

濃硫酸法木材加水分解に関する研究 第7報

前加水分解工程について (その五)

木材の水蒸気蒸煮によるフルフラールの製造

保	坂	秀	明	鈴	木		弘
布	村	昭	夫	上	杉	隆	久
種	田	健	造	高	橋	弘	行
本	江		満	長	谷 川		勇

Wood Hydrolysis with Strong Sulfuric Acid

Pre-hydrolysis (5)

Furfural production from Wood by Steam Cooking Process

Hideaki	HOSAKA	Hiroshi	SUZUKI
Akio	NUNOMURA	Takahisa	UESUGI
Kenzo	TANEDA	Hiroyuki	TAKAHASHI
Mitsuru	HONGO	Isamu	HASEGAWA

目 次

緒 言	42
基礎的考察	42
試験装置及び試験方法	43
試験結果及び考察	44
a) 高圧水蒸気による蒸煮	44
b) 含酢酸水蒸気による蒸煮	45
c) 塩化カルシウムの触媒効果について	45
d) 硫酸の触媒効果について	46
e) 亜硫酸の触媒効果について	46
摘 要	47
Summary	48

結 言

広葉樹材を糖化して結晶ブドウ糖を製造する場合には、原料の20数パーセントを占めるペントーザンを予め分離しておくことが必要であり、又企業的にはこのペントーザンの有効利用を計ることが不可欠である。

著者等は前報¹⁾²⁾において比較的緩和な条件でペントーザンをペントースに加水分解抽出し、抽出液を更に分解してフルフラールを製造する方法について報告した。

ここでは従来の工業的フルフラールの製造法が、木材糖化前処理工程として適用し得るかについて検討したので報告する。ただし、フルフラールを製造することによって、前処理残渣のリグノセルロースを極度に損うことは避けなければならないので、無触媒で高圧水蒸気蒸煮によるフルフラールの生成反応条件の検討を主とし、更に酢酸、硫酸、亜硫酸及び塩化カルシウム触媒添加の効果について比較した。

基 礎 的 考 察

ペントースからフルフラールの生成反応は模型的には、ペントース一分子から、水三分子の脱水反応である。しかしながら、この反応は単純な脱水反応ではない。このことは脱水触媒によってフルフラールが生成しないことから明らかである、フルフラールの生成機構は極めて複雑であり、多数の推論はあるが、まだ決定されていない。

又、フルフラールは極めて反応性に富む物質で、その生成系内において、生成と殆んど同時に分解、樹脂化の反応が起るので、フルフラールの生成反応速度自体を究明することは至難である。したがって現在キシロースの消失速度のみをとりあげて、動力学的な研究が進められている。たとえば、Dunlop³⁾によれば、キシロースの分解速度恒数は水素イオン濃度に支配され、温度が100 ° ~ 210 ° の範囲では次の一般式で表される。

$$k = \left(\frac{[H^+]}{0.05} \right) 10^{(-7,000/T + 14.17)} \dots\dots\dots (1)$$

k : キシロースの分解速度恒数, min⁻¹

[H⁺] : 水素イオン濃度, equiv. / liter

T : 絶対温度, °K

次に、セルロースの加水分解速度に関する報告も多数あるが、Saeman⁴⁾のDouglas firによる動力学的研究によれば、比較的高温度における稀硫酸による加水分解速度恒数は次式で表される。

$$k = 1.73 \times 10^{19} C^{1.34} \exp \{ -42,900 / (RT) \} \dots\dots\dots (2)$$

k : セルロースの加水分解速度恒数, min.⁻¹

C : 硫酸の濃度, %

R : 気体恒数

T : 絶対温度, °K

(1)及び(2)式から、水素イオン濃度 0.05N (約 0.4% H_2SO_4) の時の k/k' を計算すると Table 1 のようになる。

Table 1 Relation of 1st order Reaction Constant to Temperature on Destruction of Xylose (k) and Hydrolysis of Cellulose (k') in Dilute Sulfuric Acid Solution

Temp. °C	140	150	160	170	180	190	200	210
$k \text{ min}^{-1}$	0.17×10^{-2}	0.42×10^{-2}	0.10×10^{-1}	0.24×10^{-1}	0.53×10^{-1}	0.11	0.24	0.48
$k' \text{ min}^{-1}$	0.98×10^{-4}	0.34×10^{-3}	0.11×10^{-2}	0.34×10^{-2}	0.10×10^{-1}	0.29×10^{-1}	0.87×10^{-1}	0.20
k/k'	16.7	12.3	9.1	6.9	5.1	3.9	3.0	2.4

k, k' Calculated from (1) and (2)

この計算から低温 k/k' の値が大である。したがって、糖化前処理工程としてフルフラールを副産する目的には、低温処理の方がセルロースの分解率が小さく有利であるといえる。

しかしながら、潜在キシロースの 90% を分解するに要する時間、 $t_{0.9}$ は次式によって算出され、180、0.4% H_2SO_4 の時に 0.7 時間である。

$$t_{0.9} = \frac{2,303 \log 0.1}{k}$$

温度 10 上昇する毎に、反応速度は約 2 倍になるので、低温にも工業的条件としては、自ら限度があるので、180 前後を中心としてフルフラールの製造試験を実施した。

試験装置及び試験方法

本実験に使用した装置の概略は Fig. 1 の通りである。即ち、(1)、(2) 及び (3) のオートクレープより組立てられており、(1) 及び (2) のオートクレープは蒸気発生器として使用し、(3) にチップを詰めて蒸解した。(2) から (3) に通ずるパイプ (4) にはニクロム線 (5) を巻き、蒸気の凝縮を防いだ。操作は次の順序で行った。

まず、蒸気発生器 (1) 及び (2) 並びにダイジェスター (3) に水を満し、電熱により加熱する。各釜の温度が所定の温度より約 10 程高くなった時、ニクロム線 (5) の加熱を開始し、ダイジェスター (3) の加熱電圧を保温用電圧までに下げ、同時にバルブ (6) を開いて内部の熱水を放出する。この操作が完了し、ダイジェスターの圧力が 0 を示してから、バルブ (6) を閉め、チップを充填する。次にバルブ (7) 及び (8) を開き、ダイジェスター中に蒸気を流入せしめる。蒸気の流入が完了し三ヶの圧力ゲージが等しい値を示した時、直ちにバルブ (7) を閉じ、バルブ (6) を開いてチップの加熱によって生じたダイジェスター内のドレンを抜き、完了と同時にバルブ (6) を閉じて (7) を開く。

以上の操作が完了する時は、当初の温度よりも約 10 低下するので、各釜の温度はほぼ所定の値を示す。バルブ (9) を適度に関いて溜出量を調節しつつ、加熱用ニクロム線の電圧を

調節して、反応温度を制御する。かつて所定の時間を経過した後、電源を切り、バルブ(7)を閉じて(9)よりダイジェスター内の蒸気を総て放出する。次にバルブ(6)を開きドレンの有無を検し、蓋をあけて蒸煮残渣を取り出し実験を終了する。

試料には 4~8メッシュのシラカバ(*Betula japonica* Sieb.var.*Tauchii* Winkl.)チップを供した。一回のチップ処理量は絶乾522gr.で、その組成は次の通りである。

アルコール・ベンゾール抽出物	2.5%
全繊維素	56.7%
ペントーザン	24.7%
リグニン	16.6%

フルフラールは分光光度計で測定、有機酸は酢酸として算出、残渣分析は木材分析法により行った。

試験結果及び考察

a) 高圧水蒸気による蒸煮

140 ° ~ 200 ° でシラカバチップを高圧水蒸気で蒸煮し、溜出液中のフルフラール及び有機酸濃度の変化及び収率を測定した。蒸煮時間は蒸煮温度によって45分~32時間とし、蒸煮度が略々同程度になるように定めた。

但し、160 ° 以下では極めて長時間になるので、蒸煮時間は計算の2/3に短縮した。

溜出液採取量は比較的高濃度の溜出液を得ることを目的としたので、蒸煮時間の如何に拘らず、略々 540ccとした。従って溜出速度、缶内の蒸気流速は低温から高温になるに従って大となる。

フルフラール、有機酸及び残渣の収率を総括すれば Table 2の通りである。反応缶内の蒸気の湿り度、チップの含水率等が略々一定になるように、反応缶は外部から電熱器で適当に加温したが、蒸煮完了後圧抜きを行って得られる再蒸発溜出液(Evaporated liq.)の液量を一定にすることが出来なかったため、厳密な比較は困難である。しかしながら溜出液のフルフラール及び有機酸濃度の変化は Fig.2~11に示す通りであり、溜出液中のフルフラール及び有機酸濃度に及ぼす反応温度の影響は明確である。140 ° ~ 200 ° において、適当な蒸煮時間を選択すれば、フルフラールの全収率は略々一定値を期待することが可能である。しかしながら、170 ° ~ 175 ° を頂点として、高温或は低温になるにしたがって、溜出液中のフルフラール濃度の変化は緩やかになる。このことは高温に於ては溜出速度を更に大として、蒸煮時間を短縮すべきであり、低温では溜出速度を小として蒸煮時間を延長すべきであるいえよう。かくすれば、Fig.12に於て170 ° ~ 175 ° が若干フルフラールの収率が良いかにかがえるがフルフラール絶対収率に及ぼす温度因子は殆んど無視されるものとなろう。

