



Title	ササからフルフラールの製造
Author(s)	福山, 伍郎; 川瀬, 清
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 17(2), 383-415
Issue Date	1955-12
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/20719
Type	bulletin (article)
File Information	17(2)_P383-415.pdf



[Instructions for use](#)

ササからフルフラールの製造

福山 伍郎
川瀬 清

PRODUCTION OF FURFURAL FROM "SASA"

By

Goro FUKUYAMA and Kiyoshi KAWASE

目 次

序 言	384
I. 試 料	385
II. 実験方法	386
III. 実験結果總論	387
IV. 実験結果各論	388
i. 基礎実験	388
A. 壓力 60 lb/in ² の蒸溜	389
B. 壓力 80 lb/in ² の蒸溜	391
C. 硫酸濃度 3%	393
a. 常壓下の蒸溜	393
b. 壓力 3 kg/cm ² の蒸溜	394
c. 壓力 4 kg/cm ² の蒸溜	395
d. 壓力 5 kg/cm ² の蒸溜	395
e. 壓力 6 kg/cm ² の蒸溜	396
f. 壓力 7~10 kg/cm ² の蒸溜	396
ii. 本 實 験	397
A. 壓力 60 lb/in ² の場合	398
B. 壓力 80 lb/in ² の場合	399
a. 蒸溜時間の影響	399
b. 粉末度の影響および使用熱量	403
c. 液比の影響	407
C. 壓力 100 lb/in ² の場合	407

福山 伍郎 北海道大學農學部 林産製造學 講 師
川瀬 清 北海道大學農學部 林産製造學 助教授

a. 試料 100 g の場合	407
b. 液比の影響	408
D. プナ材を原料とする場合	411
結 言	413
摘 要	413
参考文献	413
Summary	415

序 言

北海道産ササを活用する試みの1つとして、フルフラールの製造実験を行つた。今日までフルフラールの製造原料として用いられていたものは、そのほとんどがペントーザンに富む農産廃物である。すなわち燕麦殻、粃殻、棉実殻、落花生殻、トウモロコシの穂軸、バガスなどがその主なものである。これらの農産廃物はペントーザンの含有量が大きく、豊富にえられてしかも集めやすく、貯蔵に便利なものとなつている。北海道においては帯広市にあつたフルフラール工場が、原料難の理由で現在操業を中止しており、農産廃物の集收も、アメリカなどの場合とは事情がことなつているので、この点については、さらに詳細に検討をする必要がある。北海道の山野に自生繁茂しているササは林業経営上の一大障害物として、林業家からはつねに邪魔物扱いされているのであるが、その蓄積ならびに生長量の豊富な点では、まれにみる林産資源であり、その蓄積も乾物にして 50~100 t/ha に及ぶ地域が決して珍らしくないほどである。これらのササ生地のうち、天北地帯のごときは附近に豊富な天然ガスと石炭を蔵しており、フルフラール製造工業の適地として考慮されるべき条件を有して、ササの活用上から考えて、将来に期待されるべき1例である。またササの組成については別に報告^{5),7),11)}したが、ペントーザン含有率の大なることは、現在利用されているフルフラール原料である他の農産廃物に匹敵するものであり、採集、運搬などの点においても、決してこれらに劣るものではない。容積重の大きなことは^{7),10)}運搬、貯蔵などに好都合であつて、また1釜当りの詰込み量が大いという利点でもある。筆者等は北海道産ササの活用をはかる上から、その基礎的研究の1つとしてフルフラールの製造を行つたが、ペントーザンの利用ばかりでなく、さらにセルローズ、リグニンなどの利用も併せて考え、残渣をパルプとして利用することをも試みた¹⁵⁾。

フルフラールの製造に関する研究は筆者等の方法に近い方法¹⁹⁻²⁴⁾ですすでに行われている。わが国においても大島・原・小林^{25),26)}は筆者等と近似の方法でバガスについての研究を試みており、寺本・安田³¹⁾は農産廃物から、さらにまた竹を原料とする試み^{26),27)}もある。フルフラールの製造方法などはすでに確立されており、フルフラール研究の動向はその利用にあるとされているが、最近のフルフラールの化学とその利用の動向は木材工業¹⁸⁾に概

略が解説されている。なおペントーザンの利用に当つても、糖化してキシロースの製造に用いる場合³⁾と、さらに分解してフルフラールを造る場合などによつて、その処理条件もそれぞれに特長のあるものであるが、筆者等のここに報告する実験の結果はフルフラールの生成量に関するものであつて、分離精製することはしなかつたから、さらに分離されたフルフラールの収量および性質などについては、今後の研究によらなければならない。

終りにこの研究を行うに当つて試料の提供など御援助下さつた前北大天塩第二演習林長猪口正巳助教授ならびに実験に寄与された吉田輝光氏に感謝する。また費用の一部は文部省科学研究費によつたことを附記して謝意を表する。

I. 試 料

北大天塩第二演習林産のクマイザサ 56 本で、全長 3 m, 全重量 10 kg, そのうち稈 6.1 kg, 枝 3.4 kg, 葉 0.5 kg であつた。稈の元径と本数との関係は第 1 表のようである。

第 1 表 クマイザサの元径と本数との関係

Table 1. Relation between diameter and number of "Kumaizasa" culm

直 径 Diameter (mm)	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
本 数 Number	2	3	7	12	13	6	8	2	2	1

稈部の水分は 17.24% で、風乾状態のものである。このササの稈部だけを 3~5 cm の長さに切り、さらにプレスを用いて押し割つたチップ状のものを用いた。また切断によつて生じた鋸屑を粉碎し 60~100 mesh のものを分析して、その化学的組成をしらべた結果は第 2 表である。

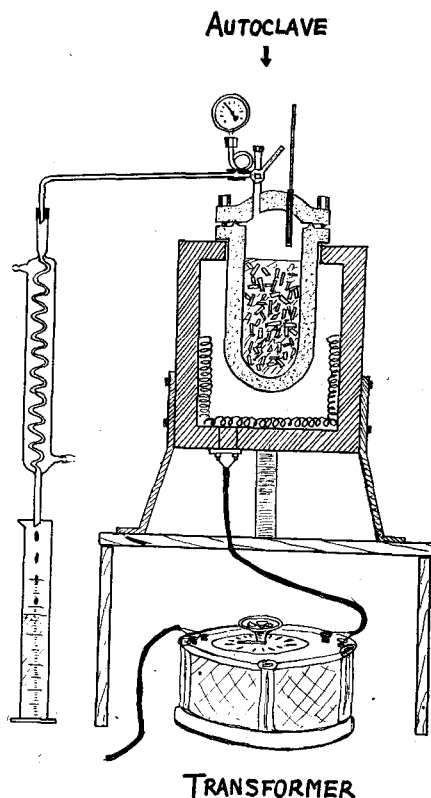
第 2 表 フルフラールの製造に用いたクマイザサの組成

Table 2. Chemical composition of "Kumaizasa" (%)

水 分 Moisture	灰 分 Ash	炭 素 Carbon	水 素 Hydrogen	抽 出 物 Solubility in			全ペントーザン Total pentosan		リ グ ニ ン Lignin	セルロ ー ー ゼ ー ン Cellu- lose
				温 水 Hot water	1% NaOH	アルコ ール・ベ ンゼン Alcohol- benzene	ペント ーザン Pent- tosan	メチルペ ン ト ー ザ ン Methyl- pentosan		
17.24	2.32	47.70	5.80	11.13	35.83	7.96	26.03	2.88	19.70	52.75

II. 実験方法

チップを耐酸性オートクレーフにとり、これに稀硫酸を加えて加熱する。所定の圧力に達すると、ガス抜き弁を開いて蒸気を抜き、第1図のごとく蛇管冷却器に導いて凝縮



第1圖 蒸溜装置

Fig. 1. Distilling apparatus

させて捕集する。蒸溜中は適当に加熱を調節し、圧力を一定に保つと共に、弁の開閉を調節して溜出液の量を一定にする。冷却器の受口に置いたメスシリンダーに溜出した液が一定量に達すると、溜出液は始めから順次別のフラスコに入れて、第1溜分、第2溜分などと区別しておく。このようにして得られた溜出液の、おのおのから5 cc をとり、これを0.1 N NaOH で、フェノールフタレインを指示薬として滴定し、この値から溜出した有機酸を計算し、醋酸として表わす。さらに一定量(多くの場合5 cc, フルフラールの含有率が低下するにしたがつて、10~15 cc に増加する)をとり、0.1 N NaOH で中和してから、水蒸気蒸溜によつて溜出液にフルフラールの反応がなくなるまで蒸溜する。このときの溜出液は200~300 cc であつた。このようにして得た溜分から佐々木法³⁰⁾に従つてフルフラールを定量する。すなわちフルフラール5~15 mg を含有する溜出液の量を、300 cc の共栓フラスコにとり、これに濃塩酸と水とを適当に加えて、6% HCl 溶液100 cc になるようにし、20% KBr 5 cc と N/10 KBrO₃ 10 cc を加えて、20°C の浴中に2時間入れ、その後10% KI 10 cc を加えて、生ずるヨードを N/50 Na₂S₂O₃ で滴定した。その時加えた N/50 Na₂S₂O₃ の量 (x cc) から、次式によつてフルフラールの量を求めた。

$$(50-x) \div 2.122 = \text{フルフラール (mg)}$$

このようにして定量されたフルフラールから、各溜分中のフルフラールの総量を算出し、絶乾試料に対する百分率をもつて収量とした。

III. 實驗結果總論

硫酸の濃度を 0.5~3% の間で変化させ、容量 1.5 l と 3 l の 2 個のオートクレーブを用い、前者には試料 200 g と硫酸 1,300 cc を入れ、一定条件の下で 800 cc 溜出させ、後者には試料 300 g、硫酸 2,000 cc を入れ、その 1,400 cc を溜出させたものである。この条件の下で加圧の程度を変化させて、フルフラールの収量を測定した結果が第 3 表である。この結果から収量のよい条件をえらんで、さらに時間、圧力、液比などについて検討したものと、ササと組成の類似している代表的広葉樹ブナ材について、比較検討した結果が第 4 表および第 5 表である。これらの結果をみると硫酸の濃度は、ふつう工業的に採用されている圧力である 80~60 lb/in² の下では 1.5% が適当であり、溜出に要する時間は 3~4 時間がよい。また蒸溜液が多いほどフルフラールの収量が高いのは当然であるが、燃料の使用

