

1941
XI

OBTENCION DE PRODUCTOS QUIMICOS
DE ESPECIES FORESTALES
DE LA PROVINCIA DEL NEUQUEN

OBTENCION DE TREMENTINA Y COLOFONIA
A PARTIR DE LOS DESPERDICIOS DE MADERA
Y LOS PROCESOS SOLVENTES Y A VAPOR



Secretario General del Consejo Federal de Inversiones

Ing. Juan José Ciáccera

Dirección Cooperación Técnica
Ing. Susana Blundi

Autor: R. C. Palmer

Responsable: Ing. Jorge Baldoni

Traducción: Ing. Alicia Rodríguez
Ing. Graciela Seigelchifer

Obtención de Trementina y Colofonia a partir de los desperdicios de madera y los procesos solvente y a vapor

R.C. Palmer, Newport Industries, Inc.
Pensacola, Fla.

El vapor y el solvente en la industria de los naval stores tuvieron sus comienzos hace veinte años. Hasta ese momento la única fuente de trementina y colofonia eran los bosques de pino de hoja larga.

Las maderas eran rápidamente cortadas por los aserraderos, y la necesidad de re-forestación si bien era reconocida no era practicada. Estos hechos giraron la atención de los químicos e ingenieros hacia una potencial oferta de trementina y colofonia, no se conocía la exacta cantidad pero era obviamente grande. Esta fuente era la resina grasosa (de madera) dejado atrás por la misma destrucción de los bosques de pino.

El poder proyectar métodos exitosos de elaboración de estos productos potenciales implicaría la posible limpieza de grandes áreas de tierra para fines agrícolas a bajo costo.

Las actuales plantas en operación del proceso a vapor y solvente poseen una capacidad total de alrededor de 2000 toneladas de desperdicio de madera de pino por día. El mantener estas plantas en operación a capacidad completa requiere de la limpieza de 200.000 acres de bosque talado por año.

Las plantas están localizadas en Georgia, Florida, Alabama, Mississippi, y Louisiana. Esta rama de la industria de los naval stores, reducido en el número de plantas en operación, se desarrolló desde un comienzo más o menos crudo hasta una industria de ingeniería química técnica, involucrándose en un capital de inversión de 15 millones de dólares, y produciendo alrededor del 15% del total de las naval stores en los EE.UU.

La materia prima es preferentemente recolectado de las tierras de los bosques que han sido talados durante un tiempo considerable. La madera vieja es más resinosa por la simple razón de haber resistido a la putrefacción debido a su alto contenido de resina. Los troncos están con frecuencia listos para su recolección sin ninguna preparación mecánica. Grandes troncos de árboles son reducidos a tamaño manual por el hacha. Las cepas, que constituyen del 60 al 70% de los desperdicios de madera total son sacados con "pullers" para cepas en los que se requiere una reducción del tamaño para facilitar su manejo, o bien se saca las cepas del piso por medio de explosivos. Si esta última operación se hace correctamente, el material no requiere de una mayor reducción.

La madera se transporta por vagón, camión, o rail road de acuerdo con la proximidad de las plantas.

Relativamente grandes stocks de madera se mantienen en las plantas en caso de cualquier interrupción en el suministro, debido a condiciones climáticas desfavorables u otras condiciones inusuales. La materia prima se vende enteramente sobre un peso base en lugar de una unidad cordón común debido a su forma irregular. No todo el desperdicio de madera de pino es aceptable, existiendo una graduación y elección de acuerdo con el contenido de resina visible.

Proceso general

El primer paso en la elaboración es la preparación de la madera para el proceso. La reducción a un tamaño comparativamente pequeño es esencial para la buena recuperación de los productos y esto generalmente va acompañado de una operación de doble quebranto y triturado. Esto proporciona, una gran proporción de astillas de tipo "splinter", siendo las piezas más grandes de aproximadamente 0,25 pulgadas de diámetro y 1,5 pulgadas de largo. Estas astillas contienen largos conductos de resina, que es una condición que no conduce en sí misma a una mejor recuperación de la colofonia. Se ha estudiado el preparar la madera de otras formas, como el chipeo

a lo largo de las vetas, como la preparación de pulpa de madera, o raspado de la madera a lo largo de las vetas, e incluso rompimiento mecánico a altas temperaturas. Los objetivos de garantizar los conductos de resina cortos y una eficiencia de extracción más alta. La preparación de quebranto y triturado es la que más se practica por su mayor economía.

