

177

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS

DESTILACION SECA DE LA MADERA DE FRESNO

TESIS

que presenta

V. ARTURO VILLALBA ACEVEDO

Para su examen profesional de
QUIMICO

México, 1954





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

2 figs. d. d. t.

661.7 (04)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS

DESTILACION SECA DE LA MADERA DE FRESNO

TESIS

que presenta

V. ARTURO VILLALBA ACEVEDO

Para su examen profesional de

QUIMICO

México, 1954



QUIMICA

A mis padres.

A mis hermanos.

A la Srta. Q. F. B.

María del Socorro Guerra D.

Agradezco profundamente al Sr. profesor

ING. QUÍM. PABLO H. HOPE

la dirección de este trabajo que se realizó
en el Laboratorio de Materias Primas de
la Escuela Nacional de Ciencias Químicas
de la U. N. A. M.

El Autor.

SUMARIO

I. Introducción	11
II. Materias primas y métodos de análisis	15
III. Parte experimental	18
IV. Resultados	26
V. Discusión	32
VI. Resumen y conclusiones	37
VII. Bibliografía	39

I

INTRODUCCION

La destilación seca de la madera es el proceso empleado para la obtención de carbón, ácido acético, metanol y creosota.

El desarrollo de la industria química y la creciente demanda de ácido acético y metanol contribuyeron al empleo de métodos sintéticos para su obtención, y éstos a su vez determinaron la necesidad de recuperar los productos que se encuentran en los alquitranes y en los aceites y que se busquen constantemente nuevos métodos más eficientes que sustituyan a los que se han empleado con anterioridad.

Carbonización.

La madera se destila en grandes retortas (25 a 50 m³), calentando ligeramente al comenzar la destilación para evitar que los vapores desprendidos y el aire formen una mezcla detonante (5, 6, 7, 14, 18).

El destilado es de color amarillo canario, pero a medida que avanza la destilación y que los alquitranes son más abundantes, toma un color café rojizo y aumenta su viscosidad.

Durante toda la destilación se desprenden vapores incondensables; son más abundantes en la parte media de la destilación.

Carbón (1, 4, 5, 6, 7, 13, 17, 18, 19).

El residuo de carbón es el único producto terminado que se obtiene de la destilación destructiva de la madera. Si se desea un carbón de mayor poder calorífico, al terminar la destilación se calienta a unos 500°C. o más a fin de separar completamente los alquitranes y algunos otros productos que pudieran quedar adsorbidos en él. Así se puede obtener un carbón con poder calorífico de 8 000 a 9 000 Cal./Kg.

El carbón activado se obtiene haciendo pasar una corriente de vapor de agua a través del carbón ordinario para arrastrar todas las impurezas que contenga y activar así sus propiedades de adsorción (5). También se obtiene carbón activado por destilación de madera que se haya impregnado con una solución saturada de cloruro de zinc o de cloruro de magnesio (14) y eliminando después estas sales por medio de un calentamiento a 900°-950°C.

Fraccionamiento del Destilado.

El destilado obtenido durante la carbonización se lleva a tanques de reposo, en donde permanece el tiempo necesario para que los alquitranes insolubles se asienten (4, 5, 6, 17, 19). El ácido piroleñoso se bombea entonces a una columna de destilación fraccionada en donde se separan:

- 1o. una mezcla de metanol-acetona, por la parte superior,

- 2o. aceites ligeros de madera, por uno de los platos intermedios.
- 3o. Acido piroleñoso desalcoholizado, cerca del fondo.
- 4o. Alquitranes, por la parte inferior de la columna.

Acido acético.

Los métodos para recuperar el ácido acético del ácido piroleñoso desalcoholizado pueden agruparse en dos clases:

- a) Métodos directos (o métodos físico-químicos).
- b) Métodos indirectos (o métodos químicos).

De los métodos directos, el proceso de Othmer (11, 12) por medio de acetato de butilo, es el de mayor uso por su economía y por sus altos rendimientos.

En este proceso, la mezcla azeotrópica formada por el ácido acético y el agua se rompe para dar lugar a otra de agua y acetato de butilo que destila a una temperatura inferior. El acetato de butilo se hace llegar por el plato superior de la columna de destilación cuyo plato inferior está alimentado por el ácido piroleñoso desalcoholizado. La mezcla de acetato de butilo y agua destila por la parte superior de la columna y se separan al condensarse puesto que son inmiscibles en estado líquido. El acetato de butilo se decanta y se vuelve a emplear inmediatamente por medio de un reflujo que llega a la parte superior de la columna.

Si el ácido acético que se separa contiene aún alquitranes se hace pasar por una columna agotante, de la cual se obtiene ya el ácido acético glacial.

Los métodos indirectos, que transforman el ácido acético en un acetato (generalmente de calcio o de sodio) para rege-

nerarlo luego por medio de un tratamiento de ácido sulfúrico y destilación posterior, están siendo abandonados para usar sólo los directos, por la economía que representan.

Metanol (5, 13, 18, 19).