第 3 表 フルフラール製造實驗一覽表 (その 1)

Table 3. Production of furfural (I)

試料の重量 Weight of sample	硫酸の濃度 C. of H ₂ SO ₄	壓力 Pressure		前加壓時間 Heating period* before distillation	蒸溜時間 Distilling period	フルフラ ール収量 Yield of furfural	殘 渣 Residue
		lb/in ²	kg/cm ²				
g	%			hr.	hr.	%	%
200	0.5	60		0	4	1.83	71
200	1.0	60		0	4	6.86	61
300	1.5	60		0	4	8.46	61
200	1.5	80		0	4	9.42	40
200	1.5	80		0	3	11.18	39
100	3		常 壓 Atmos- pheric pressure	0	4	0.24	71
300	3		3	0	2	8.39	66
300	3		3	3	1	8.44	71
300	3		3	3	2	6.73	58
300	3		4	0	2	7.87	49
300	3		4	0	4	6.92	46
200	3		5	0	1	7.85	42
200	3		5	0	4	6.18	39
300	3		6	0	2	6.95	40
300	3		6	3	3	1.54	46
200	3		7	0	2	1.28	40
300	3		7	1	2	1.33	45
200	3		10	0	4	1.73	41

* See Fig. 2

第4表 フルフラール製造実験一覽表(その2)
 收量に及ぼす壓力と蒸溜時間の影響

Table 4. Production of furfural (II)
 Effect of time and pressure on the yield

壓力 Pressure lb/in ²	試料/液量 Sample/Liquid g/cc	Distilling period (hr)				
		1 %	2 %	3 %	1 %	6 %
60	100/1000	—	8.0	10.2	10.4	—
80	100/1000	—	8.8	11.6	10.0	10.4
—	—	—	—	9.8	9.2	—
100	100/1000	10.7	10.0	—	—	—

第5表 フルフラール製造実験一覽表(その3)
 收量と液比との關係

Table 5. Production of furfural (III)
 Effect of ratio of sample to liquid on the yield

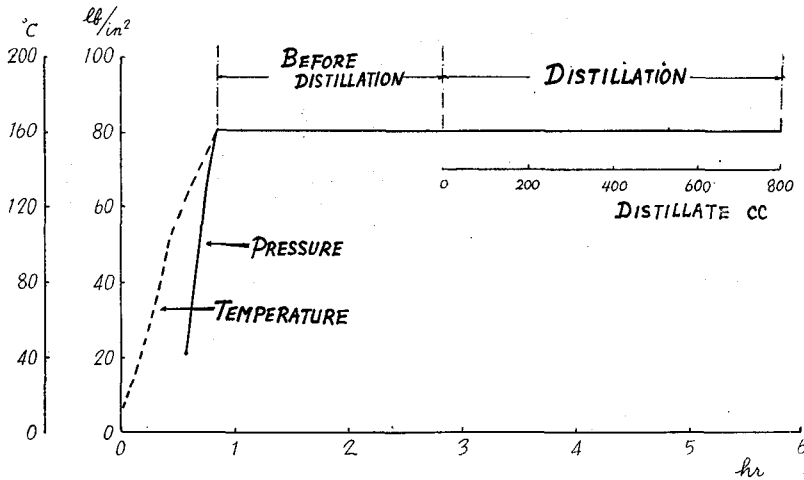
壓力 Pressure lb/in ²	試料/液量 Sample/Liquid g/cc	Distilling period (hr)			備考 Note
		2 %	3 %	4 %	
80	100/1300	—	9.8	10.1	ササ粉末 "Sasa" powder ブナ材チップ Chip of beech wood
80	100/1000	8.8	9.8	9.2	
—	—	—	11.6	10.0	
80	200/1000	—	—	8.7	
100	100/1000	10.0	—	—	
100	200/1000	9.9	—	—	
100	300/900	7.9	—	—	
80	100/1000	—	10.6 10.1 9.8	—	
80	100/1000	—	9.9	9.7	

量, 生成有機酸の量, および溜出液中のフルフラールの濃度などを考え合わせると, 實際に工業化する場合の最適条件をきめることは容易でない。

IV. 實驗各論

i. 基礎實驗

實驗方法はすでに述べたとおりであるが, 具体的に蒸溜時間, 壓力(温度), 溜出液量の關係を図示して説明すると第2図のようである。すなわち第2図は前加圧時間2時間, 蒸溜時間3時間, 壓力80 lb/in², 溜出液量800 ccの場合である。これによると加熱を始めから50分間で目的の壓力80 lb/in²に達したので, その後この壓力を2時間保つてから



第2圖 處理條件の1例

Fig. 2. An example of treating condition

前加圧時間	Period before distillation 2 hr.
壓力	Pressure 80 lb/in ²
蒸溜	Distillation 3 hr, 800 cc

加熱開始後2時間50分に溜出をはじめ、その後3時間に800 cc溜出させたのである。なお所定の圧力まで上げるのに実際に要した時間は、ふつう40~50分であつて、全実験を通じてほとんど同じであつた。実験は、第一にフルフラールの収量を上げる条件をきめることに集中され、その後は溜出の状態、生成する酸との関係などを明らかにするため、最初4段階に分けていた溜分を、さらに細分して8段階に分けて採取した。そのおのおのについては順次具体的に説明する。

A. 壓力 60 lb/in² の蒸溜

60 lb/in² の加圧下に行つた実験を表に示すと第6~8表のようである。これによると0.5% 硫酸による蒸溜の収量は、1.83% と低い値を示している。溜出液中のフルフラールの量が次第に増加しているのは、蒸溜によつて、残液の硫酸濃度が高くなることによるものであろう。この場合、加圧を高めることによつて、高収量を期待できるが、極端な高圧は工業化を考える場合には適當でない。残液 500 cc 中のフルフラールは、0.03% とごく少量である。

この結果から考えられることは、別報¹¹⁾のように、ササのペントーザンは稀酸に容易に抽出されるから、この場合も多量のペントーザンが抽出され、それが溶液中に未分解のまま存在していることがわかる。これは残渣の収量が70.7%であつて、酸による抽出成分の主体がペントーザンであることから明らかである。

第6表 実験 XVII の結果
Table 6. Result of experiment XVII

溜分 Fraction		フルフラール Furfural					残 渣 Residue g
番 號 Number	溜出量 Volume cc	收 量 Yield		1回の定量 に用いた量 Weight used in one titration mg	残液中の量 Weight in liquor left in autoclave g	生成フルフ ラール全量 Sum of furfural produced g	
		g	%				
1	200	0.2313	0.14	2.3			
2	200	0.4771	0.29	4.8			
3	200	0.8552	0.52	8.6			
4	200	1.4587	0.88	14.6	0.0573	3.0796	117
計 Total	800	3.0223	1.83	—	0.03%	1.86%	71%

條 件 Condition

試 料 Sample 200 g (水分 Moisture 17%)

硫 酸 Sulphuric acid 0.5% H₂SO₄ 1.3 l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

蒸 溜 Distillation 60 lb/in², 4 hr.

第7表 実験 XVI の結果
Table 7. Result of experiment XVI

溜分 Fraction		フルフラール Furfural					残 渣 Residue g
番 號 Number	溜出量 Volume cc	收 量 Yield		1回の定量 に用いた量 Weight used in one titration mg	残液中の量 Weight in liquor left in autoclave g	生成フルフ ラール全量 Sum of furfural produced g	
		g	%				
1	200	1.0072	0.61	5.0			
2	200	2.9062	1.76	14.5			
3	200	4.2760	2.58	8.6			
4	200	3.1496	1.91	15.7	0.0566	11.3956	100
計 Total	800	11.3390	6.86	—	0.03%	6.89%	61%

條 件 Condition

試 料 Sample 200 g (水分 Moisture 17%)

硫 酸 Sulphuric acid 1% H₂SO₄ 1.3 l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

蒸 溜 Distillation 60 lb/in², 4 hr.

第8表 実験 XV の結果
Table 8. Result of experiment XV

溜分 Fraction	溜出量 Volume of distillate cc	フルフラール Furfural					残渣 Residue g
		収量 Yield		1回の定量 に用いた量 Weight used in one titration mg	残液中の量 Weight in liquor left in autoclave g	生成フルフ ラール全量 Sum of furfural produced g	
		g	%				
1	350	7.0525	2.84	8.0			
2	350	7.8653	3.17	9.0			
3	350	4.7145	1.90	5.4			
4	350	1.3838	0.55	3.2	0.0567	21.0728	152
計 Total	1400	21.0161	8.46	—	0.02%	8.48%	61%

条件 Condition

試料 Sample 300 g (水分 Moisture 17%)

硫酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 2 l, 溜出量 Volume of distillate 1400 cc

蒸溜 Distillation 60 lb/in², 4 hr.

