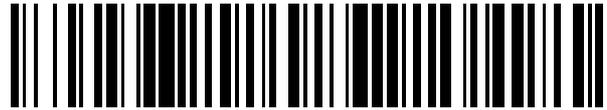


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 068**

51 Int. Cl.:

C07C 29/70 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

A23K 1/16 (2006.01)

A23K 1/175 (2006.01)

C11C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2009 E 09786523 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2323964**

54 Título: **Método para producir un material sólido derivado de glicerol**

30 Prioridad:

07.07.2008 ZA 200805911

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.02.2014

73 Titular/es:

**BIO-ENERGY INGREDIENTS LIMITED (100.0%)
Heath View Ray Lane Blindley Heath
Surrey RH7 6LH, GB**

72 Inventor/es:

**HOUSEMAN, RICHARD, ALWYN y
VENTER, ABRAHAM, CHRISTO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 443 068 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir un material sólido derivado de glicerol.

Esta invención se refiere a un procedimiento eficiente respecto a la energía para producir materiales sólidos derivados de glicerol desde glicerol húmedo y a materiales sólidos derivados de glicerol producidos mediante el procedimiento.

Uno de los objetivos de la presente invención es convertir una mezcla líquida de glicerol y agua en un producto que no sea líquido. Para los fines de esta patente, se debe entender que los "materiales sólidos derivados de glicerol" incluyen materiales en forma de polvos, gránulos, escamas, partículas, piezas y similares así como materiales que son materiales semisólidos, esto es materiales que no fluyen fácilmente, o que no fluyen nada en absoluto, tales como gomas, pastas, cremas, gránulos gomosos y similares.

Se puede producir bio-diesel desde aceites vegetales o grasas animales mediante transesterificación usando un alcohol y una base, y se produce glicerol como subproducto de la producción. Comúnmente, se hace que reaccione el aceite vegetal o la grasa animal con un alcohol tal como metanol en presencia de una base tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, o el correspondiente metóxido. El bio-diesel se puede producir en un proceso de reacción de etapa única o de dos etapas pero, en uno u otro proceso, uno de los subproductos es glicerol que constituye entre 10-20% aproximadamente de la masa total del producto. El glicerol se separa habitualmente del bio-diesel mediante sedimentación antes del lavado del bio-diesel con agua. El glicerol que se produce con este proceso es impuro y contiene metanol que no ha reaccionado, sales de sodio o de potasio, agua y otras impurezas captadas en el proceso de sedimentación. Por consiguiente, este glicerol es un subproducto indeseable de la producción de bio-diesel, pero se producen no obstante cantidades muy grandes de glicerol en la industria del bio-diesel. Además, el glicerol que se deriva de estas fuentes contiene a menudo agua y otras impurezas.

Los procesos de la técnica anterior para la purificación del glicerol que se produce, por ejemplo, en la fabricación de bio-diesel han implicado calentar el glicerol, opcionalmente al vacío, para recuperar el metanol que no ha reaccionado. Sin embargo, se ha encontrado que es difícil retirar todo el metanol porque la mezcla se vuelve espesa gradualmente aumentando la pérdida de metanol y el glicerol que queda después de que se ha retirado la mayor parte del metanol puede ser tan viscoso como un jarabe. Sin embargo, el glicerol puede ser tan fluido como un aceite de motor ligero, dependiendo de la temperatura, contenido en humedad y contenido en metanol. Un objetivo de esta invención es resolver el problema del secado, recuperación, purificación y uso del glicerol producido en procesos tales como la producción de bio-diesel o la fabricación comercial de glicerol.

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para producir un material sólido derivado de glicerol, incluyendo el procedimiento la etapa de

combinar glicerol húmedo producido como un subproducto de la producción de bio-diesel o de glicerol húmedo con un óxido de metal, conteniendo opcionalmente el óxido de metal un hidróxido de metal, teniendo el glicerol un contenido en agua entre 5 y 50%, y estando el número de moles de agua por mol de óxido de metal entre 0,1 y 10 de manera que se produce una reacción exotérmica en la que al menos parte del agua presente en el glicerol reacciona con el óxido de metal en la reacción exotérmica y al menos parte se expulsa por el calor producido en la reacción exotérmica para producir el material sólido derivado de glicerol.

El glicerol puede ser glicerol que se produce en la fabricación de bio-diesel. Sin embargo, puede ser glicerol que se deriva de otros procesos.

Típicamente, el glicerol tendrá un contenido en agua entre 9% y 18% (peso/peso) aproximadamente.

El óxido de metal se puede seleccionar entre óxido de calcio, óxido de magnesio, magnesia cáustica calcinada, otros óxidos de metales de los grupos 1A o 2A o de transición o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el óxido de metal será óxido de calcio o cal viva. Sin embargo, el óxido de metal puede incluir uno o más hidróxidos de metal.