El metanol se obtiene (con una pequeña cantidad de acetona) como una fracción intermedia de la destilación fraccionada de la mezcla metanol-acetona que se obtuvo en el fraccionamiento inicial del ácido piroleñoso.

Alquitranes.

Los alquitranes se someten también a una destilación fraccionada. El ácido piroleñoso y los aceites ligeros que todavía contienen, destilan entre 90° y 110°C. y se separan por decantación. Los aceites pesados destilan entre 180° y 220°C. (4, 19).

En esta última destilación los aceites pasan sin variar su composición, pero los productos pesados vuelven a sufrir un rompimiento molecular (cracking) y se reducen a brea, coque y gas.

Para obtener la creosota que contienen los aceites pesados obtenidos en la destilación anterior, éstos se tratan con una solución de hidróxido de sodio al 10% (5, 19), se someten a ebullición para eliminar los hidrocarburos volátiles, se neutraliza con ácido sulfúrico o con ácido clorhídrico y se separa la creosota que forma la capa superior. Estas operaciones se repiten hasta que la capa inferior no presente turbidez alguna.

II

MATERIAS PRIMAS Y METODOS DE ANALISIS

La materia prima usada en este trabajo fue la madera de "brazuelo" de fresno.

Cortada en la ciudad de Chilapa, Gro. el 10 de diciembre de 1952; se aserró el mismo día en trozos de 25 cm. de longitud y 7 cm. de espesor como medidas máximas. Se secó al sol (en Chilapa, Gro.) durante 30 días y después a la sombra en la ciudad de México, D. F. hasta cumplir un año después de cortada. Las destilaciones se hicieron entre el 3 y el 15 de diciembre de 1953.

El fresno pertenece a la familia de las Oleáceas, es un árbol frondoso, de unos 20 m. de altura; su tronco mide entre 100 y 120 cm. de diámetro y está cubierto por una corteza negra y rugosa de más de 5 cm. de espesor. Sus hojas son compuestas y opuestas, el número de folíolos varía (en el mismo individuo) de 5 a 9, tienen pecíolo largo, forma lanceolada con la base atenuada, de 8 a 12 cm. de largo, de bordes aserrados, lisas por el anverso y barbadas por el reverso. Sus flores están dispuestas en panículas y sus frutos son en forma

de sámara, con una semilla cada uno y provistos de una alita oblonga que facilita su transportación por el viento (15).

La madera de fresno se reconoce fácilmente por los grandes vasos que aparecen en la madera de invierno y que hacen que las vetas aparezcan completamente diferentes de las de otras maderas. Brown, Panshin y Forsaith (2) usan estas características para la determinación de las especies por medio de la madera.

La especie empleada en este trabajo fue clasificada por el profesor Maximino Martínez * del Instituto de Biología de la Universidad Nacional de México, por medio de sus hojas, flores y frutos, como *Fraxinus udchi*.

La madera que va a someterse a la destilación seca debe tener el menor contenido de humedad que sea posible, puesto que representa un gasto inútil del combustible que se emplea en su evaporación.

Antiguamente la madera se secaba al aire (1), pero esto hace necesario almacenar la madera por un tiempo comprendido entre 12 y 18 meses, con lo cual se obtiene madera con una humedad de 10 a 20%. Este almacenamiento supone varios miles de toneladas de madera almacenada, aun para las necesidades de una planta pequeña.

Los procesos modernos para el secado de la madera por medio de estufas (1) (que recuperan el calor de los gases desprendidos de los diferentes hogares de la destilación), han hecho posible secar la madera en lapsos de 48 a 96 horas, dejando en ella un contenido de humedad que varía entre 0.5 y 10%.

Si el secado se hace a mayor temperatura que la necesi-

* El autor agradece la valiosa colaboración del Maestro en Ciencias, Profesor Maximino Martínez y del Instituto de Biología de la UNAM, en la clasificación del fresno que empleó en este trabajo.

ria para los procedimientos anteriores, la madera seca más rápidamente, pero sufre arrastres de sustancias, lo cual origina pérdidas.

Para los efectos de la destilación destructiva de la madera y de acuerdo con los productos que de ella se obtienen, las maderas se clasifican en "maderas duras" y "maderas suaves". Las maderas suaves proporcionan altos rendimientos de resinas y de alquitranes, mientras que las maderas duras proporcionan mayores rendimientos de ácido acético y de metanol. Todas producen aproximadamente la misma cantidad de carbón.

Es necesario determinar la(s) especie(s) botánica(s) que se emplea(n) para lograr la obtención uniforme de los productos así como de la calidad de ellos.

También es necesario determinar las plagas o enfermedades y el grado de desarrollo de ellas, por los efectos (pérdidas) que pueden ocasionar.

III

PARTE EXPERIMENTAL

Carbonización.

La destilación destructiva de la madera de fresno se hizo en una retorta cilíndrica de cobre, de 26 cm. de diámetro y de 50 cm. de altura, cuya tapa se cierra herméticamente por medio de un empaque de asbesto y sujeta a la retorta por medio de 16 tornillos con tuerca.

