

Obtención de ácidos grasos por oxidación catalítica de parafina refinada a escala piloto

ANA DAMIÁN, GIOVANNI BUSTAMANTE Y SIMÓN NOBILE
Escuela de Ingeniería Química
Universidad Metropolitana

Resumen

El trabajo tuvo por finalidad estudiar la oxidación catalítica de un hidrocarburo parafínico a nivel piloto bajo ciertas condiciones de operación variables para caracterizarlo en función de su oxidación relativa, con el objeto de obtener productos, de la categoría de ácidos grasos, que a nivel industrial resultan económicamente atractivos.

Para ello se realizaron estudios de oxidación en tres escalas diferentes: laboratorio, semipiloto y piloto, las cuales permitieron estudiar el avance de la reacción en función a las condiciones de operación y obtener factores de escalamiento. Cabe destacar que tanto la temperatura de reacción, el tipo de catalizador y su porcentaje con respecto a la cantidad de materia prima a utilizar se mantuvieron constantes en cada una de las pruebas. Además de las pruebas realizadas en cada una de las escalas, se realizaron los diseños y construcción de los elementos de agitación, enfriamiento, dispersión del gas, calentamiento del reactor y elementos de medición de temperatura y presión para el reactor piloto.

El producto de reacción fue sometido a pruebas de Índice de Acidez (TAN) y espectroscopía Infrarrojo con el fin de verificar los resultados obtenidos. En cada una de las escalas estudiadas se observó que la calidad del producto final aumenta con el flujo volumétrico de aire y con la velocidad de agitación hasta un punto de máxima conversión y luego desciende, pudiéndose obtener los factores de escalamiento de estas variables. Las condiciones de operación a nivel piloto que generaron el producto bajo especificación establecida ($TAN > 50$) fueron: temperatura: 130°C, tiempo de reacción: 10h, caudal de aire: 80 l/min y velocidad de agitación: 250 RPM. La temperatura de reacción, la velocidad de agitación, el flujo de aire, el tiempo de reacción y el catalizador, fueron variables operativas determinantes en la oxidación del hidrocarburo parafínico estudiado en fase líquida.

Palabras claves: Oxidación catalítica, hidrocarburo parafínico, ácidos grasos, catalizador, reacción.

Abstract

This paper studies a pilot-level catalytic oxidation of a paraffin hydrocarbon

under certain variable conditions of operation. The objective was to characterize its relative oxidation to obtain products in the fatty acidic category with economic profitability for industrial production.

Oxidation studies were carried out in three scales — laboratory, semi-pilot and pilot. These allowed to obtain scaling factors and observe the advance in the reaction in relation to the operation conditions. The reaction temperature, the type of catalyzer and its percentage in the amount of raw material were kept unchanged in all tests.

Apart from the tests made at each of the scales, the study included the design and construction of elements for agitation, cooling, gas dispersion, and reactor heating as well as elements for the measuring of temperature and pressure of the pilot reactor.

The results of the reaction underwent acidity level (TAN) and infra-red spectroscopy tests for verification. In each scale, the tests revealed that the quality of the product increases with the volumetric air flow and the agitation speed to the maximum conversion point. It then decreases, showing the scaling factors of these factors. The pilot operation conditions resulting in the product under the established specification (TAN > 50) were: Temperature: 130°; reaction time: 10 hours; air flow: 80 l/min.; agitation speed: 250 rpm.

Reaction temperature, agitation speed, air flow, time and the catalyzer were determinant operation variables in the oxidation of the paraffin hydrocarbon studied in the liquid phase.

Keywords: Catalytic oxidation, paraffin, fatty acid, catalyzer, reaction.

Introducción

Generalidades sobre los hidrocarburos parafínicos

Los crudos pueden clasificarse dependiendo de los tipos de hidrocarburos que ellos contengan. Así, se pueden presentar crudos de carácter parafínico, nafténico, olefínico y aromático.