Las astillas preparadas son transportadas desde las áreas de almacenamiento y directamente desde las máquinas de reducción en los recipientes de procesamiento. Estos son tanques de varios tamaños, y forma con "steam coil" y algunos medios para introducir el vapor vivo.

Las astillas se mantienen sobre una base perforada falsa bajo la cual el vapor vivo entra.

Los recipientes de procesamiento de hierro o acero poseen una depreciación debido a los vapores de ácido acético de la madera, y hace pocos años se han hecho en algunas plantas reemplazantes con aleaciones de acero inoxidable resistentes al ácido.

El primer paso en el procesamiento es la separación de la masa del aceite volátil presente en la madera por medio de la destilación a vapor. El vapor se introduce por la base del recipiente, el vapor y los vapores del aceite pasan a través de la tapa hacia los condensadores, y el condensado corre hacia los separadores de gravedad automática. El control técnico del proceso comienza con el paso de vapor. El vapor puede ser saturado o super calentado, y la operación se conduce bajo presión baja, moderada o alta, dependiendo de los resultados deseados.

La vaporización se continúa hasta un punto de economía del vapor al determinar la proporción de aceite a agua en el destilado.

La extracción de colofonia de las astillas vaporizadas es el segundo paso de la operación.

El contacto con el vapor sirve para calentar la madera y sacar a la superficie una porción de colofonia, haciéndolo así fácil para la extracción.

La extracción es, en la mayoría de los casos, de tipo contracorriente. Muchas unidades de extracción, conectadas en series, están cada una en un paso de la operación, la primera es la última que se pone en ciclo y recibe el extracto saturado en forma más cercana, mientras que la última que estuvo bajo el extracto la mayor cantidad de tiempo recibe un lavado final de solvente fresco. Existe una gran variación en los detalles de esta operación en las diferentes plantas, pero el principio general es el de tratar a las astillas con aplicaciones sucesivas de solvente hasta que la extracción de la colofonia sea económicamente completa.

La eficiencia de la extracción está gobernada por un número de factores. Esto incluye la preparación de las astillas, la eliminación de la basura, la duración de la operación, y el volumen del solvente empleado.

Esto no implica que sea más ventajoso obtener el rendimiento más grande. Cada planta individual debe producir correcto balance de operación de eficiencia contra los egresos totales.

El tipo de solvente ha sido objeto de mucha investigación y numerosas patentes, pero en el presente la mayoría de las plantas emplean una nafta de petróleo que ebulle entre los 100 y los 150°C.

Después de la extracción el solvente libre es eliminado por bombeo o drenaje, y las astillas son sometidas nuevamente a destilación a vapor. La mayoría del solvente es recuperado por separación de la colofonia a partir del extracto y esto junto con el solvente extraído en la destilación final a vapor de las astillas, es empleado para la extracción. En una planta bien diseñada con una supervisión mecánica buena, la eficiencia de la extracción es alta.

Uno de los más recientes descubrimientos en conexión con esta nueva fuente de suministro de trementina y colofonia que jugó una importante parte en el desarrollo de la nueva industria fue el hecho que de la madera resinosa se pudiera extraer un producto de pino no producido por el árbol de pino vivo. Esto era el aceite de pino destilado al vapor. (steam-distilled pine oil).

Trementina

Los aceites que son extraídos en una destilación primaria de las astillas consisten esencialmente en trementina y aceite de pino en proporciones variables, de acuerdo con las condiciones de vaporización. Esta mezcla, llamada "Trementina cruda", es la única fuente de trementina. El refinamiento de la trementina consiste en un tratamiento químico y una destilación fraccionada. La acción química es uno de los contactos con el alcali y puede conducirse por agitación con una solución moderadamente fuerte soda cáustica o ceniza de soda anterior a la destilación, o durante la destilación en sí misma. Por este tratamiento cualquier ácido de la madera, como el fórmico y el acético, es neutralizado, y los componentes de olor desagradable son polimerizados.

El refinamiento fraccional es conducido por vapor o por destilación seca a través de columnas diseñadas de fraccionamiento, en este último caso bajo presión reducida. La trementina de calidad garantizada y de acuerdo con las estrictas especificaciones se hace por un cuidadoso laboratorio y un control de planta de la operación.