硫酸の濃度が1%のときは、0.5%の蒸溜にくらべて収量は急激に増加している。残渣の量からみると、ペントーザンは大部分が抽出されている。溜出液中のフルフラールの量は、次第に増加しているが、最後にわずかに減少の傾向を示している。しかし第4溜分が第3溜分よりも減少しているとはいうものの、第1溜分や第2溜分の含有量よりも多く、ペントーザンの分解が不充分であることを示しているから、加圧が60 lb/in²の場合に高収量をうるためには、硫酸の濃度をさらに高くすることが望ましい。残渣中のフルフラールの量は、実験 XVII の場合と同様 0.03% の微量であり、ペントーザンは溶出されたまま未分解の形で存在することがわかる。

硫酸の濃度 1.5% の場合の収量は、硫酸濃度 1% のときより、さらに高くなっている。溜出液中のフルフラールの量は第1溜分からすでに多く、第2溜分において最高値を示し、その後次第に減少している。残渣の量は硫酸濃度 1% のときとほとんど差がない。この残渣中のペントーザンを定量したところ 1.51% であり、原試料に対しては 0.92% となり、原試料中のペントーザンの 97% が抽出され、ほとんど完全に抽出されていることがわかる。

B. 圧力 80 lb/in² の蒸溜

加圧 60 lb/in² の条件から考えて、加圧の程度をさらに高くすることが望ましいことがわかるから、これによつてペントーザン分解の完全をはかつた実験の結果は第9表および第10表のようである。

第9表 実験 XIX の結果
Table 9. Result of experiment XIX

溜分 Fraction		フルフラール Furfural					残 渣 Residue g
番 號 Number	溜出量 Volume cc	收 量 Yield		1回の定量 に用いた量 Weight used in one titration mg	残液中の量 Weight in liquor left in autoclave g	生成フルフ ラール全量 Sum of furfural produced g	
		g	%				
1	200	4.4200	2.68	8.85			
2	200	5.6900	3.44	11.38			
3	200	3.7500	2.27	7.50			
4	200	1.7100	1.03	3.42	0.4320	16.0020	66
計 Total	800	15.5700	9.42	—	0.26%	9.68%	40%

條 件 Condition

試 料 Sample 200 g (水分 Moisture 17%)
 硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1.3 ℓ, 溜出量 Volume of distillate 800 cc
 蒸 溜 Distillation 80 lb/in², 4 hr.

第10表 実験 XVIII の結果
Table 10. Result of experiment XVIII

溜分 Fraction		フルフラール Furfural					残 渣 Residue g
番 號 Number	溜出量 Volume cc	收 量 Yield		1回の定量 に用いた量 Wieght used in one titration mg	残液中の量 Weight in liquor left in autoclave g	生成フルフ ラール全量 Sum of furfural produced g	
		g	%				
1	200	5.6400	3.41	11.29			
2	200	6.0500	3.66	12.11			
3	200	5.8000	3.51	11.61			
4	200	0.9940	0.60	4.97	0.2170	18.7010	65
計 Total	800	18.4840	11.18	—	0.13%	11.31%	39%

條 件 Condition

試 料 Sample 200 g (水分 Moisture 17%)
 硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1.3 ℓ, 溜出量 Volume of distillate 800 cc
 蒸 溜 Distillation 80 lb/in², 3 hr.

用いた硫酸の濃度はすべて1.5%であるが、フルフラールの収量は60 lb/in², 4 hr. の場合よりも幾分増加している。溜出液中の量は前者と同じように、第2溜分が最多を示している。とくに相違している点は、残渣の収量が急激に低下していることである。この場合リグニンの分解はほとんど考えられないから、収量低下はセルローズの分解によるものと思われる。残液中のフルフラール含有量は0.26%であつて、60 lb/in²の加圧の時と同様に少ない。また残渣中のペントーザンも0.83%で、原試料に対しては0.33%となり、その抽出量は原試料の99%に達し、60 lb/in²の場合よりもさらによく抽出されている。残渣を乾燥すると、もろい褐色のかたまりとなつて、繊維はその形を止めていない。次に3時間蒸溜の場合も同様な結果を示しているが、収量はさらによくなつている。

C. 硫酸濃度3%

これまでの結果からわかるように、フルフラールは硫酸濃度1.5%、圧力80 lb/in²で3~4時間処理する条件で、かなりの高収量をあげることができるが、さらに硫酸濃度を3%に高めたときの収量に及ぼす圧力と時間の影響について述べると次のようである。

a. 常圧下の蒸溜

第11表 常圧の下で蒸溜した結果

Table 11. Distillation at atmospheric pressure

溜分 Fraction		フルフラール Furfural					残渣 Residue g
番 號 Number	溜出量 Volume cc	収 量 Yield		1回の定量 に用いた量 Weight used in one titration mg	残液中の量 Weight in liquor left in autoclave g	生成フルフ ラール全量 Sum of furfural produced g	
		g	%				
1	100	0.0020	—	0.99			
2	100	0.0021	—	1.06			
3	100	0.0562	—	11.24			
4	100	0.1332	—	6.91	0.0278	0.2263	59
計 Total	400	0.1985	0.24	—	0.03%	0.27%	71%

條 件 Conditoin

試 料 Sample 100 g (水分 Moisture 17%)

硫 酸 Sulphuric acid 3% H₂SO₄ 650 cc, 溜出量 Volume of distillate 400 cc

第11表の結果は常圧下に蒸溜を行つたもの、すなわち100gのチップを枝付フラスコに入れ、3% H₂SO₄ 650 ccを加え、4時間に400 cc溜出の速度で蒸溜した結果である。溜出液中のフルフラールの量は後になるほど多くなつているが、全収量は0.24%であつて非常に低い値を示している。残渣の収量は70.9%であるから、ペントーザンの多量が抽出さ

れていることがわかるが、チップは指でためた程度では軟化の傾向はみられなかつた。

b. 圧力 3 kg/cm² の蒸溜

圧力 3 kg/cm² の加圧下で蒸溜した結果は第 12 表のようである。

第 12 表 実験 VII, XIII, IX の結果
Table 12. Results of experiment VII, XIII and IX

壓力を 3 kg/cm ² に保つた時間 Period kept at 3 kg/cm ² pressure		溜分 Fraction		フルフラール Furfural					残渣 Residue g
前加歴時間 Before distillation hr.	蒸溜 Distillation hr.	番 號 Num-ber	溜出量 Volume cc	收 量 Yield		1 回の定量 に用いた量 Weight used in one titration mg	殘液中の量 Weight in liquor left in autoclave g	生成フルフラール全量 Sum of furfural produced g	
				g	%				
0	2	1	350	2.7000	1.09	15.41			
		2	350	5.5800	2.25	6.38			
		3	350	7.3600	2.97	7.36			
		4	350	5.1600	2.08	14.74	0.8110	21.6110	163
		計 Total	1400	20.8000	8.39	—	0.32%	8.71%	66%
3	1	1	350	7.5700	3.05	8.65			
		2	350	4.3100	1.74	12.32			
		3	350	5.3100	2.14	15.18			
		4	350	3.7400	1.51	10.70	0.5500	21.4800	175
		計 Total	1400	20.9300	8.44	—	0.22%	8.66%	71%
3	2	1	350	9.6600	3.90	11.04			
		2	350	4.2800	1.73	12.24			
		3	350	1.8400	0.74	10.52			
		4	350	0.9000	0.36	5.05	0.1800	16.8600	145
		計 Total	1400	16.6800	6.73	—	0.07%	6.80%	58%

條 件 Condition

試 料 Sample 300 g (水分 Moisture 17%)

硫 酸 Sulphuric acid 3% H₂SO₄ 2 L, 溜出量 Volume of distillate 1400 cc

壓 力 Pressure 3 kg/cm² (≒43 lb/in²)

これによると硫酸の濃度が高いので、比較的低下下でも好収量が得られている。加熱して圧力が 3 kg/cm² に達すると直ちに溜出を始め、2 時間に 1400 cc 溜出させた実験 VII では、溜出液中のフルフラールの量は次第に増加の傾向を示して、第 3 溜分で最高に達しているが、蒸溜前 3 時間の加圧処理をしてから、1 時間で 1400 cc 溜出させている実験 XIII では、

フルフラールの溜出量は始めに多く、その後次第に減少の傾向を示している。3時間前処理してから溜出に2時間を要した実験 IX は、その傾向がさらに明らかである。

c. 圧力 4 kg/cm² の蒸溜

圧力 4 kg/cm² 加圧下で蒸溜した結果は第 13 表のようである。

第 13 表 実験 XIV, V の結果
Table 13. Results of experiment XIV and V

蒸溜時間 Distilling period	溜 分 Fraction		フルフラール Furfural					残 渣 Residue
	番 號 Number	溜出量 Volume	收 量 Yield		1 回の定量 に用いた量 Weight used in one titration	残液中の量 Weight in liquor left in autoclave	生成フルフ ラール全量 Sum of furfural produced	
			g	%				
hr.		cc						
2	1	350	2.6200	1.06	2.99			
	2	350	5.1100	2.06	5.84			
	3	350	7.8000	3.14	8.91			
	4	350	4.0200	1.62	4.59	0.4370	19.9870	121
	計 Total	1400	19.5500	7.88	—	0.17%	8.04%	49%
4	1	350	7.3900	2.98	8.44			
	2	350	7.0400	2.84	8.05			
	3	350	2.2300	0.90	12.76			
	4	350	0.4900	0.20	2.82	0.2020	17.3520	114
	計 Total	1400	17.1500	6.92	—	0.08%	6.99%	46%

條 件 Condition

試 料 Sample 300 g (水分 Moisture 17%)

硫 酸 Sulphuric acid 3% H₂SO₄ 2 ㍓, 溜出量 Volume of distillate 1400 cc

壓 力 Pressure 4 kg/cm² (=57 lb/in²)

これによると蒸溜時間 2 時間の実験 XIV は、3 kg/cm²、2 時間の実験 VII とフルフラールの溜出状態がよく似ている。4 時間蒸溜ではフルフラールは第 1 溜分および第 2 溜分に多く、そのご急激に減少している。従つて圧力 4 kg/cm² では、蒸溜時間は短い方がよく、2 時間でも長すぎるとも考えられる。

d. 圧力 5 kg/cm² の蒸溜

圧力 5 kg/cm² の加圧下で蒸溜した結果は第 14 表のようである。

これによると 80 cc を 1 時間で溜出させると、フルフラールは各溜分に平均した量で含まれている。また 4 時間かかつて溜出させるときは、第 1 溜分に多量に含まれているが、第 2 溜分、第 3 溜分と急激に減少している。従つてペントーザンの分解は 1~2 時間の間

第14表 実験 III, IV の結果
Table 14. Result of experiment III and IV

蒸溜時間 Distilling period	溜分 Fraction		フルフラール Furfural					残液 Residue
	番 號 Number	溜出量 Volume	收 量 Yield		1回の定量 に用いた量 Weight used in one titration	残液中の量 Weight in liquor left in autoclave	生成フルフ ラール全量 Sum of furfural produced	
			g	%				
hr.		cc						g
1	1	200	3.0100	1.82	5.02			
	2	200	3.9000	2.36	6.49			
	3	200	3.8100	2.31	6.35			
	4	200	2.2500	1.36	4.49	0.672	13.6420	70
	計 Total	800	12.9700	7.85	—	0.40%	8.25%	42%
4	1	200	6.1400	3.72	13.28			
	2	200	3.5100	2.12	7.02			
	3	200	0.4400	0.27	8.88			
	4	200	0.1200	0.07	2.45	0.62	10.8300	64
	計 Total	800	10.2100	6.18	—	0.37%	6.55%	39%