En una realización de la invención, el óxido de metal se puede combinar con un hidróxido de metal a fin de controlar la exotermia que se produce cuando el óxido de metal reacciona con el agua. Por ejemplo, si el óxido de metal es óxido de calcio, se puede combinar el óxido de calcio con una cantidad predeterminada de hidróxido de calcio u otro hidróxido de metal a fin de controlar la exotermia. Las expresiones óxido de calcio u óxidos de metal en el contexto de esta memoria de patente incluyen por tanto dentro de su alcance óxidos que contienen hidróxidos.

Si el glicerol se deriva de producción de bio-diesel, puede incluir un alcohol tal como metanol y otros subproductos que se producen en el proceso de transesterificación.

El procedimiento puede incluir la etapa previa de determinar las cantidades de agua y alcohol en el glicerol. Diversos factores afectarán a la cantidad de óxido de metal que se va a requerir. Estos pueden incluir, entre otros, la pureza del óxido de metal, la reactividad del óxido de metal, la cantidad de otros óxidos presentes en el óxido de metal y la cantidad de agua presente en el glicerol. La reactividad del óxido de metal estará determinada por la pureza y el estado de división del óxido de metal, cuanto más puro y más finamente dividido esté el material, más reactivo será.

El óxido de calcio que se usa en el procedimiento de la invención tendrá típicamente una pureza por encima de 75% aproximadamente. Preferiblemente, la pureza estará entre 85% y 100% aproximadamente y más preferiblemente entre 90% y 100% aproximadamente.

5 Por su parte, la cantidad de agua presente determinará la cantidad que reaccionará con el óxido de calcio para producir hidróxido de calcio y la cantidad que se evaporará como resultado de la reacción exotérmica entre el óxido de calcio y el agua.

10 La cantidad de agua por 1 equivalente molar del óxido de metal, el hidróxido de metal de la mezcla del óxido de metal y el hidróxido de metal en el proceso de la invención con o sin la inclusión de un componente adicional o unos componentes adicionales está entre 0,1 y 10 aproximadamente y preferiblemente estará entre 0,4 y 6 aproximadamente. Más preferiblemente estará entre 0,5 y 3 equivalentes molares.

El producto sólido que se produce en la invención puede ser un material en partículas o en polvo.

15 La invención proporciona por lo tanto un procedimiento para usar glicerol, por ejemplo glicerol que se produce como subproducto en la producción de bio-diesel, pero también glicerol que se produce mediante otros procesos, para producir de una manera eficiente respecto a la energía un material sólido derivado de glicerol y, preferiblemente un material seco en partículas que se puede usar como fuente de glicerol o como producto intermedio para otros fines.

20 Un objetivo particular de la invención es proporcionar, desde glicerol húmedo que se produce en la fabricación de bio-diesel, un material que se puede usar como pienso para animales o que se puede combinar con otros componentes del pienso como suplemento del pienso para producir un pienso para animales. El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo por tanto en presencia de uno o más componentes adicionales que proporcionarán, por ejemplo, un fosfato, sulfato, o cloruro en el material derivado de glicerol, o un componente orgánico tal como una sal orgánica o un ácido. El material derivado de glicerol será adecuado entonces como pienso para animales o en pienso para animales.

25 El procedimiento puede incluir por tanto combinar el glicerol y el óxido de metal al menos con un componente adicional, siendo seleccionado cada componente adicional entre ácidos inorgánicos y orgánicos. Los ácidos inorgánicos se pueden seleccionar entre ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Los ácidos orgánicos se pueden seleccionar entre ácidos alquil carboxílicos, ácidos hidroxialquil carboxílicos, aminoácidos y derivados, precursores o análogos de los mismos. Por ejemplo, los ácidos orgánicos se pueden seleccionar entre ácido propiónico, ácido láctico, ácido palmítico y ácido esteárico. Sin embargo, la invención no se limita a ácidos inorgánicos y orgánicos y se puede usar cualquier material que sea compatible con las condiciones de reacción de la invención y que pueda ser o producir un aditivo adecuado de pienso para animales.

30 El componente o los componentes adicionales pueden ser un material que reaccione exotérmicamente con un óxido de metal y/o un hidróxido de metal en un medio acuoso de glicerol para proporcionar el calor que transforme el líquido en un producto sólido, con el glicerol o bien presente como un espectador soportado sobre el producto sólido o bien formando parte del nuevo producto sólido o entidad química.

35 Por lo tanto, cuando no se usa componente adicional, la reacción del óxido de metal o mezcla de óxido de metal e hidróxido de metal con agua y glicerol produce un producto sólido. La exotermia se genera por la reacción del óxido de metal con agua y en menor extensión por la reacción del hidróxido que se forma con glicerol. El glicerol se transforma a continuación en un gliceróxido de metal o una mezcla de gliceróxidos de metal que son materiales sólidos.