Aceite de Pino

Después de obtener la fracción de trementina, se continúa con la destilación del aceite crudo para extraer el aceite de pino. La única parte del aceite de pino total extraído de la madera se obtiene en esta operación. Donde la nafta de petróleo se emplea como solvente de colofonia, el balance del aceite de pino es extraído del solvente.

En el refinamiento del aceite de pino por destilación a vapor, el standard normal del aceite posee un color "straw" brillante característico. El aceite de pino agua-blanca se hace con fines especiales por una redestilación del aceite con vapor sobre alcali o por destilación fraccional seca al vacío.

El aceite de pino destilado al vapor contiene un bajo porcentaje de hidrocarburos de terpeno que ebullen por encima de la trementina pero principalmente lo son los alcoholes de terpeno terciarios, como el alfa-terpineol, también contiene alcoholes de terpeno secundarios, feudrol y borneol, junto con una pequeña cantidad de eter fenol, metil chavicol.

Aceites Intermedios

El aceite total extraído de la madera de pino no es del todo trementina y aceite de pino. Otros hidrocarburos de terpeno, como el limoneno, dipenteno, terpineno, y terpinoleno, son también extraídos de la madera de pino. Estos hidrocarburos del terpeno poseen un nivel de ebullición entre el pineno, el cual es el principal componente de la trementina, y el aceite de pino, y el aceite, que puede ser extraído en el refinamiento de la trementina cruda o separado durante el fraccionamiento del aceite de pino. Estos aceites intermedios se han transformado en productos standards de la industria ya que son valiosos solventes para fines especiales.

Colofonia de la cepa de pino

Volviendo al proceso de extracción, el extracto de colofonia se deja caliente en el recipiente de extracción. La cantidad de colofonia en el extracto varía considerablemente con los diferentes métodos de operación y puede ser tan bajo como 40 o tan alto como 1.25 libras de resina por 100 galones.

Este extracto es primero refinado a fin de sacar las resinas oxidadas que son solubles al calor, pero insolubles en el extracto

frio, y también para separar cualquier materia extraña, como la balsa de madera fina. La operación produce un extracto filtrado frio y garantiza una colofonia perfectamente limpia.

La colofonia es extraído del extracto por evaporación del solvente. Esto es acompañado de destilación seca bajo presión reducida en un evaporador tipo film o por destilación a vapor en un simple destilador o por combinación de estos métodos.

En todos los casos, sin embargo, la extracción final o completa del solvente y otros aceites del residuo de colofonia es conducido bajo condiciones cuidadosamente controladas a fin de asegurar la obtención de una colofonia de la calidad deseada. Después de la extracción completa del solvente, la colofonia líquida está lista para ser transportada a los contenedores.

Rendimientos de los Productos

Los rendimientos de los productos primarios, trementina, aceite de pino, y FF colofonia de cepa son naturalmente dependientes del contenido de resina de la madera tratada, que varía según la localidad, y la eficiencia de la planta. El promedio de extracción es de 6 galones de trementina, 1,6 galones de aceites intermedios, 4, 5 galones de aceite de pino y de 350 a 400 libras de colofonia FF por tonelada de madera estacionada al aire.

Purificación de la colofonia de Cepa

La colofonia de cepa elaborado de esta forma es baja en la escala de grado.

Empezando por el grado más bajo, la colofonia de resina es graduada como P, E, F, G, H, I, K, M, N, WG, WW, y X. La colofonia de cepa se gradúa la FF entre E y F sobre la escala de resina -la colofonia natural extraída de la cepa posee un característico color rojizo por luminosidad transmitida.

Además de su distintivo color (visible) posee otras propiedades que lo marcan como diferente de los correspondientes grados de la colofonia de resina. Su punto de fusión y número ácido son más bajos, y el valor ester es menor al promedio de colofonia de resina. También posee características de color además del color visible. La colofonia de cepa F.F. contiene pigmentos amarillos y marrones enteramente ausentes en todos los grados de la colofonia de resina. Esto se observa cuando se hace jabón o paper size o cuando se le emplea como base para barnices y esmaltes. La identidad de pigmentos no es conocida, si bien su estructura química es parcialmente comprendida. Parecen formas oxigenadas de ácido abiético o ácido abiético hidroxyl o ésteres oxyl hidroxyl de ácido abiético.

