

Fri. Oct 28, 2022

Room-B

Utilization of biomass

[2B10-2B11] Utilization of biomass (3)

Chair:Tetsuya Fukunaga(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B10] [Invited] Co-processing of biomass resources in catalytic cracking process – Reaction analysis with experiments and machine learning –

○Iori Shimada¹ (1. Shinshu University)

1:00 PM - 1:45 PM

[2B11] Effect of adding triglyceride in the catalytic cracking reaction of bio-oil

○Yoko Tanaka¹, Mitsumasa Osada¹, Hiroshi Fukunaga¹, Nobuhide Takahashi¹, Iori Shimada¹ (1. Shinshu University)

1:45 PM - 2:00 PM

Utilization of biomass

[2B12-2B15] Utilization of biomass (4)

Chair:Hiroyuki Imai(The Univ. of Kitakyushu)

2:15 PM - 3:15 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B12] Effect of reaction conditions on the formation of cyclic compounds in the jet-fuel production through decarboxy decomposition of triglycerides

○Ryota Sano¹, Kenji Asami¹, Haruki Tani², Yayoi Murakami³, Kaoru Fujimoto³ (1. The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)

2:15 PM - 2:30 PM

[2B13] Design of multifunctional catalyst for biojet fuels production from coconut oil

○Toshiya Tsunakawa¹, Kenji Kamiya¹, Eika W. Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering)

2:30 PM - 2:45 PM

[2B14] Development of carbon-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol under relatively low hydrogen pressure

○Hiroyasu Fujitsuka¹, Taku Hiraoka¹, Yuki Yamaguchi¹, Teruoki Tago², Motoaki Kawase¹ (1. Kyoto University, 2. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[2B15] Hydrogenation of methoxyphenol using supported metal catalysts in supercritical carbon dioxide

○Aritomo Yamaguchi¹, Yuka Murakami¹, Norihito Hiyoshi¹ (1. AIST)

3:00 PM - 3:15 PM

Utilization of biomass

[2B16-2B19] Utilization of biomass (5)

Chair:Hiroyasu Fujitsuka(Kyoto Univ.)

3:30 PM - 4:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B16] Investigation of reaction pathways in the hydrogenolysis of xylose using in-situ hydrogen generated from Fe particles and water during the reaction

○Kota Matsubara¹, Ryoga Higuchi¹, Keita Taniya¹, Chiaki Ogino¹, Yuichi Ichihashi¹, Satoru Nishiyama¹ (1. Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2B17] Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst.

○Jan Wiesfeld¹, Kiyotaka Nakajima¹ (1. Hokkaido university)

3:45 PM - 4:00 PM

[2B18] Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO₂-supported MoO_x catalyst

○S. M. A. Hakim Siddiki¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan)

4:00 PM - 4:15 PM

[2B19] Polymer composite of plant-based linear and cross-linked polyesters with cellulose nanofibers and their mechanical properties

○Yuichi Matsumoto¹, Kotohiro Nomura¹, Lance O'Hari P Go¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

4:15 PM - 4:30 PM

Utilization of biomass

[2B10-2B11] Utilization of biomass (3)

Chair: Tetsuya Fukunaga (Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B10] [Invited] Co-processing of biomass resources in catalytic cracking process – Reaction analysis with experiments and machine learning –

○ Iori Shimada¹ (1. Shinshu University)

1:00 PM - 1:45 PM

[2B11] Effect of adding triglyceride in the catalytic cracking reaction of bio-oil

○ Yoko Tanaka¹, Mitsumasa Osada¹, Hiroshi Fukunaga¹, Nobuhide Takahashi¹, Iori Shimada¹ (1. Shinshu University)

1:45 PM - 2:00 PM

接触分解プロセスにおけるバイオマス原料のコプロセッシング —実験及び機械学習を用いた反応解析—

（信州大）^{しまだ い お り} 嶋田 五百里

1. 緒言

石油資源の代替に向けた再生可能エネルギーの中でもバイオマス資源は炭素を含むことを特徴とし、特に液体燃料や化学品原料などの炭素が不可欠な用途での利用が期待される。しかし、木質バイオマスを液化して得られるバイオオイルは含酸素率が高く、燃焼熱が低いことや安定性が低いことが課題である。そこで、バイオオイルを脱酸素化し、バイオマス中の炭素資源を効率的に炭化水素に転換する技術が求められている。その方法としては主に水素化処理プロセスが研究・開発されているが、高圧水素を用いるプロセスはコストが高い。一方、水素雰囲気を用いない場合にはCO₂やCOとしての脱酸素化が進行しやすく、炭素損失につながる。すなわち、バイオマス資源の安価かつ効率的な利用のためには非水素雰囲気下においてH₂Oとしての脱酸素を可能にするプロセスの開発が必要と考えられる。

我々は残油流動接触分解（RFCC）プロセスでのバイオオイルと重質油の混合処理（コプロセッシング）に着目した。RFCCプロセスはゼオライト触媒を用いて常圧・不活性雰囲気下で重質油を分解する技術である。またRFCCプロセスで進行する反応の一つに水素移行反応があり、これは水素供与体と水素受容体の間の水素の授受反応である。バイオオイルと重質油の混合接触分解でバイオオイル中の含酸素化合物が水素受容体として働くことで、H₂Oとしての脱酸素化の進行が期待できる（Fig.1）¹⁾。本講演では、バイオオイルと重質油のモデル物質を用いた混合接触分解において、脱酸素反応機構に対する水素移行反応の寄与について検討した結果を紹介する。

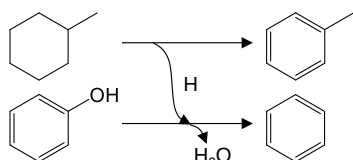


Fig. 1 Scheme of hydrogen-transfer deoxygenation in RFCC process. Oxygenates receive hydrogen species from hydrogen donors and produce H₂O.

一方、実際の重質油やバイオオイルは複雑な成分組成を持ち、その反応機構は極めて複雑である。特

に水素移行反応は2分子間の相互作用であり、組み合わせの膨大さから反応ネットワークを極端に複雑化させる要因となる。複雑な反応の中で重要な相互作用を見出すことは困難であるが、我々はその手法として機械学習の利用を検討している。これまでに重質油の接触分解反応を対象にした研究において、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングにより線形回帰モデルの予測精度が向上することを確かめ、予測精度と解釈可能性の両方が高いモデル構築の可能性を示した²⁾。本講演では重質油とバイオオイルの混合接触分解反応に対象を拡張し、重質油とバイオオイルの間の相互作用が影響する脱酸素反応生成物に着目して、機械学習を用いた生成物収率予測に取り組んだ結果を紹介する。

2. 実験による脱酸素反応機構解析

バイオオイルに含まれる含酸素化合物のモデル物質としてグアイアコールを用い、重質油中のパラフィン及びナフテンのモデル物質として*n*-ヘキサデカン及びテトラリンを用いて、混合接触分解反応試験を行った。Fig. 2 にはグアイアコールと*n*-ヘキサデカンの混合比を変えて行った反応試験における酸素基準収率を示す。ここで、酸素基準収率とは各生成物中に含まれる酸素量を原料中に含まれる酸素量で割った値である。

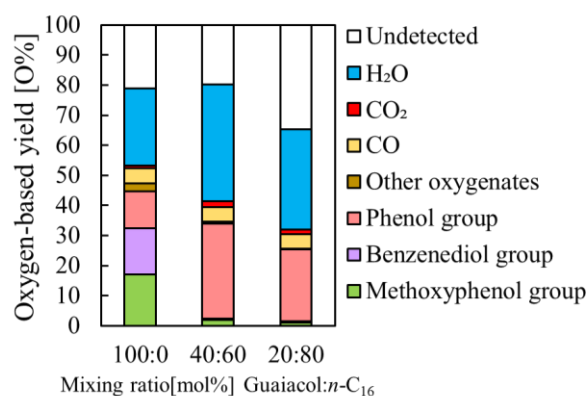


Fig. 2 Oxygen-based yield of reaction products from catalytic cracking of various guaiacol/*n*-hexadecane mixtures (500 °C, WHSV = 16 h⁻¹).