40 Si se usa un ácido inorgánico tal como ácido fosfórico en el procedimiento de la invención usando o bien un óxido de metal o bien una mezcla de óxido(s) de metal e hidróxido(s) de metal con agua y glicerol, la exotermia se genera por la reacción del óxido de metal con agua pero adicionalmente también por la reacción del ácido inorgánico con el óxido y/o el hidróxido, lo que da como resultado una exotermia más alta y más rápida que la que se obtiene sin la adición de ácido fosfórico. En este caso, la reacción principal (dependiendo de las proporciones de reactivos) es la formación de una sal inorgánica de metal tal como fosfato de calcio. En este caso, el glicerol está presente principalmente como un espectador que no reacciona soportado sobre la matriz de sal inorgánica. Hasta cierto punto el glicerol puede reaccionar (dependiendo de las proporciones de reactivos y de las condiciones de reacción) con el ácido aunque no se ha detectado glicerol fosfato de calcio en los productos sólidos que se producen cuando se usa ácido fosfórico como el componente adicional.

50 Si se usa un ácido orgánico, tal como ácido palmítico, como el componente adicional, la reacción principal es la formación de una sal orgánica de metal tal como palmitato de calcio que forma el componente sólido en el producto y el glicerol está soportado sobre este componente sólido. Otra vez el glicerol puede estar presente como un espectador que no reacciona soportado sobre la sal orgánica sólida o puede reaccionar con el ácido orgánico dependiendo de las proporciones de reactivos y formar mono-, y/o di-, y/o tri-éster.

55 La relación molar entre el componente adicional (por ejemplo el ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido propiónico) por 1 equivalente molar de óxido de metal o mezcla del óxido de metal-hidróxido de metal puede estar entre 0,001 y 2 equivalentes molares aproximadamente y preferiblemente está entre 0,1 y 1 equivalentes molares

aproximadamente.

La adición de cualquier componente adicional adecuado que reaccione con el agua y/o el glicerol de manera exotérmica para dar un producto sólido en el que esté presente el glicerol como espectador y/o parte de una nueva entidad química y que esté soportado sobre el producto sólido, se incluye por consiguiente dentro del alcance de la invención.

Por consiguiente, la invención permite la manipulación o el ajuste de la química del sistema mediante adición de un aditivo o una mezcla de aditivos para proporcionar productos en los que los respectivos componentes cumplan los requisitos específicos para el uso al que se dirigen, tales como la aprobación reglamentaria de componentes individuales y/o valor nutritivo en las aplicaciones de nutrición animal o las propiedades químicas y/o físicas deseadas para las aplicaciones a las que se dirigen.

El aditivo o los aditivos se pueden añadir en diversas cantidades en cualquier etapa de la reacción dependiendo del resultado que se desee y, según se ha indicado anteriormente, puede ser una sustancia o unas sustancias que podrían ser muy reactivas con el óxido de metal, o el hidróxido de metal que se forma en la reacción del óxido de metal de partida con agua en la mezcla agua-glicerol, o pueden ser o no reactivas con el glicerol de partida.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para producir un pienso para animales o un suplemento de pienso para animales, incluyendo el procedimiento las etapas de

combinar glicerol con un óxido de metal y opcionalmente un hidróxido de metal y al menos un componente adicional, teniendo el glicerol un contenido en agua entre 5 y 50%, y seleccionándose la velocidad de combinación del glicerol y el óxido de metal y la cantidad de óxido de metal de manera que al menos parte del agua presente en el glicerol reaccione con el óxido de metal en una reacción exotérmica y al menos parte se expulse por el calor producido en la reacción exotérmica para producir el pienso para animales o el suplemento para piensos, seleccionándose cada componente adicional entre ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y mezclas de los mismos.

Los ácidos inorgánicos y orgánicos pueden ser los que se han descrito anteriormente.

El producto puede ser un pienso para animales por sí mismo o, preferiblemente, se combinará con otros componentes de piensos para animales para que actúe como un componente reforzante o aditivo nutritivo en el pienso para animales. La invención proporciona por lo tanto un procedimiento para convertir lo que en caso contrario sería un material de desecho en un valioso pienso para animales o suplemento de pienso para animales haciendo simplemente que reaccione el material de desecho, esto es la mezcla agua/glicerol, con una base tal como óxido de calcio y un ácido tal como ácido fosfórico para producir el pienso o el suplemento.

La utilización de ácidos inorgánicos como aditivos se describe en los Ejemplos 9 a 20 y la utilización de ácidos orgánicos como aditivos se describe en los Ejemplos 21 a 24.