残渣の分析値はTable 3の通りであり、Fig.12に示す通り、180 ° 以下の低温になる程セルロースの分解率が小となるので、基礎的考察によって推定されたように残渣の利用を考慮す

る場合には、低温蒸煮が有利である。セルロースの分解には、副反応によって生成される有機酸の濃度の影響が、フルフラールの生成反応以上に、顕著に現われるものと考えられる。低温程残存ペントーザン量が多いのは蒸煮時間の不足によるものである。

フルフラールは生成と同時に、その分解反応が起り収率が低下するが、この分解反応はフルフラールの濃度に比例するので、生成と同時に反応圏外に分離することが望ましい。このためには溜出速度を増大しなければならない。そこで170、6時間蒸煮で、溜出速度を90～720cc/Hrに変化した場合の、比較試験を行った。結果はTable 4及びFig.13～15に示す通りである。溜出速度を増大すればフルフラール及び有機酸収率は増加するが、360cc/Hr以上では殆んど効果がなくなる。有機酸の収率も増加するのは、残渣に附属する有機酸を定量しなかったので、明確なことは言えないが、生成量が増加するためではなく、溜出速度を増すことによって、残渣からの離脱が盛んになるためであると考えられる。この結果、セルロースの分解も抑制され、僅かながら残渣収率も向上の傾向を示すのであろう。

又、鳩山⁵⁾、Skogh⁶⁾等によれば、原料を予め熱水処理を行えば、フルフラールの収率が向上すると報告しているので、5～40時間常圧水蒸気で予備蒸煮を行ったが、殆んどその効果は認められなかった。

b) 含酢酸水蒸気による蒸煮

木材を高圧水蒸気によって蒸煮すれば、原料に対して2～5%の有機酸が得られることが明らかとされたが、その大部分は酢酸である。溜出液を蒸溜してフルフラールを分離回収した廃液中には、この有機酸が著量に残存するので、この廃液の一部を回収、酢酸を含む蒸気を発生して、蒸煮に使用すれば、フルフラール生成反応時間の短縮等の利益が予想されるので含酢酸水蒸気による蒸煮試験を行った。

酢酸 水系の気液平衡関係から、蒸気発生器(1)及び(2)に夫々0.94g/100cc及び1.47g/100cc或は2.98g/100cc及び4.45g/100ccの酢酸液を満し酢酸濃度1%或は3%の水蒸気を発生せしめ170、6時間及び190、1.5時間蒸煮した。溜出液中のフルフラール及び有機酸濃度の変化は、Fig.16～17に示す通りである。Fig.5及び9と比較すれば酢酸含有蒸気の使用によって溜出液のフルフラール最高濃度は若干高くなるが、最高濃度到達点は変らない。したがってフルフラールの生成反応速度に対する酢酸の触媒効果は極めて期待が薄いものと見作される。Table 4及びFig.18に示す通り、残渣の分析結果から、フルフラール製造残渣をセルロース資源として利用する目的に対しては酢酸の添加によって、急激にセルロースは分解されるので、一考を要する。

酢酸の添加によって、有機酸の収率は著しく低下する傾向がうかがえるが、有機酸の挙動について尚、深く検討の余地が残されている。

c) 塩化カルシウムの触媒効果について

塩化カルシウムがフルフラールの製造触媒として極めて有効であることは、古くから知られている。

しかしながら、従来の方法はいずれも高濃度の塩化カルシウム水溶液を使用しているので経済的に疑問がある。そこで著者等は極く少量の塩化カルシウムを添加し、高圧水蒸気で蒸煮する試験を行った。

まず、2%塩化カルシウム水溶液に原料チップを30秒間浸漬する。すると絶乾試料に対して、約0.8%の塩化カルシウムがチップに吸着するので、このチップを気乾状態まで乾燥し前同様に水蒸気蒸煮を行った。

実験結果は Table 6 に示す通りである。溜出液のフルフラール及び有機酸濃度の変化曲線 Fig.19 と Fig.3、5 及び 9 と比較すれば明白な如く、フルフラールの生成反応速度及び収率とも著しく向上する。しかしながら、残渣の分析値 Table 7 及び Fig.20 に示す通り、セルローズは無触媒の場合に比較して相当量が分解される。

d) 硫酸の触媒効果について

現在フルフラールの工業的製造には広く硫酸触媒が使用されている。しかしながら、硫酸触媒を使用したときの残渣の性状については殆んど報告がないので著者等は原料チップに硫酸を含浸せしめて水蒸気蒸煮を行い、残渣の性状について検討を行った。

絶乾試料に対して、硫酸添加量が0.5%及び1.0%に相当する稀硫酸をチップに含浸せしめたる後、気乾状態に乾燥し、水蒸気蒸煮を行った。170℃で1~5時間水蒸気蒸煮したときのフルフラール、有機酸等の収率は Table 8 に示す通りであり、溜出液の濃度変化は Fig.21、22 に示す。

極く少量の硫酸添加によって、著しくフルフラールの生成反応速度が大となることがうかがわれる。又、フルフラール収率も塩化カルシウム触媒添加と同程度の高収率が得られる。ここで意外な結果は、煮蒸時間が長くなるに従って、有機酸の収率が Fig.23 に示す通り、若干低下の傾向を現すことである。これは缶内の蒸気流速は煮蒸時間に逆比例するので、生成された有機酸の残渣からの離脱が悪くなり、見掛け上収率が低下したものと考えられる。

残渣の分析結果は Table 9 に示した。セルローズの分解は塩化カルシウム触媒を使用したときより一層激しくなる。硫酸を1%添加し、2時間以上170℃で蒸煮した残渣は、常法の木材分析法では全セルローズの定量が不可能なところまでセルローズは分解された。

したがって、硫酸の添加はフルフラールの収率及び反応速度を高める点では望ましいが、残渣の利用を考慮する場合には好ましくないことが判る。

e) 亜硫酸の触媒効果について

最後に亜硫酸の触媒としての効果について検討した。蒸気発生器(1)に3%亜硫酸を充し、最初、蒸気発生器(2)からの水蒸気だけでチップを予熱した後、含亜硫酸蒸気によって蒸煮した。結果は Table 10 に示す通りである。

200℃、60分蒸煮の場合、残渣収率は非常に低く、既に炭化現象がうかがえたにも拘らずフルフラール収率は極端に低いところから、亜硫酸の反応促進効果が極めて大であると予想されたので、次に蒸煮温度を190℃に下げ、時間を110分から20分まで短縮した。時間の短縮

とともにフルフラールの収率は向上し、尚上昇の傾向がうかがへるが、実験装置の能力からこれ以上蒸溜速度を速め、時間を短縮することは不可能であるので、更に 170°C で実験を試みた。170°C、1 時間蒸煮ではかなり高収率であったが、残渣は相当炭化した状態であるので、糖化前処理工程として応用することは適切でないということが言へる。

V 摘 要

フルフラールと結晶グルコースの製造を主目的とする場合の木材糖化プロセス中の前加水分解方法について検討した。

前加水分解法としては、単独水蒸気、酢酸及び亜硫酸含有蒸気、塩化カルシウム或は硫酸を添加し、水蒸気蒸煮を行ってペントーザンをフルフラールとして分離した。単独水蒸気による蒸煮結果は Table 2、3 及び Fig. 12 に示す通り、フルフラールの収率は 140°~200°C に於て蒸煮時間を適切に選択すれば略々一定値を期待することが可能である。しかしながら、前加水分解工程において、セルローズの分解を出来るだけ避けるためには、180°C 以下の比較的低温で蒸煮することが望ましいことが判った。又、Fig. 15 に示す通り、蒸溜速度はフルフラール、有機酸の収率に及ぼす影響が大であるが、或る速度以上になれば略々一定値に達する。又残渣の収率も蒸溜速度を大とすれば若干向上する。したがって経済的な蒸溜速度はフルフラールの価格及び蒸気コスト等を考慮して決定されるべきである。

酢酸含有蒸気による蒸煮結果は Table 4、5 及び Fig. 18 に示す通り、フルフラールの収率は酢酸の添加によって、若干向上する傾向を示すが、セルローズの分解が極度に促進されるので前加水分解法としては利点が少い。塩化カルシウムの触媒効果については、Table 6、7 及び Fig. 20 に示す通りである。原料チップに対して 0.8% の添加でフルフラールの収率向上に対する効果は顕著なものがあるが、セルローズも相当量が分解されるので、前加水分解法としては一考を要す。

硫酸の触媒効果については Table 8、9 及び Fig. 23 に示す通りである。フルフラールの収率は向上するが、セルローズの分解は最も激しく、1% 添加したものでは常法のセルローズ定量法では定量が行えなかった。

亜硫酸の触媒効果については、Table 10 に示す通りである。フルフラールの生成反応速度は数倍加速されるが、残渣は炭化が起り、前加水分解法としては適用困難である。

引 用 文 献

- 1) 保坂秀明他：林指研究報告，当誌
- 2) 全 上
- 3) The Furans, P. 292 (1953)
- 4) J. F. Saeman : Ind. Eng. Chem., 37, 43 (1945)
- 5) 鳩山正祥：化学評論，2, 237
- 6) C. G. Skogh : F. P. 794, 096 (1936)