Generalmente, cuando se dispone de un crudo de carácter parafínico, uno de los objetivos a perseguir en la refinación de éste, es obtener cierta cantidad de parafina refinada, la cual posee un sinfín de usos en la industria. Sin embargo, junto con esta parafina refinada, también se obtienen varias fracciones, denominadas bases parafínicas, las cuales cuentan con características similares a las de la parafina, y también tienen ciertos usos en la industria. La oxidación de estas bases parafínicas se utiliza en la producción de ácidos grasos, que posteriormente pueden ser saponificados para la producción de revestimientos anticorrosivos, fabricación de resinas, etc. Estas bases parafínicas difieren de la parafina refinada, en la pureza, el peso molecular, el contenido de aceite, el punto de fusión y otras propiedades físicas.

El petróleo crudo, tal como llega a la refinería, se somete, primero a un proceso de destilación. Por sus puntos de ebullición, las parafinas aparecen en fracciones que varían, desde el gasóleo pesado hasta aceites lubricantes pesados. La mayor parte de la parafina aparece en una fracción relativamente ligera llamada destilado parafínico. En el proceso de refinación, para obtener la parafina, el crudo es previamente precalentado, hasta alcanzar las temperaturas requeridas para alimentarlo a la torre de destilación atmosférica, en la cual se obtienen diferentes fracciones de crudo: gasolina, nafta, diesel liviano, diesel medio, gasoil, destilado liviano y residuo; el cual es enviado a una torre de destilación al vacío (40 mm Hg) del cual se obtiene un destilado pesado; que junto con el liviano son la base de la parafina refinada.

Los destilados liviano y pesado se introducen por separado en la planta de extracción de parafina. Posterior a un proceso de enfriamiento, se utiliza nafta como solvente, mezclándose con los destilados, logrando de esta forma disminuir la viscosidad, la caída de presión e influir en el cambio de configuración de los cristales formados por efecto de enfriamiento. Esta mezcla de destilado y nafta es enviada a la sección de filtrado, en donde se separan las dos fases. Los filtros trabajan al vacío, para provocar que los cristales de parafina se adhieran a la lona recolectora de pasta, mientras que por succión se le extrae la nafta y el aceite que contenga la mezcla.

La pasta de parafina es calentada para vaporizar la nafta contenida en ella. La nafta sale por el tope y es reutilizada en todo el proceso. La parafina desnudada (con bajo contenido de nafta) sale por el fondo y es enviada al proceso de purificación, utilizando dos percoladores cargados con bauxita, donde se les remueve las impurezas de carbón para cumplir con las especificaciones de color. La parafina ya purificada es enviada a los tanques de parafina terminada, en donde se dispone para ser moldeada.

La oxidación de hidrocarburos parafínicos comenzó a ser estudiada utilizando ácido nítrico, ácido crómico y otros ácidos de alto poder oxidante para la obtención de ácidos grasos de bajo peso molecular. Posteriormente, se llegó a la conclusión de que se obtenían buenos resultados oxidando parafinas líquidas con oxígeno atmosférico. Se observó también en ese momento que el uso de un medio levemente básico favorecía la oxidación ⁽²⁾.

La oxidación de parafinas se lleva a cabo a diferentes velocidades, según la pureza de las mismas. Cuando están presentes materiales inhibidores de la oxidación, tales como fenoles y compuestos sulfurados, se presenta un período de inducción considerable que finaliza cuando estos materiales son destrui-

dos por la oxidación. Después de esto, la reacción toma lugar con la misma velocidad que una parafina inicialmente pura.

El material de partida para la preparación sintética de ácidos grasos lo constituyen los hidrocarburos parafínicos, bien sean de origen natural, obtenidos a partir del petróleo (provenientes de crudos parafínicos), o de origen sintético. Generalmente, se utilizan hidrocarburos de cadena lineal, para evitar que el producto obtenido tenga una menor cantidad de compuestos ramificados.

Se sabe que el punto de ataque del oxígeno en el hidrocarburo lo constituyen las posiciones ramificadas preferiblemente (por ejemplo, en los átomos de hidrógeno terciarios). A partir de compuestos ramificados se forman principalmente ácidos grasos de bajo peso molecular, que al separarse sus ramificaciones de la molécula de hidrocarburo, conducen preferencialmente a la formación de ácidos carboxílicos sobreoxidados, que resultan indeseables por su color y olor.

