.0295	0.0295
OME ₈	0.0001	0.0000	0.0000	0.0010	0.0065	0.0118	0.0152	0.0174	0.0181	0.0195	0.0187	0.0190	0.0194	0.0195	0.0196	0.0196	0.0197	0.0196
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0073	0.0098	0.0115	0.0121	0.0131	0.0126	0.0128	0.0130	0.0132	0.0132	0.0133	0.0133	0.0133
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0083	0.0090	0.0087	0.0088	0.0090	0.0091	0.0091	0.0092	0.0092	0.0092
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0065	0.0062	0.0063	0.0065	0.0066	0.0066	0.0066	0.0067	0.0067
TRI	0.4028	0.4067	0.4005	0.2908	0.1557	0.0883	0.0611	0.0457	0.0403	0.0363	0.0354	0.0336	0.0320	0.0312	0.0318	0.0309	0.0310	0.0316
MEFO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0003	0.0006	0.0008	0.0009	0.0012	0.0017	0.0092

Figure S8 - OME synthesis from OME₁-TRI over A15 (conditions: OME₁/TRI = 1.99 g/g, A15/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

A36 – OME₁-TRI feed mixture

Table S9: OME synthesis from OME₁-TRI over A36 (conditions: OME₁/TRI = 2.00 g/g, A36/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0076	0.0116	0.0183	0.0221	0.0245	0.0265	0.0263	0.0256	0.0252	0.0241	0.0237	0.0238	0.0224	0.0222	0.0217
H ₂ O	0.0000	0.0000	0.0018	0.0013	0.0009	0.0007	0.0006	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MeOH	0.0000	0.0058	0.0003	0.0095	0.0107	0.0112	0.0104	0.0106	0.0100	0.0094	0.0089	0.0098	0.0091	0.0087	0.0084	0.0079	0.0076	0.0058
OME ₁	0.6621	0.6456	0.6540	0.6064	0.5362	0.4610	0.4144	0.3637	0.3380	0.3296	0.3255	0.3209	0.3191	0.3175	0.3169	0.3134	0.3141	0.3100
OME ₂	0.0000	0.0061	0.0011	0.0503	0.1232	0.1815	0.2066	0.2226	0.2254	0.2251	0.2259	0.2230	0.2243	0.2254	0.2260	0.2274	0.2275	0.2256
OME ₃	0.0000	0.0005	0.0004	0.0092	0.0363	0.0723	0.0976	0.1245	0.1360	0.1394	0.1414	0.1404	0.1422	0.1432	0.1438	0.1461	0.1462	0.1454
OME ₄	0.0000	0.0002	0.0006	0.0025	0.0133	0.0336	0.0523	0.0775	0.0912	0.0960	0.0984	0.0986	0.1003	0.1013	0.1018	0.1041	0.1043	0.1041
OME ₅	0.0000	0.0000	0.0003	0.0006	0.0041	0.0128	0.0226	0.0389	0.0495	0.0537	0.0557	0.0568	0.0579	0.0586	0.0588	0.0606	0.0608	0.0609
OME ₆	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0015	0.0053	0.0105	0.0209	0.0289	0.0323	0.0339	0.0356	0.0362	0.0367	0.0368	0.0381	0.0383	0.0387
OME ₇	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0006	0.0023	0.0049	0.0109	0.0162	0.0187	0.0199	0.0215	0.0219	0.0222	0.0222	0.0231	0.0233	0.0239
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0010	0.0023	0.0057	0.0091	0.0108	0.0116	0.0129	0.0131	0.0133	0.0133	0.0139	0.0141	0.0145
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0012	0.0031	0.0053	0.0065	0.0071	0.0080	0.0082	0.0084	0.0084	0.0088	0.0089	0.0092
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0006	0.0017	0.0031	0.0039	0.0043	0.0049	0.0050	0.0051	0.0052	0.0054	0.0055	0.0057
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0020	0.0026	0.0029	0.0031	0.0034	0.0034	0.0035	0.0037	0.0037	0.0038
TRI	0.3379	0.3416	0.3412	0.3124	0.2614	0.1994	0.1538	0.0943	0.0588	0.0455	0.0387	0.0389	0.0348	0.0318	0.0307	0.0242	0.0224	0.0235
MEFO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0008	0.0011	0.0073