Sobre la base de cálculos estequiométricos, aproximadamente 56 g de óxido de calcio puro reaccionarán con 18 g de agua para producir 74 g de hidróxido de calcio. Por consiguiente, 1 g de óxido de calcio se "combinará" con 0,321 g de agua. Recíprocamente, 1 g de agua requerirá 3,11 g de óxido de calcio. Sin embargo, esto no tiene en cuenta el efecto de la reacción exotérmica entre el óxido de calcio y el agua, y algo de agua, además de la consumida en formar hidróxido de calcio, se expulsará por el calor de la reacción exotérmica.

La cantidad de agua expulsada durante la reacción exotérmica estará afectada por los factores anteriormente destacados, concretamente la pureza y la reactividad del óxido de calcio, el nivel de óxido de metal tal como óxido de magnesio atrapado en el óxido de calcio, impurezas en el agua, la altitud sobre el nivel del mar, pérdidas de calor del sistema y similares.

En la práctica se ha encontrado que la cantidad de óxido de calcio requerido para expulsar 1 g de agua oscila entre 1,0 g - 3,5 g aproximadamente.

Hay diferentes maneras en las que se puede llevar a cabo el procedimiento de la invención. En una realización, el glicerol húmedo y el óxido de calcio y, opcionalmente, el componente adicional se combinan rápidamente a lo largo de un período entre 1 y 10 segundos, la mezcla de reacción se agita rápidamente durante un período entre 1 y 30 segundos aproximadamente y la mezcla de reacción se descarga a continuación rápidamente a lo largo de un período entre 1 y 20 segundos aproximadamente en un recipiente o contenedor adecuado. En este proceso, se deja que la mezcla esté en reposo de manera que la reacción pueda proseguir hasta que se produzca un producto en partículas o en polvo. Esto puede tardar entre aproximadamente 5 y aproximadamente 60 minutos. Con motivo de la rápida reacción y de la rápida subida de temperatura, este proceso puede conducir a cierta pérdida de glicerol. Los intervalos de tiempo expuestos con respecto a esta realización de la invención son los típicos para las reacciones a pequeña escala y se encontró que variaban dependiendo de la escala de la operación, la cantidad de agua presente en la mezcla, la reactividad del óxido de metal, la presencia de un componente adicional, y similares.

En otra realización, una cantidad predeterminada de glicerol húmedo y, opcionalmente, el componente adicional se añaden a un recipiente mezclador y se añade el óxido de calcio a lo largo de un período entre 1 y 60 minutos

aproximadamente. Con agitación continua, la mezcla se vuelve espesa gradualmente y pasa por una etapa plástica y a continuación se disgrega para producir el producto. En esta realización, la subida de la temperatura es mucho más lenta y la temperatura final es mucho más baja.

5 Todavía en otra realización, en un proceso continuo, glicerol y, opcionalmente, el componente adicional y óxido de calcio se añaden a un recipiente de reacción en corrientes separadas y se retira periódicamente el producto del recipiente de reacción a intervalos entre 1 y 60 minutos aproximadamente de manera que se mantiene un nivel de producto aproximadamente constante en el recipiente de reacción. En una variante de este proceso, el glicerol y el óxido de calcio se premezclan rápidamente, según se ha descrito anteriormente, antes de su adición al recipiente de reacción. En una variante adicional de este proceso, se recircula una porción del producto al recipiente de reacción en un régimen continuo.

10 En una variante adicional de este proceso, se puede añadir el componente adicional en una corriente separada y sin combinar con el glicerol.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un material derivado de glicerol que se produce mediante un procedimiento según se ha descrito anteriormente.

15 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un pienso para animales o aditivo de pienso para animales que se produce mediante un procedimiento según se ha descrito anteriormente.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para producir una sal de calcio de glicerol, incluyendo el procedimiento las etapas de

20 combinar glicerol con un óxido de metal, teniendo el glicerol un contenido en agua entre 5% y 50% aproximadamente, y seleccionándose la velocidad de combinación del glicerol y el óxido de metal y la cantidad de óxido de metal de manera que al menos parte del agua presente en el glicerol reacciona con el óxido de metal y al menos parte se expulsa por el calor producido en la reacción exotérmica para producir la sal de calcio de glicerol en forma de un producto sólido.

25 La sal de calcio puede ser un gliceróxido tal como monogliceróxido de calcio, digliceróxido de calcio u octagliceróxido de tricalcio o una combinación de ellos dependiendo de las condiciones de reacción según se describe y se explica en los Ejemplos representativos 1-8.

Por lo tanto, el procedimiento de la invención se puede llevar a cabo según cuatro Tipos de Proceso. Estos se exponen a continuación con más detalle.