條 件 Condition

試 料 Sample 200 g (水分 Moisture 17%)

硫 酸 Sulphuric acid 3% H₂SO₄ 1.3 l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

蒸 溜 Distillation 5 kg/cm² (≒ 71 lb/in²)

に大部分が完了するものと思われる。

e. 圧力 6 kg/cm² の蒸溜

圧力 6 kg/cm² の加圧下で蒸溜した結果は第 15 表のようである。

これによると前加圧処理の有無にかかわらず、フルフラールの溜出は第 1 溜分に多く、その後次第に減少している。加圧が強くなるに従つて、分解に要する時間は短くなつていゝことを示すものである。

f. 圧力 7~10 kg/cm² の蒸溜

加圧が 7 kg/cm² (≒100 lb/in²) に達するとフルフラールの収量は減少し、7~10 kg/cm² の条件ではすべて 2% 以下の収量であつた。ただ極端に短時間に蒸溜を行えば収量を高くすることもできるが、実際には急激な加熱と、一時に多量の溜出液の冷却は困難であつて、工業化には役立たないものである。

第15表 実験 VI, VIII の結果
Table 15. Result of experiment VI and VIII

壓力を 3 kg/cm ² に保つた時間 Period kept at 3kg/cm ² pressure		溜分 Fraction		フルフラール Furfural					残渣 Residue g
前加圧 時間 Before distill- ation hr.	蒸溜 時間 Distill- ation hr.	番 號 Number	溜出量 Volume cc	收 量 Yield		1 回の定量 に用いた量 Weight used in one titration mg	残液中の量 Weight in liquor left in autoclave g	生成フルフ ラール全量 Sum of furfural produced g	
				g	%				
0	2	1	350	11.3300	4.57	12.95			100
		2	350	4.3000	1.74	12.27			
		3	350	1.0100	0.41	5.77			
		4	350	0.5720	0.23	3.27	0.207	17.4190	
		計 Total	1400	17.2120	6.95	—	0.08%	7.03%	
3	3	1	350	2.6700	1.08	3.05			115
		2	350	0.7200	0.29	0.82			
		3	350	0.3000	0.12	1.71			
		4	350	0.1370	0.05	0.78	0.0713	3.8983	
		計 Total	1400	3.8270	1.54	—	0.03%	1.57%	

條 件 Condition

試 料 Sample 300 g (水分 Moisture 17%)
 硫 酸 Sulphuric acid 3% H₂SO₄ 2 l, 溜出量 Volume of distillate 1400 cc
 蒸 溜 Distillation 6 kg/cm² (≒ 85 lb/in²)

ii. 本 實 験

すでに基礎的実験において、チップ状のササを用いてフルフラールの製造を行う場合、硫酸濃度 1.5% においては圧力 60~80 lb/in² でかなりの高収量がえられることが明らかとなつた。そこで筆者等は高収量が得られた条件をもとにして、これに近い数種の蒸溜条件をも加えて溜出するフルフラールおよび醋酸の状態をさらに細かく検討した。またフルフラールの製造には、次の諸点が考慮されるべきであると考え、これらを考慮しながら実験を進めた。すなわち 1) フルフラールの収量を上げるためには、試料に対する稀硫酸の割合を大にすればよいが、この液比の影響はどれ位か。2) 工業化の上からは生成フルフラールの収量ばかりでなく、溜出液中の含有率(濃度)が問題となる。3) フルフラールの製造には多量の燃料が必要であるが、フルフラールの収量と使用熱量との関係。4) フルフラールの精製に邪魔になる有機酸の生成量とフルフラール収量との関係。などである。

しかしこれらの諸点を追究することは簡単でないので、基礎実験に従つて、順次製造条件を検討したものについてまず報告し、その結果について考察を試みることにする。

A. 壓力 60 lb/in² の場合

1.5% 硫酸液を用いると基礎的実験の結果から圧力は 60 lb/in² では低くすぎるように思われる。しかし 8.5% の収量が得られているので蒸溜時間を変えてその影響を検討したが、その結果は第 16 表のようである。

第 16 表 フルフラール製造実験

Table 16. Production of furfural

実験 番 號 Experi- ment number	蒸 溜 時 間 Distilling period hr.	溜 分 番 號 Fraction number (200cc)	フルフラール Furfural			醋酸の収量 Yield of acetic acid		残 渣 Residue %
			收 量 Yield		1 回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	g	%	
			g	%				
XXX	2	1	1.0230	1.2	8.6	0.6399	0.8	
		2	2.0320	2.4	12.7	0.9138	1.1	
		3	2.2400	2.6	14.0	1.1393	1.3	
		4	0.6200	0.7	6.0	1.4592	1.7	
		計 Total	5.9200	6.96	—	4.1552	4.88	
XXVI	3	1	1.5600	1.8	7.8	0.6302	0.7	
		2	2.7840	3.3	17.4	0.9551	1.1	
		3	3.5600	3.0	12.8	1.1078	1.3	
		4	1.7700	2.1	17.7	1.5053	1.8	
		計 Total	8.6740	10.20	—	4.1984	4.93	
XXV	4	1	2.0800	2.5	13.0	0.7587	0.9	
		2	3.1000	3.6	15.5	1.0835	1.3	
		3	2.3840	2.8	14.9	1.2217	1.4	
		4	1.3000	1.5	13.0	1.7477	2.1	
		計 Total	8.8640	10.43	—	4.8116	5.66	

條 件 Condition

試 料 Sample 100 g (水分 Moisture 15%)

硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1 l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

壓 力 Pressure 60 lb/in²

これによるとフルフラールの収量は、蒸溜時間が増加するほど上昇している。これは 60 lb/in^2 の加圧下では、ペントーザンの分解速度が遅いため、2時間の蒸溜では不充分であり、3時間以上が適当であることを示している。溜分毎のフルフラールの含有量には大きな変化がなく、第2~3溜分が幾分多いが、比較的均一な値を示している。醋酸は溜出液を $0.1N \text{ NaOH}$ で滴定し、定量された酸をすべて醋酸として計算した値であるが第1溜分から第2, 3溜分と次第に増加している。醋酸の生成量も蒸溜時間の長いほど多くなっているが、溜分毎の差違は小さい。残渣はフルフラールや醋酸の生成量とは反対に、蒸溜時間の長いほど減少している。なお、用いた濃硫酸の重量は試料の15%に当っている。

B. 壓力 80 lb/in^2 の場合

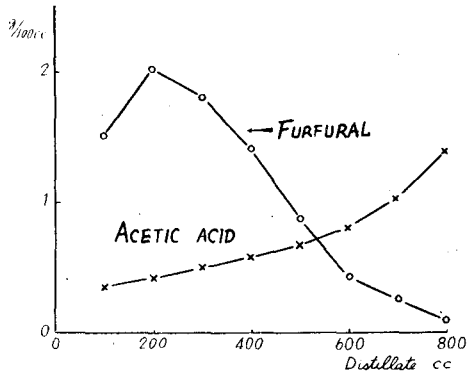
基礎実験の結果によると、1.5% 硫酸を用いた場合のフルフラールの収量は、蒸溜時間が3時間のとき最高を示している。そこでここには、これに近い条件によつて蒸溜した場合の、フルフラールの溜出の状態を或る程度くわしく検討した。蒸溜条件の、フルフラールおよび醋酸の溜出状態と生成量に及ぼす影響は次のようである。

a. 蒸溜時間の影響

蒸溜時間を2, 3, 4, 6時間と変化させて溜出フルフラールの収量、溜分ごとの溜出状態などについて検討した結果は第17~20表、第3~5図のようである。

第17表によるとフルフラールはいずれの場合も第1溜分と第2溜分に多く、そのご次第に減少している。醋酸は蒸溜が進むに従つて、次第に増加しているが、収量と蒸溜時間との間に一定の関係はない。残渣は蒸溜時間の多いものほど少なくなっている。この結果から、 80 lb/in^2 で3~4時間蒸溜の場合は高収量が得られ、 60 lb/in^2 で3~4時間の場合と異なる点は、第4溜分のフルフラール含有量が非常に少ないことである。これらの結果から、工業化に当つては燃料の節約と、不純物としての有機酸量の少ない溜分をとる必要があるため、これらの条件を満すためには、どの辺の溜分までをとつたらよいかを検討するために、さらに溜分を細分して採取した結果が第18表および第19表ならびに第3図および第4図である。

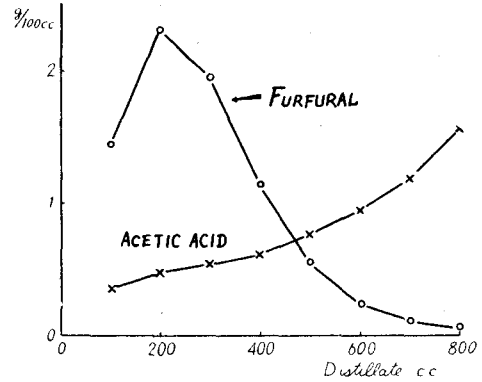
第18表および第3図は、溜分はそれぞれ 100 cc であるから、含有されるフルフラールと醋酸のグラム数が、そのまま濃度パーセントを表わしていると考えて差支ない。これによると溜分中のフルフラールの含有量が低いから、この条件が直ちに工業化の条件になるとは考えられないが、ペントーザンの分解によるフルフラール生成の状況はよくわかる。フルフラールは第2溜分において最多を示して、そののち漸減し、第5溜分以下ではもはや1%に達していない。一方、醋酸の生成量は激増し第6溜分にいたつてフルフラールの含有量をオーバーしている。高濃度の溜出液を得る実験は後に述べる。



第3圖 フルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 3. Distillation of furfural and acetic acid

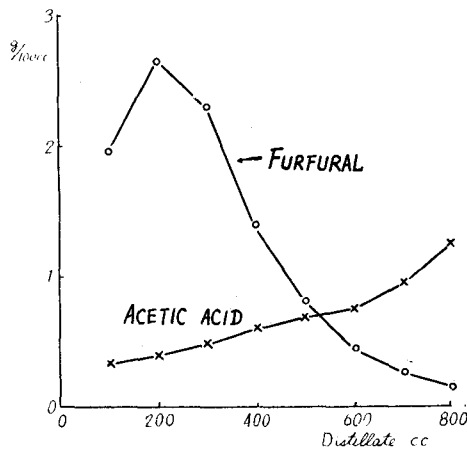
Condition: Sample 100 g
 1.5% H₂SO₄ 1000 cc → 800 cc distilled
 80 lb/in², 3 hr.