グアイアコール単独での反応に比べて、*n*-ヘキサデカンを添加することによりメトキシフェノール類、ベンゼンジオール類が急激に減少することから、脱

酸素反応の進行が確かめられた。さらに、その脱酸素反応は主に H_2O として進行した。これらの結果より、 n -ヘキサデカンからの水素供与によって H_2O としての脱酸素化が促進されることが示唆された。

グアイアコールとテトラリンの混合接触分解において、接触時間を変更した際の酸素基準収率の変化を Fig.3 に示す。接触時間の増加に伴いメトキシフェノール類（グアイアコールを含む）とベンゼンジオール類が減少し、フェノール類が増加した。この結果から、グアイアコールの脱酸素はベンゼンジオール、フェノールを経由して逐次的に脱酸素反応が進行することが示された。ただし、グアイアコールからベンゼンジオール、そしてフェノールまでの脱酸素は比較的速やかに進行するものの、フェノールから単環芳香族炭化水素への脱酸素反応は遅い。すなわち、水素移行反応による含酸素芳香族の脱酸素反応では、フェノールの脱酸素化が律速段階となることが示唆された。また、反応温度を 450°C から 500°C に上昇させると脱酸素反応はさらに速やかに進むものの、 CO としての脱酸素経路も並行して進行することが確かめられた。

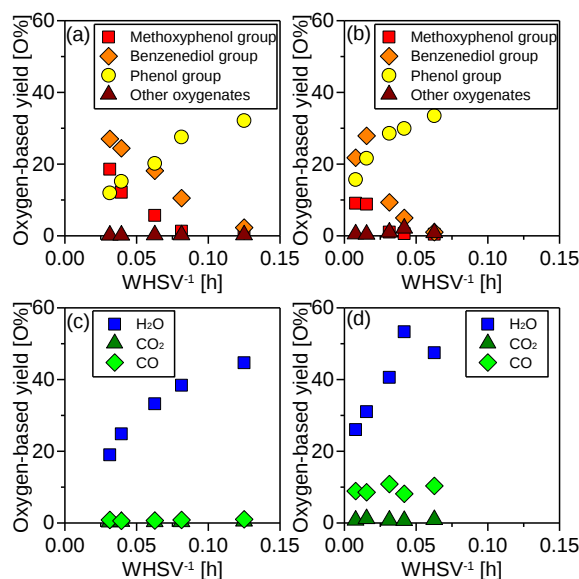


Fig. 3 Oxygen-based yield of reaction products from catalytic cracking of guaiacol/tetralin mixture (guaiacol:tetralin = 40:60 (mol%)) at different temperature. (a)(c) 450°C . (b)(d) 500°C .

3. 機械学習を用いた生成物収率予測

反応条件（反応温度及び接触時間）と原料組成から各生成物収率を予測する機械学習モデルの構築に取り組んだ。本研究で考慮した特徴量を Table 1 に示す。基本特徴量（反応温度、接触時間、各原料の入口濃度）に加え、原料間の相互作用を表現する濃度交差項を組み

込んだ。さらに、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングとして、温度をアレニウス型 ($\exp(-E_a/RT)$) で表現する、反応速度項や微分反応器を仮定した濃度変化項を導入する、などを行い、物理化学的な情報を取り入れた特徴量を作成した。これを用いて、LASSO による線形回帰モデル (Physics-based model) を作成した。

Table 1 Descriptors used in model construction

Basic descriptors	
Temperature	T
Contact time	t
Feedstock concentration	$X_i (i = 1 - 3)$
Additional descriptors	
Concentration interaction	$X_i X_j (i, j = 1 - 3)$
Arrhenius type temperature	$\exp(-E_a/RT)$
Reaction rate	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i X_j$
Concentration change	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i \cdot t$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i X_j \cdot t$

作成したモデルの予測精度を、基本特徴量のみを用いた線形回帰と比較した結果を Fig.4 に示す。物理化学に基づく特徴量エンジニアリングを行うことで予測精度が大幅に向上することが確かめられた。さらに、 H_2O 収率を目的変数とした Physics-based model では、影響の大きな特徴量としてグアイアコール単独反応に加えて n -ヘキサデカンやテトラリンとグアイアコールの相互作用に関連する項が選択された。一方、 CO 収率を目的変数とした場合にはグアイアコール単独反応に関する特徴量のみが支配的となった。この結果は重質油とバイオオイルの間での相互作用が H_2O 生成に影響することを示唆しており、実験に基づいた反応解析結果の結論と一致する。すなわち、Physics-based model によって重要な反応経路を抽出できる可能性が示された。

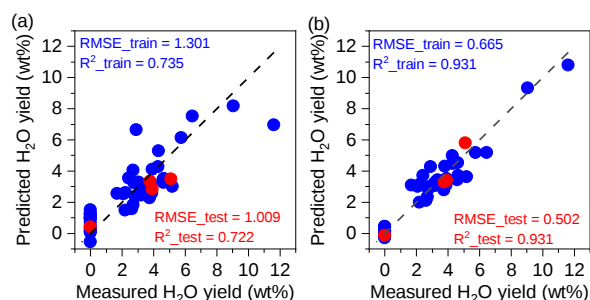


Fig. 4 Training (blue)/test (red) error plots with (a) only basic descriptors and (b) physics-based model.

- 1) I. Shimada, Y. Kobayashi, H. Ohta, K. Suzuki, T. Takatsuka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **61**, 302 (2018).
- 2) 嶋田, 長田, 福長, 古山, 第 51 回石油・石油化学討論会, 1E14 (2021).

バイオオイルの接触分解反応における油脂の添加効果

(信州大) 田中 葉子・長田 光正・福長 博・高橋 伸英・嶋田 五百里

1. 緒言

石油代替資源として注目されているバイオオイルは酸素含有量が高く燃焼熱が低いことから、輸送燃料や化学品原料としての利用のためには脱酸素化が必要である。その方法の一つとして、バイオオイルと重質油の混合接触分解がある。このプロセスでは、重質油がバイオオイルに水素を供与し、炭素損失のない H_2O としての効率的な脱酸素が達成できると示唆されている¹⁾。本研究では、持続可能な社会の実現に向けて、重質油をバイオマス資源の中で水素を豊富に持つ原料である油脂に置き換えることを考えた。

バイオオイルと油脂の混合接触分解では、芳香族炭化水素の収率が向上し、原料混合による相乗効果があることが確認されている²⁾。さらに、油脂がバイオオイルに水素を供与することや、含酸素化合物の一部が油脂の分解を促進することが報告されているが、脱酸素の過程は明らかではない。原料混合による脱酸素の過程の変化を明らかにすることで、バイオオイルと油脂に含まれる炭素資源を最大限に利用するプロセスの構築が期待できる。そこで本研究では、原料混合による脱酸素反応過程の変化の解明を目的とし、バイオオイルと油脂の混合物を用いて接触分解反応試験を行った。

2. 実験

バイオオイルは、リグニン由来のバイオオイルモデル物質であるグアイアコール、セルロース・ヘミセルロース由来のバイオオイルモデル物質であるフルフラールを用いた。油脂は、主成分が飽和脂肪酸トリグリセリドからなるココナツ油、不飽和脂肪酸トリグリセリドからなるヒマワリ油を用いた。原料を重量比 100:0、75:25、50:50、25:75、0:100 で混合し、固定床反応器を用いて接触分解反応試験を行った。触媒には石油精製で用いられる残油流動接触分解プロセス用平衡触媒を用い、 N_2 雰囲気下、反応温度 $500^\circ C$ 、重量空間速度 (WHSV) $16 h^{-1}$ 、通油時間 75 s とした。得られた生成物は GC-TCD、GC-FID、GC-MS、カールフィッシャー水分測定計を用いて分析し、反応前後の触媒層の重量差からコーク収率を求めた。