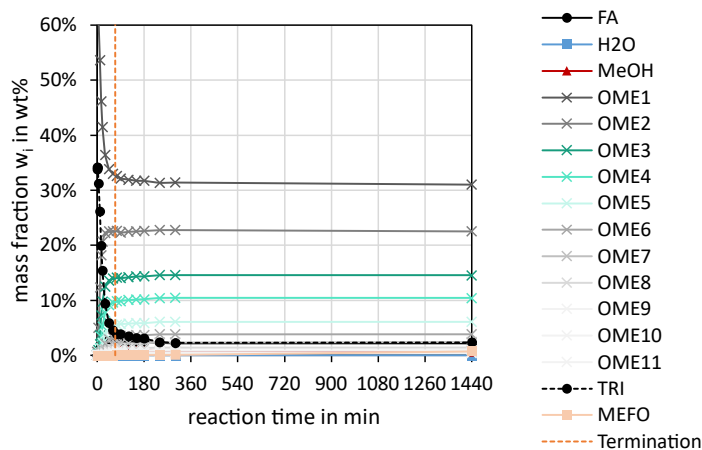


Figure S9 - OME synthesis from OME₁-TRI over A36 (conditions: OME₁/TRI = 2.00 g/g, A36/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

A46 – OME₁-TRI feed mixture

Table S10: OME synthesis from OME₁-TRI over A46 (conditions: OME₁/TRI = 2.00 g/g, A46/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.0024	0.0025	0.0028	0.0046	0.0056	0.0065	0.0066	0.0083	0.0049	0.0050	0.0045	0.0050	0.0035	0.0059	0.0045	0.0045	0.0045	0.0044
H ₂ O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MeOH	0.0000	0.0003	0.0041	0.0048	0.0050	0.0049	0.0046	0.0044	0.0041	0.0040	0.0040	0.0038	0.0037	0.0036	0.0036	0.0035	0.0035	0.0034
OME ₁	0.6961	0.6974	0.6792	0.4957	0.3945	0.3571	0.3528	0.3421	0.3364	0.3305	0.3273	0.3261	0.3263	0.3253	0.3226	0.3233	0.3222	0.3223
OME ₂	0.0001	0.0004	0.0134	0.1811	0.2297	0.2340	0.2308	0.2321	0.2326	0.2320	0.2316	0.2320	0.2318	0.2312	0.2326	0.2321	0.2321	0.2330
OME ₃	0.0000	0.0001	0.0009	0.0722	0.1231	0.1395	0.1408	0.1445	0.1464	0.1476	0.1480	0.1482	0.1486	0.1483	0.1496	0.1493	0.1496	0.1503
OME ₄	0.0000	0.0002	0.0003	0.0352	0.0747	0.0928	0.0959	0.1003	0.1026	0.1043	0.1051	0.1053	0.1058	0.1057	0.1068	0.1067	0.1071	0.1076
OME ₅	0.0001	0.0000	0.0000	0.0134	0.0361	0.0495	0.0529	0.0565	0.0584	0.0600	0.0608	0.0609	0.0614	0.0613	0.0622	0.0621	0.0624	0.0627
OME ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0057	0.0187	0.0284	0.0313	0.0342	0.0358	0.0371	0.0379	0.0379	0.0383	0.0383	0.0389	0.0390	0.0391	0.0392
OME ₇	0.0000	0.0000	0.0000	0.0024	0.0093	0.0155	0.0177	0.0199	0.0210	0.0220	0.0226	0.0226	0.0229	0.0229	0.0234	0.0234	0.0236	0.0235
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0047	0.0085	0.0100	0.0115	0.0123	0.0129	0.0134	0.0134	0.0136	0.0136	0.0140	0.0140	0.0141	0.0139
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0048	0.0058	0.0069	0.0074	0.0079	0.0083	0.0083	0.0084	0.0084	0.0087	0.0087	0.0088	0.0086
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0046	0.0049	0.0051	0.0051	0.0052	0.0053	0.0054	0.0054	0.0055	0.0054
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0033	0.0035	0.0035	0.0036	0.0036	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037
TRI	0.3012	0.2992	0.2992	0.1839	0.0986	0.0585	0.0507	0.0395	0.0336	0.0285	0.0280	0.0279	0.0267	0.0264	0.0238	0.0239	0.0234	0.0209
MEFO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.0012

