

# Modelo Cinético de Obtención Selectiva de Monoglicéridos mediante Óxidos Mixtos Modificados con Litio

---

Dolores M. ALVAREZ <sup>(1)</sup>, Nancy F. BÁLSAMO <sup>(1)</sup>, Carlos S. LÓPEZ <sup>(1)</sup>, Mario R. MODESTI <sup>(2)</sup>,  
Mónica E. CRIVELLO <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET-Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina

<sup>(2)</sup> Centro de Investigación en Informática para la Ingeniería, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina

E-mail de contacto: dalvarez@frc.utn.edu.ar

## Resumen

---

El objetivo del trabajo es proponer un modelo cinético asociado a la reacción de obtención selectiva de monoglicéridos, catalizada por óxidos mixtos derivados de Hidróxidos Dobles Laminares con Li incorporado. La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor batch a 220 °C, con relación molar glicerol: estearato de metilo de 6:1, empleando 3% de catalizador con respecto a la masa de reactivos. El estudio cinético fue llevado a cabo usando un modelo del tipo Langmuir-Hinshelwood. Las ecuaciones diferenciales se ajustaron a los valores experimentales mediante ajuste múltiple no lineal. El modelo logró mejor desempeño para explicar la evolución de las concentraciones relativas de estearato de metilo y monoglicéridos, en comparación con las de diglicéridos. Dado que los monoglicéridos son los productos de interés, se considera que el modelo cinético logró una representación aceptable del sistema. Estos resultados permitirán avanzar sobre la simulación del proceso bajo las condiciones definidas.

**Palabras Claves:** Modelo cinético; Monoglicérido; Óxidos mixtos, Hidróxidos Dobles Laminares

---

## Abstract

---

In this work a kinetic model for selective monoglycerides production was proposed. The transesterification reaction of methyl stearate with glycerol was catalyzed by mixed oxides from Layered Double Hydroxides with Li incorporated. The reaction took place in a batch system, the conditions were: 220°C, reactants molar ratio (glycerol: stearate) of 6:1 and catalyst charge of 3% from the reactants weight. The reaction products were identified and quantified by gas chromatography. The Langmuir-Hinshelwood model was used for the kinetic study. The differential equations were fitted to the experimental values by means of a non-linear multiple setting. This proposed kinetic model showed an adequate performance. However, it was more suitable for the stearate and monoglycerides relative concentrations than those of diglycerides. This is acceptable due to monoglycerides are the main reaction products. The obtained results allow to progress on the process simulation under the conditions defined in this study.

**Keywords:** Kinetic model; Monoglycerides; Mixed oxides; Layered Double Hydroxides

---

## 1. Introducción y Objetivos

El biodiesel ha ganado considerable atención como alternativa no tóxica, biodegradable y renovable a los combustibles derivados del petróleo. Este biocombustible se fabrica generalmente por transesterificación de aceites con metanol o etanol, obteniéndose glicerol como subproducto (Kartika et al. 2011).

Uno de los procesos catalíticos de interés para generar productos de valor agregado basados en glicerol es la producción selectiva de monoglicéridos (MG) mediante la transesterificación de un éster de metilo. En la reacción se obtienen también diglicéridos (DG), y en ocasiones triglicéridos (TG), además de metanol como subproducto gaseoso. Los MG son biodegradables y no tóxicos, por lo tanto, se emplean como agentes emulsionantes para aceites, grasas, disolventes y ceras, proporcionando emulsiones estables en fase acuosa.

La glicerólisis resulta más amigable con el medioambiente a través de catalizadores sólidos básicos (Alvarez et al. 2012), tales como los óxidos mixtos derivados de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL). Éstos poseen características similares a las hidrotalcitas como la estructura laminar.

El estudio de los mecanismos de reacción propone posibles combinaciones de velocidades que contemplan las etapas de reacción en la superficie, adsorción de reactivos y desorción de productos (Masel, 2001). En la catálisis heterogénea, los principales mecanismos de reacción son Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal. Para la mayoría de las reacciones catalíticas superficiales se prefiere el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, en el que las especies reaccionantes son adsorbidas en la superficie del catalizador antes de que la reacción tenga lugar (Tang et al. 2014).