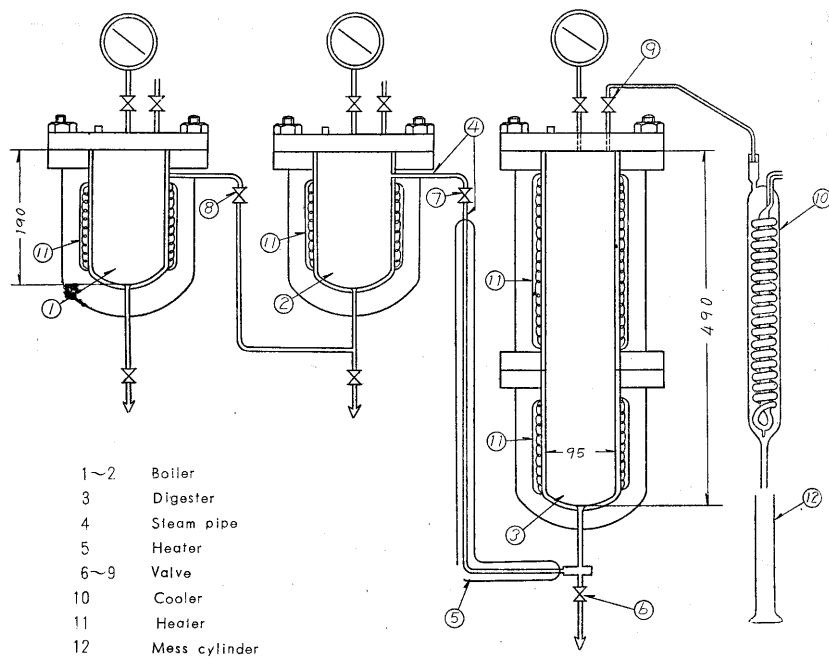


Fig.1 Diagram of Experimental Apparatus

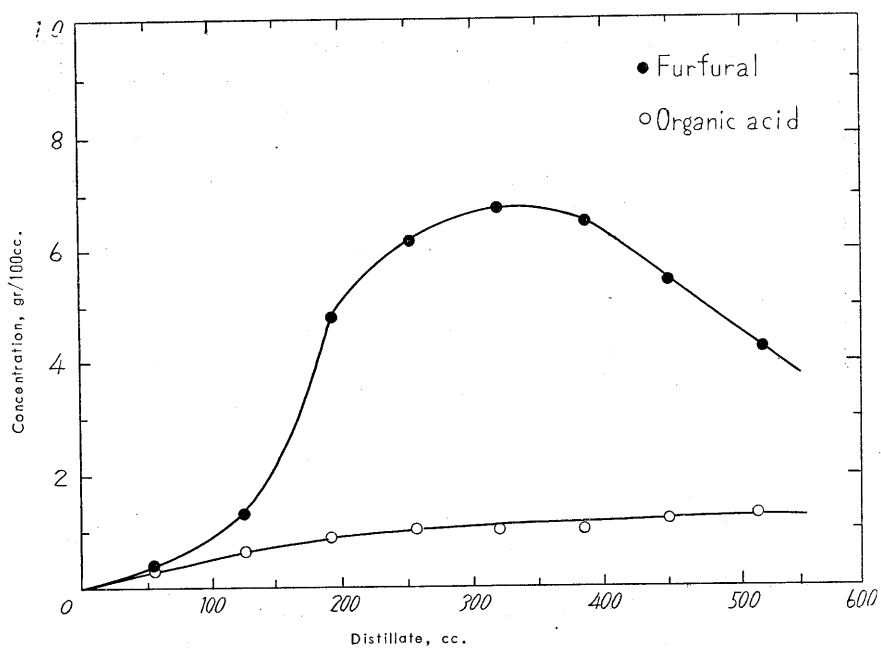


Fig.2 Transitions of Furfural and Organic Acid Concentrations in Distillate.
 With fresh steam cooking .at140 32Hrs .

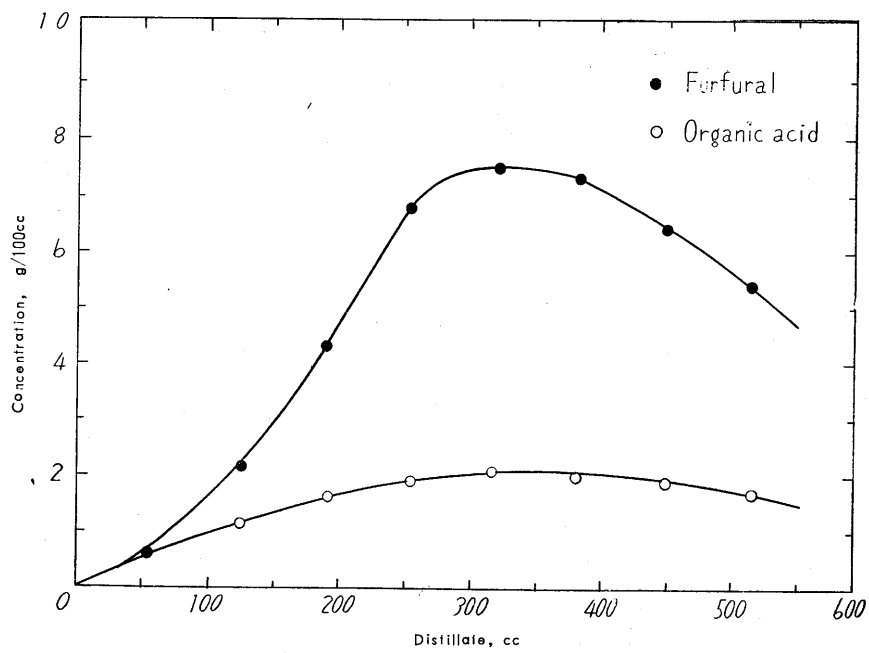


Fig.3 With fresh steam cooking .at 150 16Hs .

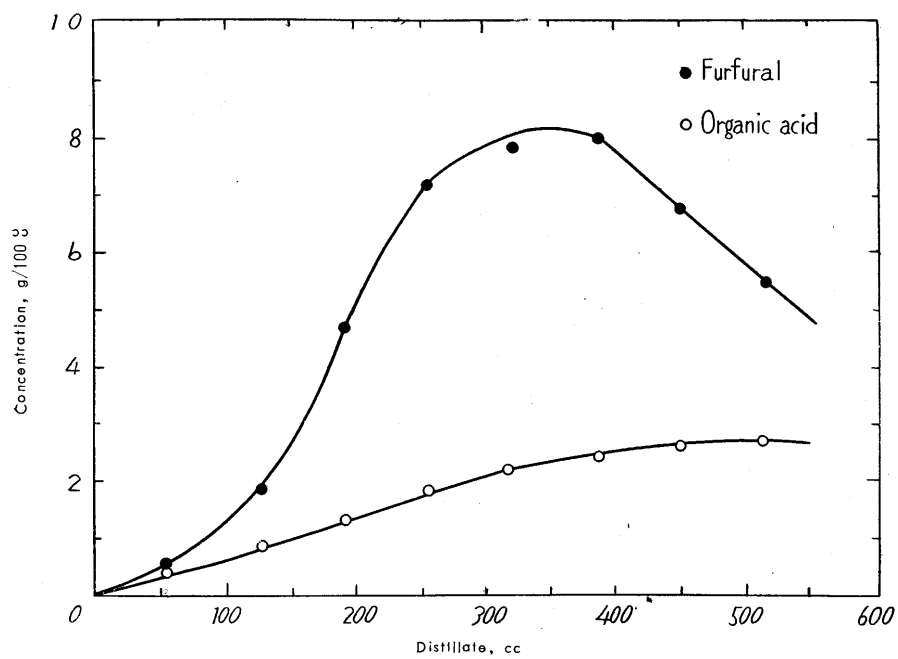


Fig.4 With fresh steam cooking .at 160 8Hs .

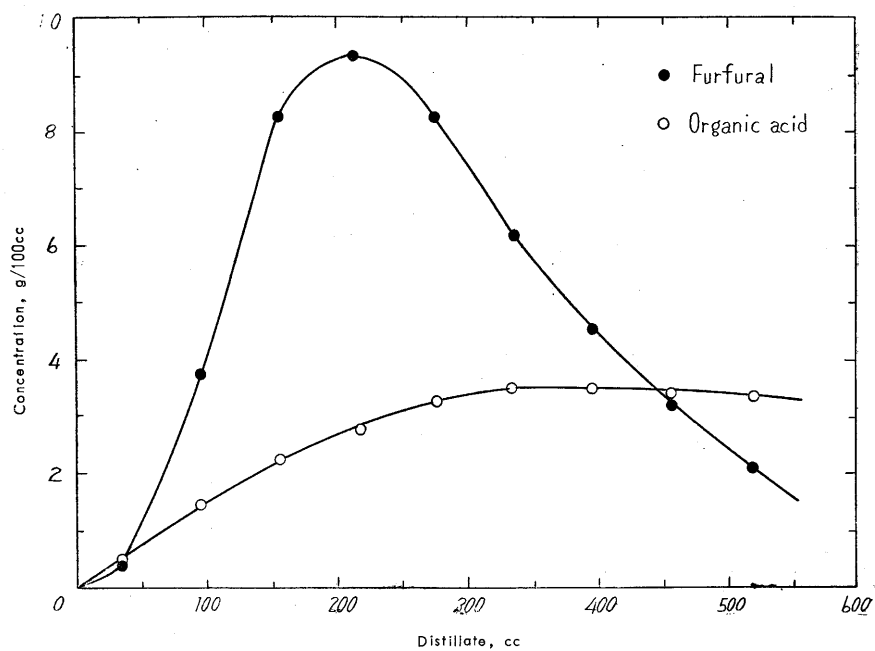


Fig.5 With fresh steam cooking ,at 170 6Hrs .