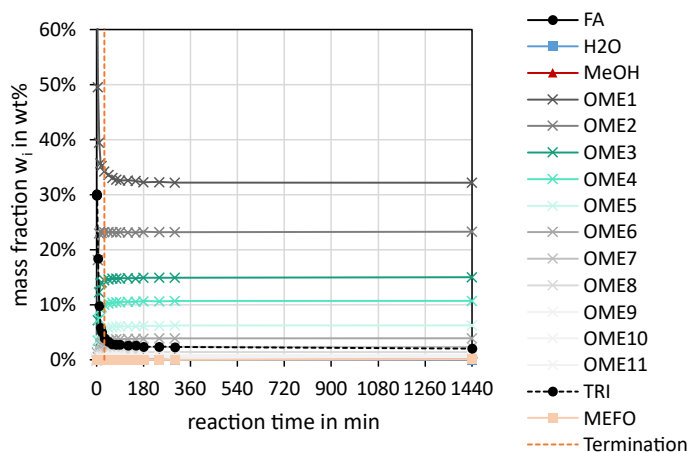
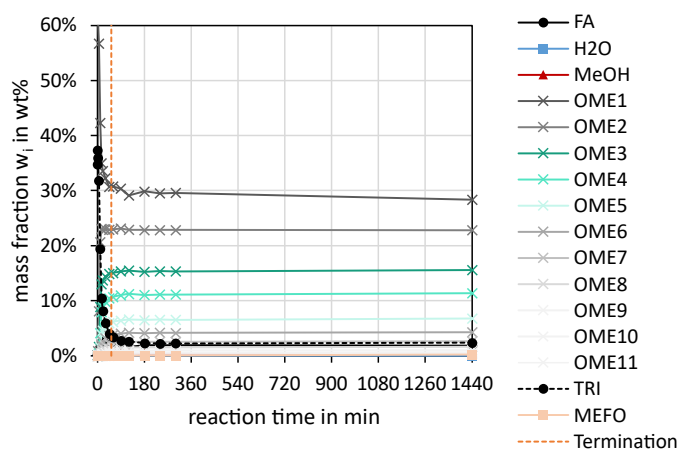


Figure S10 - OME synthesis from OME₁-TRI over A46 (conditions: OME₁/TRI = 2.00 g/g, A46/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

Dowex – OME₁-TRI feed mixtureTable S11: OME synthesis from OME₁-TRI over Dowex (conditions: OME₁/TRI = 2.01 g/g, Dowex/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180	240	300	1440
FA	0.0024	0.0024	0.0030	0.0055	0.0160	0.0233	0.0265	0.0229	0.0254	0.0154	0.0102	0.0158	0.0190	0.0190	0.0190	0.0181
H ₂ O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MeOH	0.0000	0.0009	0.0062	0.0067	0.0067	0.0066	0.0062	0.0057	0.0053	0.0051	0.0049	0.0048	0.0043	0.0042	0.0042	0.0042
OME ₁	0.6245	0.6470	0.6212	0.5667	0.4229	0.3499	0.3358	0.3225	0.3067	0.3071	0.3034	0.2910	0.2984	0.2948	0.2959	0.2836
OME ₂	0.0000	0.0017	0.0087	0.0805	0.2066	0.2300	0.2287	0.2295	0.2287	0.2294	0.2309	0.2289	0.2284	0.2284	0.2283	0.2276
OME ₃	0.0000	0.0003	0.0007	0.0160	0.0884	0.1300	0.1366	0.1439	0.1485	0.1503	0.1529	0.1548	0.1524	0.1534	0.1531	0.1558
OME ₄	0.0000	0.0001	0.0002	0.0043	0.0410	0.0793	0.0884	0.0975	0.1043	0.1068	0.1098	0.1123	0.1102	0.1113	0.1110	0.1138
OME ₅	0.0000	0.0001	0.0000	0.0011	0.0150	0.0386	0.0461	0.0536	0.0593	0.0617	0.0640	0.0658	0.0647	0.0654	0.0652	0.0672
OME ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0060	0.0201	0.0257	0.0315	0.0363	0.0383	0.0402	0.0415	0.0409	0.0414	0.0413	0.0428
OME ₇	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0024	0.0100	0.0137	0.0178	0.0213	0.0229	0.0243	0.0253	0.0249	0.0253	0.0253	0.0263
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0049	0.0072	0.0100	0.0124	0.0136	0.0146	0.0152	0.0151	0.0153	0.0153	0.0159
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0025	0.0039	0.0057	0.0073	0.0081	0.0089	0.0093	0.0092	0.0094	0.0094	0.0098
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0043	0.0048	0.0053	0.0056	0.0056	0.0057	0.0057	0.0059
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0030	0.0034	0.0036	0.0036	0.0037	0.0036	0.0037
TRI	0.3731	0.3474	0.3595	0.3178	0.1941	0.1047	0.0812	0.0593	0.0402	0.0335	0.0274	0.0261	0.0229	0.0223	0.0224	0.0233
MEFO	0.0000	0.0000	0.0004	0.0006	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0003	0.0004	0.0019