Por otro lado, los simuladores de procesos crean representaciones de éstos para su experimentación o evaluación, con el propósito de incrementar la eficiencia. Sin embargo, no disponen de recursos para manejar modelos relativos a cinéticas de reacción ni para estimar sus parámetros óptimos, especialmente cuando se trata de reacciones catalíticas.

En trabajos anteriores (Bálsamo et al. 2017) se ha estudiado la influencia de metales alcalinos incorporados en la estructura, tales como el Li, en las propiedades de catalizadores derivados de HDL. A modo de continuación, el objetivo de este trabajo es proponer un modelo cinético asociado a la reacción de obtención de MG, catalizada por dichos materiales. Se pretende aplicar los resultados logrados en la simulación del proceso, en posteriores trabajos.

## 2. Metodología

Los HDL se sintetizaron con la incorporación de 15% de Li como tercer metal, en reemplazo de Mg. La incorporación del Li se realizó en forma directa, en el momento de síntesis, empleando el método de co-precipitación. La descomposición térmica de los HDL, a 450°C durante 9 h, produce los óxidos mixtos que se caracterizan por una distribución homogénea de los sitios activos (Bálsamo et al. 2014; Bálsamo et al. 2017).

La reacción de transesterificación catalizada por óxidos básicos se llevó a cabo en un reactor batch, termostaticado por un bloque de duraluminio, dada su uniformidad de calentamiento y baja inercia térmica. Se hizo circular una corriente de nitrógeno para desplazar el metanol,

subproducto que se recupera por condensado. La temperatura de reacción fue de 220 °C, con una relación molar de reactivo glicerol: estearato de metilo de 6:1, empleando 3% de catalizador con respecto a la masa total de reactivos. Si bien la reacción tiene una duración máxima de 7 h, se tomaron muestras parciales en tiempos intermedios a los fines de considerarlas en el modelo previsto.

Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron mediante cromatografía gaseosa, para mejora las propiedades cromatográficas de los componentes se procedió a derivatización de los mismos (Plank et al. 1995; Blau et al.1993). Comparando con el compuesto de partida, los silil derivados son mucho más volátiles, menos polares, y más estables térmicamente. Los agentes sililantes utilizados fueron N,O-Bis (trimetilsilil)-acetamida y Trimetilclorosilanos.

La muestra derivatizada se analizó en un equipo Perkin Elmer Clarus 500, con detector de ionización de llama provisto con una columna capilar de baja polaridad (ZB-5HT Inferno™). Se seleccionó el siguiente programa: Gas Portador: N<sub>2</sub> con flujo constante de 7,0 mL min<sup>-1</sup>; Split =1. Temperatura de inyección de 50 °C (durante 1 minuto) con una rampa de calentamiento de 15 °C min<sup>-1</sup> hasta 180 °C, luego con una rampa de 27 °C min<sup>-1</sup> hasta 230° C y por último, con una rampa de 30° C min<sup>-1</sup>, hasta 380° C, manteniéndose durante 15 min. Temperatura de inyector, 300 °C y de detector, 380 °C (Bálsamo 2012).

Para la identificación de las especies se trabajó con una solución estándar de los testigos cromatográficos de los productos ( $\alpha$ -monoestearato de glicerilo, 1,3-diestearato de glicerilo) y tridecanoato de glicerilo (tricaprina) como estándar interno. Para cuantificar los resultados de la reacción de transesterificación se empleó el método de estándar interno. Por otra parte, se calcularon los factores de respuesta relativos para un seguimiento rápido de la conversión. De esta manera, se obtuvieron los porcentajes de conversión del estearato y selectividad de los productos MG, DG y TG. El rendimiento de cada uno de ellos se calculó como el producto entre la conversión y su selectividad. Los mecanismos de reacción propuestos, tanto para MG como para DG, se apoyan en trabajos previos (Ferreti et al. 2012; Belelli et al. 2015). Se partió de un mecanismo de reacción formulado sobre MgO, considerando que el Li promotor se localizaría mayoritariamente en la superficie de los catalizadores Li/MgO-x, en vez de dentro de la matriz del MgO, formando probablemente pequeños dominios amorfos de Li<sub>2</sub>O (Ferreti, 2010). Así, el glicerol sería adsorbido disociativamente sobre sitios O<sup>-2</sup> de la superficie de catalizador, mientras que el estearato lo sería por interacción electrostática débil sobre sus grupos metálicos.