La tapa presenta 2 perforaciones; una de 9 mm. de diámetro por la cual pasa un termopar que unido a un pirómetro registra la temperatura de los vapores dentro de la retorta; la segunda es una perforación de la cual se desprende un tubo de hierro de 32 mm. de diámetro interior y de 1 m. de longitud, que conduce los vapores hasta el condensador.

El condensador consta de un tambor de expansión compuesto de dos casquetes esféricos y de un serpentín de tubo de cobre que desemboca en una trampa para gases (pico de ganso) que permite separar la fase líquida de los vapores incondensables para después llevarlos al hogar, en donde se queman junto con el combustible. El tambor de expansión mide 7 cm. de altura y 24 cm. de diámetro. El serpentín es de

tubo de cobre de 17.5 mm. de diámetro interior, con cinco y media espirales de 25 cm. de diámetro.

El quemador tiene siete mecheros de tipo Bunsen dispuestos simétricamente sobre un tubo de hierro de 12.5 mm. de diámetro interior, doblado en forma de arco de círculo de 300° y alimentado con gas combustible doméstico (butano-propano). Se empleó un pirómetro "Heavy-duty" con escala de 0° a 1 200°C. con divisiones de 20°C.

La figura 1 representa el aparato descrito.

Los destilados de esta operación se recogieron en 3 fracciones:

La primera fracción está constituida por los vapores condensados desde el principio de la destilación hasta que aparecen los primeros vapores incondensables. La temperatura va desde 120°C. cuando principia hasta 260°C. al final de esta fase.

La segunda fracción constituida por el condensado que se recibe desde la aparición de los primeros vapores incondensables hasta la aparición de los alquitranes en forma abundante en el destilado. La temperatura se mantiene a 260°C. y sólo al final sube a 320°C.

La tercera fracción está constituida por el destilado recogido desde el fin de la segunda fracción hasta que termina la destilación. La temperatura se mantiene a 320°C.; sin embargo, cuando la destilación ha terminado se sigue calentando hasta 500°C. para coquizar los alquitranes que no se hayan desprendido del carbón.

Antes de sacar el carbón de la retorta, es necesario dejarlo enfriar, pues a temperaturas superiores de 180°C. se incendia al contacto del aire.

Todas las fracciones de las operaciones de carbonización

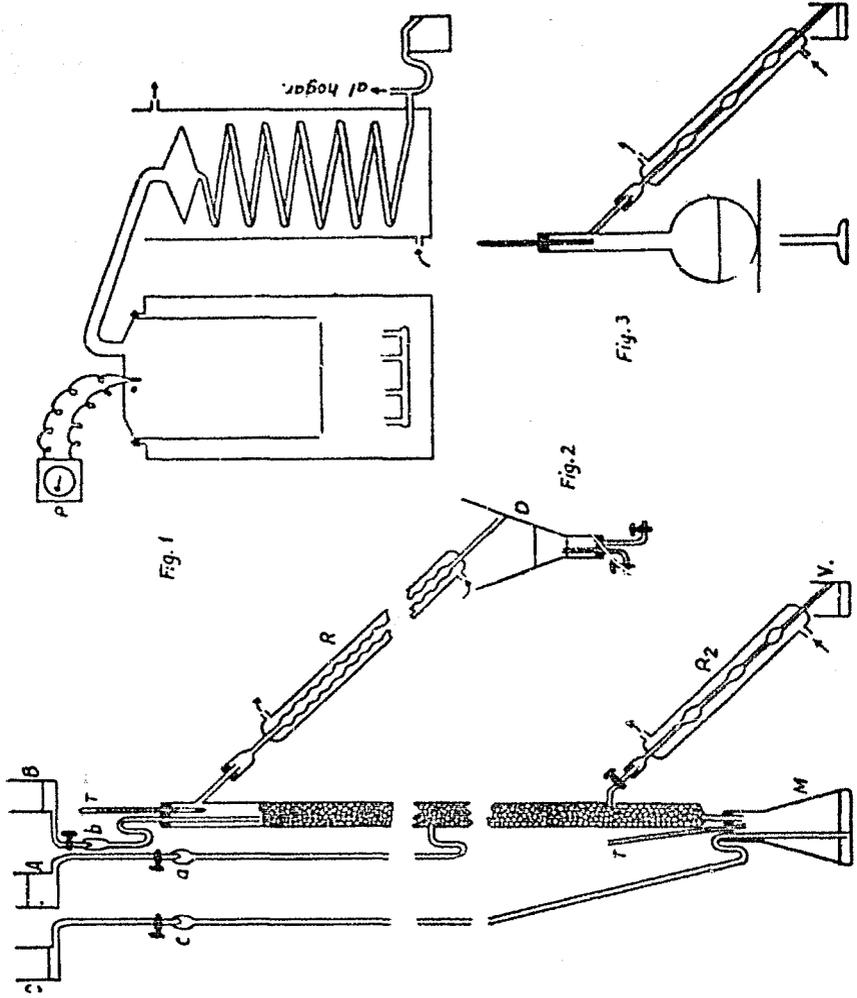


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

se mezclaron y se dejaron en reposo para decantarlas 72 horas después de la última destilación destructiva.