Existen muchos usos para la colofonia donde el color, sea o no visible, no es importante, es obvio que las propiedades de este limitan considerablemente su campo de utilidad. Puede comprenderse porqué la purificación y dicolorización de la colofonia de cepa natural acupó la atención de los tecnólogos en ese campo desde un principio. Sin embargo, fue hace 5 o 6 años que los métodos exitosos de refinamiento de la colofonia de cepa se desarrollaron. Un método de purificación actualmente en uso posee su base en el hecho que, cuando la colofonia se disuelve en solventes de petróleo, un número de compuestos orgánicos inmiscibles con el solvente de colofonia poseen una acción solvente selectiva sobre los componentes coloreados oscuros.

Un gran número de materiales, como el petróleo y aceites vegetales son comunmente decolorizados por absorbentes, tales como carbonos y arcillas, y durante muchos años se conoció la dicolorización de la colofonia por la tierra fuller. Si bien la industria al petróleo empleó exitosamente la acción decolorante de la tierra fuller para el refinamiento de aceites lubricantes por algunos años, no hubo hasta ahora una aplicación comercial de este medio para purificar la colofonia. Este proceso es el que se emplea en las plantas de refinamiento de la colofonia de New Port Industries, Inc. en Pensacola. Resulta interesante una descripción detallada de este

proceso y su desarrollo.

En el caso de los aceites lubricantes de petróleo, la cantidad total de material que es capaz de absorción por tierra o que es necesario para extraer en orden suficiente para mejorar el color, comprende una proporción relativamente pequeña de aceite. Una pequeña cantidad de tierra purificará una considerable cantidad de aceite. En el caso de la colofonia de cepa, la cantidad total de material que debe ser extraído para elevar el grado de FF a WW es del 25% por peso de colofonia.

Así como una arcilla activa, seca, normal se satura con impurezas cuando alrededor del 10% por peso de tierra ha sido absorbido, puede verse con rapidez que para purificar la colofonia, así como la colofonia de cepa, se requiere de una alta porción de tierra a colofonia, de hecho algunas veces más tierra que colofonia. La filtración o percolación en lugar de contacto ofreció el único método posible ya que la cantidad de tierra requerida en relación a la colofonia no era grande. Se hace que la tierra haga la máxima cantidad empleando una operación ciclo.

El proceso de purificación de la colofonia con tierra es bastante simple. Un líquido de colofonia FF normalmente listo para el envasado es redisolto hasta el 15 o 20% por peso solución en nafta de petróleo libre de terpenos, enfriada, y lavado con agua para coagular insolubles suspendidos, y se deja permanecer hasta que toda el agua se asienta (se saca). El grado o grados de purificación deseada es controlado enteramente por la cantidad de colofonia o volumen de solución de colofonia pasados a través de la tierra.

Un análisis del material absorbido en los estratos progresivos de la filtración muestra claramente la naturaleza de la absorción selectiva. Se ha visto un intercambio y un desplazamiento del material absorbido por la tierra. Cuando la solución de colofonia es filtrada a través de tierra fresca, seca, el primer material obtenido del filtro es el solvente que contiene poco y nada de colofonia.

nia, es decir, todo el material resinoso ha salido (taken up). Pero a medida que la filtración procede, la concentración de colofonia en el filtrado aumenta y el material absorbido gradualmente cambia de todo colofonia a todo impurezas.

La colofonia decolorizada se obtiene por evaporación del solvente de la solución filtrada, y el solvente se extrae para re-uso.

Después la tierra se satura con impurezas, sobrellevan un tratamiento de revivificación. La operación de revivificación es probablemente la parte más importante del proceso, desde el punto de vista de la eficiencia de la tierra, y el costo del proceso, porque la tierra y el solvente de revivificación son, excepto por pequeñas pérdidas inevitables del solvente de colofonia, las únicas materias primas empleadas.

Se estudiaron un gran número de materiales de revivificación pero lo más práctico demostró ser una solución de ethyl alcohol en nafta de petróleo, siendo el alcohol suficientemente anhidro para prevenir la separación del solvente de petróleo.

La cantidad de alcohol en la solución de alcohol-nafta es de alrededor del 25% por volumen. Esta es la concentración obtenida cuando el alcohol está completamente extraído por destilación fraccionada de una solución diluida alcohol-nafta de petróleo.