Al seleccionar el material de partida debe tomarse muy en cuenta la pureza del mismo, la cual se traduce en una mejor oxidabilidad y mayor calidad del producto obtenido. Por ejemplo, el contenido de aceite en los hidrocarburos parafínicos es factor determinante en la oxidación de los mismos. Mientras más alto sea el contenido de aceite, menor será la oxidación. Los aceites están constituidos por naftenos, que pueden entonces ser oxidados y producir ácidos viscosos líquidos y otros subproductos de olor desagradable. Consecuentemente, resulta indeseable un alto contenido de aceite en el material a oxidar.

Los parámetros de influencia decisiva en la oxidación y en la obtención de productos de reacción deseados son ⁽¹⁾ :

- a) Temperatura
- b) Catalizador
- c) Presión
- d) Distribución del aire u oxígeno

a) Temperatura: A temperaturas entre 150 - 180 °C, la oxidación toma lugar relativamente rápido. Sin embargo, los productos formados bajo estas condiciones son de más baja calidad que los oxidados a temperaturas inferiores. A 170 °C, se oxidan subsecuentemente cantidades considerables de ácidos grasos a hidroxiácidos, los cuales no tienen ningún uso práctico. Como resultado de estas oxidaciones secundarias, aparecen productos de color oscuro.

Lo antes expuesto hace necesario reducir la temperatura de oxidación a un rango entre 105 - 140 °C. Sin embargo, a temperaturas entre 105 - 120 °C, el

tiempo de oxidación resulta inaceptable a nivel industrial, por lo cual se hace necesario la adición de catalizadores que aceleren la reacción y que el aire esté lo más disperso posible en el seno líquido de reacción.

b) Catalizador: De los innumerables catalizadores utilizados en la oxidación de parafinas, las sales de manganeso han resultado ser las más efectivas. En contraste con otros procesos de catálisis, en los que se emplea un catalizador más o menos definido, en este proceso, el verdadero acelerador de la reacción se forma en la misma. De todas las sales de manganeso, el permanganato de potasio ha resultado ser la mejor, ya que no sólo acelera el proceso, sino que también permite operar a temperaturas inferiores en tiempos de reacción aceptables. Además, destruye trazas de compuestos inhibidores provenientes de la autoxidación y otras reacciones colaterales.

c) Presión: Las desventajas debidas a la necesidad de utilizar bajas temperaturas de oxidación, que conllevan a largos tiempos de reacción, y la incompleta utilización de oxígeno atmosférico, pueden ser contrarrestados con un aumento de presión. Como en todos los procesos similares a la oxidación, sólo reacciona el oxígeno disuelto en el hidrocarburo parafínico, y la velocidad de reacción crece a medida que el porcentaje de oxígeno disuelto es mayor, siendo el aumento de la solubilidad proporcional a la presión aplicada. A consecuencia de esto, la oxidación toma lugar más rápidamente cuando la presión aumenta.

d) Dispersión del aire: La fina dispersión del aire ha mostrado ser un factor más importante que la presión en las reacciones de oxidación. Sorpresivamente, mientras a temperaturas entre 160 - 170 °C la naturaleza y manera de dispersar el aire no tiene una influencia decisiva en la conversión, trabajando entre 110 - 140 °C, el efecto es muy marcado, ya que la conversión por unidad de tiempo en la oxidación es mayor cuando el gas es finamente dividido y dispersado. En la figura 1, se presentan experimentos comparativos que muestran el efecto de la dispersión del aire en la oxidación de una parafina.

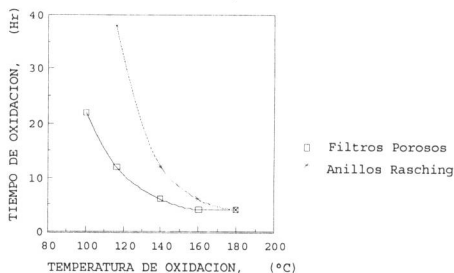


Figura 1: Experimentos comparativos que muestran la influencia de la distribución del aire en la oxidación de hidrocarburos parafínicos.