Estas destilaciones, así como las destilaciones fraccionadas, se hicieron a la presión atmosférica de la ciudad de México, D. F. (aproximadamente 586 mm. de mercurio).

Desalcoholización.

Las operaciones de desalcoholización y de separación (y concentración) del ácido acético, se hicieron en la columna de destilación fraccionada de operación continua que está representada en la figura 2. Este aparato consta de una columna de vidrio de 2.8 cm. de diámetro interior y 120 cm. de longitud. Está empacada hasta la altura de 109 cm. con esferitas de vidrio de 5 mm. de diámetro, atravesadas por una perforación de 1 mm. de diámetro. A 61 cm. de altura se encuentra el ducto de alimentación que es un tubo de 6 mm. de diámetro interior que inyecta el ácido piroleñoso contenido en el recipiente (A). La salida de las fracciones de punto de ebullición bajo está colocada a 116.5 cm. de altura, esto es, a 7.5 cm. de la parte empacada y comunica con un refrigerante (R) de rosario, de 16 bolas y con una camisa de agua de 80 cm. de longitud; éste a su vez conduce el destilado hasta un decantador (D) con una salida en la parte inferior y otra cuya altura puede variarse de acuerdo con la altura de la superficie de separación de los líquidos recibidos. Los productos de punto de ebullición elevado tienen una salida igual a la anterior, situada a 4.5 cm. de altura, comunicada con un refrigerante (R₂) de rosario, de 3 bolas, y con una camisa de agua de 25 cm. de longitud; al salir de él se recogen en un vaso (V). El reflujo de las fracciones ligeras se hace por la parte superior

de la columna y desde un recipiente (B) colocado arriba de ella. El reflujo de las fracciones de punto de ebullición elevado se hace desde un recipiente (C) hasta el fondo del matraz Erlenmeyer (M) situado debajo de la columna de destilación.

Los dos termómetros (T) colocados, uno en el interior del matraz y otro a la altura de la salida de las fracciones ligeras, registran las temperaturas de los vapores de las diferentes fracciones.

La velocidad de flujo, tanto de la alimentación como de los reflujos, se mide por medio de goteros de Smith (a, b, c) y se regula por medio de válvulas colocadas arriba de los goteros.

El calor se suministró por medio de mecheros Bunsen y sólo se aplicó por la parte inferior del matraz (M).

La desalcoholización del ácido piroleñoso se hizo en el aparato descrito, pero sin usar el decantador (D), ya que en este caso la fracción ligera es un líquido uniforme.

Para que la separación del metanol sea completa es necesario que las temperaturas se mantengan constantemente a 93°C. en el matraz y a 54°-56°C. a la salida del alcohol. Además, el reflujo del metanol debe ser del 80% del metanol destilado, mientras que el reflujo del ácido piroleñoso debe ser del 40% del ácido destilado.

Concentración del ácido acético.

La concentración del ácido acético se hizo por el método de Othmer (11, 12). Se efectuó en la columna descrita anteriormente y utilizando el decantador (D), puesto que en esta operación, la fracción ligera es una mezcla de agua y acetato de butilo que al condensarse forma dos capas porque los líquidos son inmiscibles.

La experiencia demostró que esta concentración se efectuaba en más alto grado cuando la alimentación era de 1.39 g. de ácido piroleñoso por minuto, el reflujo del ácido acético de 80% con respecto al destilado y el calor debe regularse de tal modo que el destilado de la fracción ligera sea una mezcla compuesta de 29.5% de agua y 70.5% de acetato de butilo. Además, esta cantidad de agua debe ser el 75.80% de la alimentación de ácido piroleñoso y el acetato de butilo inyectado debe ser igual a la cantidad de acetato que destila.

La temperatura dentro del matraz es de 93°C. al principio de la destilación, pero a medida que el ácido acético se concentra, la temperatura sube hasta 110°-113°C. cuando ha perdido la mayor parte de la humedad.

Separación del metanol.

La separación del metanol se llevó a cabo en una columna de destilación fraccionada de 45 cm. de longitud y con un empaque de esferitas de vidrio (de 5 mm. de diámetro, perforadas) hasta una altura de 30 cm. La salida de los vapores está a 35 cm. de altura.

Como esta operación se efectuó en forma discontinua, sólo se hizo un reflujo del 40% de las fracciones que destilaban.

Se obtuvieron 3 fracciones:

- 1a. Mezcla de acetona y metanol. Destila entre 50° y 55°C.
- 2a. Metanol que contiene acetona en pequeñas cantidades. Destila entre 55° y 70°C.
- 3a. Residuo de alcohol alílico, metanol y alquitranes.

Alquitranes insolubles.

Los alquitranes insolubles se destilaron con el objeto de recuperar la creosota que contienen. Esta destilación se efectuó en un matraz de destilación de 500 ml. de manera discontinua y con un refrigerante de rosario de 3 bolas y una camisa de agua de 25 cm. de longitud, como se indica en la figura 3.

Durante esta destilación los líquidos se dividieron en 2 fracciones:

1a. fracción que contiene el ácido piroleñoso remanente y los aceites ligeros de la madera. Destila entre 93° y 110°C. Al final la temperatura sube rápidamente hasta 180°C.