第4圖 フルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 4. Distillation of furfural and acetic acid

Condition: Sample 100 g
 1.5% H₂SO₄ 1000 cc → 800 cc distilled
 80 lb/in², 4 hr.



第5圖 フルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 5. Distillation of furfural and acetic acid

Condition: Sample 100 g
 1.5% H₂SO₄ 1000 cc → 800 cc distilled
 80 lb/in², 6 hr.

第17表 フルフラール製造実験

Table 17. Production of furfural

實驗 番 號 Experi- ment number	蒸 溜 時 間 Distilling period hr.	溜 分 番 號 Fraction number (200cc)	フルフラール Furfural			醋酸の收量 Yield of acetic acid		殘 渣 Residue %
			收 量 Yield		1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	g	%	
			g	%				
XXIX	2	1	2.6000	3.1	13.0	0.7926	0.9	
		2	2.5600	3.0	6.4	1.0447	1.2	
		3	1.6320	1.9	10.2	1.3356	1.6	
		4	0.6700	0.8	13.4	2.0604	2.4	
		計 Total	7.4620	8.78	—	5.2333	6.15	
XXI	3	1	2.7600	3.2	11.5	0.6545	0.8	
		2	3.2600	4.0	16.3	0.8096	1.0	
		3	1.9680	2.3	8.2	0.9672	1.1	
		4	0.3500	0.4	7.0	1.2799	1.5	
		計 Total	8.3380	9.80	—	3.7112	4.36	
XXIII	3	1	3.1600	3.7	7.9	0.7926	0.9	
		2	3.4800	4.1	8.7	1.1175	1.3	
		3	2.8400	3.3	7.1	1.5077	1.8	
		4	0.3700	4.4	7.4	2.3779	2.8	
		計 Total	9.8500	11.59	—	5.7957	6.81	
XXII	4	1	4.2240	5.0	17.6	0.8945	1.0	
		2	3.0960	3.6	12.9	1.1369	1.3	
		3	0.9760	1.1	6.1	1.6968	2.0	
		4	0.2460	0.3	4.1	2.8530	3.4	
		計 Total	8.5420	10.04	—	6.5812	7.74	
XX	4	1	3.6160	4.2	11.3	0.6423	0.8	
		2	3.2400	3.8	13.5	0.8193	1.0	
		3	1.3920	1.6	8.7	1.0738	1.2	
		4	0.3596	0.4	10.8	1.4980	1.8	
		計 Total	8.6076	10.13	—	4.0334	4.74	

條 件 Condition

試 料 Sample 100 g (水分 Moisture 15%)

硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1 ℓ, 溜出量 Volume of distillate 800 cc壓 力 Pressure 80 lb/in²

第18表 實驗 XXVII の結果
Table 18. Result of experiment XXVII

溜分 番號 Frac- tion number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の收量 Yield of acetic acid				残渣 Resi- due %
	收 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total		
	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			溜 分 別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total			
	g	%	g	%			g	%		
1	1.5000	1.8	1.5000	1.8	7.5	0.3696	0.4	0.3696	0.4	
2	2.0250	2.4	3.5250	4.2	8.1	0.4375	0.5	0.8071	0.9	
3	1.8000	2.0	5.3250	6.2	9.0	0.4981	0.6	1.3052	1.5	
4	1.4080	1.7	6.7330	7.9	17.6	0.5708	0.7	1.8760	2.2	
5	0.8640	1.0	7.5970	8.9	10.8	0.6758	0.8	2.5518	3.0	
6	0.4250	0.5	8.0220	9.4	8.5	0.8144	1.0	3.3662	4.0	
7	0.2400	0.3	8.2620	9.7	9.6	1.0677	1.2	4.4339	5.2	
8	0.0925	0.1	8.3545	9.8	3.7	1.4059	1.7	5.8398	6.9	
計 Total	8.3545	9.83	8.3545	9.83	—	5.8398	6.87	5.8398	6.87	36

條 件 Condition

試 料 Sample 100 g (水分 Moisture 15%)
 硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1 ℓ, 溜出量 Volume of distillate 800 cc
 蒸 溜 Distillation 80 lb/in², 3 hr.

第19表 實驗 XXVIII の結果
Table 19. Result of experiment XXVIII

溜分 番號 Frac- tion number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の收量 Yield of acetic acid				残渣 Resi- due %
	收 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total		
	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			溜 分 別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total			
	g	%	g	%			g	%		
1	1.4400	1.7	1.4400	1.7	7.2	0.3794	0.5	0.3794	0.5	
2	2.3000	2.4	3.7400	4.4	9.2	0.4739	0.5	0.8533	1.0	
3	1.9500	2.3	5.6900	6.7	7.8	0.5418	0.6	1.3951	1.6	
4	1.1440	1.2	6.8340	7.9	14.3	0.6197	0.8	2.0148	2.4	
5	0.5520	0.8	7.3860	8.7	6.9	0.7551	0.9	2.7699	3.3	
6	0.2550	0.2	7.6410	8.9	5.1	0.9442	1.1	3.7141	4.4	
7	0.1255	0.2	7.7635	9.1	4.9	1.1771	1.4	4.8912	5.8	
8	0.0750	0.1	7.8385	9.2	3.0	1.5550	1.7	6.4462	7.5	
計 Total	7.8385	9.22	7.8385	9.22	—	6.4462	7.58	6.4462	7.58	32

條 件 Condition

試 料 Sample 100 g (水分 Moisture 15%)
 硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1 ℓ, 溜出量 Volume of distillate 800 cc
 蒸 溜 Distillation 80 lb/in², 4 hr.

第20表 実験 XXXIII の結果
Table 20. Result of experiment XXXIII

溜分 番 號 Fra- ction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid				残流 Resi- due %
	収 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total		
	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			溜 分 別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total	溜 分 別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total	
	g	%	g	%						
1	1.9620	2.0	1.9620	2.0	9.8	0.3312	0.3	0.3312	0.3	
2	2.6460	2.8	4.6080	4.8	13.2	0.4116	0.5	0.7428	0.8	
3	2.3020	2.4	6.9100	7.2	11.5	0.4870	0.5	1.2298	1.3	
4	1.3860	1.3	8.2960	8.5	6.9	0.6073	0.6	1.8371	1.9	
5	0.8112	0.9	9.1072	9.4	10.1	0.6776	0.7	2.5147	2.6	
6	0.4550	0.5	9.5622	9.9	9.1	0.7638	0.8	3.2785	3.4	
7	0.2650	0.3	9.8272	10.2	1.06	0.9505	1.0	4.2290	4.4	
8	0.1505	0.2	9.9777	10.4	12.0	1.2471	1.3	5.4761	5.7	
計 Total	9.9777	10.35	9.9777	10.35	—	5.4761	5.68	5.4761	5.68	42

條 件 Condition

試 料 Sample 100 g (水分 Moisture 3.6%)

硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

蒸 溜 Distillation 80 lb/in², 6 hr.

第19表および第4図の結果は、3時間蒸溜の場合とほとんど一致している。また始めから200ccずつ4溜分に分けた場合のフルフラールの含有量も、他の実験(XX, XXII)と一致している。

さらに蒸溜時間を長くした場合の溜出状態を、6時間の蒸溜の場合について検討した結果は第20表および第5図である。

この結果をみると、フルフラールの収量も、醋酸の生成量も、共に蒸溜時間が3時間以上の場合は差違の少ないことを示している。溜出の状態も3時間および4時間蒸溜の場合と同じように、フルフラールは第2溜分に多く、その後次第に減少している。また醋酸は次第に増加している。

このように溜出の傾向は3時間、4時間、6時間の間に相違はみられないが、それぞれの第4溜分までに溜出したフルフラール量を比較してみると、6.7g, 6.8g, 8.3gとなっており、蒸溜時間の長いものほど溜出量が多くなっている。従つて時間は長くするほどフルフラールは高濃度でえられるわけである。

b. 粉末度の影響および使用熱量

フルフラールの工業的製造には、ふつう粉末状の原料が用いられるが、筆者等は、パルプに用いたと同様のチップ状のまま蒸溜を行つた。工業化にさいしては、原料をチップ状のままで行うか、あるいは粉碎して粉末状のものを用いるかは、原料調製の上に大き

な相違を生ずるので、この両者の収量および溜出状態に及ぼす影響を検討した。まずパルプに用いたネマガリダケ^{12),13),14)}の粉末を用い、所要電力を測定しながら、溜分ごとにフルフラールの収量を測定した結果は第21表および第22表、ならびに第6図および第7図である。

まず使用電力量から計算した所要熱量は

実験番号 Experiment	所要熱量 (Cal) Cal. consumed		合計 Total
	上昇期 Before heating to 160°C	保持期 Distilling period	
XXXIX	790	2130	2920
XL	770	1980	2750
Av.	780	2055	2835

第21表 実験 XXXIX の結果

Table 21. Result of experiment XXXIX

溜分 番号 Frac- tion number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid				残液 Resi- due %
	収量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜分別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total		
	溜分別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			溜分別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total	溜分別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total	
	g	%	g	%						
1	2.0925	2.1	2.0925	2.1	8.4	0.6286	0.6	0.6286	0.6	
2	2.9950	3.0	5.0875	5.1	12.0	0.5923	0.6	1.2209	1.2	
3	2.1275	2.1	7.2150	7.2	8.5	0.5767	0.6	1.7976	1.8	
4	1.4650	1.5	8.6800	8.7	14.7	0.6337	0.6	2.4313	2.4	
5	0.8296	0.8	9.5096	9.5	10.4	0.7258	0.7	3.1571	3.1	
6	0.3370	0.3	9.8466	9.8	6.7	0.8631	0.9	4.0202	4.0	
7	0.1665	0.2	10.0131	10.0	10.0	1.0666	1.1	5.0868	5.1	
8	0.0883	0.1	10.1014	10.1	7.1	1.4697	1.5	6.5565	6.6	
計 Total	10.1014	10.10	10.1014	10.10	—	6.5565	6.55	—	6.55	41