Figure S11 - OME synthesis from OME₁-TRI over Dowex (conditions: OME₁/TRI = 2.01 g/g, Dowex/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

H-BEA 25 – OME₁-TRI feed mixture

Table S12: OME synthesis from OME₁-TRI over H-BEA 25 (conditions: OME₁/TRI = 2.01 g/g, H-BEA 25/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.0018	0.0028	0.0023	0.0023	0.0036	0.0044	0.0057	0.0054	0.0064	0.0076	0.0077	0.0077	0.0084	0.0126	0.0111	0.0119	0.0104	0.0080
H ₂ O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MeOH	0.0000	0.0010	0.0015	0.0024	0.0024	0.0022	0.0021	0.0018	0.0017	0.0017	0.0015	0.0014	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0011
OME ₁	0.6647	0.6468	0.6512	0.6403	0.5948	0.5290	0.4749	0.4089	0.3550	0.3294	0.3188	0.3090	0.3098	0.3141	0.3164	0.3179	0.3210	0.3319
OME ₂	0.0000	0.0168	0.0100	0.0221	0.0671	0.1245	0.1666	0.2065	0.2282	0.2310	0.2317	0.2271	0.2277	0.2304	0.2307	0.2322	0.2328	0.2345
OME ₃	0.0000	0.0031	0.0020	0.0043	0.0184	0.0430	0.0683	0.1009	0.1301	0.1426	0.1486	0.1476	0.1482	0.1496	0.1493	0.1494	0.1488	0.1451
OME ₄	0.0000	0.0026	0.0013	0.0031	0.0125	0.0279	0.0446	0.0674	0.0891	0.1003	0.1068	0.1072	0.1075	0.1081	0.1075	0.1069	0.1057	0.0995
OME ₅	0.0000	0.0005	0.0003	0.0007	0.0035	0.0097	0.0179	0.0311	0.0462	0.0558	0.0618	0.0635	0.0639	0.0640	0.0634	0.0625	0.0613	0.0556
OME ₆	0.0000	0.0003	0.0002	0.0003	0.0014	0.0042	0.0083	0.0158	0.0259	0.0334	0.0385	0.0409	0.0413	0.0411	0.0406	0.0395	0.0385	0.0335
OME ₇	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0007	0.0020	0.0041	0.0081	0.0142	0.0192	0.0230	0.0253	0.0256	0.0254	0.0249	0.0241	0.0231	0.0194
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0009	0.0020	0.0041	0.0077	0.0109	0.0135	0.0154	0.0157	0.0155	0.0152	0.0145	0.0138	0.0111
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0010	0.0022	0.0042	0.0063	0.0081	0.0094	0.0096	0.0096	0.0093	0.0088	0.0083	0.0064
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0024	0.0036	0.0048	0.0057	0.0059	0.0059	0.0057	0.0054	0.0051	0.0038
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0023	0.0030	0.0037	0.0039	0.0039	0.0038	0.0036	0.0034	0.0024
TRI	0.3335	0.3260	0.3312	0.3243	0.2950	0.2512	0.2037	0.1463	0.0867	0.0529	0.0359	0.0314	0.0252	0.0238	0.0232	0.0230	0.0231	0.0207
MEFO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0006	0.0010	0.0014	0.0022	0.0031	0.0040	0.0046	0.0060	0.0074	0.0086	0.0110	0.0140	0.0351