2a. fracción de aceites pesados que contienen la creosota. Destila entre 180° y 220°C.

Residuo que queda dentro del matraz. Es de brea con un alto contenido de productos coquizados, por lo que presenta un color negro intenso.

Para separar la creosota, los aceites pesados se disolvieron en una solución de hidróxido de sodio al 10% y como no hubiera separación de capas se procedió a evaporar a 110°C. para separar los hidrocarburos volátiles; se añadió después ácido clorhídrico diluido 1:1; se formaron dos capas de las cuales la superior es de creosota. Estas operaciones se repitieron hasta cinco veces que son suficientes para que la capa inferior no presente turbidez.

Carbón activado.

El carbón activado se obtuvo a partir de madera impregnada de una solución saturada de cloruro de zinc que después

de la carbonización se somete a un calentamiento de 900°C . durante cuatro horas.

El calentamiento se hizo en crisol de porcelana calentado por dos mecheros de tipo Bunsen.

También se hicieron pruebas de calentamiento, de carbón no impregnado de cloruro de zinc, a 1100°C . durante tres horas pero no se logró activarlo.

La determinación de la activación del carbón se hizo por decoloración de una solución (1 g. por litro) de azul de metileno.

IV

RESULTADOS

Contenido de humedad de la madera.

La humedad de la madera se determinó en muestras de 1.000 g., aproximadamente, de virutas de madera secada en estufa a 100-110°C. durante dos y media horas. Como promedio de humedad en tres muestras diferentes se determinó 12.74%.

Carbonización.

Se hicieron tres operaciones de carbonización, empleando en cada una de ellas de 5 a 6 Kg. de madera; se recogieron los destilados en tres fracciones y se determinó en ellas la acidez calculada como ácido acético, para obtener después el porcentaje de dicha acidez con relación a la madera seca utilizada (columnas 4, 5 y 6 de la tabla 1). La suma de las tres fracciones menos el contenido de humedad determinan los datos de la columna 7, sobre el destilado libre de la humedad contenida en la madera. Los rendimientos de carbón están en la columna 8. La columna con los rendimientos, obtenidos por

TABLA I

Productos obtenidos de la destilación seca de *Fraxinus udehi* a la presión atmosférica (Rendimientos sobre madera seca).

Carbonización	Fracción	Temperatura °C.	Destilado Total ...			Destilado libre de la humedad contenida en la madera %	Carbón %	Gases y Pérdidas %
			% sobre madera seca	acidez % de ácido acético				
				en el destilado %	sobre madera %			
1	1	120-260	10.6	1.5				
	2	260-320	22.0	13.6				
	3	320-500	25.9	12.1				
			58.5	10.7	6.3	43.9	38.2	17.8
2	1	120-260	9.0	2.6				
	2	260-320	23.5	13.6				
	3	320-500	15.8	11.5				
			48.3	10.7	5.2	33.8	38.6	27.7
3	1	120-260	12.2	1.3				
	2	260-320	21.4	12.9				
	3	320-500	16.8	12.8				
			50.4	10.2	5.1	35.9	38.8	25.4
Promedio:			51.4	10.5	5.5	37.9	38.5	24.0

TABLA 2

Resultados de la decantación del destilado total detenido en la carbonización del Fraxinus udehi, a la presión atmosférica (Rendimientos sobre madera seca).

Fracción	Acido piroleñoso		Alquitranes insolubles (por diferencia)		
	%	% Ac. Ac.	%	% Ac. Ac.	% Ac. Ac. sobre madera seca
Mezcla de todas	43.5	11.8	8.9	4.7	0.42

TABLA 3

Rendimientos de los productos de la destilación fraccionada del ácido piroleñoso obtenido del Fraxinus udehi a la presión atmosférica (Rendimientos sobre madera seca)

Destilación	Acido acético			Alquitranes solubles		Agua 83°-84° C.		Pérdidas de acidez Ac. Ac. %
	Destilado %	% de Ac. Ac.		Destilado %	Acidez Ac. Ac. %	Destilado %	Acidez Ac. Ac. %	
		en el Destilado	sobre madera seca					
1	9.8	90.2	3.8	9.1	19.6	—	—	1.3
2	9.6	80.1	3.3	9.1	18.6	—	—	2.0
3	10.1	91.8	4.0	9.3	16.6	72.6	0.40	1.0
4	9.1	93.1	4.0	9.3	17.7	75.6	0.28	0.94
Promedio	9.3	88.8	3.8	9.2	18.1	74.1	0.34	1.31

diferencia, de gases y pérdidas está colocada en la extrema derecha.

En la última línea de la tabla 1 están colocados los rendimientos medios de las tres destilaciones que se efectuaron.

Todas las fracciones obtenidas se mezclaron y se dejaron en reposo para separar después la capa superior que corresponde al ácido piroleñoso. La cantidad de alquitranes que forman la capa de mayor densidad se obtuvo por diferencia. Se determinó la acidez en las dos fracciones. Los resultados de la decantación están en la tabla 2.

Desalcoholización.