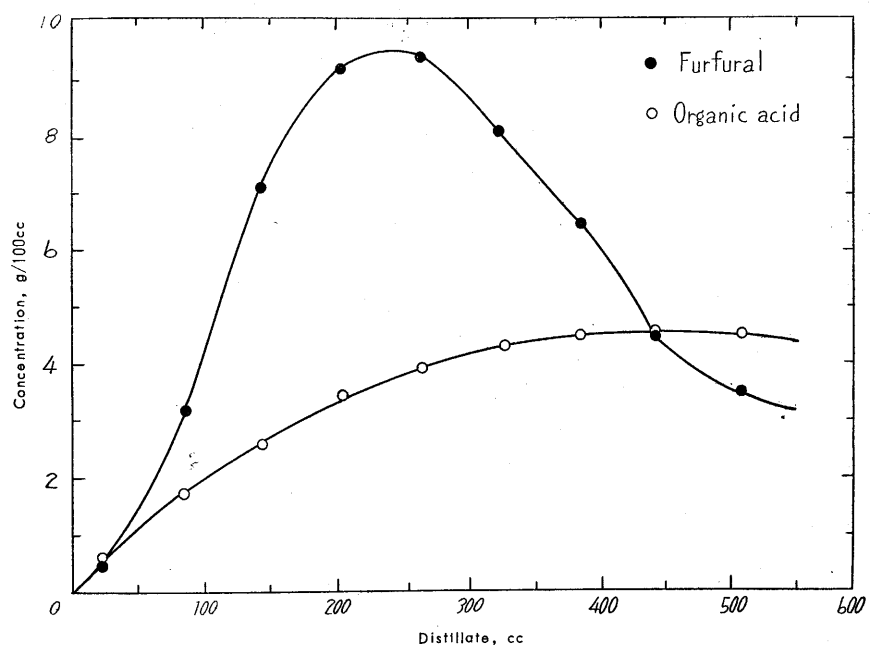


Fig.6 With fresh steam cooking ,at 175 4 1/4 Hrs .

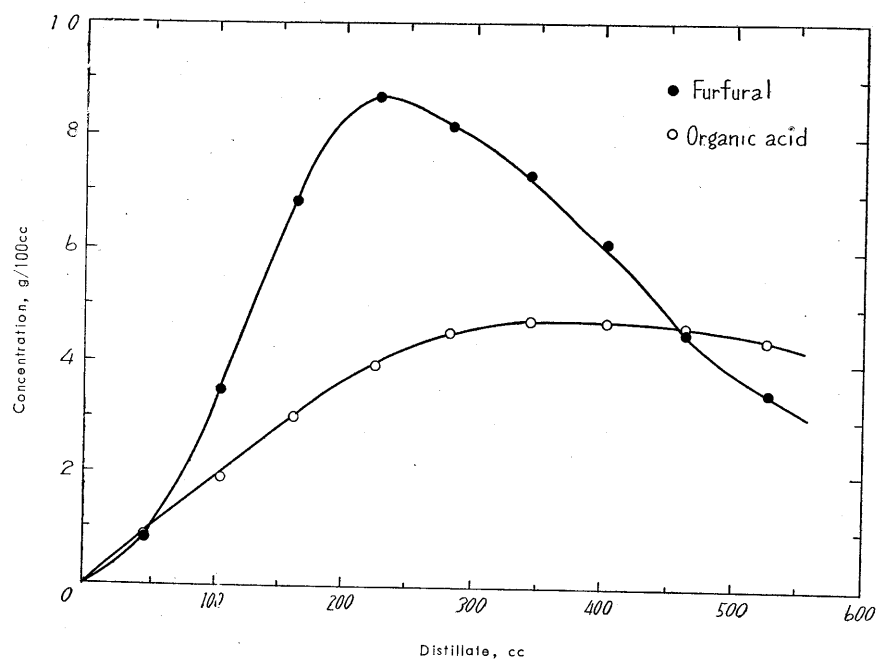


Fig.7 With fresh steam cooking ,at 180 3Hrs .

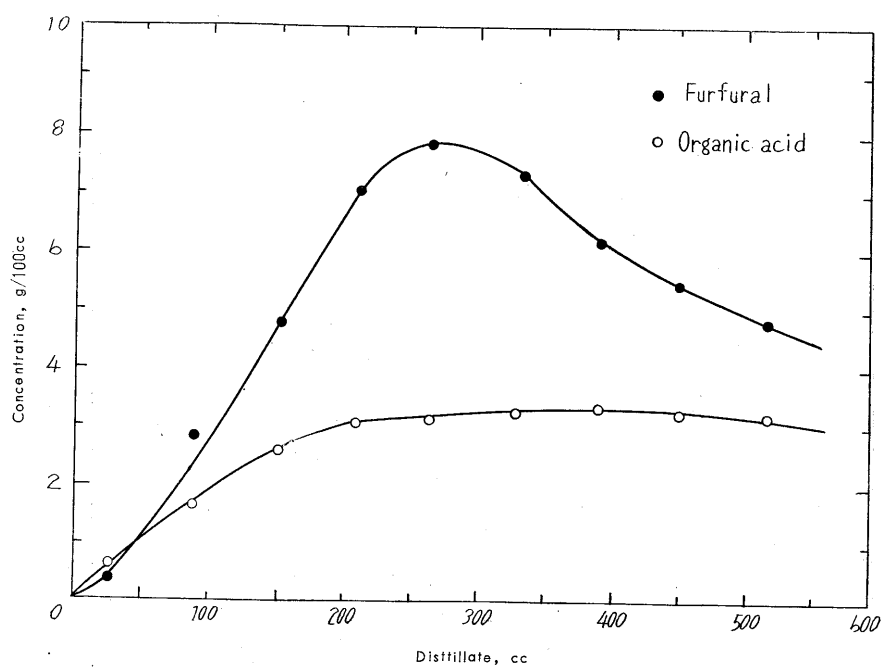


Fig.8 With fresh steam cooking ,at 180 2 $\frac{1}{6}$ Hrs .

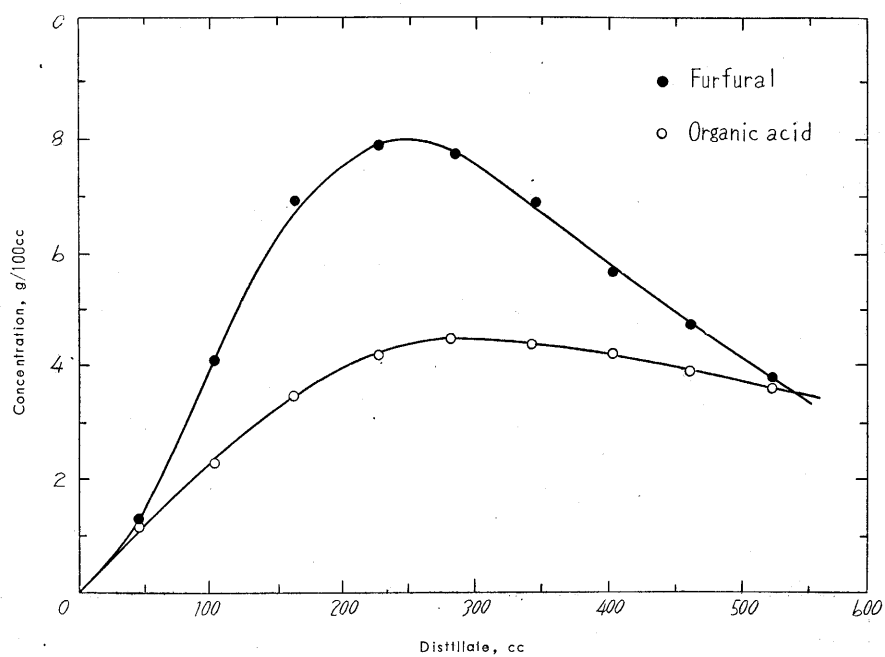


Fig. 9 With fresh steam cooking , at 190 1 1/2 Hrs .