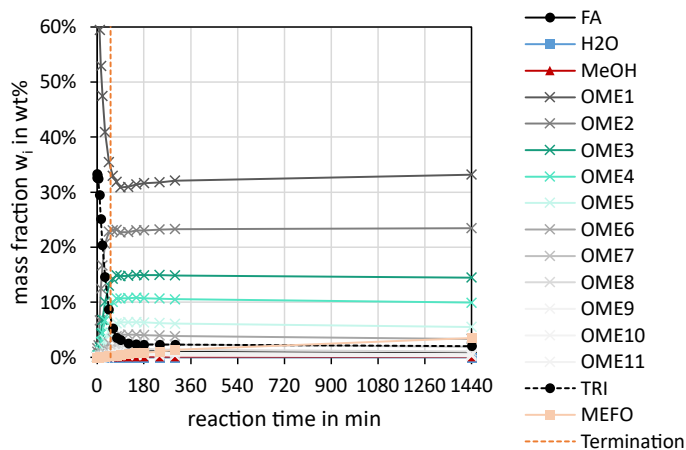


Figure S12 - OME synthesis from OME₁-TRI over H-BEA 25 (conditions: OME₁/TRI = 2.01 g/g, H-BEA 25/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

H-MFI 90 – OME₁-TRI feed mixture

Table S13: OME synthesis from OME₁-TRI over H-MFI 90 (conditions: OME₁/TRI = 2.00 g/g, H-MFI 90/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.0012	0.0018	0.0020	0.0031	0.0035	0.0044	0.0073	0.0054	0.0060	0.0064	0.0070	0.0070	0.0073	0.0070	0.0067	0.0070	0.0088	0.0066
H ₂ O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MeOH	0.0000	0.0004	0.0009	0.0016	0.0016	0.0014	0.0013	0.0012	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0006	0.0005
OME ₁	0.6532	0.6551	0.6528	0.6404	0.6014	0.5553	0.5128	0.4494	0.3958	0.3711	0.3550	0.3437	0.3299	0.3248	0.3190	0.3191	0.3116	0.3419
OME ₂	0.0000	0.0036	0.0043	0.0162	0.0585	0.1056	0.1448	0.1937	0.2190	0.2259	0.2308	0.2297	0.2297	0.2317	0.2302	0.2305	0.2287	0.2343
OME ₃	0.0000	0.0009	0.0007	0.0027	0.0127	0.0269	0.0440	0.0775	0.1076	0.1219	0.1320	0.1355	0.1414	0.1457	0.1463	0.1471	0.1472	0.1405
OME ₄	0.0000	0.0008	0.0006	0.0020	0.0074	0.0138	0.0215	0.0398	0.0620	0.0751	0.0853	0.0900	0.0975	0.1023	0.1037	0.1044	0.1050	0.0930
OME ₅	0.0000	0.0002	0.0001	0.0002	0.0013	0.0033	0.0064	0.0153	0.0283	0.0371	0.0443	0.0483	0.0547	0.0585	0.0599	0.0606	0.0615	0.0501
OME ₆	0.0000	0.0002	0.0000	0.0001	0.0004	0.0010	0.0022	0.0063	0.0138	0.0197	0.0249	0.0280	0.0331	0.0363	0.0375	0.0381	0.0394	0.0292
OME ₇	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0004	0.0008	0.0025	0.0064	0.0101	0.0134	0.0156	0.0193	0.0215	0.0225	0.0230	0.0243	0.0162
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0010	0.0030	0.0051	0.0072	0.0086	0.0111	0.0127	0.0134	0.0137	0.0148	0.0089
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0014	0.0026	0.0039	0.0048	0.0065	0.0076	0.0081	0.0083	0.0091	0.0050
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007	0.0014	0.0021	0.0027	0.0038	0.0045	0.0049	0.0050	0.0055	0.0028
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0012	0.0016	0.0024	0.0029	0.0031	0.0032	0.0036	0.0017
TRI	0.3456	0.3371	0.3385	0.3333	0.3123	0.2867	0.2571	0.2051	0.1513	0.1175	0.0934	0.0769	0.0546	0.0412	0.0333	0.0261	0.0248	0.0193
MEFO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0008	0.0012	0.0017	0.0026	0.0037	0.0047	0.0057	0.0065	0.0079	0.0094	0.0106	0.0132	0.0151	0.0501