Tipo de Proceso 1: Mezclado por lotes

30 En diferentes realizaciones del Tipo de Proceso 1, los recipientes fueron aquellos que estaban diseñados para mezclas viscosas, tales como mezcladores de husillo, mezcladores de masa de panadería, mezcladores de cuchillas en z, amasadoras y los que fueran adecuados para aplicaciones de prestaciones elevadas.

35 Se cargó en un recipiente mezclador una cantidad predeterminada de glicerol de composición conocida y, opcionalmente, un componente adicional según se ha descrito anteriormente. Con el agitador en marcha, se añadió lentamente una cantidad predeterminada de cal viva a lo largo de un período de 1-60 minutos. Hubo una velocidad relativamente lenta de aumento de la temperatura y de la expansión de la mezcla de reacción. Con agitación continua, la mezcla se volvió espesa gradualmente y pasó por una etapa plástica. A continuación se disgregó la mezcla, hasta que pareció una masa de panadería escamosa, y tuvo lugar un desprendimiento de vapor. A continuación se pudo vaciar el contenedor y el producto se fragmentó y se envasó en bolsas adecuadas exentas de humedad.

Tipo de Proceso 2: Carga rápida, mezclado rápido, descarga rápida

45 En el Tipo de Proceso 2, se cargó en un recipiente mezclador adecuado una cantidad predeterminada de glicerol de composición conocida y, opcionalmente, un componente adicional según se ha descrito anteriormente, obtenido como subproducto en la producción de bio-diesel. Con el agitador en marcha, se añadió rápidamente una cantidad predeterminada de cal viva a lo largo de un período de 1-10 segundos y se agitó la mezcla durante un período adicional de 1-30 segundos. La temperatura subió rápidamente y la mezcla de reacción se expandió.

50 A continuación se descargó rápidamente la mezcla (a lo largo de un período de 1-60 segundos) en un contenedor adecuado y se dejó en reposo. La reacción continuó con el desprendimiento asociado de agua y la mezcla se volvió plástica con consistencia gomosa. A continuación, el producto comenzó a disgregarse. En diferentes experimentos, la etapa de disgregación se alcanzó a lo largo de un período entre cinco minutos y una hora aproximadamente.

Una de las limitaciones de este procedimiento fue la rapidez de la subida de temperatura, que dio como resultado cierta pérdida de glicerol, que probablemente quedó atrapado en el vapor y los productos volátiles producidos en la reacción. En algunas realizaciones de este procedimiento se encontró que podía ser difícil descargar el producto antes de que comenzara a solidificarse.

Tipo de Proceso 3: Mezclado continuo

5 En el Tipo de Proceso 3, se cargó en un recipiente mezclador adecuado una cantidad predeterminada del producto generado según se ha descrito en los Tipos de Proceso 1 y 2. Se agitó el producto y se añadieron cantidades predeterminadas de glicerol y cal viva. En diferentes realizaciones de la invención, la cal viva y el glicerol se alimentaron o bien en corrientes separadas o bien premezcladas rápidamente (según se ha descrito en el Tipo de Proceso 1) en un régimen por lotes o continuo, antes de la adición al mezclador.

Se retiró regularmente producto del mezclador para acondicionado y embolsado, al mismo tiempo que se mantenía en el mezclador un nivel de producto aproximadamente constante. Este proceso produjo efectivamente un lecho seco de material terminado o semi-terminado sobre el que se extendieron reactivos de refresco.

10 En una realización diferente de este procedimiento, se encontró que los mezcladores de descarga continua de husillo, molinos de reja, molinos de reja-cizalla, galleteras, mezcladores Littleford y mezcladores Lodige eran todos ellos adecuados.

Tipo de Proceso 4: Mezclado continuo con recirculación de producto

15 En el Tipo de Proceso 4, se devolvió continuamente al mezclador una porción del producto. Una o más materias primas se podrían entonces premezclar, antes de la entrada al mezclador. En una variante de esta realización de la invención las materias primas se añadieron adyacentes a la alimentación de retorno del mezclador.

20 En cada uno de los Tipos de Procesos anteriormente descritos, se tomaron precauciones para el escape de vapor y sustancias volátiles de la mezcla. Los productos sólidos fueron delicuescentes en algunos casos dependiendo de la composición del producto y se necesitó que fueran envasados inmediatamente después de la producción, en envases herméticos a la humedad. Los materiales derivados de glicerol que se utilizaron, en algunos casos dependiendo de las condiciones de proceso específicas y que dictaron la composición química resultante de los productos sólidos, se encontró que eran materiales higroscópicos que, con la exposición al aire húmedo, reabsorbieron humedad lentamente y podrían llegar a ser pegajosos con el tiempo. El pH estaba típicamente entre 9 y 13 aproximadamente.