Las fracciones mezcladas, de las tres destilaciones, se hicieron pasar por una columna de destilación fraccionada y se obtuvo 2.3% de una mezcla metanol-acetona que destila entre 50 y 56°C.; cuando el ácido piroleñoso se ha desalcoholizado completamente, la temperatura a la salida de la fracción ligera, sube rápidamente hasta 90°C. La temperatura de los vapores dentro del matraz permaneció constante a 93°C. durante toda la destilación.

Concentración del ácido acético.

Se hicieron 4 destilaciones para la concentración del ácido acético, empleando 1 000.0 g. de ácido piroleñoso cada vez, obteniéndose un promedio de 9.3% de ácido acético de 88.8%; 9.2% de alquitranes solubles; 74.1% de agua con una acidez de 0.34% de ácido acético. Los resultados parciales de estas destilaciones se encuentran en la tabla 3.

TABLA 4

Rendimientos de los productos obtenidos de la destilación fraccionada de los alquitranes insolubles, del Fraxinus udehi a la presión atmosférica.

Destilación	Ac. Piroleñoso		Aceites ligeros	Aceites pesados	Creosota		Brea	Pérdidas
	Destilado %	Acidez Ac. Ac. %	%	%	Sobre aceites pesados %	Sobre madera seca %	%	%
1	15.7	20.0	6.4	24.4	55.5	1.2	50.6	3.5
2	17.7	17.4	3.9	23.1	53.7	1.1	52.4	3.0
Promedio	16.7	18.7	5.15	23.75	54.6	1.15	51.5	3.25

TABLA 5

Rendimientos de los productos de la destilación fraccionada de la mezcla metanol-acetona a la presión atmosférica.

Destilación	Mezcla acetona-metanol		Metanol (55°-70°)			Residuo	Pérdidas
	%	% sobre madera seca	Destilado %	Metanol en el destilado %	% sobre madera seca	%	%
Unica	15.8	0.36	78.7	91.0	1.9	2.8	2.7

Destilación fraccionada de los alquitranes insolubles.

Se hicieron dos destilaciones fraccionadas de alquitranes insolubles y se obtuvo un promedio de 16.7% de ácido piroleñoso con una acidez de 18.7% de ácido acético; 5.15% de aceites ligeros; 23.75% de aceites pesados con un contenido de 54.6% de creosota que corresponde al 1.15% del peso de la madera seca; el residuo de brea fue de 51.5% y las pérdidas totales fueron del 3.25%.

Los resultados parciales de estas destilaciones se encuentran registrados en la tabla 4.

Destilación fraccionada de la mezcla metanol-acetona.

En la destilación de la mezcla metanol-acetona se obtuvo 15.8% de una mezcla de acetona-metanol; 78.7 de metanol de 91.0% (determinado con alcohómetro) y un residuo de 2.8%. Las pérdidas totales fueron de 2.7%.

Los resultados obtenidos en esta destilación se encuentran en la tabla 5.

Carbón activado.

1 g. de carbón activado con cloruro de zinc, decoloró 50 ml. de una solución (1 g. por litro) de azul de metileno a 50°C. en 5 minutos.

1 g. de carbón de madera no impregnada de la solución de cloruro de zinc y calentado a 1 100°C. (en una fundición de metales) no decoloró 5 ml. de la solución de azul de metileno a 50°C. en 5 minutos.

V

DISCUSION

La carbonización de la madera tiene gran influencia sobre los rendimientos de los productos de la destilación seca. El rompimiento de las moléculas que constituyen la madera, es diferente cuando se hacen variar los tiempos o las temperaturas de la destilación; esto hace necesario que las operaciones se efectúen siempre de una manera uniforme para poder obtener los rendimientos máximos y una calidad uniforme de los productos que se desea recuperar.

En la tabla 1 se observa una semejanza en los rendimientos de todos los productos de las carbonizaciones 2 y 3. En la 1ª destilación se obtuvo una mayor cantidad de ácido piroleñoso que, como resultado lógico, produce un aumento en el ácido acético calculado. El rendimiento de carbón es el mismo y los gases y pérdidas disminuyeron notablemente.

Estos resultados se deben probablemente al arrastre de los destilados por los vapores incondensables.

Por la decantación del destilado de la carbonización se obtuvo (tabla 2) 43.5% de ácido piroleñoso con una acidez de 11.8% de ácido acético y 8.9% de alquitranes insolubles con una acidez de 4.7% de ácido acético (0.42% del peso de

la madera seca). El ácido acético que se encuentra en los alquitranes insolubles puede ser recuperado y, por lo tanto, estos rendimientos se sumarán a los del ácido recuperado del ácido piroleñoso.

Las condiciones aproximadas (velocidad de flujo de la alimentación de los reflujos, así como la cantidad de calor suministrado) necesarias para la concentración del ácido acético en la columna de destilación fraccionada se determinaron haciendo destilaciones de ácido acético industrial diluido en agua hasta obtener una acidez (10-11%) semejante a la del ácido piroleñoso obtenido en la carbonización de la madera. Después se hicieron tres destilaciones preliminares, usando 500 g. de ácido piroleñoso cada vez, para determinar las condiciones óptimas especificadas en el capítulo III.