3. 結果および考察

バイオオイルとココナツ油の混合接触分解により得られた炭化水素、含酸素化合物、 CO 、 CO_2 、 H_2O の収

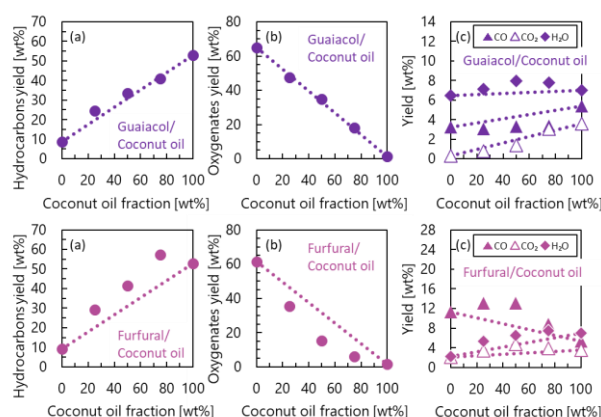


図1. バイオオイルとココナツ油の混合接触分解における (a)炭化水素、(b)含酸素化合物、(c) CO 、 CO_2 、 H_2O の収率変化、点線は原料間の相互作用がないと仮定した場合の理論値

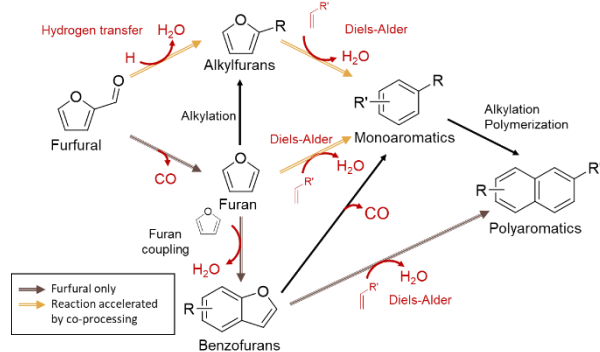


図2. フルフラールにココナツ油を添加した際のフルフラールの脱酸素反応経路

率変化を図 1 に示す。グアイアコールでは、炭化水素や含酸素収率の油脂の添加効果は見られなかったが、 CO としての脱酸素が抑制され、 H_2O としての脱酸素が促進された。フルフラールでは炭化水素収率が理論値よりも増加し、含酸素収率が減少したことに加え、 CO と H_2O としての脱酸素が促進された。それぞれの得られた生成物から、グアイアコールはココナツ油からの水素供与により H_2O としての脱酸素が促進されたと考えられる。一方で、フルフラールは図 2 に示すように、ココナツ油からの水素供与に加え、ココナツ油から生成するオレフィンとの Diels-Alder 反応により H_2O としての脱酸素が促進されたと考えられる。また、ヒマワリ油を添加した際のほうが、原料混合の効果が大きくなることを確認した。以上の結果から、不飽和脂肪酸トリグリセリドと混合した方が、脱酸素が促進されやすいことが示唆された。

- 1) Á. Ibarra et al., *Ind. Ing. Chem. Res.*, **55**, 1872-1880 (2016).
- 2) Z.Zhang et al., *Energy Fuels*, **33**, 4389-4394 (2019).

Utilization of biomass

[2B12-2B15] Utilization of biomass (4)

Chair: Hiroyuki Imai (The Univ. of Kitakyushu)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:15 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B12] Effect of reaction conditions on the formation of cyclic compounds in the jet-fuel production through decarboxy decomposition of triglycerides

○ Ryota Sano¹, Kenji Asami¹, Haruki Tani², Yayoi Murakami³, Kaoru Fujimoto³ (1. The University of Kitakyushu, 2. Environment Energy Co., Ltd., 3. HiBD Research Institute, Inc.)

2:15 PM - 2:30 PM

[2B13] Design of multifunctional catalyst for biojet fuels production from coconut oil

○ Toshiya Tsunakawa¹, Kenji Kamiya¹, Eika W. Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering)

2:30 PM - 2:45 PM

[2B14] Development of carbon-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol under relatively low hydrogen pressure

○ Hiroyasu Fujitsuka¹, Taku Hiraoka¹, Yuki Yamaguchi¹, Teruoki Tago², Motoaki Kawase¹ (1. Kyoto University, 2. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[2B15] Hydrogenation of methoxyphenol using supported metal catalysts in supercritical carbon dioxide

○ Aritomo Yamaguchi¹, Yuka Murakami¹, Norihito Hiyoshi¹ (1. AIST)

3:00 PM - 3:15 PM

ジェット燃料粗油製造における 環状化合物生成におよぼす反応条件の影響 (北九州市立大*・環境エネルギー**・HiBD 研***)

○^{さ の りょうた}佐野凌大*, ^{あさ みけんじ}朝見賢二*, ^{たにはるき}谷春樹**, ^{むらかみやよい}村上弥生***, ^{ふじもとかおる}藤元 薫***

1.緒 言

石油の代替燃料としてバイオマス液体燃料の重要性が近年高まってきている。我々は油脂類に固体触媒を用いて反応することにより炭化水素を得るHiBD(High quality Bio Diesel)法という新しいバイオディーゼル製造法を開発した。[1] そこで、この技術を応用し、廃食油からジェット燃料を製造するHiJET プロセスの開発を進めている。このプロセスはHiBD 法により粗油を製造し、次にこれを接触改質してジェット燃料油を得るという 2 段階からなっている。この粗油製造において製造規模を大きくすることで環状化合物の生成量が増加する課題が生じている。

本研究では、粗油製造段階における粗油に含まれる環状化合物の生成量に及ぼす反応条件の影響を調査することを目的とした。各反応条件を変えて反応を行い、環状化合物生成量への影響を調査した。

2.実験

実験は固定床流通式反応器を用いて行った。還元は温度 300 °C(2 h)、400 °C(1 h)、キャリアガス H₂(200 ml/min)で行った。反応条件は触媒 20 ml、温度 430 °C、キャリアガス H₂(100 ml/min)、LHSV = 0.5 h⁻¹を基に各反応条件を変えて反応を行った。トラップで捕集した液体生成物を生成油として回収しGC-MS分析によって環状化合物の含有量を算出した。氷冷トラップにより凝縮しない気体成分はオンラインのGC-FIDで炭化水素類を、GC-TCDでCO、CO₂を分析し、生成量を算出した。

3.結果と考察

反応条件の温度のみを変えて反応を行った場合、温度を上昇させるに従い環状化合物の生成量が増加した。430 °C以下の条件下では環状化合物の生成量が少ないものの、生成油には未反応物であるケトンや脂肪酸が多く含まれていることが分かった。430 °C以下の場合では反応速度が遅くなることで環状化合物の生成が抑制されるとともに、生成油に未反応物が混合したと考えられる。430 °C以上で反応を行った場合ではジェット留分の生成量が増加したものの、環状化合物の生成量も増加する結果となった。以上の結果から反応温度は環状化合物の生成量に影響を及ぼし、ジェット留分の生成量にも大きく影響することが明らかとなっ

た。Fig.1 に反応温度を変えた場合のGC-MS 分析結果と生成油中の環状化合物の含有量を示す。

反応条件のガス流量を変えて反応を行った場合では、流量を大きくするに従い環状化合物の生成量が低下した。流量にかかわらず生成油中のジェット留分に大きな変化は見られなかった。キャリアガスの流量を増加させることで環状化合物生成の原因とされる炭素ラジカルが還元されやすくなるため、流量増加にともない環状化合物生成量が低下したと考えられる。