25 La invención se describe ahora, por medio de ejemplos de procesos por lotes con referencia a los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

Procedimiento experimental

30 Se cargó a un recipiente mezclador no metálico, abierto (esto es susceptible de pérdida de calor/humedad) un glicerol húmedo semi-refinado, de calidad comercial (300,16 g; glicerol, 80,8% (peso/peso), agua 13% (peso/peso); metanol, 0,5% (peso/peso) max; sodio, 2% (peso/peso max); cenizas, 7,5% (peso/peso max)) y se agitó a temperatura ambiente. Con el agitador en marcha, se añadió cal viva (83,00 g; óxido de calcio, 94% (peso/peso); carbonato de calcio, 3,9% (peso/peso); óxido de magnesio, 0,5% (peso/peso)) en una porción en menos de 1 minuto. La temperatura de la mezcla cambió como sigue:

35 0 min (antes de adición): 18,7°C

1 min después de adición: 36,3°C

2 min después de adición: 56,6°C

3 min después de adición: 81,1°C

4 min después de adición: 91,1°C (max)

40 7 min después de adición: 70,7°C

45 Durante el período de 7 minutos la mezcla se volvió espesa gradualmente y pasó por una etapa plástica y a continuación se disgregó hasta que pareció una masa de panadería escamosa. Tuvo lugar un desprendimiento de vapor del material caliente. El material granular húmedo de color marrón claro se extendió en un contenedor de plástico abierto y se dejó secar. Se separó el material resultante de color crema usando tamices en tamaños de partícula de <1,4 mm, 1,4-2,8 mm y >2,8 mm, respectivamente. Las tres fracciones se almacenaron en contenedores cerrados.

Análisis químico

Fracción 1 (<1,4 mm)

Glicerol (de digliceróxido): 64,9%(peso/peso) - Método: titulométrico

Calcio: 16,2% (peso/peso) - Método: titulométrico
Agua libre: 9,2% (peso/peso) - Método: Karl Fischer
pH (suspensión al 1% peso/peso en agua destilada): 12,1

5 Fracción 2 (1,4-2,8 mm)

Glicerol (de digliceróxido): 64,2%(peso/peso) - Método: titulométrico
Calcio: 16,1% (peso/peso) - Método: titulométrico
Agua libre: 8,1% (peso/peso) - Método: Karl Fischer
pH (suspensión al 1% peso/peso en agua destilada): 11,9

10

Fracción 3 (>2,8 mm)

Glicerol (de digliceróxido): 63,7%(peso/peso) - Método: titulométrico
Calcio: 15,8% (peso/peso) - Método: titulométrico
Sodio: 2,2% (peso/peso) - Método: AAS

15

Agua libre: 4,6% (peso/peso) - Método: Karl Fischer
pH (suspensión al 1% peso/peso en agua destilada): 12,0

La Fracción 1 se analizó por duplicado en un laboratorio independiente en el Reino Unido como sigue:

Fracción 1 (<1,4 mm)

Glicerol (de digliceróxido): 67,5%(peso/peso) - Método: USP (HPLC)
Calcio: 16,2% (peso/peso) - Método EP 2.5.11
Agua libre: 5,2% (peso/peso) - Método: USP LOD
pH (1% peso/peso en agua destilada): 12,1

20

Difracción de rayos-X (XRD)

Procedimiento

25

Se dividió la muestra y se analizó una muestra representativa por difracción de rayos-X (XRD) para obtener su agrupamiento másico de fases. Se usó un difractómetro D500 de Siemens, con un tamaño de escalón de $0,02^\circ 2\theta$ y un tiempo de conteo de 1 segundo por escalón aplicado sobre un intervalo de 5 a $80^\circ 2\theta$. El procedimiento hizo uso de la intensidad neta de los picos principales de las fases, y la identificación se basó en la estructura de cristales de las fases cristalinas (esto es las que no son amorfas a XRD), y aparecen en cantidades de más de ~3 a 4% de la masa.

30

Resultados

35

La muestra consistió en nódulos esféricos de color crema. La fase predominante (>50% de masa) se identificó como digliceróxido de calcio, con cantidades en trazas (<5% de masa) de cada uno de hidróxido de calcio y carbonato de calcio. Este resultado se confirmó mediante análisis por un laboratorio de análisis independiente en los Países Bajos. El patrón de referencia en la base de datos de JCPDS fue de escasa calidad, pero el patrón medido que se muestra en la Figura 1 coincidió con el patrón de difracción de digliceróxido de calcio recientemente publicado por Kouzu et al. (Applied Catalysis A: General 334 (2008) 357-365).

Si un material con simetría ortorrómbica se supone con parámetros de red de $a = 13,506 \text{ \AA}$, $b = 21,286 \text{ \AA}$ y $c = 13,347 \text{ \AA}$, casi todos los reflejos se pueden explicar con esta estructura.