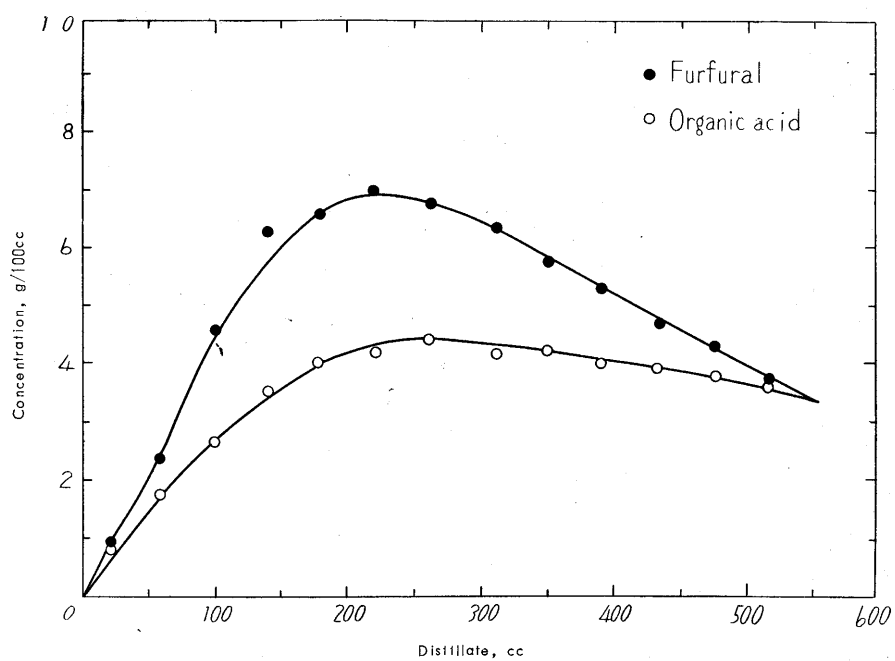


Fig. 10 With fresh steam cooking , at 195 65min .

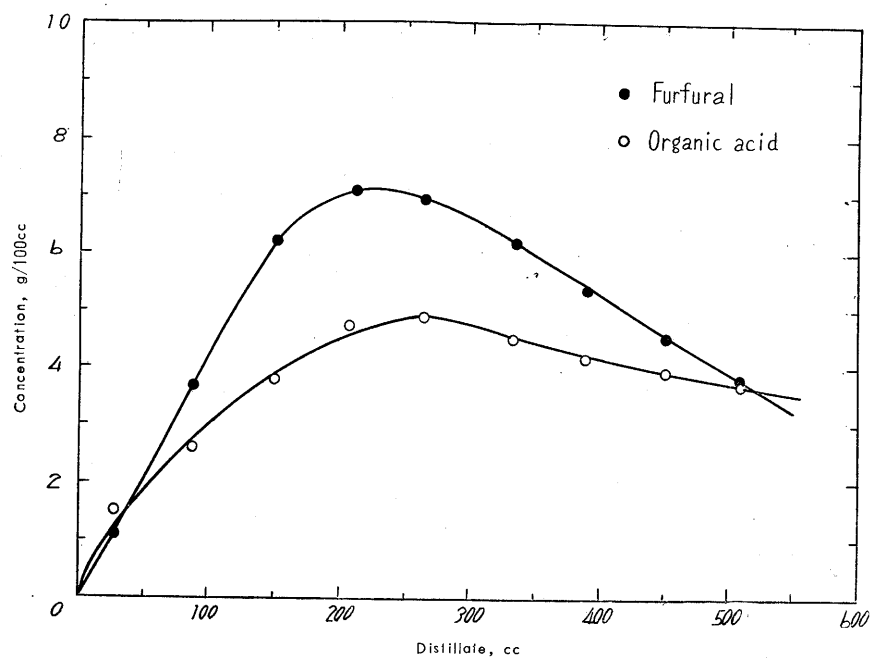


Fig. 11 With fresh steam cooking, at 200 45min.

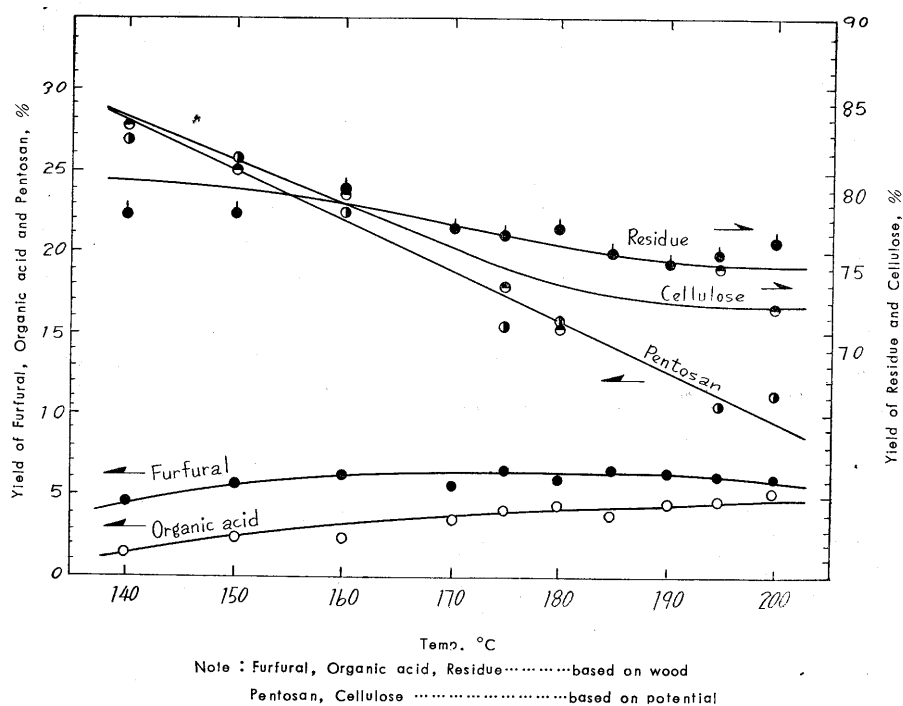


Fig. 12 Effect of Cooking Temperature to Yield with fresh steam cooking,

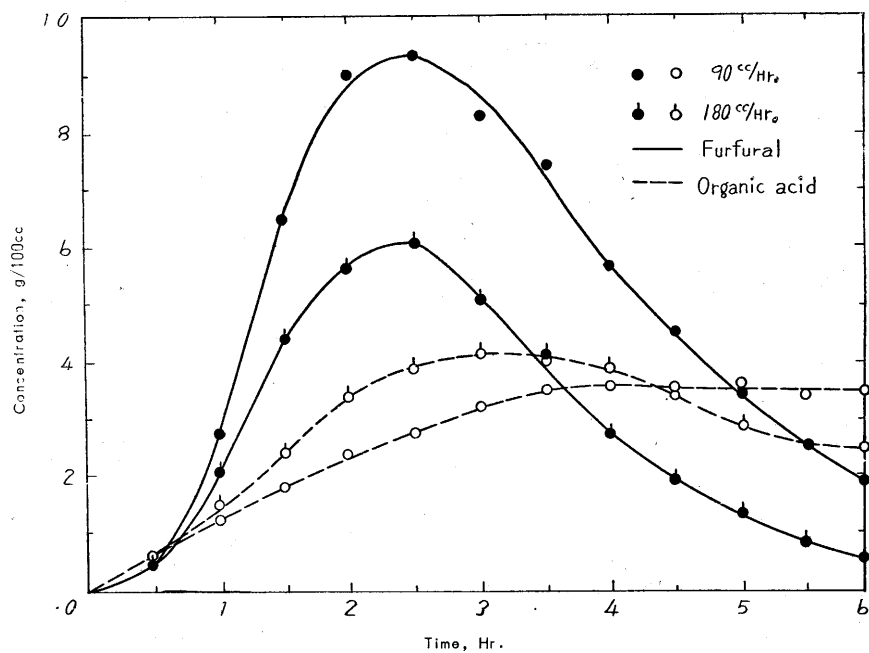


Fig. 13 Effects of Distillation Ratio, with fresh steam cooking, at 170 6Hrs.

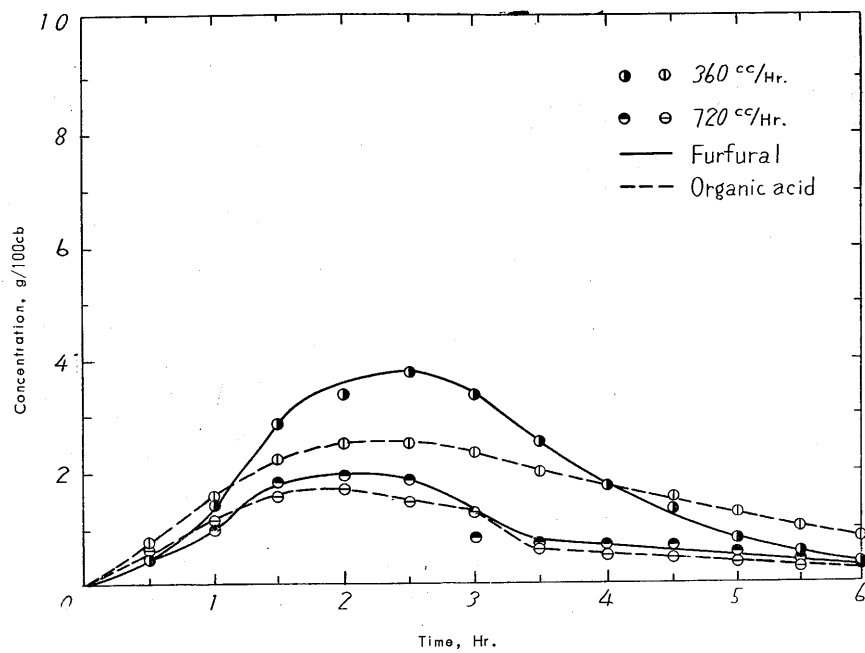


Fig. 14 With fresh steam cooking, at 170 6Hrs.