La oxidación de sustancias orgánicas con oxígeno molecular conduce a la formación de un gran número de intermediarios y de compuestos a los que se les han integrado átomos de oxígeno, tales como peróxidos, alcoholes, compuestos con grupos carbonilo, ácidos, ésteres y compuestos bifuncionales. Los hidroperóxidos constituyen los compuestos de oxidación primarios, los cuales posteriormente serán convertidos en compuestos estables. La relativa facilidad de formación de los peróxidos está relacionada con el hecho que envuelve la ruptura de sólo un enlace en el oxígeno molecular. En la formación de otros productos que contienen oxígeno se requiere la ruptura de dos enlaces en el oxígeno molecular (lo cual requiere una energía de 118 kcal/mol), lo que hace que esto sea prácticamente imposible ⁽⁴⁾.

En la oxidación de hidrocarburos insaturados, los hidroperóxidos no son los únicos productos intermediarios primarios de reacción, sino que se ha demostrado que para cierto número de olefinas la cantidad de oxígeno absorbido excede de la cantidad de hidroperóxidos formados; por lo cual se deduce que se forman otros productos en paralelo con éstos. Tales productos pueden ser peróxidos del tipo ROOR y óxidos.

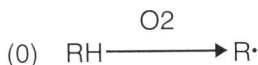
En el período inicial de la oxidación, los radicales libres son formados por la reacción entre el hidrocarburo de partida y el oxígeno disuelto:



Este radical R•adiciona una molécula de oxígeno y es convertido en el radical peróxi RO₂•, que entonces abstrae un átomo de hidrógeno de la molécula de hidrocarburo y forma hidroperóxido y el radical R•, continuando así la reacción en cadena. La terminación (eliminación del radical libre) toma lugar como resultado de la reacción entre dos radicales libres.

En forma general, el mecanismo de la reacción de oxidación de hidrocarburos se puede representar de la manera siguiente ⁽³⁾:

Iniciación:



Propagación:



Ramificación degenerada:

Terminación:


Los radicales libres $\text{R}\cdot$ y $\text{RO}_2\cdot$ son extremadamente activos y desaparecen rápidamente por las reacciones (4) - (6). En consecuencia, concentraciones estacionarias de estos radicales, en las que las velocidades de formación y destrucción son iguales, son establecidas rápidamente en la reacción de oxidación. De acuerdo con el método de las concentraciones estacionarias propuesto por Bodenstein y Semenov, esto permite igualar a cero las derivadas $d[\text{R}\cdot]/dt$ y $d[\text{RO}_2\cdot]/dt$ y obtener una expresión de la velocidad para la reacción de oxidación.

Introduciendo esta fórmula para la velocidad de oxidación, en el caso en que la concentración de oxígeno disuelto sea grande, donde $[\text{RO}_2\cdot] \gg [\text{R}\cdot]$, el mecanismo de terminación toma lugar por la reacción (6). En este caso:

$$d[\text{R}\cdot]/dt = W_i - k_1[\text{O}_2][\text{R}\cdot] + k_2[\text{RH}][\text{RO}_2\cdot] = 0 \quad (\text{Ec.2})$$

$$d[\text{RO}_2\cdot]/dt = k_1[\text{O}_2][\text{R}\cdot] + k_2[\text{RH}][\text{RO}_2\cdot] - k_6[\text{RO}_2\cdot]^2 = 0 \quad (\text{Ec.3})$$

Combinando estas dos ecuaciones, se obtiene:

$$W_i = k_6[\text{RO}_2\cdot]^2; [\text{RO}_2\cdot]^2 = (W_i/k_6)^{1/2} \quad (\text{Ec.4})$$

Resultando la velocidad de oxidación del hidrocarburo como:

$$W = k_2[\text{RH}][\text{RO}_2\cdot] = k_2[\text{RH}](W_i/k_6)^{1/2} \quad (\text{Ec.5})$$

Como se puede observar de la fórmula, la velocidad de oxidación es directamente proporcional a la concentración de hidrocarburo que se está oxidando y a la raíz cuadrada de la velocidad de iniciación de la reacción.