Cromatografía líquida de alta presión (HPLC)

Preparación de muestras

- 5 Se trituraron los gránulos de producto, se pesaron (50 mg) en un vial limpio y seco, se lavaron con agua desionizada en un matraz aforado, se agitaron bien hasta que se disolvió completamente el polvo, se rellenó hasta 100 ml y se mezcló bien. La referencia y las muestras de materia prima de glicerol, respectivamente, se pesaron (50 mg de cada) en viales limpios y secos y se lavaron con agua desionizada en matraces aforados, se rellenó hasta 100 ml cada uno y se mezcló bien.

Sistema

- Se usó un muestreador automático 717 de Waters, con detector de índice de refracción 410 y bomba Agilent 1100, controlada con un programa informático de Waters Empower.
- 10 Se consiguió la separación en una columna Biorad Aminex HPX 87H a un caudal de 0,6 ml por minuto a 65°C. El volumen de inyección fue de 10 µl.

Eluyente

- 2 L de H₂SO₄ 5mM
- 0,5 ml de H₂SO₄ concentrado en 2 litros de agua MilliQ
- 15 Filtrado al vacío (filtro de 0,45 micrómetros)

Resultados de cuantificación

- Se encontró que el material de partida de glicerol contenía 80,8% (peso/peso) respecto a la referencia estándar*. Se encontró que el polvo del producto solubilizado contenía 67,2% (peso/peso) de glicerol respecto a la referencia estándar*.
- 20 * Como referencia estándar de glicerol se usó glicerol de calidad analítica (>99,9% de pureza, 0,5 g/litro).

Cromatografía de gases - Espectrometría de masas (GC-MS)

Preparación de muestras

Los gránulos de producto triturados y la referencia de glicerol, respectivamente, se disolvieron en piridina y se derivatizaron con MSTFA (N-metil-N-trimetilsilil-trifluoroacetamida).

25 Sistema

Instrumento: Agilent 6890N GC; Agilent 5975 MS (1)

Columna: HP5 (30 m, 0,25 mm de DI, 0,25 µm de grosor de película)

Consignas del instrumento

- 30 Temperatura del inyector: 280°C
- Volumen de inyección: 1 µl
- Relación de reparto: 20:1
- Flujo constante: 1 ml/min
- Gas portador: helio
- Transferencia MS: 280°C
- 35 EI+; Energía de electrón 70 eV
- Intervalo másico de escaneo: 40 a 550 m/z
- Retraso de disolvente: 8 min

Programa de temperatura de horno

Pendiente de horno	°C/min	Temp. (°C)	Mantenimiento (min)
Inicial		70	0
Pendiente 1	1	76	0
Pendiente 2	8	300	5

Resultados

- 5 Los espectros de GC-MS de los extractos de piridina de la referencia de glicerol de calidad analítica (>99% de glicerol) derivatizado y del glicerol del material de partida mostraron que el glicerol (como éter de trimetilsililo) fue el único compuesto orgánico en las muestras respectivas. No se detectaron productos de degradación de glicerol ni entidades de orden superior en las condiciones aplicadas.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)Sistema

- 10 Espectrómetro de RMN 113 Varian *Inova* 400 con una frecuencia de H de 400 MHz y una frecuencia de C de 100 MHz, sonda PFG de banda ancha dual de 5mm con una temperatura de sonda de 25°C.

Preparación de muestras

- 15 Se transfirieron gránulos de producto a 3 viales de vidrio y se trituraron hasta polvo fino. Se añadieron disolventes de RMN (1,5 ml a cada) a los polvos para formar suspensiones con agua deuterada y metanol deuterado y disolución en sulfóxido de dimetilo deuterado, respectivamente. Se cerraron los viales, se agitaron y se dejaron durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se retiraron a continuación los disolventes de RMN con pipetas de Pasteur y se filtraron las respectivas mezclas a través de filtros de RMN (0,45 micrómetros) a tubos de RMN de 5 mm (disoluciones transparentes).

Espectros registrados

Se registraron los siguientes espectros:

- 20 Glicerol material de partida - referencia

Agua deuterada (D₂O) como disolvente - espectros de protón y de carbono -13

Metanol deuterado (CD₃OD) como disolvente - espectros de protón y de carbono -13

Sulfóxido de dimetilo deuterado (DMSO-d₆) como disolvente - espectros de protón y de carbono -13

Polvo de producto extraído

- 25 Agua deuterada (D₂O) como disolvente - espectros de protón y de carbono -13

Metanol deuterado (CD₃OD) como disolvente - espectros de protón y de carbono -13

Sulfóxido de dimetilo deuterado (DMSO-d₆) como disolvente - espectros de protón y de carbono -13

Resultados

- 30 Los espectros de RMN de protón y de carbono -13 de los extractos del producto de reacción filtrados en agua deuterada y metanol deuterado, respectivamente, coincidieron estrechamente con los espectros del estándar de referencia de glicerol de material de partida en estos disolventes.