反応条件の液空間速度のみを変えて反応を行った場合では、液空間速度を大きくするに従いわずかに環状化合物生成量が低下したとともに、ジェット留分の生成量も低下した。環状化合物とジェット留分の生成量が低下した原因は液空間速度を大きくすることで触媒との接触時間が短くなり反応が進行しにくくなったためであると考えられる。

反応条件を変えた際の環状化合物生成量の差を比較すると、反応温度を変えた場合に及ぼす影響が大きいことが分かった。

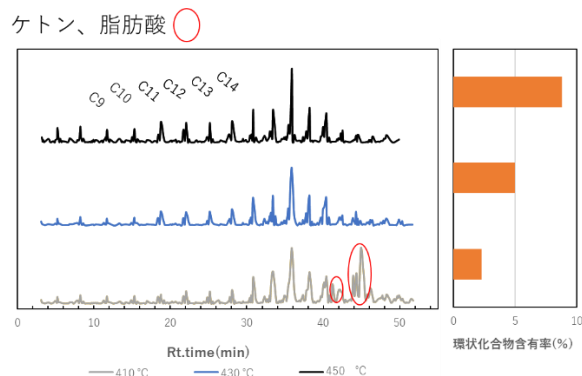


Fig.1 GC-MS 分析結果と生成油中の環状化合物含有量

4.結論

反応温度とガス流量が環状化合物生成量に影響を及ぼし、反応温度の影響が大きいことが分かった。

5.引用文献

[1] H. Tani, et al., Catal. Today, 164, 410 (2011).

ココナッツオイルからバイオジェット燃料製造のための 多機能触媒の設計

(東京農工大学) ○^{つなかわとしや}綱川隼矢, ^{かみやけんじ}神谷憲児, ^{せんえいか}銭衛華

1. 緒言

CO₂ 排出による地球温暖化を抑制するために、航空業界は 2050 年までに CO₂ 排出量を半分にまで削減することを目標として掲げている^[1]. この目標を達成するためにバイオジェット燃料(SAF)の使用が必要不可欠である. SAF 製造法の一つに、活性金属を担持させた固体酸触媒を用いた植物油の水素化改質が行われている. しかし、高圧かつ大量の水素を消費している^[2]. そのために、低圧かつ最小限の水素消費量で SAF 製造が可能な触媒の設計が重要となる. 本研究では、反応の際に水素を消費しない脂肪酸の脱炭酸サイト、炭化水素の異性化反応サイト、触媒失活抑制水素化サイトを合わせた多機能触媒を設計し、それを用いて規格外ココナッツオイル(CCO)から SAF を製造することを目指した.

2. 実験

Pt 系触媒は塩基性サイトを持つ酸性担体を用いて、初期湿潤含浸法によって調製した. 触媒の性能評価を行うために、固定床流通式反応器にて活性試験を行った. 原料として CCO およびラウリン酸メチルを用いて行った. 反応前に、触媒は水素化還元(400℃, 3 h)を行った. 得られた生成物を GC-FID, GC-TCD, GC-MS によって分析した.

3. 結果および考察

CCO の水素化改質では、350～400℃の反応温度でトリグリセリドがほぼすべて反応し、CO₂, H₂O, C₁-C₁₉ の炭化水素、含酸素化合物(OC)、脂肪酸(FFA)が生成され、これをもとに Fig. 1 のような反応経路が確認された.

Fig. 2 には異なる塩基性触媒添加量を持つ Pt 系触媒を用いた際の脂肪酸および含酸素化合物の選択率(a), SAF 留分の C₇-C₁₆ 炭化水素収率(b), 炭化水素異性化率(c), C₁-C₆ 炭化水素収率(d)を示した. Fig. 2 (a)より、適度な塩基性サイト添加量は未添加触媒の場合と比較して、脱酸素活性が向上することがわかった. 塩基性触媒添加によって C₁₁/C₁₂ 炭化水素選択率比が 1 より低かったことから脱酸素反応経

路は脱炭酸反応(DCO)よりも水素化脱酸素反応(HDO)の方が優性となり、水素を消費する反応が行われていることがわかった. Fig. 2 (b)より、反応温度 400℃以外は塩基性触媒添加で収率が上昇した. これは、NH₃-TPD の結果でも、塩基性触媒による酸性担体中の酸サイトの減少が見られ、(d)のように、過剰なクラッキング(CRA)を抑えていることがわかる. しかし、その酸サイトの被覆が(c)の異性化率を低下させていることもわかる. そのため、1 wt%の塩基性触媒添加量では他の担持量と比較して適度な酸サイトが存在し、異性化反応(ISO)を向上させたことが考えられる.

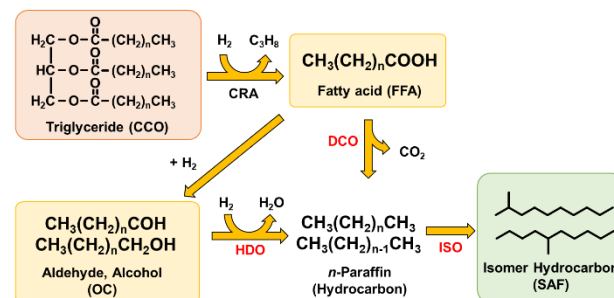


Fig. 1 Reaction pathway of CCO hydrotreatment.

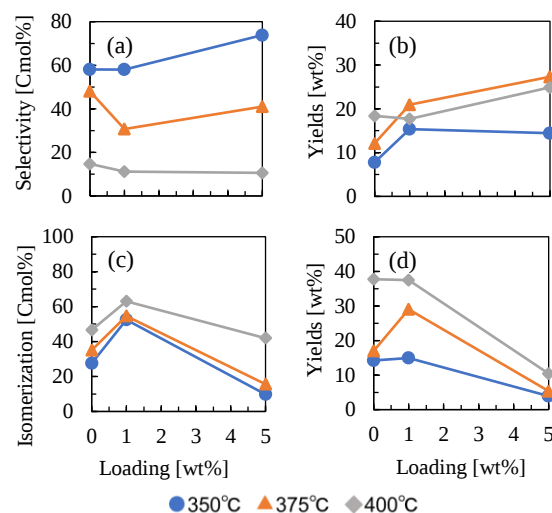


Fig. 2 Effect of basic site loadings on FFA and OC selectivity (a) and C₇-C₁₆ hydrocarbon yields (b), hydrocarbon isomerization (c), C₁-C₆ hydrocarbon yields in CCO hydrotreatment.

[1] IATA, Annual Review 2019.

[2] M. Rabaev, *et al*, Fuel, **161** (2015) 287-294.