条件 Condition

試料 Sample エゾネマガリ *Sasa kurilensis* MAKINO et SHIBATA var.
gigantea TATEWAKI

粉末 Saw dust 100 g

ペントーザン Pentosan 26.59%

メチルペントーザン Methyl-pentosan 2.58%

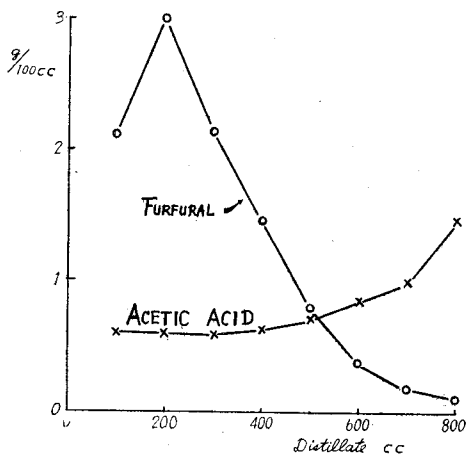
硫酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1 l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

蒸溜 Distillation 80 lb/in², 3 hr.

第22表 実験 XL の結果
Table 22. Result of experiment XL

溜分 番 號 Fra- ction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の收量 Yield of acetic acid				残液 Resi- due %
	收 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total		
	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			g	%	g	%	
	g	%	g	%						
1	2.0350	2.0	2.0350	2.0	8.1	0.4264	0.4	0.4264	0.4	
2	2.6500	2.6	4.6850	4.6	10.6	0.4925	0.5	0.9189	0.9	
3	2.2900	2.3	6.9750	6.9	9.2	0.5443	0.5	1.4632	1.4	
4	1.3775	1.4	8.3525	8.3	11.0	0.6156	0.6	2.0788	2.0	
5	0.8176	0.8	9.1701	9.1	10.2	0.7504	0.8	2.8292	2.8	
6	0.3930	0.4	9.5631	9.5	7.9	0.8955	0.9	3.7247	3.7	
7	0.1738	0.2	9.7369	9.7	10.4	1.1664	1.2	4.8911	4.9	
8	0.0895	0.1	9.8264	9.8	7.2	1.5280	1.5	6.4191	6.4	
計 Total	9.8264	9.82	9.8264	9.82	—	6.4191	6.41	6.4191	6.41	41

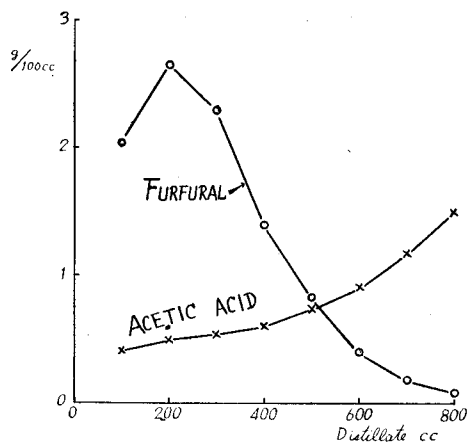
註 第21表に同じ



第6圖 フルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 6. Distillation of furfural and acetic acid

Condition: Ground "Sasa" 100 g
1.5% H₂SO₄ 1000 cc→800 cc
80 lb/in², 3 hr.

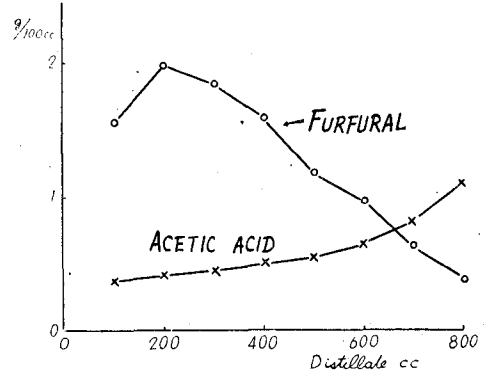


第7圖 フルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 7. Distillation of furfural and acetic acid

Condition: Ground "Sasa" 100 g
1.5% H₂SO₄ 1000 cc→800 cc
80 lb/in², 3 hr.

となつている。この全熱量は 10°C の水 1000 cc を 160°C に上げ、さらにこの温度を保持させながら 800 cc 溜出させるのに要する熱量(熱効率 100 として)のおよそ 5 倍に相当する。熱量の測定はこの他の場合は行つていないが、スライダックの読みから考えて、所要量に大差ないことは明らかである。この結果は熱効率の低いためフルフラール 1 t 製造するには 7000 Cal の石炭 40 t が必要となる。さらにフルフラールの溜出の状態は、これとは別な試料を用いた実験の結果(第 23 表および第 8 図)とともに、溜分毎の含有量や全溜出量の上に、チ



第 8 圖 フルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 8. Distillation of furfural and acetic acid

Condition: Ground "Sasa" 100 g
 1.5% H₂SO₄ 1000 cc → 800 cc distilled
 80 lb/in², 3 hr.

第 23 表 実験 XXXVI の結果

Table 23. Result of experiment XXXVI

溜分 番 号 Frac- tion number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid				残渣 Resi- due %
	收 量 Yield				1 回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜分 別 Each fraction				
	溜分 別 Each fraction		第 1 溜分か らの合計 Total			溜分 別 Each fraction		第 1 溜分か らの合計 Total		
	g	%	g	%		g	%	g	%	
1	1.5520	1.6	1.5520	1.6	7.8	0.3671	0.4	0.3671	0.4	
2	1.9820	2.2	3.5340	3.8	9.9	0.4190	0.4	0.7861	0.8	
3	1.8540	1.9	5.3880	5.7	9.3	0.4548	0.5	1.2409	1.3	
4	1.5830	1.7	6.9710	7.4	15.8	0.5080	0.5	1.7489	1.8	
5	1.1690	1.2	8.1400	8.6	11.7	0.5649	0.6	2.3138	2.4	
6	0.9663	1.1	9.1063	9.7	7.7	0.6637	0.8	2.9775	3.2	
7	0.6305	0.6	9.7368	10.3	12.6	0.8083	0.8	3.7858	4.0	
8	0.3681	0.4	10.1049	10.7	5.9	1.1384	1.2	4.9242	5.2	
計 Total	10.1049	10.71	10.1049	10.71	—	4.9242	5.22	4.9242	5.22	45

條 件 Condition

試 料 Sample エゾネマガリ *Sasa kurilensis* MAKINO et SHIBATA var.
gigantea TATEWAKI

粉 末 Saw dust 100 g
 水 分 Moisture 5.7%
 ベントーザン Pentosan 25.26%
 メチルベントーザン Methyl-pentosan 0.84%

硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1 l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc
 蒸 溜 Distillation 80 lb/in², 3 hr.

ップ状で蒸溜した場合にくらべて、ほとんど相違していないことがわかる。従つて筆者等の実験の結果からは、粉末度による影響は少ないといふことができる。

c. 液比の影響

フルフラールの製造において溜出液中のフルフラール含有量、燃料などの条件を考えないときは、蒸溜液量を多くして収量を上げることができる。しかし高濃度のフルフラール含有溜分をうるためには、試料に対する蒸溜液の割合と、さらにこれに適合した分解条件を用いなければならない。この観点に立つて行つた実験の結果は第24表、第26表および第27表である。ここにはまず80 lb/in²の加圧下で行つた結果(第24表)についてのべる。

第24表 実験XXXIIの結果
Table 24. Result of experiment XXXII

溜分 番 号 Fra- ction number (200cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid				残渣 Resi- due %
	収 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total		
	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			溜 分 別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total			
	g	%	g	%			g	%	g	
1	6.6500	3.9	6.6500	3.9	13.3	1.2507	0.7	1.2507	0.7	
2	5.6500	3.3	12.3000	7.2	11.3	1.7286	1.0	2.9793	1.8	
3	2.0600	1.2	14.3600	8.4	10.3	2.3509	1.4	5.3302	3.1	
4	0.4900	0.3	14.8500	8.7	9.8	3.5336	2.1	8.8638	5.2	
計 Total	14.8500	8.74	14.8500	8.74	—	8.8638	5.22	8.8638	5.22	43

條 件 Condition

試 料 Sample 200 g (水分 Moisture 15%)

硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1ℓ, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

蒸 溜 Distillation 80 lb/in², 4 hr.