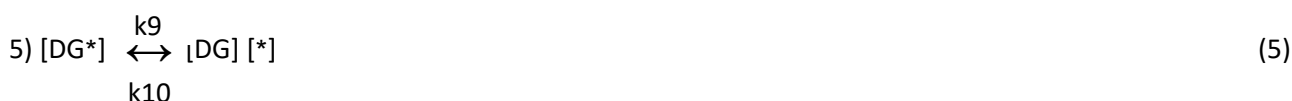
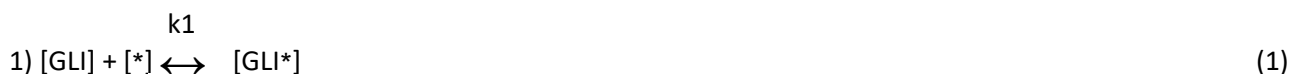
El estudio cinético fue llevado a cabo usando un modelo del tipo Langmuir- Hinshelwood. Se consideró que la etapa controlante es la reacción en la superficie (Ferretti & Di Cosimo 2017). Las ecuaciones diferenciales se ajustaron simultáneamente a los valores experimentales por medio de un ajuste múltiple no lineal para la convergencia de los parámetros, empleando el software matemático Scientist 2.01 (Micromath Research).

### 3. Resultados y Discusión

Se enuncian a continuación las hipótesis y suposiciones que sustentan el modelo: a) MG, DG y metanol son los únicos productos de reacción; b) Los MG son los productos primarios de la reacción, mientras los DG son los secundarios; c) El glicerol interacciona fuertemente sobre los sitios básicos del tipo O<sup>-2</sup> de la superficie del catalizador, simbolizado por (\*). El estearato interactúa sobre el sitio ácido de Lewis de los metales del catalizador; d) Las etapas elementales

de adsorción del glicerol y desorción de productos están en situación de equilibrio; e) Las etapas elementales correspondientes a las reacciones químicas superficiales de formación de MG y DG, son las limitantes de la velocidad de reacción; f) La concentración de metanol es despreciable ya que es eliminado del reactor de manera permanente; g) El Glicerol se adsorbe sobre la superficie del MgO con mayor intensidad que los productos.

Las etapas elementales que describen el mecanismo de reacción se muestran a continuación:



Donde [GLI] representa la especie glicerol; [\*] los sitios catalíticos disponibles; [GLI\*] las especies intermedias formadas por la adsorción del glicerol sobre el catalizador (especie catalíticamente activa); [EST] estearato; [MG] los monoglicéridos; [MG\*] especie intermedia formada por la adsorción del MG sobre el catalizador; [DG] diglicéridos; [DG\*] especies intermedia formada por la adsorción de DG sobre el catalizador y [ME] el metanol.

Las constantes  $K_1$ ,  $K_3$  y  $K_4$  representan las constantes de equilibrio de adsorción del GLI, MG y DG, respectivamente.

Suponiendo que la etapa de reacción 2 y 4 son las controlantes de reacción (ecuaciones 2 y 4), se obtienen las expresiones de la velocidad de reacción derivadas del mecanismo Langmuir-Hinshelwood (ecuaciones 6 y 7);

$$r_2 = \frac{k_3 K_1 [\text{GLI}] [\text{EST}]}{1 + K_1 [\text{GLI}]} \quad (6)$$

$$r_4 = \frac{k_7 K_3 [\text{MG}] [\text{EST}]}{1 + K_1 [\text{GLI}]} \quad (7)$$

Para expresar las velocidades de aparición y desaparición de los componentes, se establecen, a partir del software matemático Scientist, una serie de ecuaciones diferenciales (8 a 11) relacionadas con las velocidades de cada reacción (ecuaciones 6 y 7). El parámetro 5,962 (ecuación 8) surge del balance de masa de las especies involucradas en el sistema de reacción.

$$\frac{d[\text{GLI}]}{dt} = -5.962 r_2 \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{EST}]}{dt} = -r_2 - r_4 \quad (9)$$