低水素圧下でのキシロースからのキシリトール選択合成を目指した炭素担持銅微粒子触媒の開発

(京都大*・東工大**) ○藤墳 大裕^{ふじつか ひろやす}・平岡 拓^{ひらおか たく}・山口 祐季^{やまぐち ゆうき}・多湖 輝興^{たご てるおき}・河瀬 元明^{かわせ もとあき}

1. 緒言

キシリトールはバイオマス原料から得られる基幹化合物の一つに数えられる重要な化合物である。一般的に、キシリトールはヘミセルロースの主要モノマーであるキシロースを原料に用い、金属触媒(Ru, Ni, Cu など)存在下、高圧水素雰囲気(2~8 MPa)での水素化反応により製造される¹⁾。バイオマスの化学原料転換プロセスを考えた場合、低圧水素下での反応が望まれる。しかし従来の金属酸化物担持金属触媒では、低水素圧下において担体の酸/塩基点上で副反応が進行するおそれがある。

われわれは、これまでにイオン交換樹脂を炭素担体の前駆体に用い、金属粒子を炭素担体で包接した炭素担持金属触媒を開発している²⁾。本触媒は担体が活性点を持たないため、副反応を抑制できると期待される。本発表では、開発法で調製した炭素担持銅触媒と金属酸化物担持金属触媒を低水素圧下(< 1.1 MPa)でのキシロース選択水素化反応に適用し、触媒性状が反応活性におよぼす影響を検討した。

2. 実験

炭素担持銅触媒(Cu@C)は弱酸性陽イオン交換樹脂(WK-11, 三菱ケミカル)を用いて調製した²⁾。アンモニア水により pH を 8.8 に調整した硝酸銅水溶液にイオン交換樹脂を添加し、Cu²⁺をイオン交換により樹脂に担持した。次に Cu²⁺担持樹脂を窒素流通下で 500 °C、30 分保持することで、Cu@C を得た。比較のため、SiO₂ (JRC-SIO-12), Al₂O₃ (JRC-ALO-6), MgO (JRC-MGO4 4000A)担体に、Cu 担持量が 10 wt% になるように濃度を調整した硝酸銅水溶液を含浸担持し、Cu/MOx 触媒(M=Si, Al, Mg)を得た。

キシロース水素化反応には高圧回分式反応器を用いた。水素還元(350 °C, 1 h)と粉碎を行った調製触媒と 3 wt%キシロース水溶液 30 g を容積 97 mL の反応器に投入した。反応器内の Cu とキシロースの比は 0.2 g-Cu/g-xylose とした。反応器内ガスを窒素で置換したのち室温で 1.1 MPa の水素を充填した。反応溶液を攪拌しながら 130 °C に昇温し、3 h 保持した後、反応器を氷冷し反応を速やかに停止させた。反応後のガス成分は GC-TCD (Shincarbon ST)と GC-FID (PorapakQ)で、液体成分は HPLC (Sugar CS-1101)で分析・定量した。キシロース転化率(X_{xylose})、生成

Table 1 調製した Cu 触媒の性状

触媒名	Cu担持量 [wt%]	Cu粒子径 [nm]	Cu露出 表面積[m ² /g]	Cu露出率 [%]
Cu@C	66.3	18.7	2.3	9.9
Cu/Al ₂ O ₃	10	15.1	1.5	34.1
Cu/SiO ₂	10	14.2	1.4	29.5
Cu/MgO	10	21.4	1.3	41.9

物 i の収率(Y_i)、選択率(S_i)は炭素数基準で算出した。

3. 結果および考察

調製した触媒の性状分析結果を Table 1 に示す。Cu@C は Cu 担持量が 66.3 wt%であり含浸法触媒よりも大きく、TEM 観察より測定した Cu 粒子径は 18.7 nm であり含浸法触媒と同程度(14.2~21.4 nm)となった。一方で、金属露出率(N₂O 吸着により算出した Cu 表面積の幾何表面積に対する割合)は 9.9 %と含浸法触媒の 1/3 未満と小さく、Cu@C 中の Cu 微粒子は炭素担体に部分的に包接されていることが示唆された。

調製触媒を用いたキシロース水素化反応結果を Fig. 1 に示す。Cu@C は金属露出率が小さくキシリトール収率は 17 C-mol%にとどまった。担体の酸/塩基性が弱い Cu@C ($S_{xyitol} = 96.8$ C-mol%)と Cu/SiO₂ ($S_{xyitol} = 75.3$ C-mol%)が高いキシリトール選択率を示した。一方、Cu/Al₂O₃ と Cu/MgO では 1,2-ペンタンジオール(1,2-PenD)と未検出分(主に重合物)が多く生成した。さらに、Cu@C 触媒は、不活性な炭素で Cu 粒子を包接した構造により、高いキシリトール選択率に加えて高い安定性を示すことを見出した。

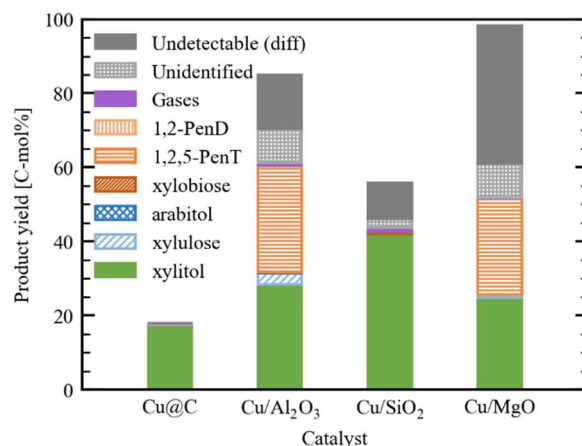


Fig. 1 キシロース水素化反応生成物(130 °C, 3 h, 初期水素圧 1.1 MPa, 触媒投入量 0.2 g-Cu/g-xylose)

1) Arcaño, Y.D., *et al.*, *Catal. Today* 344, 2 (2020).

2) Wang, W., *et al.*, *Catal. Today*, in press.

超臨界二酸化炭素を溶媒とする担持金属触媒を用いた メトキシフェノールの水素化反応

やまぐちありとも むらかみ ゆ ひよしのりひと
(産総研) ○山口 有 朋 ・ 村上 由 香 ・ 日吉 範 人

1. 緒言

リグノセルロース系バイオマスは非可食性の再生可能炭素資源であり、現在石油から作られているプラスチックの代替化成品を製造可能である。従って、バイオマスから化成品原料への変換技術開発が進められている。バイオマスに含まれるリグニンは、モノマー状に分解することにより、芳香族化合物が得られることから、化学品原料としての利用が期待されている。しかし、現在ほとんど有効利用されておらず、リグニンを有用化学物質に変換する技術開発が求められている。2-メトキシフェノール（グアイアコール）は、リグニン分解物の代表的な化合物であり、2-メトキシフェノールから様々な有用化合物へ変換する研究が行われている。本研究では、2-メトキシフェノールの水素化反応により、抗菌薬などの原料に利用可能な 2-メトキシシクロヘキサノールへの変換を検討した。2-メトキシシクロヘキサノールは、シクロヘキサン環の隣り合う炭素に、水酸基とメトキシ基を有するためシス型およびトランス型の立体配座が存在するが、2-メトキシフェノールの水素化反応においてシス型、トランス型の生成割合について、いままで研究がなされていない。

二酸化炭素は、比較的温和な条件（31.1 °C 以上、7.5 MPa 以上）で超臨界状態にすることができる。超臨界二酸化炭素は、有機物を可溶化するだけでなく、水素ガスとも均一相を作るため、温和な反応条件で高い反応速度が期待される¹⁻³⁾。また、反応後には、超臨界状態で溶解していた反応物・生成物が、減圧操作により簡単に分離して回収可能である利点がある。本研究では、超臨界二酸化炭素を溶媒として、2-メトキシフェノールの水素化反応により選択的に *cis*-2-メトキシシクロヘキサノールが生成することを見出した。

2. 実験

2-メトキシフェノールの水素化反応は内容積 50 cm³ の反応容器を用いて回分式反応で行った。

担持金属触媒 0.01 g と 2-メトキシフェノール 0.15 g を反応器に入れ、常圧の二酸化炭素で置換した。反応温度（40～80 °C）に反応器を加熱、保温した後、水素を 1 MPa、二酸化炭素を所定の圧力（5～25 MPa）導入し、反応を開始した。反応終了後は、反応器を素早く冷却し、ゆっくりと減圧した。反応器内の内容物をろ過により分離し、GC-FID を用いて定量した。また、生成物の同定には GC-MS を用いて分析した。

水やヘプタンなどの溶媒を用いた水素化反応も実施した。反応器内に、担持金属触媒、2-メトキシフェノール、溶媒 5 cm³ を入れ、常圧のアルゴンで置換した。加熱後、水素を 1 MPa 加え、反応を行った。

3. 結果および考察

反応温度 40 °C で、様々な担持金属触媒（パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム）を用いて反応を実施したところ、担持ロジウム触媒を用いたとき、最も高い 2-メトキシシクロヘキサノール収率が得られた。反応溶媒を超臨界二酸化炭素にすることにより、2-メトキシシクロヘキサノールの生成速度がさらに向上することが分かった。また、超臨界二酸化炭素を溶媒としたときの方が、トランス型に対してシス型のメトキシシクロヘキサノールを選択的に生成することが明らかとなった。

以上のように超臨界二酸化炭素溶媒を用いることにより、40 °C という穏和な反応条件で、高い反応速度を示すとともに、立体選択的な水素化反応が進行することが分かった。

- 1) Hiyoshi, N., Rode, C.V., Sato, O., Tetsuka, H., Shirai, M., *J. Catal.*, **252**, 57 (2007).
- 2) Hiyoshi, N., Bando, K.K., Sato, O., Yamaguchi, A., Rode, C.V., Shirai, M., *Catal. Commun.*, **10**, 1702 (2009).
- 3) Hiyoshi, N., Sato, O., Yamaguchi, A., Rode, C.V., Shirai, M., *Green Chem.*, **14**, 633 (2012).