これによるとフルフラールの溜出の状態は実験XXおよび実験XXIIと全く一致している。収量は幾分低下しているが大差なく、溜出液中の含有量が多いから、フルフラールの分離は前者よりも容易である。

すなわち第2溜分までに12.30 gが溜出し、試料100 gの場合の2倍に近い濃度でえられている。

C. 壓力 100 lb/in² の場合

a. 試料 100 g の場合

圧力を高くする場合は、酸の濃度を低くするか、あるいは蒸溜時間を短くすることに

第25表 フルフラール製造実験
Table 25. Production of furfural

実験 番号 Experiment number	溜分 時間 Distilling period hr.	溜分 番号 Fraction number (200cc)	フルフラール Furfural			醋酸の収量 Yield of acetic acid		残流 Residue %
			収量 Yield		1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	g	%	
			g	%				
XXXI	1	1	3.5480	4.2	8.9	0.8072	0.9	
		2	3.3040	3.9	8.3	1.0569	1.2	
		3	1.6048	1.9	10.0	1.4156	1.7	
		4	0.6615	0.8	13.2	2.3028	2.7	
		計 Total	9.1183	10.73	—	5.5825	6.56	
XXIV	2	1	4.0400	4.8	10.1	0.8726	1.0	
		2	3.2000	3.8	8.0	1.1878	1.4	
		3	1.0080	1.2	6.3	1.7550	2.1	
		4	0.2800	0.3	5.6	2.7658	3.2	
		計 Total	8.5280	10.03	—	6.5812	7.74	

条件 Condition

試料 Sample 100 g (水分 Moisture 15%)

硫・酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

壓力 Pressure 100 lb/in²

よつて収量を上げることができる。ここには硫酸の濃度と液比を 60~80 lb/in² のときと同じにして、短時間の蒸溜による結果を検討した。その結果は第25表のようである。

これによるとフルフラールの溜出は始めほど多いが、2時間蒸溜の場合にその傾向がいちじるしい。第3溜分までの溜出フルフラールの和は双方とも同じである。醋酸は蒸溜時間の長いものが生成量が多く、残渣は逆に2時間蒸溜のものが少ない。従つて 100 lb/in² で蒸溜するときは第3溜分まで採取すれば1時間蒸溜の方がまさつており、第2溜分までは2時間蒸溜の方がむしろよい。

b. 液比の影響

さきにも述べたように、フルフラールの収量のみを考えると蒸溜液を多くし、これによつて溜出液を多くして収量を高くすることができる。しかしフルフラールの精製に当り燃料その他の面から考えると、高濃度の溜出液の得られることが望ましい。そこで収量はある程度低下するが、高濃度の溜出液を得ることにつとめた結果が第26表および

第26表 實驗 XXXIV の結果
Table 26. Result of experiment XXXIV

溜分 番 號 Fra- ction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の收量 Yield of acetic acid				殘渣 Resi- due %
	收 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total		
	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			溜 分 別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total			
	g	%	g	%			g	%	g	
1	3.0240	1.6	3.0240	1.6	15.1	0.6279	0.3	0.6279	0.3	
2	3.6810	1.9	6.7050	3.5	12.3	0.8121	0.4	1.4400	0.7	
3	3.6400	1.8	10.3450	5.3	14.6	0.9282	0.5	2.3682	1.2	
4	3.0300	1.6	13.3750	6.9	15.2	1.0457	0.6	3.4139	1.8	
5	2.5160	1.3	15.8910	8.2	12.6	1.1804	0.6	4.5943	2.4	
6	1.9440	1.0	17.8350	9.2	9.7	1.4103	0.7	6.0046	3.1	
7	0.8248	0.4	18.6598	9.6	10.3	1.7106	0.9	7.7152	4.0	
8	0.3978	0.3	19.0576	9.9	6.6	2.2366	1.2	10.0018	5.2	
計 Total	19.0576	9.88	19.0576	9.88	—	10.0018	5.19	10.0018	5.19	42

條 件 Condition

試 料 Sample 200 g (水分 Moisture 3.6%)

硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1 l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

蒸 溜 Distillation 100 lb/in², 2 hr.

第27表 實驗 XXXVIII の結果
Table 27. Result of experiment XXXVIII

溜分 番 號 Fra- ction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の收量 Yield of acetic acid				殘渣 Resi- due %
	收 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total		
	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			溜 分 別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total			
	g	%	g	%			g	%	g	
1	5.1400	1.8	5.1400	1.8	8.6	1.0815	0.4	1.0815	0.4	
2	6.0600	2.1	11.2000	3.9	10.1	1.3163	0.4	2.3978	0.8	
3	5.2600	1.7	16.4600	5.6	8.8	1.4548	0.5	3.8526	1.3	
4	3.4700	1.3	19.9300	6.9	11.6	1.6884	0.6	5.5410	1.9	
5	1.8700	0.6	21.8000	7.5	6.2	1.9405	0.7	7.4815	2.6	
6 (55cc)	1.1200	0.4	22.9200	7.9	8.2	3.0739	1.0	10.5554	3.6	
計 Total	22.9200	7.85	22.9200	7.85	—	10.5554	3.62	10.5554	3.62	59

條 件 Condition

試 料 Sample 300 g (水分 Moisture 2.7%)

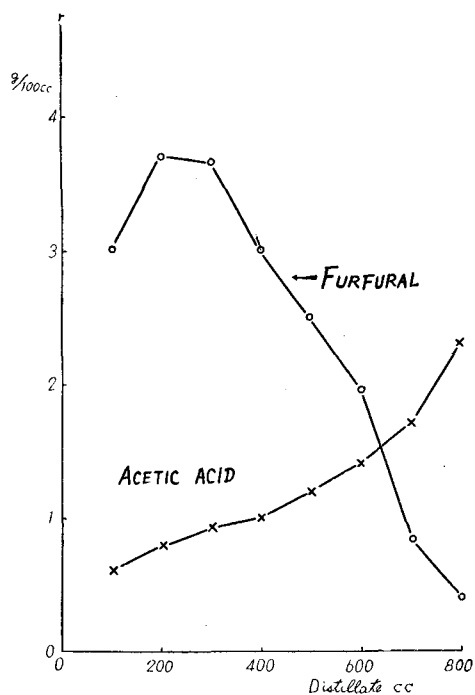
硫 酸 Sulphuric acid 2% H₂SO₄ 900 cc, 溜出量 Volume of distillate 555 cc

蒸 溜 Distillation 100 lb/in², 2 hr.

第27表ならびに第9図および第10図である。

第26表および第9図によるとフルフラールの溜出の傾向は実験XXIVと一致しているが、溜出の速度は前者にくらべて遅く、各溜分に比較的均等に含有されている。第1溜分～第4溜分の間では、溜出液中のフルフラールの含有量は3%をオーバーしている。この結果から、さらに収量を上げるためには加圧の度合をさらに高めるか、硫酸の濃度を高くするか、あるいは蒸溜時間を長くするのがよいと思われるが、試料に対して用いる硫酸液量の割合をさらに小さくして溜出液中のフルフラールの含有量を高めることにつとめた結果は第27表および第10図のようである。

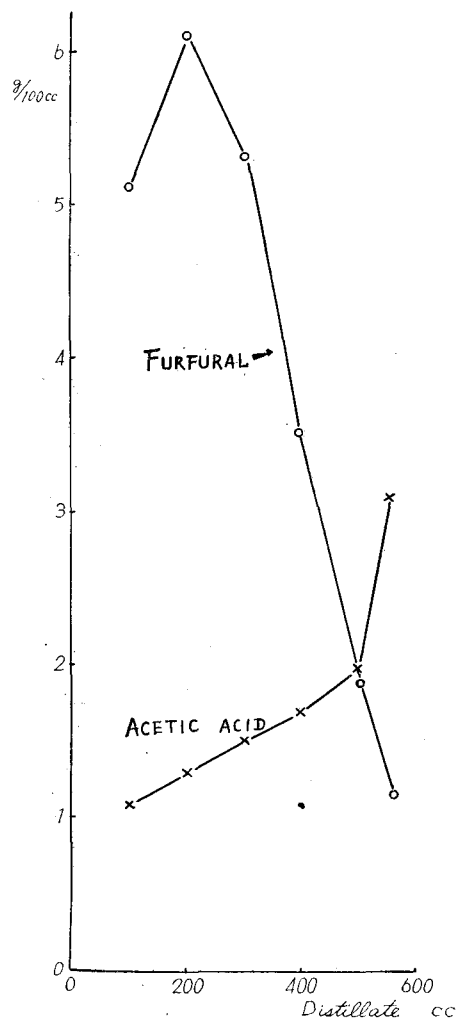
これによると第4溜分までに約7%



第9圖 フルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 9. Distillation of furfural and acetic acid

Condition: Sample 200 g
1.5% H₂SO₄ 1000 cc → 800 cc distilled
100 lb/in², 2 hr.



第10圖 フルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 10. Distillation of furfural and acetic acid

Condition: Sample 300 g
2% H₂SO₄ 900 cc → 555 cc distilled
100 lb/in², 2 hr.

(溜出全フルフラールの90%)が溜出し、しかも溜出液のフルフラールの濃度は5%となっている。ふつうフルフラールの製造に固定式オートクレーブを用いるときは、攪拌が必要であるが、筆者等はこれを行っていないので、この条件は固定式の加圧釜を用いて攪拌しなくても工業化の可能性のあることを示しているといえる。

以上の結果から、チップ状のササを用いてフルフラールを工業的に製造することは有望であり、ササの蓄積などの条件も伴っているため、フルフラールの製造原料としてのササの利用は今後に期待されるものがある。

D. ブナ材を原料とする場合

フルフラールの製造原料としてのササは、これとペントーザン含有量の近い、しかも代表的な広葉樹材であるブナ材との間に、いかなる相違があるかについて検討した結果が第28表、第29表および第11図である。実験の条件は、ササの場合に高収量の得られた80 lb/in²加圧下で3~4時間処理を採用した。なおブナ材は秋田営林局矢島営林署産の枕木に採材された辺材部で、これを鋸を用いて薄い板状に切断したチップ状のものである。

第28表によるとフルフラールと醋酸の収量および溜出状態はササの場合によく似て

第28表 実験XXXVの結果
Table 28. Result of experiment XXXV

溜分 番 號 Frac- tion number (200cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid				残渣 Resi- due %
	収 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction				
	溜 分 別 Each fraction		第1溜分 からの合計 Total			溜 分 別 Each fraction		第1溜分 からの合計 Total		
	g	%	g	%		g	%	g	%	
1	2.9160	3.2	2.9160	3.2	7.3	0.9863	1.1	0.9863	1.1	
2	3.3200	3.7	6.2360	6.9	8.3	1.1371	1.2	2.1234	2.3	
3	2.0000	2.2	8.2360	9.1	5.0	1.3423	1.5	3.4657	3.8	
4	0.7020	0.8	8.9380	9.9	7.0	1.7774	2.0	5.2431	5.8	
計 Total	8.9380	9.89	8.9380	9.89	—	5.2431	5.80	5.2431	5.80	

條 件 Condition

試 料 Sample ブナ *Fagus crenata* BLUME

100 g { 水 分 Moisture 9.6%
 ペントーザン Pentosan 23.73%
 メチル・ペントーザン Methyl-pentosan 2.00%

硫 酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1 l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc

蒸 溜 Distillation 80 lb/in², 3 hr.