Los análisis fundamentales de reactores gas-líquido son muy complejos a consecuencia de la simultaneidad de difusión y reacción química. Las condicio-

nes hidrodinámicas de este sistema son igualmente difíciles de definir. En una reacción gas-líquido, el rendimiento y la selectividad también son afectadas por la transferencia de masa, por la forma del contacto entre el gas y el líquido y la distribución del tiempo de residencia en las dos fases. La oxidación de hidrocarburos es una reacción gas-líquido en la cual el transporte de masa juega un rol importante en la selectividad hacia un producto deseado.

Para diseñar reactores gas-líquido a escalas superiores se llevan a cabo dos etapas:

- a) La escogencia del tipo de reactor apropiado, y
- b) Definir las condiciones de operación y parámetros de diseño en cuanto a geometría.

En general, la clasificación de los reactores gas-líquido puede agruparse en tres familias: reactores con dispersadores de la fase gas, reactores empacados y reactores agitados mecánicamente. Muchos factores deben tomarse en cuenta en el diseño y escalación de los reactores de oxidación en fase líquida. Estos factores conciernen parámetros físicos del sistema, parámetros cinéticos, propiedades dinámicas del fluido y comportamiento de transferencia de masa y de calor.

Desarrollo Experimental

De acuerdo con los objetivos del presente trabajo, se utilizó la parafina refinada proveniente de la Refinería San Roque, Edo. Anzoátegui.

A continuación, se presentan algunas características de la materia prima utilizada:

Nombre de la muestra	ton/d	% azufre	% aceite	°A.P.I	Indice de refracción
Parafina	8	-	2.0	41.1	1.4350

Previo a la realización de este proyecto, se han realizado investigaciones de la oxidación de la parafina refinada de San Roque a escala laboratorio en régimen estático y dinámico, a efectos de determinar las condiciones operatorias factibles para la obtención de un producto ácido graso, denominado Alox 600 con un índice de áidez (TAN) = 50, importado por Química Venoco, con el objeto de ser producido a partir de una materia prima nacional.

Estos estudios condujeron a las siguientes condiciones operatorias, base de partida, para las pruebas experimentales de este proyecto:

- Temperatura de reacción: 130°C
- Catalizador: Sal de Cobalto
- Relación volumétrica catalizador/carga: 1%
- Caudal de aire: 36 l/min (máximo permitido por el rotámetro disponible)

Este proyecto consistió de dos fases experimentales que a continuación se exponen:

a) Fase Experimental N° 1. Oxidación en régimen dinámico a escala semi-piloto.

Esta fase consistió en el diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor semi-piloto de cinco litros de capacidad a fin de definir todas las variables operacionales requeridas para el diseño final del reactor piloto y su operación.

b) Fase Experimental N° 2. Oxidación a escala piloto.

Esta fase consistió en la adecuación y complementación del diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor piloto de 70 litros de capacidad a fin de comprobar los resultados obtenidos en la fase anterior en cuanto a su extrapolación.

Metodología experimental

1. Preparación de la carga de parafina refinada a oxidar. Se pesa la carga y se introduce en el reactor.
2. Se enciende el sistema de calefacción del reactor y se espera que la parafina funda y logre su temperatura de reacción.
3. Una vez lograda la temperatura de reacción en el seno de la parafina líquida se añade el volumen de catalizador pre-establecido.
4. Se hace circular el flujo de aire al caudal establecido para la experiencia.
5. Se acciona el motor del agitador mecánico. Se toma el tiempo de inicio de reacción.
6. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se apaga el motor de agitación, se desconecta el flujo de aire y se apaga el sistema de calefacción.
7. Se toma muestra del producto, el cual se envasa para su posterior análisis.

Análisis realizados

- a) Índice de acidez:** La determinación del índice de acidez indica la cantidad de ácidos grasos formados dentro de la reacción. Para esta determinación, se utilizó el método ASTM D-974. Este procedimiento consiste básicamente en titular una cierta cantidad del producto oxidado con una base, y así con la relación de equivalentes obtener la cantidad de ácidos grasos formados.
- b) Espectroscopía Infrarroja:** Para estos análisis fue empleado el método entre celdas, utilizando para ello celdas de Bromuro de Potasio. El equipo utilizado fue un Espectrómetro Infrarrojo marca «PERKIN ELMER», modelo PE - 398, que abarca desde los 4000 cm⁻¹ hasta los 398 cm⁻¹.