Utilization of biomass

[2B16-2B19] Utilization of biomass (5)

Chair: Hiroyasu Fujitaka (Kyoto Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:30 PM - 4:30 PM Room-B (12C Conf. room)

[2B16] Investigation of reaction pathways in the hydrogenolysis of xylose using in-situ hydrogen generated from Fe particles and water during the reaction

○ Kota Matsubara¹, Ryoga Higuchi¹, Keita Taniya¹, Chiaki Ogino¹, Yuichi Ichihashi¹, Satoru Nishiyama¹ (1. Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2B17] Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst.

○ Jan Wiesfeld¹, Kiyotaka Nakajima¹ (1. Hokkaido university)

3:45 PM - 4:00 PM

[2B18] Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO₂-supported MoO_x catalyst

○ S. M. A. Hakim Siddiki¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan)

4:00 PM - 4:15 PM

[2B19] Polymer composite of plant-based linear and cross-linked polyesters with cellulose nanofibers and their mechanical properties

○ Yuichi Matsumoto¹, Kotohiro Nomura¹, Lance O'Hara P Go¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

4:15 PM - 4:30 PM

Fe 粒子と水から反応中発生する in-situ 水素を用いたキシロースの水素化分解における反応経路の推定

(神戸大院工)○松原宏太、樋口凌雅、谷屋啓太、荻野千秋、
市橋祐一、西山 寛

1. 緒言

カーボンニュートラルな性質を持つバイオマスの資源化はCO₂の排出量削減に大きく貢献できる。地上に豊富に存在するリグノセルロース系バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンの3成分に分画することができる。セルロースは微生物により資源化できるが、同じ糖類であるが非可食性であるヘミセルロースの生物変換は未だ困難である。ヘミセルロースの有効活用を目指し、化学変換により現行の石油化学プロセスに導入できる化合物を得るためには酸素含有量の低減が不可欠である。その方法として水素化分解が有効である。しかし、水素化分解に用いる水素は化石資源から製造される。そこで、我々は化石資源からの完全脱却を目指し、Fe と水との酸化還元反応から反応場で発生した水素を用いる水素化分解システムに着目した²⁾。本研究ではヘミセルロースに多く含まれるバイオプロセスでは変換が困難なキシロースのFe を用いた水素化分解において反応条件を変えることで、その反応経路を推定した。

2. 実験

キシロースの水素化分解は、キシロース 0.10 g、Fe 粉末 0.15 g、イオン交換水 4.0 mL と攪拌子をオートクレイブに充填し、反応温度 393 K、窒素雰囲気 1.0 MPa(gauge)、反応時間 0.25-10 h で行った。キシロースの残存量は HPLC、生成物の分析は GC-FID、水溶液中の全炭素量は TOC を用いて評価した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に 393 K でのキシロースの水素化分解におけるキシロースの転化率および各生成物の経時変化を示す。キシロースの転化率は 4 h で 100 % に達した。炭素数が 3 の生成物 (C₃、主にヒドロキシアセトン、ジヒドロキシアセトン) は反応開始直後から生成し、4 h で最大値を示した。炭素数が 2 の生成物 (C₂、主に酢酸) も生成量は低いものの、反応開始直後から生成が確認された。一方、炭素数が 4 の生成物 (C₄、主にアセトイン、1-ヒドキシ-2-ブタノン) の収率については、1 h までほとんど生成しないが、その後生成が始まり、4 h で最大値を示した。いずれの反応時間においても C₃ 収率は C₂ や C₄ より高かった。原料のキシロースは炭素数 5 の化合物である。反応初期から C₃ が得られること、あわせて C₂ の生成が見られることから、キシロースは C₂ と C₃ に分解されていると考えられる。Fe を用いたグルコース (炭素数 6) の水素化分解において、グルコースはフルクトースに異性

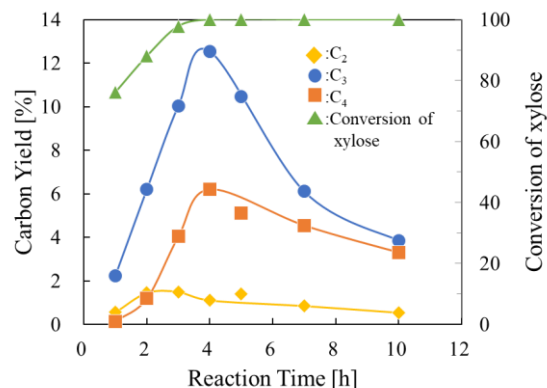
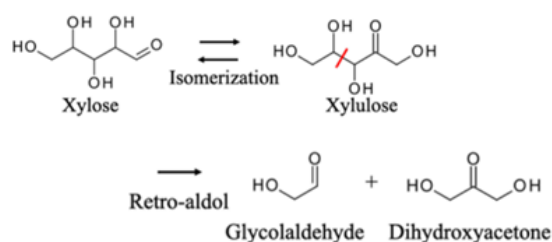


Fig. 1 Carbon yield of each product obtained by hydrogenolysis of xylose at 393 K as a function of reaction time



Scheme 1 Isomerization of xylose and retro-aldol reaction of xylulose

化された後、レトロアルドール反応によってカルボニル基の α 炭素と β 炭素の炭素鎖が分解され、2 種類の C₃ が生成されると報告されている²⁾。Scheme 1 に示したようにキシロースはキシルロースを経由して、C₂ と C₃ の化合物に分解されたことで C₃ が主生成物になったものと考えられる。一方、Scheme 1 の経路で反応が進行するのであれば、C₂ と C₃ は等量生成するはずであるが、C₂ 収率は C₃ に比べて低かった。また、C₄ の生成には誘導期が見られたことから、C₄ は分解生成物から形成する可能性がある。C₃ の化合物の物質質量と (C₂ の化合物の物質質量 + C₄ の化合物の物質質量 $\times$ 2) の経時変化を比較したところほぼ同じ挙動を示した (Fig. なし)。このことから、分解生成した C₂ は速やかに二量化して C₄ が生成したと考えられる。発表ではより詳細な反応経路について議論する。

- 1) Q. Schmetz, H. Teramura, K. Morita, T. Oshima, A. Richel, C. Ogino, A. Kondo, ACS Sustain. Chem. Eng., 7 (2019) 11069-11079
- 2) Y. Hirano, Y. Kasai, K. Sagata, Y. Kita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 89 (2016) 1026-1033

Oxidative esterification of acetal-protected HMF to dimethyl 2,5-furandicarboxylate using a nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst

(Hokkaido Univ.) ○ Jan Wiesfeld, Kiyotaka Nakajima*

1. Introduction

The copolymer of bio-based FDCA and ethylene glycol (polyethylene furanoate, PEF) is recognized as a replacement for polyethylene terephthalate (PET). Recently, our group reported the production of FDCA and FFCA in high yield (>91%) from concentrated solutions (>10 wt%) of HMF-acetal with 1,3-propanediol using supported gold catalysts.¹ Here, we examined nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalyst (Co@N-C)² for the oxidative esterification of MeOH-acetalized HMF (MeO-HMF) to produce MFDC (Fig. 1).