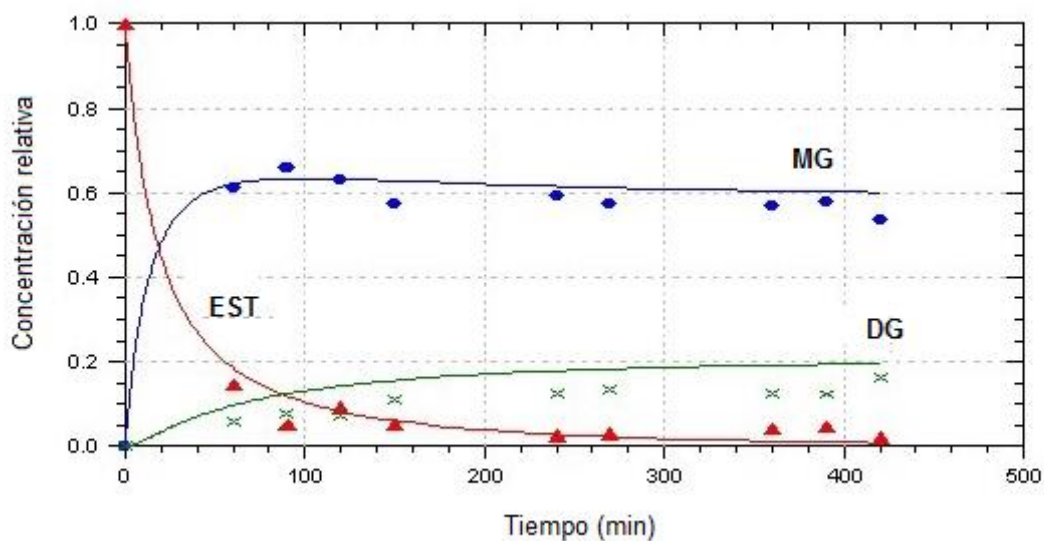
$$\frac{d[\text{MG}]}{dt} = r_2 - r_4 \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{DG}]}{dt} = r_4 \quad (11)$$

En la tabla 1, se observan los valores de los parámetros cinéticos  $k_i$  y  $K_i$  asociados a la reacción llevada a cabo experimentalmente a 220 °C, con una relación molar de reactivos GLI: EST de 6:1, empleando 3% de catalizador con respecto a la masa total de reactivos y plasmada en la Figura 1. En dicha figura se observa la variación de las concentraciones relativas del reactivo EST y de los productos de la reacción, MG y DG en el tiempo (Concentración relativa =  $n_j/n_{\text{EST}}$ , siendo  $n_j$  el número de moles de reactivos o productos y  $n_{\text{EST}}$  el número de moles iniciales de EST), provenientes de la experimentación (símbolos) y obtenidas por el modelo cinético (líneas).

**Tabla 1.** Resultados obtenidos mediante ajuste del modelo propuesto

Constante cinética	Valor	Unidades
$K_1$	0,015034	L/mol
$K_3$	$5,9328 \times 10^{-6}$	L/mol
$k_3$	0,019868	$\text{L} \cdot (\text{g catalizador})^{-1} \text{min}$
$k_7$	50	$\text{L} \cdot (\text{g catalizador})^{-1} \text{min}$



**Figura 1.** Evolución de la concentración relativa de EST, MG y DG. Símbolos: concentraciones experimentales (▲: EST, ●: MG, ×: DG); líneas: concentraciones de acuerdo al modelo.

Tal como se observa en la Figura 1, el MG fue el principal producto obtenido, mientras DG se evidenció en menor cantidad. Los TG, en tanto, se obtuvieron en cantidades prácticamente nulas, por lo que no fueron considerados en la gráfica.

También se evidencia que, a partir de la primera hora del ensayo, la concentración de MG permaneció de manera cuasi constante, mientras que la de DG manifestaría dicho comportamiento a partir de 240 minutos (4 horas). En ambos casos, dicho comportamiento se sostuvo hasta los 400 minutos de reacción. Este patrón de evolución reivindicaría que los MG participan como productos primarios de reacción, mientras que los DG lo hacen como secundarios. El EST, en tanto, llega a consumirse prácticamente en su totalidad a la finalización del experimento (420 minutos). Asimismo, la elevada consistencia entre las predicciones del modelo con los datos experimentales revalida la proposición de la etapa de reacción superficial como controlante de la reacción.