Cuando un filtro es sacado del ciclo de decolorización listo para la revivificación, está lleno de solución de colofonia. Esta solución es primero desplazada con nafta tibia, paso al filtro siguiendo el ciclo. La nafta es desplazada con suficiente alcohol-nafta para llenar el filtro, el solvente es introducido a través de un precalentador justo bajo el punto de ebullición.

La extracción del pigmento absorbido es rápida y completa de tal forma que la introducción del solvente de revivificación es inmediatamente seguida por nafta en ebullición para lavar el solvente

de revivificación que contiene cuerpos de color que han sido extraídos de la tierra. El extracto y lavado con recolectados en el mismo recipiente.

El alcohol es extraído para re-uso por destilación fraccional del extracto combinado y lavado.

La nafta residual es destilada y las impurezas son extraídas como resina negra.

Se realizó una gran economía en el uso del alcohol al hacer uso del ciclo principal en la revivificación, desde que la cantidad de impurezas aptas para la extracción en cualquier filtro no era suficiente para saturar el solvente de alcohol-nafta.

La revivificación de la tierra por este proceso es tan exitosa que cualquier instalación comerciada donde la tierra fuller se emplea como agente de colorante. Económicamente la tierra duraría indefinidamente.

Un accidente mecánico ocasional en las pantallas necesita de un reemplazo. Una vida de 750 revivificaciones es un promedio en una planta actual.

La planta de Pensacola, actualmente elabora colofonia grado I como el grado pálido más bajo y también produce todos los grados más pálidos, K, M, N, WG, WW, y X.

Procesos Especiales

La elaboración de una variedad de productos especiales para usos especializados ha sido un desarrollo natural en la elaboración de productos primarios, trementina, aceite de pino y colofonia. Estos productos modificados y secundarios se hacen por varios tratamientos físicos y químicos por ej. la trementina es la fuente del pino puro por destilación fraccionado adicional. Los alcoholes terciarios

rios en el aceite de pino pueden ser sometidos a deshidratación química para producir hidrocarburos de terpeno. La colofonia rápidamente se combina con hidróxidos de metales alkali, como alcalinizada, caústica, etc. ya sea por fusión a temperaturas moderadamente altas o en solución de nafta a temperaturas más bajas. Como la colofonia es apta en forma líquida y en solución durante el proceso de extracción, las colofonias alcalinizadas o gloss oils los que son soluciones de colofonia alcalinizada, y las colofonias que contienen los jabones de potasio o sodio solubles en agua de los ácidos de colofonia se producen, rápidamente en el curso de la elaboración de la colofonia.

La forma leve del ácido abiético es preponderante en la colofonia de cepa. Se sabe esto por el hecho que la rotación optical específica está cerca de cero más o menos (plus or minus). Esta forma de ácido es menos apta para muchos fines que su isómero dextro. La transformación del leve a la forma dextro es acompañada por el calentamiento de la colofonia a temperatura moderadamente alta, y este tratamiento es un proceso especial frecuentemente realizado en conexión con la elaboración de la colofonia de cepa.

Utilización de la madera extraída

En una operación bien balanceada, el vapor total y los requerimientos de poder pueden ser suministrados rápidamente por la madera extraída y es utilizada en todas las plantas con este fin. La posible utilidad de este material para algún fin excepto el de combustible constituye el objeto de mucha investigación.

Un campo lógico de investigación ha sido la pulpa kraft, si bien el valor de reemplazo como combustible lo hace más barata como materia prima que como madera viva, los resultados de los estudios no han ido muy lejos.

Los productos fibrosos del tipo pulpa mecánica general han sido otro campo de utilización con resultados más prometedores. La pri-

mera unidad comercial de dicha operación se encuentra en la planta de New Port Industries, Inc., en Pensacola.

Las astillas son en principio tamizadas para separar la basura y suciedad y luego son puestas en una serie de operaciones y procesos. La pulpa resultante en conclusión húmeda se forma en largas hojas y luego es transportada con cuidado hacia secadores continuos controlados.

El material final hecho en varios espesores del 0,125 al 1,75 pulgadas es brillante, fuerte y resistente al calor. El producto es vendido bajo el nombre comercial de temlok por la Armstrong Dork Company la que está también interesada junto con la Newport Industries Inc. en esta empresa. Temlok encontró una gran variedad de usos para el aislamiento y fines de construcción.