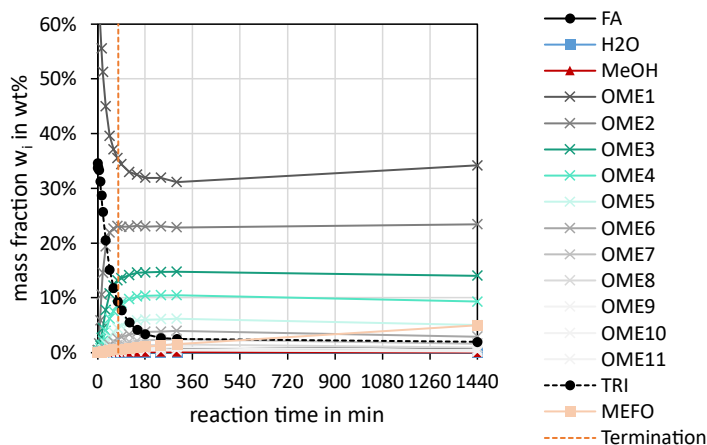


Figure S13 - OME synthesis from OME₁-TRI over H-MFI 90 (conditions: OME₁/TRI = 2.00 g/g, H-MFI 90/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

Nafion – OME₁-TRI feed mixture

Table S14: OME synthesis from OME₁-TRI over Nafion (conditions: OME₁/TRI = 1.99 g/g, Nafion/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The concentrations are presented in mass fractions and the duration in minutes.

t in min	0	0	1	5	10	15	20	30	45	60	75	90	120	150	180	240	300	1440
FA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0023	0.0035	0.0053	0.0073	0.0071	0.0078	0.0100	0.0081	0.0091	0.0097	0.0086	0.0100	0.0084	0.0098
H ₂ O	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005
MeOH	0.0000	0.0004	0.0005	0.0010	0.0012	0.0013	0.0015	0.0016	0.0019	0.0019	0.0020	0.0021	0.0022	0.0022	0.0028	0.0028	0.0028	0.0024
OME ₁	0.6564	0.6627	0.6644	0.6396	0.5917	0.5464	0.5037	0.4424	0.3865	0.3549	0.3372	0.3271	0.3163	0.3091	0.3140	0.3115	0.3098	0.2940
OME ₂	0.0000	0.0005	0.0038	0.0369	0.0873	0.1295	0.1635	0.2050	0.2290	0.2341	0.2337	0.2332	0.2308	0.2288	0.2300	0.2291	0.2286	0.2304
OME ₃	0.0000	0.0002	0.0003	0.0065	0.0211	0.0381	0.0561	0.0874	0.1179	0.1342	0.1415	0.1458	0.1484	0.1493	0.1492	0.1492	0.1493	0.1509
OME ₄	0.0000	0.0002	0.0002	0.0020	0.0072	0.0145	0.0236	0.0430	0.0675	0.0848	0.0946	0.1006	0.1058	0.1082	0.1076	0.1079	0.1084	0.1094
OME ₅	0.0001	0.0000	0.0000	0.0004	0.0016	0.0039	0.0072	0.0160	0.0301	0.0422	0.0502	0.0557	0.0612	0.0639	0.0633	0.0637	0.0643	0.0648
OME ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0005	0.0012	0.0024	0.0063	0.0141	0.0221	0.0281	0.0326	0.0378	0.0406	0.0401	0.0407	0.0413	0.0416
OME ₇	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0004	0.0009	0.0025	0.0063	0.0110	0.0150	0.0182	0.0224	0.0248	0.0245	0.0251	0.0256	0.0258
OME ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0003	0.0010	0.0029	0.0054	0.0078	0.0100	0.0130	0.0150	0.0148	0.0153	0.0158	0.0159
OME ₉	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0014	0.0028	0.0042	0.0057	0.0078	0.0093	0.0093	0.0098	0.0102	0.0101
OME ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007	0.0014	0.0023	0.0032	0.0046	0.0056	0.0057	0.0061	0.0064	0.0063
OME ₁₁	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0008	0.0013	0.0019	0.0029	0.0037	0.0038	0.0041	0.0043	0.0042
TRI	0.3433	0.3358	0.3308	0.3136	0.2870	0.2611	0.2355	0.1868	0.1346	0.0966	0.0719	0.0558	0.0375	0.0296	0.0260	0.0242	0.0240	0.0251
MEFO	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0003	0.0006	0.0009	0.0088