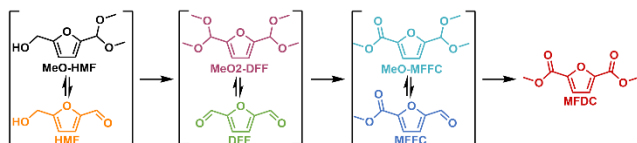


Fig. 1. Reaction pathway from MeO-HMF to MFDC, including acetalized and free aldehydes as detectable intermediates.

2. Experimental method

Co@N-C was prepared by pyrolysis of ZIF-67 as described in literature.² MeO-HMF was prepared analogous to procedures described in earlier works.¹ Oxidation reactions were performed in PTFE-lined batch reactors. Reactors were loaded with 100 mg substrate, 100 mg Co@N-C, 0-0.1 mol. eq. Na₂CO₃ and 1 g MeOH, pressurized with 2 MPa air and heated for a specified duration. Reaction mixtures were analyzed by GC.

3. Results and discussion

Pyrolysis of ZIF-67 yielded Co@N-C containing ~37 wt% Co with an average particle size of 12 nm estimated by the Scherrer equation. The activity of the catalyst was evaluated in a time course (100 mg MeO-HMF, 100 mg Co@N-C, 1 g MeOH, 100 °C, 2 MPa air; Fig. 2a). The reaction stagnated after 90 minutes, at a conversion of 55%, with MeO₂-DFF in 40% yield and MeO-MFFC in 15% yield. No MFDC was detected, nor presence of any free aldehydes (Fig. 1). Addition of fresh catalyst (50 mg) after 2 hours only led to as small increase in conversion and product yield. Absence of free aldehydes suggests that the reaction conditions favor acetalization of free aldehydes. Additionally, the catalyst might suffer from product

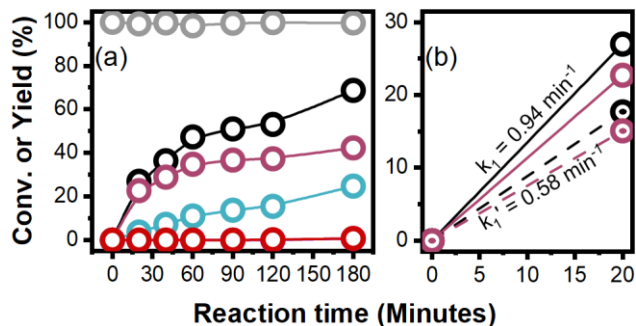


Fig. 2a. Timecourse for MeO-HMF oxidative esterification to MFDC, 2b Initial rates for fresh and reused catalyst.

deposition as suggested by a decrease in the initial rate (Fig. 2b). Deactivation by oxidation of the Co particles was excluded by XRD (Fig. 3) showing no additional or changed phase besides metallic cobalt.

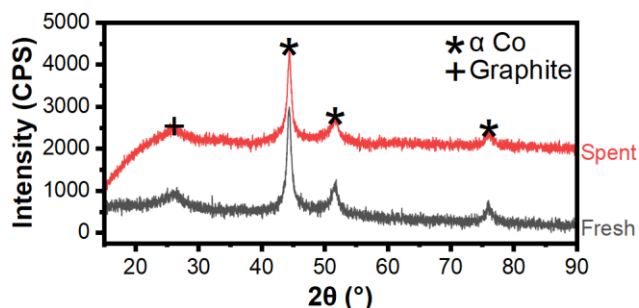


Fig. 3. XRD diffractograms of fresh and spent catalyst

Recovery of the activity was attempted by washing the catalyst with different solvents (Table 1). The results indeed indicate that deposits deactivate the catalyst as the activity is recovered to different degrees depending on the washing solvent, and that MeOH is the optimal solvent.

Table 1. Catalyst reuse after washing with various solvents.

Solv.	X _{MeO-HMF} (%)	Y _{MeO-MFFC} (%)	Y _{MeO₂-DFF} (%)	C.B. (%)
MeOH	45.9	10.3	33.7	98.6
EtOAc	25.4	2.1	21.8	98.8
THF	28.8	3.8	24.1	99.3

References

- (1) Kim, M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57 (27), 8235–8239.
- (2) Zhong, W. et al., *ACS Catal.* 2015, 5 (3), 1850–1856.

Sustainable catalytic transesterification of polyesters using heterogeneous TiO₂-supported MoO_x catalyst

(都立大院理) ○S. M. A. Hakim Siddiki,* Kotohiro Nomura*

1. Introduction

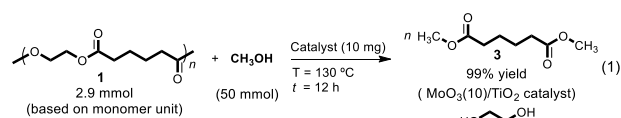
The chemical recycling and upcycling of polyesters to value-added chemicals under controlled depolymerization or degradation in fewer reaction steps with the generation of minimum waste employing a sustainable catalytic system is a vital challenge in chemical industries and a prime environmental concern. However, significantly few such processes have yet developed.^{1,2} A catalytic transformation process will increase the recycled content, reduce the dependence on depleting the fossil reserve, and ensure a benign environment. We have demonstrated a sustainable transesterification method for a series of polyesters/polycarbonates to the corresponding esters of alcohols using a simple reusable catalytic system (MoO₃/TiO₂) under additive-free, solvent-free conditions.

2. Experimental

The catalyst was prepared by impregnating supports with an aqueous solution of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O followed by calcination at 500 °C to give MoO₃/TiO₂. For transesterification of polyesters, pre-calcined catalyst (10 mg), 2-7 mmol of polyesters (with respect to monomer unit), 10-100 mmol of alcohols, and a magnetic stirrer bar were inserted into a stainless autoclave (28 cm³). After being sealed, the autoclave was charged with 1 bar N₂ and heated at 130-170 °C under stirring (500 rpm). After completion of the reaction, the catalyst was removed by filtration, and the products were identified by ¹H and ¹³C NMR and GC-MS equipped with the same column as GC analyses.

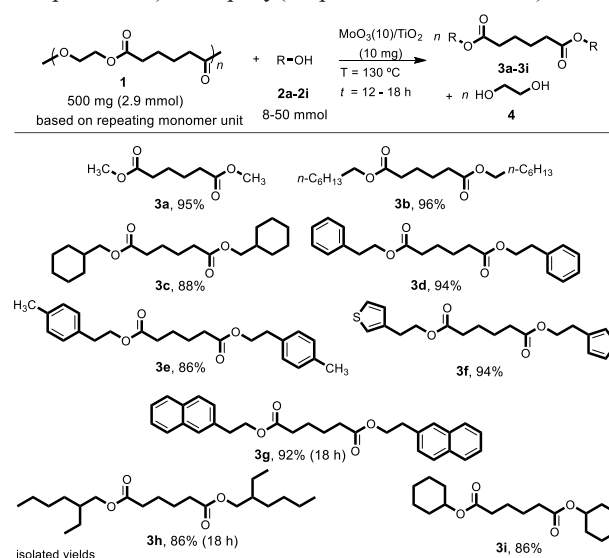
3. Results and discussion

Various metal oxides (CeO₂, Nb₂O₅, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃) supported MoO₃ catalysts, solid acids montmorillonite K10 clay, acidic resin



Amberlyst 15, different zeolites (HZSM-5, HBEA), and homogeneous Lewis acid Sc(OTf)₃, were screened for a benchmark model transmethylation of poly(ethylene adipate) to the corresponding methyl

ester dimethyl adipate. MoO₃/TiO₂ catalyst calcined at 500 °C generates the highest yield of dimethyl adipate 1 (99%), as shown in eqn. (1). Under the optimized reaction conditions, we examined the scope of the alcohol for transesterification of poly(ethylene adipate). The result shows that MoO₃/TiO₂ catalytic system readily promotes the high yield of trans-esters (86-99%, isolated products) for a series of alcohols. The same catalytic system is also effective for the transesterification of polylactic acid, polycaprolactone, poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), and poly(bisphenol A carbonate).