Finalmente, se observa que el modelo cinético propuesto logra explicar favorablemente el comportamiento del reactivo EST y el producto MG. Sin embargo, evidencia menor capacidad para representar la evolución de la concentración relativa de los DG. Esto podría deberse a las menores concentraciones de DG logradas, habida cuenta de su reducida participación como producto, en comparación con el MG.

#### **4. Conclusiones**

La cinética de la reacción de obtención de monoglicéridos y diglicéridos, a partir de estearato de metilo y glicerol y catalizada por óxidos mixtos modificados con Li fue descrita mediante un modelo del tipo Langmuir- Hinshelwood. El modelo desarrollado logró mejor desempeño para explicar la evolución de las concentraciones relativas al estearato de metilo y monoglicéridos, en comparación con los diglicéridos. Dado que los monoglicéridos son los productos de interés, se considera que el modelo cinético definido logró una representación aceptable del sistema. Sin embargo, se podría llevar a cabo el estudio cinético empleando el mecanismo alternativo de Eley-Rideal, a modo de comparar la bondad del ajuste tanto para monoglicéridos como para diglicéridos.

En este sentido, se considera que los resultados obtenidos permitirán avanzar sobre la simulación del proceso, bajo las condiciones de estudio.

#### **Agradecimientos**

A la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado, Rectorado, Universidad Tecnológica Nacional. A Rocío Jiménez y Matías Contreras por la colaboración.

#### **Referencias**

Álvarez, M., Chimentão, R., Figueras, F., Medina F. (2012). Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol. *Appl. Clay Sci.*, 58, 16–24.

- Bálsamo, N. (2012). Transesterificación selectiva de glicerol mediante el uso de catálisis heterogénea. Tesis Doctoral. Universidad Tecnológica Nacional. Argentina.
- Bálsamo, N., Oliva, M., Eimer, G., Crivello, M. (2014). Valoración Sustentable de Glicerol a Monoglicéridos mediante Catálisis Heterogénea. *Tecnología y Ciencia*, 24, 166 -172.
- Bálsamo, N., Sapag, K., Oliva, M., Pecchi, G., Eimer, G., Crivello, M. (2017). Mixed oxides tuned with alkaline metals to improve glycerolysis for sustainable biodiesel production. *Catalysis Today*, 279 209–216.
- Belelli, P., Ferretti, C., Apesteguía, C., Ferullo, R., Di Cosimo, J. (2015). Glycerolysis of methyl oleate on MgO: Experimental and theoretical study of the reaction selectivity. *Journal of Catalysis*, 323, 132-144.
- Blau, K., Helket J. (1993). *Handbook of Derivatives for Chromatography (2)*. New York: Ed. John Wiley & Song.
- Ferretti, C. (2010). Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Litoral. Argentina.
- Ferreti, C., Di Cosimo, I. (2017). Modelado molecular y cinético de la reacción de glicerólisis de oleato de metilo sobre MgO: Síntesis de monoglicéridos y diglicéridos. XX Congreso Argentino de Catálisis (Trabajo 149). Córdoba: Universidad Tecnológica Nacional.
- Ferretti, C., Fuente, S., Ferullo, R., Castellani, N., Aspetegua, C., Di Cosimo, J. (2012). Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on MgO: Catalytic and DFT study of the active site. *Appl, Cat. A: Gen.* 413-414, 322-331.
- Juan, J., Kartika, D., Wu, T., Hin, T. (2011). Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: An overview. *Bioresource technology*, 102 (2), 452-460.
- Masel, R. (2001). *Chemical Kinetics and Catalysis*. New York: wiley-interscience publication.
- Plank, C., Lorbeer, E. (1995). Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di-and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 697, 461-468.
- Tang, Z., Li, A., Zhang, Z., Ma, X., Wang, W., Fang, J., and Bai, R. (2014). Chemistry and Kinetics of Heterogeneous Reaction Mechanism for Chemical Vapor Infiltration of Pyrolytic Carbon from Propane. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (45), 17537-17546.