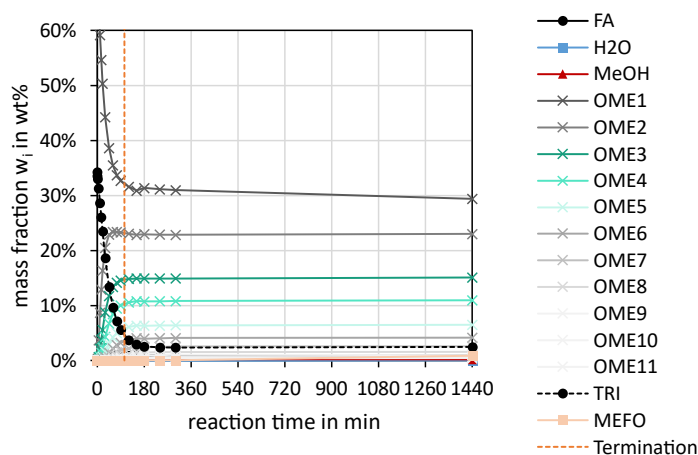


Figure S14 - OME synthesis from OME₁-TRI over Nafion (conditions: OME₁/TRI = 1.99 g/g, Nafion/(OME₁+TRI) = 1.0 wt%, 60 °C, 8 bar, batch). The termination time represents the time after which 90 % of the OME₅ concentration after 24 h are obtained.

Table S15 and Table S16 list the bottom product composition of the distillations of the OME synthesis products from the MeOH-pFA and OME₁-TRI feed mixtures, respectively. Figure S15 and Figure S 16 illustrate the compositions of the bottom products of the distillations.

Table S15: Bottom product composition and conditions of the distillations of the OME synthesis products from MeOH-pFA feed mixture. The concentrations are presented in mass fractions.

	A36	A46	Dowex	H-BEA 25	H-MFI 90	Nafion
FA	0.3845	0.4112	0.3583	0.3943	0.3307	0.3950
H ₂ O	0.1020	0.1216	0.1048	0.0980	0.1052	0.0953
MeOH	0.1924	0.1541	0.1098	0.2056	0.2189	0.1836
OME ₁	0.0444	0.0298	0.1210	0.0383	0.0534	0.0347
OME ₂	0.1029	0.0881	0.1147	0.1103	0.1187	0.1128
OME ₃	0.0636	0.0695	0.0698	0.0648	0.0699	0.0705
OME ₄	0.0427	0.0509	0.0480	0.0407	0.0447	0.0474
OME ₅	0.0233	0.0286	0.0269	0.0206	0.0230	0.0256
OME ₆	0.0139	0.0170	0.0170	0.0113	0.0128	0.0149
OME ₇	0.0079	0.0099	0.0099	0.0061	0.0068	0.0082
OME ₈	0.0045	0.0057	0.0057	0.0034	0.0035	0.0045
OME ₉	0.0026	0.0036	0.0032	0.0019	0.0019	0.0025
OME ₁₀	0.0015	0.0023	0.0019	0.0011	0.0011	0.0014
OME ₁₁	0.0009	0.0000	0.0011	0.0007	0.0000	0.0009
TRI	0.0125	0.0078	0.0067	0.0012	0.0018	0.0027
MEFO	0.0002	0.0000	0.0013	0.0018	0.0077	0.0000
m _{initial} [g]	37.2	50.3	42.0	40.9	50.9	50.3
m _{Distillate} [g]	3.8	8.1	3.2	2.5	6.6	5.5
m _{Bottom} [g]	32.9	41.9	38.3	38.3	43.8	44.3
T _{Reboiler,max.} [°C]	90	90	82	87	85	91