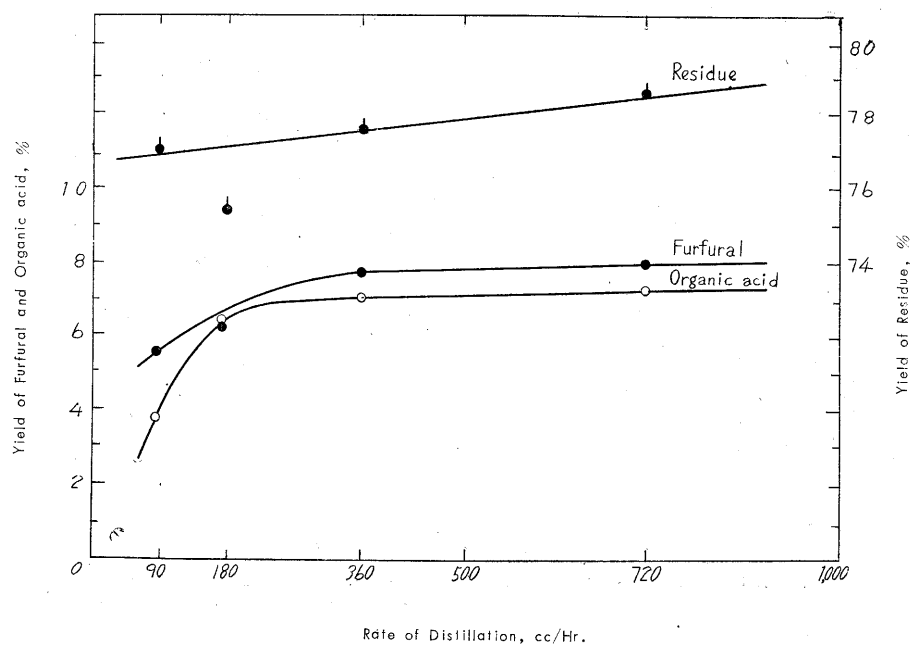


Fig. 15 Effects of Distillation Ratio to Yields
With fresh steam cooking, at 170 6Hrs.

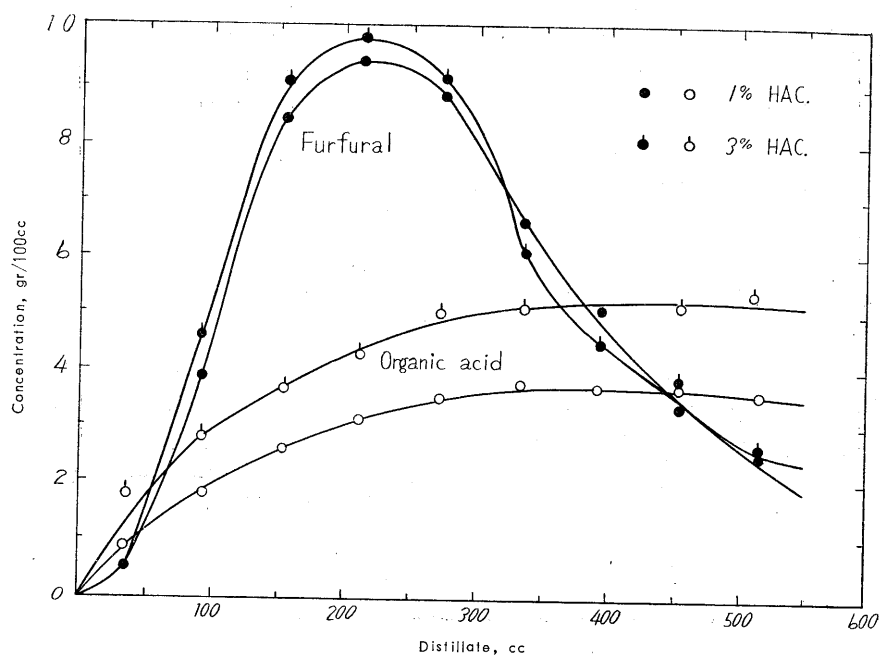


Fig. 16 Transitions Furfural and organic Acid Concentrations in Distillate,
Cooked with steam containing acetic acid, at 170 6Hrs.

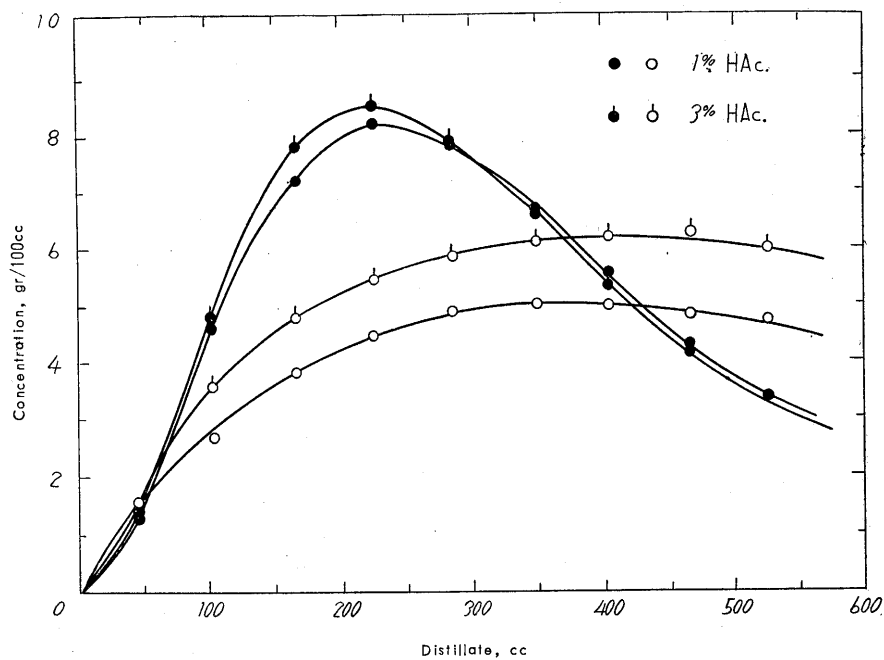
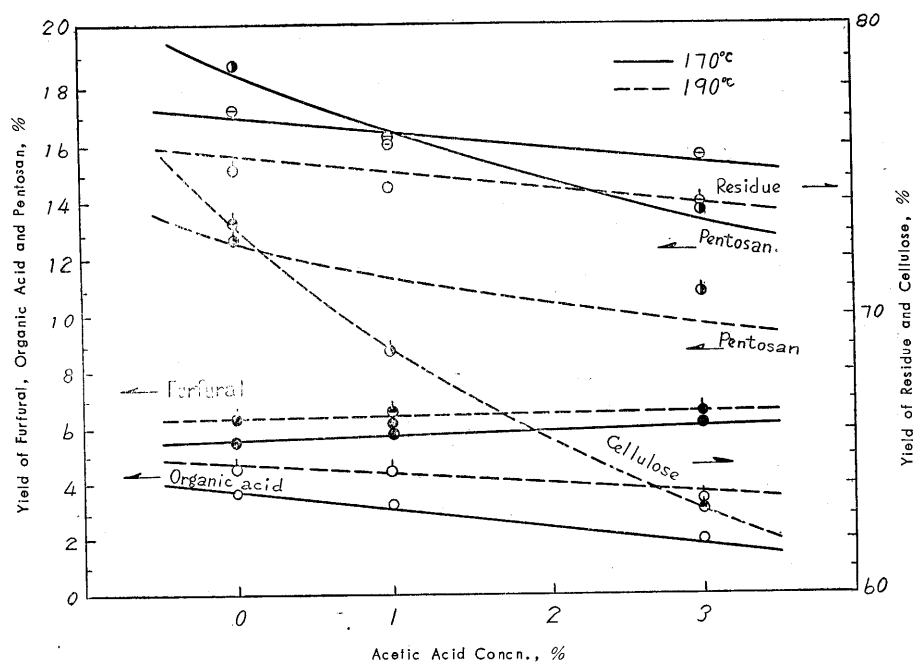


Fig. 17 Cooked with Steam Containing Acetic Acid, at 190°, 1.5Hrs.