Como los reflujos y la alimentación se efectúan a muy baja velocidad, ocurrieron taponamientos en los tubos de la alimentación. Cuando sucedía esto era necesario disminuir el reflujo de acetato de butilo y la cantidad de calor para evitar que la fracción ligera arrastrara ácido acético. Estos taponamientos no ocurren con frecuencia.

En la tabla 3 se observa que los rendimientos de ácido acético recuperado del ácido piroleñoso son aproximadamente del 4.0% del peso de la madera seca y que el agua separada contiene una acidez máxima de 0.4% de ácido acético.

En las dos primeras destilaciones el agua se fue analizando, tan pronto como se recibía (en pequeñas porciones), y no pudo registrarse la cantidad recibida ni el promedio de acidez.

La acidez de los alquitranes solubles se debe a los ácidos con punto de ebullición superior al del ácido acético, que contiene el ácido piroleñoso. Como estos alquitranes representan

el 9.2% del ácido piroleñoso, las variaciones en la acidez determinada son de menos de 0.27% y puede considerarse que no hay diferencia en los resultados de las diferentes destilaciones.

En la destilación 2 aparece una pérdida de acidez mayor, y como consecuencia un rendimiento menor de ácido acético; esto se debe a los taponamientos de la alimentación que en este caso ocurrieron frecuentemente. Los análisis del agua determinaron una acidez entre 0.4 y 0.6% de ácido acético.

La destilación fraccionada de los alquitranes insolubles se llevó a cabo en un matraz de destilación de 500 ml., en el cual se destilaron 200 g. cada vez. No pueden usarse más de 200 g. y debe calentarse poco a poco hasta que terminan de destilar el ácido piroleñoso y los aceites ligeros porque la separación de ellos se efectúa de manera tumultuosa. Después de esto, la temperatura sube rápidamente hasta 180°C. y la destilación continúa fácilmente.

En esta destilación la diferencia más notable se encuentra en los rendimientos de los aceites ligeros. El ácido acético es aproximadamente igual en las dos destilaciones. Los residuos de brea y las pérdidas son semejantes.

Solamente se hicieron dos destilaciones porque los alquitranes se adherieron a las paredes del recipiente en el que se hizo la decantación y no pudieron transvasarse más de 400 g.

En la separación de la creosota es difícil ver la separación de los líquidos en las primeras dos neutralizaciones y cuando se emplea ácido clorhídrico, cuando se agrega en exceso, la capa de creosota se va al fondo y sobrenada la de ácido.

La destilación fraccionada de la mezcla metanol-acetona se efectúa fácilmente. El reflujo se comenzó a hacer lenta-

mente y se aceleró hasta sobrepasar ligeramente la velocidad necesaria para mantener la temperatura a 50°C. a la salida de los vapores, al principio de la destilación.

La destilación se hizo una sola vez con 200 g. de la mezcla metanol-acetona, porque esta fracción fue muy pequeña y no permitió hacer otra más.

El carbón activado se obtuvo de pequeñas muestras de madera que se impregnó de una solución concentrada de cloruro de zinc, se carbonizó y se calentó a 900°C durante cuatro horas.

No se obtuvo, impregnando de cloruro de zinc la madera que se destiló para facilitar la determinación de los rendimientos de los otros productos.

Los datos que se encontraron sobre la destilación destructiva de la madera de fresno, obtenidos por Hawley (Wise 17) utilizando algunas especies estadounidenses, aparecen en la tabla 6, al lado de los obtenidos en este trabajo.

El estudio comparativo de ellos demuestra que:

Los rendimientos de ácido piroleñoso, carbón y alquitranes insolubles son ligeramente menores en la destilación de *Fraxinus udehi*.

Los rendimientos de metanol son iguales para el *Fraxinus udehi* y "fresno negro", pero son superados en un 5% por los rendimientos de la destilación de ramas de "fresno verde".

La acidez total determinada en los destilados de el *Fraxinus udehi* es de 5.3% menor que la de "fresno negro", pero es 10% mayor que la acidez determinada en las otras especies.

Los rendimientos de ácido acético obtenido del *Fraxinus udehi*, son superiores a los obtenidos por Hawley en todas las destilaciones. Aun son superiores a los que obtiene Hawley usando sólo madera central (corazón) de "fresnos blancos".

TABLE 6

Comparación de los resultados obtenidos en la destilación de madera de *Fraxinus udehi* con los obtenidos por Hawley en la destilación de algunas especies de fresnos estadounidenses.

Especie	Ac. Piro- leñoso, li- bre de la humedad contenida en la ma- dera %	Acidez total %	Acido acético			Metanol %	Carbón %	Alquitranes Insolubles %
			en la madera central %	en la albura %	Prome- dio %			
Fresnos: verde, azul y amarillo.	31.3	4.39				1.67	43.4	9.6
Fresno negro	34.6	5.40				1.91	39.3	10.2
Fresno verde (ramas)	30.7	4.51				2.02	40.4	10.1
<i>Fraxinus udehi</i>	29.9	5.11			3.8	1.9	38.5	8.9
Fresno blanco 1			3.23	2.31	2.77			
Fresno blanco 2			3.70	2.66	3.18			

Los números de los fresnos blancos indican número de muestra de Hawley.