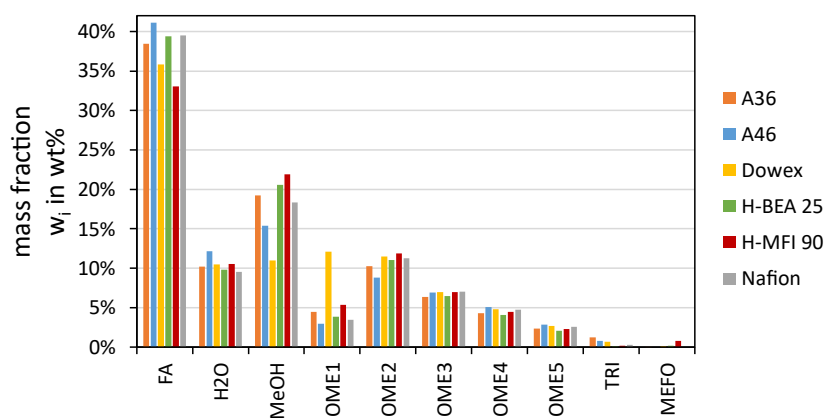
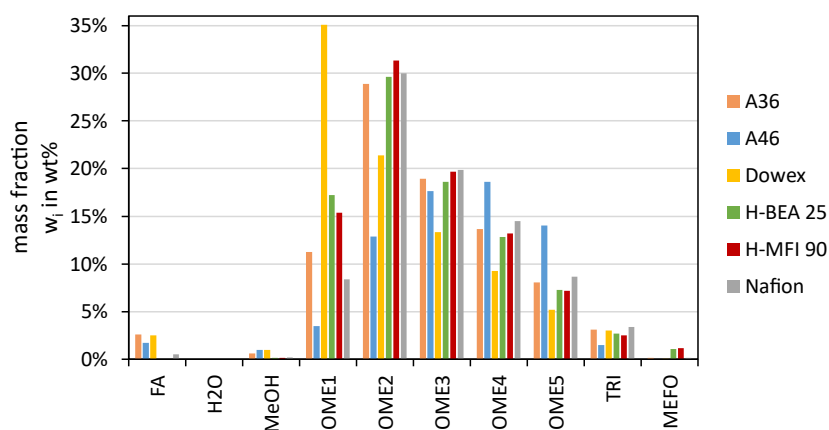


Figure S15 - Bottom product composition and conditions of the distillations of the OME synthesis products from MeOH-pFA feed mixture.

Table S16: Bottom product composition and conditions of the distillations of the OME synthesis products from OME₁-TRI feed mixture. The concentrations are presented in mass fractions.

	A36	A46	Dowex	H-BEA 25	H-MFI 90	Nafion
FA	0.0261	0.0172	0.0250	0.0000	0.0000	0.0053
H ₂ O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
MeOH	0.0063	0.0100	0.0100	0.0014	0.0015	0.0019
OME ₁	0.1127	0.0348	0.3509	0.1724	0.1538	0.0839
OME ₂	0.2886	0.1287	0.2139	0.2962	0.3132	0.2997
OME ₃	0.1892	0.1763	0.1334	0.1861	0.1969	0.1988
OME ₄	0.1364	0.1862	0.0927	0.1284	0.1319	0.1449
OME ₅	0.0805	0.1403	0.0520	0.0728	0.0718	0.0869
OME ₆	0.0514	0.1057	0.0316	0.0451	0.0423	0.0566
OME ₇	0.0318	0.0745	0.0197	0.0266	0.0240	0.0357
OME ₈	0.0195	0.0498	0.0132	0.0155	0.0133	0.0223
OME ₉	0.0123	0.0336	0.0112	0.0091	0.0075	0.0142
OME ₁₀	0.0076	0.0225	0.0107	0.0053	0.0043	0.0088
OME ₁₁	0.0050	0.0155	0.0147	0.0033	0.0026	0.0057
TRI	0.0314	0.0150	0.0302	0.0270	0.0251	0.0340
MEFO	0.0014	0.0000	0.0008	0.0108	0.0119	0.0014
m _{initial} [g]	30.4	50.3	39	50.5	51.2	49.2
m _{Distillate} [g]	7.1	9.0	7.0	11.5	10.3	11.8
m _{Bottom} [g]	23.1	40.7	30.5	38.4	40.3	37.0
T _{Reboiler,max.} [°C]	80	78	90	77	72	97

Figure S 16 - Bottom product composition and conditions of the distillations of the OME synthesis products from OME₁-TRI feed mixture.