Note : Furfural, Organic acid, Residue.....based on wood
Pentosan, Cellulose based on potential

Fig. 18 Effects of Acetic Acid Concentration to Yield

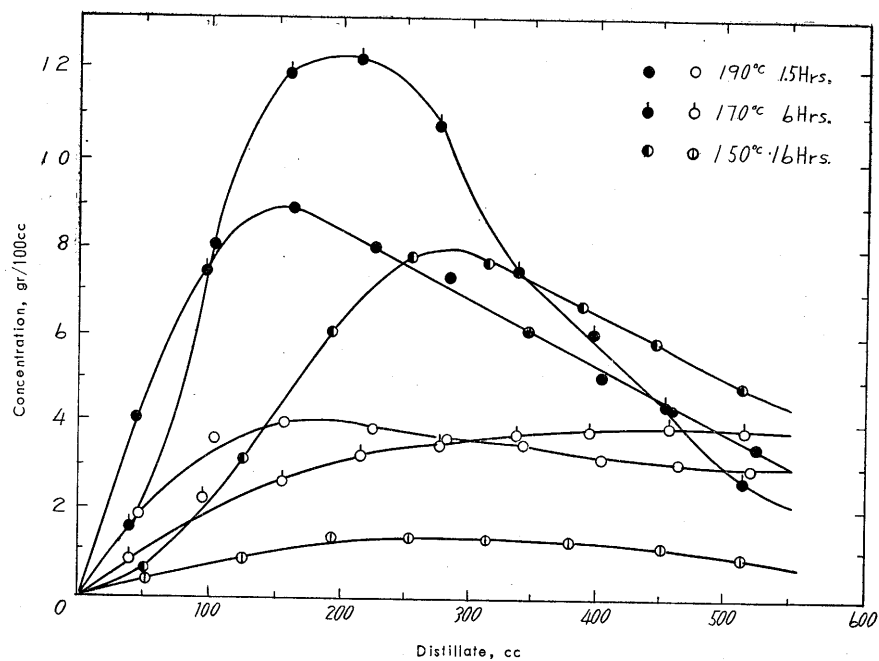


Fig. 19 Effects of CaCl_2

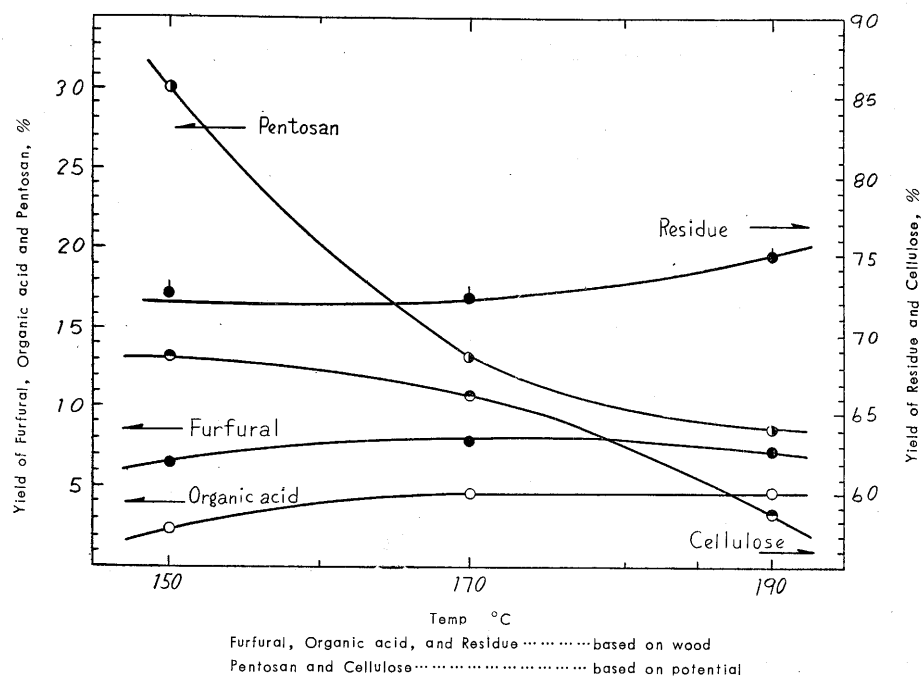


Fig. 20 Effects of CaCl_2 to Yield

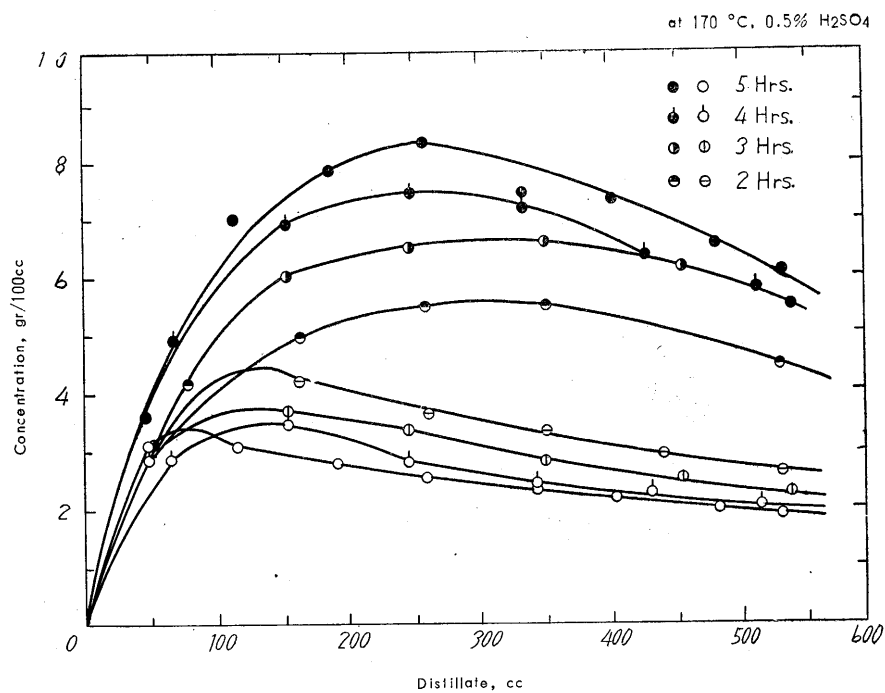


Fig. 21 Effects of H₂SO₄

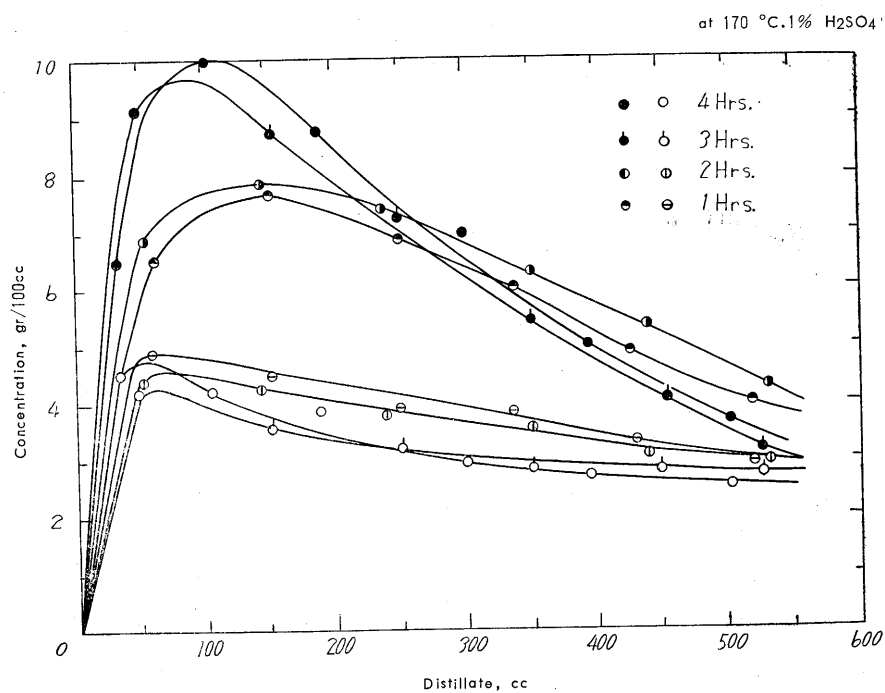


Fig. 22 Effects of H₂SO₄

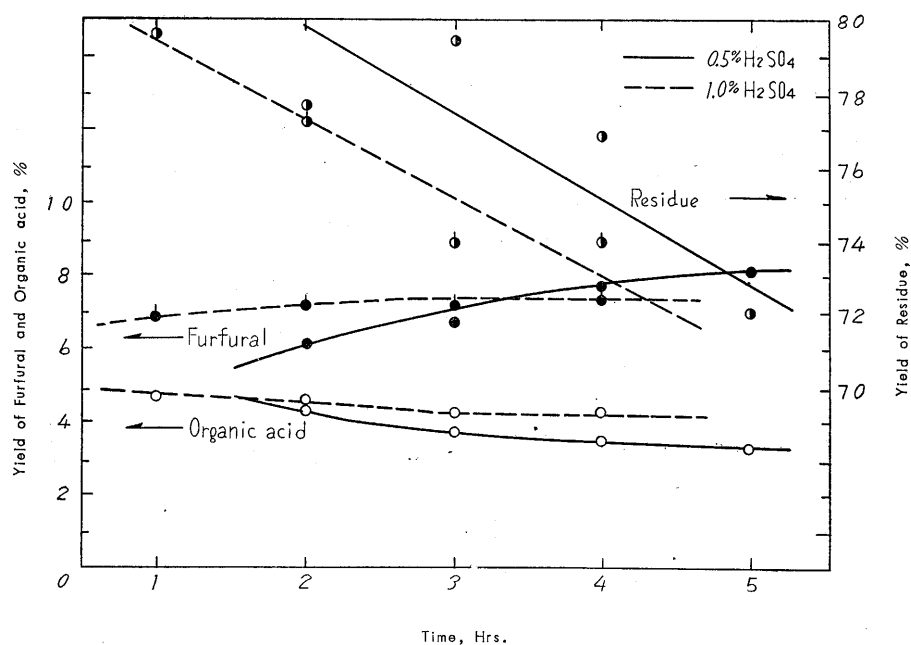


Fig. 23 Effects of H₂SO₄ to Yield

Table 2 Effect of Cooking Temperature to Furfural and Organic Acid Yield

Cooking		Yield of Furfural Solu.		Furfural Con- cen. of Distil.	Furfural yield		Organic Acid Concn. of Distil.	Organic Acid yield		Residue yield
Temp. °C	Time. Hrs. min.	Distillate cc	Evaporated Liq. cc	Ave. g/100cc	Distillate %	Evap. %	Ave. g/100cc	Distillate %	Evap. %	%
200	.45	540.5	208.0	4.96	5.13	1.00	3.63	3.81	1.45	76.4
195	1.05	552.5	168.0	4.96	5.27	0.89	3.45	3.65	1.13	75.9
190	1.30	539.7	158.0	5.36	5.54	0.75	3.40	3.51	1.07	75.2
185	2.10	550.7	174.0	5.29	5.58	1.03	2.67	2.81	1.12	76.0
180	3.00	540.1	112.0	5.41	5.59	0.45	3.47	3.59	0.99	77.5
175	4.15	540.9	105.0	5.90	6.11	0.28	3.26	3.38	0.91	76.9
170	6.00	541.4	133.0	5.06	5.25	0.24	2.62	2.73	0.94	77.2
160	8.00	541.2	153.0	5.04	5.23	0.85	1.66	1.73	0.67	80.1
150	16.00	539.9	214.0	4.77	5.31	0.36	1.60	1.65	0.78	78.2
140	32.00	540.6	152.0	4.14	4.29	0.30	0.86	0.86	0.49	78.2

Volume of evaporated liquor at the end of cooking

Table .3 Analysis of Residue Cooked with Fresh Steam

Cooking		Based on Residue				Based on Wood				Cellulose	Pentosan
Temp. °C	Time Hrs. min.	Alc.-Benz Ext. %	Lignin %	Pentosan %	Cellulose %	Alc.-Benz Ext. %	Lignin %	Pentosan %	Cellulose %	yield %	yield %
200	45	18.2	—	3.6	53.8	13.9	—	2.8	41.2	72.7	11.3
195	1.05	16.5	—	3.6	56.1	12.5	—	2.7	42.6	75.1	10.9
190	1.00	14.2	26.3	5.6	53.8	11.2	20.8	4.4	42.7	75.3	17.8
180	3.00	9.4	30.2	5.1	52.1	7.3	23.4	3.9	40.3	71.3	15.8
175	4.15	14.0	30.0	4.9	54.3	10.8	23.1	3.8	41.8	73.8	15.4
160	8.00	11.9	29.5	7.0	56.4	9.5	23.6	5.6	45.2	79.7	22.6
150	16.00	10.3	29.5	8.2	58.8	8.1	23.1	6.4	46.0	81.2	25.9
140	32.00	10.3	24.2	8.5	60.7	8.1	18.9	6.6	47.4	83.6	26.7

Table .4 Effect of Acetic Acid Concentration in Steam to Furfural and Organic Acid Yield

Cooking			Yield of Furfural		Furfural Conc.	Furfural yield		Organic Acid Concn. of Distil. Ave.	Organic Acid yield		Residue
Temp. °C	Time Hrs.	HAc. Concn. %	Distillate cc	Evaporated Liq. cc	of Distil. Ave. g/100cc	Distillate %	Evap. %	g/100cc	Distillate %	Evap. %	yield %
170	6	0	541.4	133.0	5.06	5.25	0.24	2.62	2.73	0.94	77.2
170	6	1	540.3	146.0	5.42	5.61	0.29	2.97	1.85	1.36	76.3
170	6	3	540.1	126.0	5.71	5.91	0.27	4.08	1.14	0.88	75.7
190	1.5	0	547.0	255.0	4.89	5.13	0.72	3.42	3.53	1.62	78.3
190	1.5	1	540.8	266.3	5.36	5.55	0.66	3.93	3.02	1.39	76.1
190	1.5	3	541.0	241.5	5.40	5.59	0.78	5.05	2.09	1.26	74.0

Table .5 Analysis of Residue Cooked with Steam Containing Acetic Acid

Cooking				Based on Wood				Cellulose	Pentosan