Resultados

Fase Experimental #1:

Oxidación en régimen dinámico a escala semi-piloto.

Variables operativas:

Volumen de carga y velocidad de agitación.

Experiencia #1. Estudio del efecto de la geometría del reactor.

Tabla N°1: Incidencia del volumen de carga utilizada sobre la calidad del producto final, para ciertas condiciones operatorias fijas.

Variables fijas:

Temperatura: 130 °C

Tiempo de reacción: 8 h

Sin agitación mecánica

Caudal de aire: 35 l/min (limitado por el equipo)

Volumen de carga (cc)	Índice de Acidez (TAN)
650	33.50
950	53.50
1250	58.10
1550	52.50
1800	52.50

De los resultados de calidad del producto final en relación con el volumen de carga se observa que para el volumen de 1250 cc de parafina se obtiene la máxima calidad de producto a las condiciones de operación trabajadas, es de-

cir, la relación óptima altura/diámetro efectiva en el reactor resultó ser de 1.6 para un caudal de aire de 35 l/min, lo que se traduce en un caudal específico de 37.35 l/min kg_{paraf}'

Experiencia #2. Estudio del efecto de la agitación mecánica.

Tabla N°2: Incidencia de la velocidad de agitación utilizada sobre la calidad del producto final, para ciertas condiciones operatorias fijas.

Variables fijas:

Temperatura: 130 °C

Tiempo de reacción: 8 h

Carga: 1250 cc (experiencia anterior)

Caudal de aire: 35 l/min

Velocidad de agitación (RPM)	Índice de Acidez (TAN)
410	53.30
870	55.70
1610	67.60
2030	76.00

Utilizando el volumen de carga óptimo de la experiencia anterior, se incorporó en esta experiencia la velocidad de agitación como variable, a efectos de determinar su incidencia en la calidad del producto final. Como se puede observar de los resultados existe una proporcionalidad entre la velocidad de agitación y la calidad final del producto. Para cumplir con la aplicación comercial del producto de oxidación, éste debe tener como mínimo un índice de acidez de 50, por lo que una velocidad de agitación relativamente baja que permita un mayor tiempo de residencia del gas en el seno del líquido y eventualmente re-dispersar gotas de gas que hayan coalescido es necesaria y suficiente para la calidad del producto deseada.

Fase Experimental #2:

Oxidación a escala piloto.

Variables operativas:

Flujo de aire y velocidad de agitación.

Para este estudio, únicamente se contaba con un reactor por carga de doble chaqueta en acero inoxidable SS 304, el cual tuvo que ser acondicionado para su utilización en reacciones líquido-gas catalizadas en fase homogénea. El acondicionamiento del reactor consistió en el diseño y construcción de un dispersador

de aire, un sistema de calefacción externa, un sistema de enfriamiento interno y del sistema de agitación.

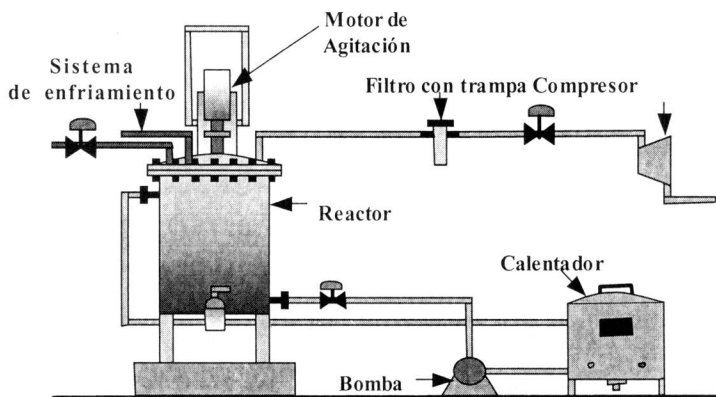


Figura N° 2. Esquema del sistema piloto utilizado.