VI

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1a. La destilación de la madera (brazuelo) de fresno (*Fraxinus udchi*) se efectuó de la manera siguiente:

- Carbonización de la madera (Destilación destructiva).
- Decantación del destilado.
- Desalcoholización del ácido piroleñoso.
- Destilación fraccionada de la mezcla metanol-acetona.
- Destilación fraccionada del ácido piroleñoso.
- Destilación fraccionada de los alquitranes insolubles y separación de la creosota que contienen.
- Obtención del carbón activado.

2a. En la carbonización de la madera de fresno se obtuvo un 37.9% de carbón como único producto terminado. Los gases se queman en el hogar y los líquidos destilados se decantan para someterse a destilaciones fraccionadas.

3a. Por decantación del destilado se obtuvieron 43.5% de ácido piroleñoso con una acidez de 11.8% de ácido acético y 8.9% de alquitranes con una acidez de 4.7% de ácido acético.

4a. En la desalcoholización del ácido piroleñoso se obtuvo 2.3% de la mezcla de metanol-acetona.

5a. Por la destilación fraccionada de la mezcla metanol-acetona se recuperó el 1.9% de metanol, calculado en relación con el peso de la madera seca utilizada y 0.36% de una mezcla de acetona-metanol.

6a. El ácido acético recuperado por la destilación fraccionada del ácido piroleñoso por el método de Othmer, es el 3.8% del peso de la madera seca.

7a. Recuperando el ácido acético de los alquitranes insolubles, el ácido acético total es el 4.1% del peso de la madera seca utilizada.

8a. En la destilación fraccionada de los alquitranes insolubles se obtuvo 23.75% de aceites pesados que contienen 54.6% de creosota (1.15% del peso de la madera seca).

9a. Se obtuvo carbón activado, impregnando la madera con una solución saturada de cloruro de zinc y calentando el carbón a 900°C. durante cuatro horas.

VII

BIBLIOGRAFIA

1. Armour Research Foundation. Chicago. *Productos Forestales*. Banco de México, S. A. México. 1-75, 1950.
2. BROWN H. P., PANSHIN A. J. y FORSAITH C. C. *Textbook of Wood Technology*. Mc. Graw-Hill Book Co., Inc., N. York. 33-90, 376-379, 606-610, 1949.
3. BROWN N. C. *Timber Products & Industries*. John Wiley & Sons, Inc., N. York, 153-168, 1949.
4. DUMESNY P y NOYER J. *Wood Products Distillate & Extracts*. D. Van Nostrand Co., Inc., N. York. 12-150, 1921.
5. HARPER B. W. *Wood Distillation Industry*. Roger's Industrial Chemistry. D. Van Nostrand Co., Inc. 1, 667-700, 1942.
6. HAWLEY L. F. *Hardwood Distillation Industry*. Chem. & Met. Eng., 25, 137-138, 195-211, 237-246, marzo 1922.
7. KLAR M. *The Technology of Wood Distillation*. Chapman & Hall Ltd. Londres, 1923.
8. LANGE N. A. *Handbook of Chemistry*. Handbook Publishers, Inc. Sandusky, Ohio, 1949.
9. MARTÍNEZ M. *Las Plantas más útiles de la República Mexicana*. Ediciones Botas. México, 169-171, 1928.
10. MARTÍNEZ M. *Catálogo de Nombres Vulgares y Científicos de las Plantas Mexicanas*. Ediciones Botas. México, 187-188, 1937.
11. OTHMER D. F. *Acetic Acid & a Profit from Wood Distillation*. Chem. & Met. Eng. 42, 647-650, julio 1935.
12. OTHMER D. F. *Separation of Water from Acetic Acid by Azeotropic Distillation*. Ind. & Eng. Chem., 27, 250-255, marzo 1935.
13. PANSHIN A. J., HARRAR E. S., BAKER W. J. y PROCTOR P. B. *Forest Products*. Mc. Graw-Hill Book Co., Inc. N. York. 377-401, 1950.
14. PARTINGTON J. R. *A Textbook of Inorganic Chemistry*. Mc. Millan & Co., Ltd. Londres. 599-602, 1950.

15. **STANDLEY P. C.** *Trees & Shrubs of México*. Government Printing Office. Washington, 23, 4, 1133-1136, 1924.
16. **TIEMANN H. D.** *Wood Technology*. Pitman Publishing Corp. N. York, 58-77, 286-290, 1944.
17. **WISE L. E.** *Wood Chemistry*. Reinhold Publishing Corp. N. York. 5-100, 679-695, 1944.
18. **WISE L. E. y JAHN E. C.** *Wood Chemistry*. Reinhold Publishing Corp. N. York, 1, 99-131, 369-540, 2. 826-851, 1138, 1214-1237, 1952.
19. **YANTORNO J. A.** *Tratado Práctico sobre la Industria de la Destilación de Leña y sus Derivados*. Imp. Isely & Cía. Buenos Aires, 1933.