Scheme 1. Transesterification of poly(ethylene adipate) with different alcohols.

We have developed a general heterogeneous catalytic method for selective transesterification of polyesters with different alcohols. The catalytic activity is correlated to the facile activation of ester carbonyl bond by LA sites in the co-presence of alcohols, resulting in the formation of carboxylate species on the surface. Our method has the following advantages: (1) recyclable catalyst, (2) broad substrate scope, (3) higher TON, and (4) easy catalyst/product separation.

References

- (1) Westhues, S., Idel, J., Klankermayer, J., *Sci. Adv.*, **4**, eaat9669 (2018).
- (2) Abel, B. A., Snyder, R. L., Coates, G. W., *Science*, **373**, 783-789 (2021).

植物原料からの直鎖および架橋ポリエステルの合成とセルロースナノファイバー複合化による機械特性評価

(都立大院理) まつもと ゆういち のむら ことひろ
○松本 佑一・野村 琴広・L. O'Hari P. Go

1. 緒言

近年、資源循環型社会の基盤技術として、植物資源からの高分子機能材料の開発が注目を集めている。当研究室では、植物油とグルコースから誘導される対称型の α,ω -ジエンを、Ru 触媒による非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合とタンデム水素化により、比較的高分子量の長鎖脂肪酸ポリエステルが得られることを報告している¹⁾。

本研究では、より高機能材料の創製を目的に、直鎖および架橋の各種ポリエステルの合成とセルロースナノファイバー (CNF) との複合化を行い、機械的特性 (引張強度など) へのポリマーの分子量や使用するモノマー単位の影響を検討した。

2. 実験

合成したポリマーは、NMR スペクトルにより同定し、GPC で分子量・分子量分布を測定した。ポリマーとヒドロキシプロピル基で修飾した CNF (草野作工機) を 1~5 wt% の割合で混合し、溶媒キャスト法もしくは加熱加圧成形法でフィルム作成した後、レオメーターで機械的強度を測定した。

3. 結果および考察

3.1. 直鎖状ポリマーと CNF との複合体

HG2 触媒を用いる 4 種類のモノマーの重合とつづくタンデム水素化で (Figure 1)、単峰性の分子量分布を有する高分子量ポリマーを得た (Table 1)。

得られたポリマーと CNF との複合化フィルムを作成し、応力や歪み測定を行った。モノマーの中間部位に疎水性の 1,9-nonanediol (ME1) や親水性の tetraethylene glycol (ME4) を有するポリマーでは、CNF による物性向上が見られなかった。一方、親

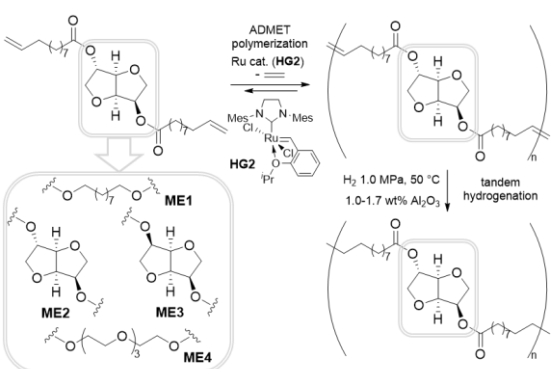


Figure 1. Scheme of polymerization and hydrogenation reaction

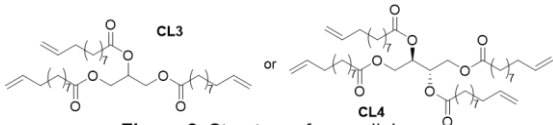


Figure 2. Structure of cross-linker

水性かつ環状骨格の isosorbide や isomannide (ME2, ME3) を有するポリマーは CNF との相溶性に優れ、複合化後も高い透明度を有し、1 wt% の CNF 添加でも引張強度が約 1.5 倍向上した。また、加熱加圧成形法で作成したフィルムは、溶媒キャスト法で作成したフィルムより優れた引張特性を示した。

3.2. 架橋ポリエステルと CNF との複合体

CNF との複合効果が良好な ME2 に対し、Figure 2 に示す植物由来の glycerin や erythritol から誘導した架橋剤を 1~5 % の割合で添加し、同様の操作での重合により可溶性架橋ポリマーを得た。得られたポリマーは架橋剤の架橋点や添加量の増加に伴い、伸びやすい性質を示した。詳細を報告予定である。

1) ACS Omega, 29, 18301-18312 (2020)

Table 1. Physical properties after polymerization and hydrogenation

Monomer	M_n^a	M_w/M_n^a	CNF [%]	film making method	σ [N/mm ²]	ϵ [%]	Toughness [N/mm ²]	Young's Modulus [N/mm ²]
ME1	18,700	1.70	-	solvent-cast	6.49 (± 0.31)	1.40 (± 0.10)	5.41 (± 0.85)	5.31 (± 0.58)
			1		5.76 (± 1.01)	1.43 (± 0.06)	4.86 (± 0.67)	6.38 (± 0.19)
ME2	35,100	2.06	-	solvent-cast	7.08 (± 0.26)	68.56 (± 5.58)	341.95 (± 12.69)	0.82 (± 0.04)
			-	hot-press	5.83 (± 0.30)	203.46 (± 0.58)	1017.01 (± 88.92)	0.55 (± 0.03)
			1	solvent-cast	9.75 (± 0.55)	18.07 (± 2.73)	93.53 (± 18.11)	2.17 (± 0.31)
			1	hot-press	8.87 (± 0.30)	41.77 (± 6.47)	251.45 (± 47.43)	1.57 (± 0.37)
ME3	32,500	1.91	-	solvent-cast	6.95 (± 0.33)	81.61 (± 1.58)	395.47 (± 13.60)	0.96 (± 0.22)
			-	hot-press	8.19 (± 0.59)	278.89 (± 9.10)	1982.78 (± 188.20)	0.82 (± 0.06)
			1	solvent-cast	9.52 (± 0.45)	13.72 (± 1.32)	72.83 (± 22.42)	2.33 (± 0.15)
			1	hot-press	9.72 (± 0.38)	44.52 (± 3.93)	367.29 (± 39.75)	2.24 (± 0.78)
ME4	32,000	1.72	-	solvent-cast	9.23 (± 0.44)	16.08 (± 0.29)	108.70 (± 5.58)	1.61 (± 0.06)
			1		7.53 (± 0.26)	5.50 (± 0.22)	26.03 (± 1.86)	2.07 (± 0.05)
ME2	28,000	1.78	-	solvent-cast	6.51 (± 0.40)	34.00 (± 0.70)	147.51 (± 16.26)	1.26 (± 0.22)
ME2 + 0.5% CL4	28,500	3.40	-	solvent-cast	9.03 (± 0.24)	114.17 (± 4.01)	857.76 (± 31.85)	1.13 (± 0.35)
ME2 + 1.0% CL4	24,400	3.12	-	solvent-cast	12.96 (± 2.64)	425.62 (± 44.21)	3925.06 (± 512.63)	1.00 (± 0.13)

^a GPC data in THF vs polystyrene standards (sample after ADMET polymerization and hydrogenation)