Experiencia 1

Condiciones operativas:

Carga de parafina: 72 litros; Tiempo de reacción: 8 h;
Temperatura de reacción: 130 °C;
Velocidad de agitación: 242 RPM (Mínima posible)

Variable estudiada:

Flujo volumétrico de aire : 33 l/min

Resultado TAN: 23.52

Experiencia 2

Condiciones operativas:

Carga de parafina: 72 litros;
Velocidad de agitación: 242 RPM
Temperatura de reacción: 130 °C;
Tiempo de reacción: 8 h

Variable estudiada:

Flujo volumétrico de aire: 80 l/min

Resultado TAN: 52.93

Experiencia 3

Condiciones operativas:	Carga de parafina: 72 litros; Tiempo de reacción: 8 h; Temperatura de reacción: 130 °C; Velocidad de Flujo de aire : 80 l/min
Variable estudiada:	Velocidad de agitación: 0 RPM

Resultado TAN: 42.86

De los resultados se puede observar que el conjunto de condiciones operativas que generaron el producto bajo especificación son las correspondientes a la experiencia 2, en la que se utiliza la velocidad de agitación menor dada por el sistema, y de la que se obtiene un resultado muy importante para el diseño de reactor a escala mayor como es el caudal específico de aire con magnitud de $1.48 \text{ l/min kg}_{\text{paraf}}^{-1}$.

Conclusiones

1. La temperatura, la velocidad de agitación, el flujo de aire, el tiempo de reacción y el catalizador fueron variables operativas determinantes en la oxidación de la parafina refinada para la obtención de ácidos grasos de bajo peso molecular.
2. Las condiciones operatorias a escala piloto que generaron una calidad del producto bajo especificación ($\text{TAN} > 50$) fueron:
 - Caudal de aire : 80 l/min
 - Velocidad de agitación de 242 RPM para una carga de 72 litros.
 - Tiempo de reacción: 8 horas.Condiciones que pueden ser consideradas de baja severidad, satisfactorio para su extrapolación a escalas mayores.
3. El sistema de agitación diseñado y el sistema de dispersión de aire aseguraron una buena distribución del gas en el seno del líquido, lo que permitió mayores tiempos de residencia y eficiencia de contacto gas-líquido que se tradujeron en calidades de productos bajo especificación.
4. Las muestras de parafina tomadas en función del tiempo de reacción van desde un amarillo pálido hasta un anaranjado intenso. Inicialmente la consistencia de las muestras es sólida y quebradiza, mientras que las muestras finales son más blandas y grasas, lo cual confirma en conjunto con los espectros infrarrojos la obtención de ácidos grasos.

Referencias bibliográficas

- (1) "Hidrocarburos, Parafinas, Cinética de las Reacciones Químicas y Catálisis", en Enciclopedia de tecnología química Kirk-Othmer (1962) (Vol.1,5,8,11). México, Editorial Hispanoamérica.
- (2) EGLOFF, G. y HULLA, G.,. Chem. Revs. Vol.37, (1945), p. 323-399.
- (3) SHREVE, R.N. "Alkylation", en Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis (3° ed); N.Y. Usa, Mc Graw-Hill (cap. IX). (1947).
- (4) VAN ANTWERPEN, F.J. Chem.Eng.News (Vol.21), (1943), p.953.
- (5) VAN WINKLE, M. Petroleum Refiner (Vol.22), (1943), p. 273.
- (6) Venoco. [en línea]. Línea de productos Química Venoco C.A. [Consultado: 5 de septiembre 2000].
- (7) Deten Química S.A. [en línea]. Aplicaciones industriales de los alquilatos. [Consultado: 12 de enero 2001].
- (8) FARÍAS, M^a. C. Cinética de las reacciones químicas. [en línea]. [<http://omega.ILCE.edu.m:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec-6.htm>]. [Consultado: 22 de enero 2001].
- (9) Anónimo. Introducción a la ingeniería de las reacciones químicas. [en línea]. [<http://www.sc.echu.es/iawfemaf/archivos/material/00132.htm>]. [Consultado 26 de febrero 2001].
- (10) CUSACK, R.W. "A fresh look at reaction engineering" Chemical Engineering. Usa. Vol. 106, (1999), p 136-140.
- (11) SMITH, J.M. Ingeniería de la cinética química (10° ed). México. Compañía editorial Continental S.A. (1997).
- (12) IPATIEFF, V.N. Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures, Mcmillan, N.Y. USA. (1937).
- (13) GROSSE, A.V. Ind. Eng. Chem, Vol.35, (1943), p.762.
- (14) BASHKIROV, A.N., Kamzolkin, V.V, Sokova, K.M y Andreyeva, .T.P. "The mechanism of the liquid phase oxidation of paraffinic hydrocarbons". En Emanuel, N.M, The oxidation of hydrocarbons in the liquid phase N.Y. USA. (1965). p 183-190.