第29表 実験 XXXVII の結果
Table 29. Result of experiment XXXVII

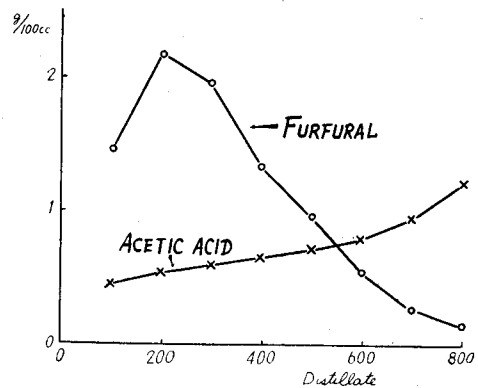
溜分 番 號 Fra- ction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid				残渣 Resi- due %
	収量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜分別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total		
	溜分別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			g	%	g	%	
	g	%	g	%						
1	1.4400	1.6	1.4400	1.6	7.2	0.4511	0.5	0.4511	0.5	
2	2.1620	2.4	3.6020	4.0	10.8	0.5265	0.6	0.9776	1.1	
3	1.9620	2.2	5.5640	6.2	9.8	0.5822	0.6	1.5598	1.7	
4	1.3400	1.5	6.9040	7.7	6.7	0.6402	0.7	2.2000	2.4	
5	0.9490	1.0	7.8530	8.7	9.5	0.7045	0.8	2.9045	3.2	
6	0.5410	0.6	8.3940	9.3	10.8	0.7923	0.9	3.6968	4.1	
7	0.2625	0.3	9.6565	9.6	5.2	0.9406	1.0	4.6374	5.1	
8	0.1450	0.2	8.8015	9.7	5.8	1.2335	1.3	5.8709	6.5	
計 Total	8.8015	9.73	8.8015	9.73	—	5.8709	6.49	5.8709	6.49	38

条件 Condition

試料 Sample ブナ (Beech) 100 g (水分 Moisture 9.6%)
 硫酸 Sulphuric acid 1.5% H₂SO₄ 1 l, 溜出量 Volume of distillate 800 cc
 蒸溜 Distillation 80 lb/in², 4 hr.

いる。

さらに4時間かかつて蒸溜した結果は第29表および第11図であるが、溜出の状態は3時間蒸溜のときも、4時間蒸溜のときも全く同じ傾向を示している。しかしペントーザンの含有量が、ササにくらべて少ないことから考えると、むしろ収量は良好であるとも考えられるが、ササとの間に根本的な相違はみとめられない。これは醋酸や残渣においても同様である。したがってササは、ペントーザン含有率の高い代表的な広葉樹ブナ材にくらべて、フルフラールの製造原料として、なんら劣るところがないといえる。



第11圖 ブナ材からのフルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 11. Distillation of furfural and acetic acid from beech wood

Condition: Sample 100 g
 1.5% H₂SO₄ 1000 cc → 800 cc distilled
 80 lb/in², 4 hr.

結 言

ササはフルフラールの製造原料として有望なものである。ペントーザン含有量の多いことは、ササのもつとも大きい特色であるが、これを利用の対象として行うフルフラールの製造は、農産廃物の場合にくらべて遜色なく、その収量も11%をこえるものがある。これは代表的広葉樹であるブナ材に匹敵する。従つて北海道の山野に豊富に産するササを原料にし、石炭、天然ガスなど燃料的条件に恵まれている地方において工業化することは、北海道林業の発展上、また大きくは北海道開発の上に望ましいことである。

摘 要

ササを原料としてフルフラールの製造を行つた。すなわちササの稈部を約4 cmに切断してチップを作り、これをオートクレーブに入れ、第1図のごとく装置して稀硫酸で蒸溜した。その結果は

1. 硫酸の濃度は1.5%が適当であつて、試料100 gに対し1.5% H_2SO_4 1 l を用い80 lb/in²の加圧下で蒸溜して、3時間に800 cc溜出させた時の収量が最高で、絶乾試料に対し11.6%のフルフラールが得られた。
2. さらに上記に近い各種条件の下でも蒸溜して約10%の収量を得た。
3. 溜出液中のフルフラール含有量(濃度)は、試料300 gに2% H_2SO_4 900 ccを用い100 lb/in²の加圧下でその555 ccを溜出させた時が最高であつて4%の濃度で得られ、収量は7.9%であつた。
4. ササに近いペントーザン含有量をもつブナ材チップを用いて同様の実験を行つた結果、ササとブナの間に収量、溜出状態、残渣についての相違はみられなかつた。

したがつて北海道産のササはフルフラール製造原料として注目すべき性質を有することが明らかで、今後の資源化が期待される。

参 考 文 献

- 1) BROWNLEE, H. J.: Industrial Development of Furfural. Ind. Eng. Chem. **40**, 201 (1948).
- 2) DUNLOP, A. P.: Furfural Formation And Behavior. Ind. Eng. Chem. **40**, 204 (1948).
- 3) DUNNING, J. W. and LATHROP, E. C.: The saccharification of agricultural residues. A continuous process. Ind. Eng. Chem. **37**, 24 (1945).
- 4) 福山伍郎: 簡易曹達木材パルプ製造法並に笹パルプに就て (3). 北海道林業會報, **36**, 64 (昭和13年; 1938).
- 5) 福山伍郎・川瀬清: 廢材の化學的利用に関する研究 (第8報), 北海道産ササのペントーザンの利用に就て. 第61回日本林學會大會講演集, 248頁 (昭和27年; 1952).
- 6) 福山伍郎・川瀬清: 廢材の化學的利用に関する研究 (第10報), ササを原料とするフルフラールの製造. 第62回日本林學會大會講演集, 254頁 (昭和28年; 1953).

- 7) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：北海道産ササの活用に関する研究(第2報)，オクヤマザサの組成，比重ならびに繊維長。日本林學會北海道支部講演集，第3號，2頁(昭和29年；1954)。
- 8) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：北海道産ササの活用に関する研究(第3報)，ササの繊維長。第63回日本林學會大會講演集，339頁(昭和29年；1954)。
- 9) 福山伍郎・里中聖一・川瀬清：北海道産ササの活用に関する研究(第4報)，ササのアルカリ蒸解。第63回日本林學會大會講演集，341頁(昭和29年；1954)。
- 10) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：ササの水分，容積重および繊維長。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，271頁(昭和30年；1955)。
- 11) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：ササの化學的組成。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，295頁(昭和30年；1955)。
- 12) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：ソーダ法によるササパルプ。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，321頁(昭和30年；1955)。
- 13) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：クラフト法によるササパルプ。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，337頁(昭和30年；1955)。
- 14) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：中性亞硫酸ソーダ法によるササパルプ。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，359頁(昭和30年；1955)。
- 15) 福山伍郎・川瀬清：ササからフルフラールおよびパルプの製造。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，417頁(昭和30年；1955)。
- 16) 鳩山正祥：Furfuralの歴史，性質，原料。化學評論，9，155(昭和18年；1943)。
- 17) 市野一磨：溶剤に依るフルフロールの抽出に就て。醸造學雜誌，19，453(昭和16年；1941)。
- 18) 神田 孝：フルフラールの化學とその利用。木材工業，6，155(昭和26年；1951)，同6，212(昭和26年；1951)。
- 19) LAFORGE, F. B.: The Production of Furfural by the Action of Superheated Water on Aqueous Corncob Extract. Ind. Eng. Chem. 13, 1024 (1921).
- 20) LAFORGE, F. B.: Furfural from Corncocks. I-Factor Influencing the Furfural Yield in the Steam-Digestion Process. Ind. Eng. Chem. 15, 449 (1923).
- 21) LAFORGE, F. B. and MAINS, G. H.: Furfural from Corncocks. II-The Bureau of Chemistry Experimental Plant and Process for Furfural Production. Ind. Eng. Chem. 15, 832 (1923).
- 22) LAFORGE, F. B. and MAINS, G. H.: Furfural from Corncocks. III-Effect of Catalysts on Furfural Yield in the Steam Digestion Process. Ind. Eng. Chem. 15, 1057 (1923).
- 23) LAFORGE, F. B.: The Simultaneous Production of Pentosan Adhesives and Furfural from Corncocks and Oat Hulls. Ind. Eng. Chem. 16, 130 (1924).
- 24) MAINS, G. H. and LAFORGE, F. B.: Furfural from Corncocks IV Economic Aspect of Furfural Production. Ind. Eng. Chem. 16, 356 (1924).
- 25) 右田伸彦：パルプ及製紙工業實驗法。86頁(昭和18年；1943)。
- 26) 野原勇太・安江保民：木醋液應用による竹蒸解廢液のフルフラール利用に就て。日本林學會誌，31，127(昭和24年；1949)。
- 27) 野原勇太・横山敏之：竹類の化學的利用法……竹笹類より「フルフラール」及び特殊纖維の製造に就て。日本林學會誌，26，266(昭和19年；1944)。
- 28) 大島康義・原毅・小林克己：バガスよりフルフロール製造に関する研究(第1報)，鹽化物水溶液特に苦汁によるベントーゼンの溶出並に其殘渣の性質。日本農藝化學會誌，19，897(昭和18年；1943)。
- 29) 大島康義：バガスよりフルフロール製造に関する研究(第2報)，溶出液よりフルフロールの製造並に殘渣より試製せるパルプの二三の性質。日本農藝化學會誌，20，43(昭和19年；1944)。
- 30) 佐々木周郁：沃素法によるFurfuralの定量。日本農藝化學會誌，6，538(昭和5年；1930)。
- 31) 寺本四郎・安田三郎：農産廢資源よりフルフロールの製造(第1~3報)。醸造學雜誌，19，430(昭和16年；1941)。

Summary

1. Furfural was produced from "Sasa" of which the chemical composition was as shown in Table 2.

2. The culm of "Sasa" was cut down to 4 cm long and packed with dilute sulphuric acid in an autoclave. The autoclave was heated until its pressure became expected value and distillation was carried out (Fig. 1). Then furfural in the distillate was determined by SASAKI's method.

3. Relation between yield and treating condition is shown in Tables 1~3. The highest yield is 11.6%. It is obtained under the following condition: Sample 100 g, 1.5% H_2SO_4 1 l, pressure 80 lb/in², distilling period 3 hr, volume of distillate 800 cc.