Temp. °C	Time Hrs.	Acetic acid concn. %	Residue yield %	Alc.-Benz. Ext. %	Lignin %	Pentosan %	Cellulose %	yield %	yield %
170	6	1	76.3	11.1	23.2	3.6	34.4	60.1	14.6
170	6	3	75.7	11.0	24.7	3.4	32.8	57.9	13.8
190	1.5	1	76.1	15.4	18.1	2.2	37.7	66.6	8.9
196	1.5	3	74.0	14.8	16.9	2.7	35.7	63.2	10.9

Table .6 Effect of Calcium Chloride to Furfural and Organic Acid Yield .
Added 0.8% CaCl_2 based on dry wood .

Cooking		Yield of Furfural Solu.		Furfural Concn. of Distil. Ave. g/100cc	Furfural Yield		Organic Acid Concn. of Distil. Ave. g/100cc	Organic Acid Yield		Residue yield %
Temp. °C	Time Hrs.	Distillate cc	Evaporated Liq. cc		Distillate %	Evap. %		Distillate %	Evap. %	
190	1.5	540.9	237.0	6.10	6.32	0.93	3.21	3.32	1.47	75.5
170	6.0	540.3	202.0	7.08	7.31	0.38	3.09	3.20	1.61	73.1
150	8.0	539.5	140.0	3.91	4.05	0.76	1.43	1.48	0.58	83.5
150	16.0	540.6	560.0	5.13	5.32	1.21	0.98	1.02	1.25	73.3

Table .7 Analysis of Residue Cooked with Calcium Chloride .

Cooking				Based on Wood				Cellulose	Pentosan
Temp. °C	Time Hrs.	CaCl_2 %	Residue yield %	Alc.-Benz. Ext. %	Lignin %	Pentosan %	cellulose %	yield %	yield %
150	8	0.8	83.5	8.4	24.0	10.8	37.4	66.0	43.7
150	16	0.8	73.3	5.8	16.9	7.4	39.2	69.2	30.0
170	6	0.8	73.1	5.9	22.3	3.2	37.8	66.8	13.0
190	1.5	0.8	75.5	11.1	24.1	2.0	33.6	59.3	8.1

Table .8 Effect of Sulfuric Acid to Furfural and Organic Acid Yield

Cooking			Yield of Furfural Solu.		Furfural Concn. of Distil. Ave. g/100cc	Furfural Yield		Organic Acid Concn. of Distil. Ave. g/100cc	Organic Acid yield		Residue Yield %
Temp. °C	Time Hrs.	H_2SO_4 %	Distillate cc	Evaporated Liq. cc		Distillate %	Evap. %		Distillate %	Evap. %	
170	2	0.5	540.1	152.5	4.84	5.01	1.09	3.39	3.51	0.76	77.7
170	3	0.5	540.5	157.5	5.44	5.63	1.05	2.93	3.04	0.69	79.4
170	4	0.5	539.9	162.0	6.31	6.52	1.13	2.76	2.85	0.65	76.9
170	5	0.5	540.7	165.0	6.71	6.95	1.09	2.56	2.66	0.68	72.0
170	1	1.0	540.7	171.5	5.98	6.19	0.73	3.84	3.98	0.79	79.6
170	2	1.0	540.6	155.5	6.27	6.49	0.71	3.68	3.82	0.77	77.3
170	3	1.0	540.3	169.0	6.44	6.66	0.49	3.22	3.33	0.89	71.5
170	4	1.0	540.1	163.0	6.65	6.88	0.51	3.24	3.35	0.85	74.0

Table .9 Analysis of Residue Cooked with Sulfuric Acid

Cooking				Based on Wood			Cellulose yield %
Temp. °C	Time Hrs.	H ₂ SO ₄ %	Residue yield	Alc.- Benz. Ext. %	Lignin %	Cellulose %	
170	3	0.5	79.4	11.5	22.3	33.3	58.7
170	4	0.5	76.9	19.1	18.9	33.0	58.2
170	5	0.5	72.0	10.2	22.4	31.7	56.0
170	1	1.0	79.6	18.6	21.8	32.2	56.3
170	2	1.0	77.3	10.2	27.4	—*	—
170	3	1.0	71.5	8.0	25.7	—*	—
170	4	1.0	74.0	8.3	26.6	—*	—

Impossible ,

Table .10 Effect of Sulfurous Acid to Furfural Yield .

Cooking		Yield of Furfural Solu.		Furfural Yield		Residue yield %
Temp. °C	Time min.	Distillate cc	Evapora- ted Liq. cc	Distillate %	Evap. %	
200	60	540.0	140.0	2.77	0.06	61.7
190	110	540.2	170.0	3.90	0.55	58.3
190	80	540.5	165.0	5.11	0.10	65.4
190	50	540.0	191.0	5.41	0.36	64.0
190	40	540.3	185.0	6.26	0.22	61.5
190	30	540.8	215.0	6.61	0.48	63.1
190	20	537.0	205.0	6.50	1.76	65.6
170	60	542.0	136.0	6.08	0.52	75.5
170	30	540.5	130.0	2.83	0.52	87.8