- (15) ZEINALOV, B.K., Leikakii, V.S. "The kinetics and chemistry of the oxidation of n-hexadecane". En Emanuel, N.M, The oxidation of hydrocarbons in the liquid-phase N.Y. USA. (1965). p.194.
- (16) ASINGER, F. Paraffins chemistry and technology (Cap I, VI). (1968).
- (17) EMANUEL, N.M. "The problem of control of the Chain reactions taking place in the liquid-phase oxidation of hydrocarbons". En Emanuel, N.M, The oxidation of hydrocarbons in the liquid-phase. N.Y. USA. (1965), p.1.
- (18) SEMENOV, N.N. Chain reactions. (1934).
- (19) SEMENOV, N.N. Zh. fiz. Khim. (1943), p.17:187.
- (20) BAKH, A.N. Zhur, russk.fiz-khim, obsch. 29, 373. CR. Acad. Paris, 124, (1897), 951.
- (21) ENGLER, C., Ber.. Disch. Chem. Ges, 30, (1897), 660.
- (22) MEDVEDEV, S.S. Collection: Problems of kinetics and catalysis, Leningrad-Moscow. (1940).
- (23) ROBERTSON, A. y Waters, W.A. Trans. Faraday Soc, 42, (1946), 201.
- (24) FARMER, E.H. y Sutton, D.A. J. Chem. Soc. (1943), 944.
- (25) BOLLAND, J.L. Quart. Rev. 3, (1948), 1.
- (26) MELVILLE, H.W. y Richards, S. J. Chem. Soc. (1954), 944.
- (27) HARGRAVE, K.R. y Morris, A.L. Trans. Faraday Soc. 52, (1956), 89.
- (28) IVANOV, K.I y Savinova, V.K. Zhur. Prikl. Khim. 8, (1935), 64.
- (29) WIBAUT, J.P y Strang, A. Proc. Kon. Neder. Akad. Wet. 54B, (1951), 102.
- (30) VARTANYAN, L.S., Maizus, Z.K y Emanuel, N.M. Zh. fiz. Khim. 30, (1956), 856.
- (31) MAIZUS, Z.K., "The role of peroxides in the liquid-phase oxidation of hydrocarbons". En Emanuel, N.M, The oxidation of hydrocarbons in the liquid phase. N.Y. USA. (1965). p. 32-44.
- (32) IVANOV, K.I. Intermediate products and intermediate reactions in the autocatalytic oxidation of hydrocarbons. Moscow-Leningrad. (1949).

- (33) HARRIS, E.J. Proc. Roy. Soc. 173A, (1939), 126.
- (34) ROBERTSON, A. y Waters, W.A. J Chem Soc. (1948), 1578.
- (35) BATEMAN, L., Hughes, H. y Morris, A.L. Disc. Faraday Soc. 14, (1953), 190.
- (36) MILAS, N.A. y Surgenor, D.M. J. Am. Chem. Soc. 68, (1946), 205.
- (37) IGONIN, P.G., Desyatova, I.D. y Mitropanov, M.G. Change in the concentration of the catalyst during the oxidation of solid paraffin wax. Maslob-zhirov. Prom. (U.S.S.R.), 20 (3), (1958), 26-28.
- (38) FISCHER, F. y Schneider, W. Gessammelte Abh. Kennin. Kohle. 4, (1919), 26.
- (39) WIETZEL, G. Angew. Chem. 51, 533. Ger. Pat. 626787 (1936) (E. Keun-Ecke; 1G. Farbenindustrie A.G.). (1938).