- 35 Los espectros de protón de glicerol que usaron agua deuterada como disolvente de RMN se caracterizaron por el doblete de los patrones de dobletes a 3,49 ppm (2H) y 3,59 ppm (2H) y patrón de multiplete a 3,69 - 3,74 ppm (1H). Los espectros de protón de los gránulos de producto extraídos usando agua deuterada como disolvente de RMN se caracterizaron por idéntico doblete de los patrones de dobletes a 3,46 ppm (2H) y 3,55 ppm (2H) y patrón de multiplete a 3,66 - 3,71 ppm (1H) usando el mismo estándar de referencia.

Los espectros de protón de glicerol que usaron metanol deuterado como disolvente de RMN se caracterizaron por el doblete de los patrones de dobletes a 3,52 ppm (2H) y 3,60 ppm (2H) y multiplete a 3,66 - 3,71 ppm (1H). Los espectros de protón de los gránulos de producto extraídos usando metanol deuterado como disolvente de RMN se

caracterizaron por idéntico doblete de los patrones de dobletes a 3,52 ppm (2H) y 3,60 ppm (2H) y multiplete a 3,64 - 3,70 ppm (1H) usando el mismo estándar de referencia.

5 Los espectros de carbono -13 de glicerol que usaron agua deuterada como disolvente de RMN se caracterizaron por líneas a 63,18 ppm y 72,75 ppm. Los espectros de carbono -13 de los gránulos de producto extraídos usando agua deuterada como disolvente de RMN se caracterizaron por líneas a 63,19 ppm y 72,75 ppm usando el mismo estándar de referencia.

10 Los espectros de carbono -13 de glicerol que usaron metanol deuterado como disolvente de RMN se caracterizaron por líneas a 64,13 ppm y 73,61 ppm. Los espectros de carbono -13 de los gránulos de producto extraídos usando metanol deuterado como disolvente de RMN se caracterizaron por líneas a 64,36 ppm y 73,77 ppm usando el mismo estándar de referencia.

15 Sin embargo, con sulfóxido de dimetilo deuterado como disolvente (que disolvió el producto sólido) se observó diferencia en el patrón de división del multiplete CH a 3,25-3,45 ppm en los espectros de protón entre el del producto de reacción (digliceróxido de calcio) y la referencia de glicerol. Los patrones de doblete de doblete (dd) que se observan para los protones de CH_2 geminales no equivalentes a 4,52 ppm y 4,44 ppm (glicerol) y 4,52 ppm y 4,40 ppm (digliceróxido de calcio), respectivamente, fueron similares en ambos casos, con ambos espectros referenciados al pico de DMSO- d_6 a 2,50 ppm. Los espectros de carbono -13 fueron similares con CH_2 observado a 63,33 ppm (glicerol) y 63,08 ppm (digliceróxido de calcio) y CH a 72,73 (glicerol) y CH a 72,50 ppm (digliceróxido de calcio), respectivamente, con ambos espectros referenciados al pico central del hepteto de DMSO- d_6 a 39,51 ppm.

20 Parece que esto indica que el producto sólido (digliceróxido de calcio) se descompuso en los disolventes de agua deuterada y metanol deuterado para liberar glicerol en disolución mientras que esto no ocurrió en sulfóxido de dimetilo deuterado.

Análisis - Conclusión general

25 El análisis de XRD de una muestra representativa del producto de reacción mostró que el componente principal del producto sólido es digliceróxido de calcio que existe como tal en estado sólido, pero que se descompone en agua y en metanol (deuterados o no deuterados), respectivamente, para liberar el glicerol que se observa en disolución, según se observa mediante RMN, HPLC y GC-MS.

Ejemplo 2

Procedimiento experimental

30 Se cargó un reactor metálico con un glicerol húmedo semi-refinado, de calidad comercial (235 kg; glicerol, 82,49% (peso/peso), agua 13,17% (peso/peso); metanol, 0,012% (peso/peso); sales (NaCl) como ceniza, 4,15% (peso/peso); MONG (materia orgánica que no es glicerol), 0,19% (peso/peso)) y se agitó a velocidad moderada a temperatura ambiente (10°C). Se añadió cal viva (65 kg; óxido de calcio, 94% (peso/peso); carbonato de calcio, 3,9% (peso/peso); óxido de magnesio, 0,5% (peso/peso)) en porciones a lo largo de cerca de 6 minutos y se agitó rápidamente la suspensión resultante. La mezcla se calentó y escapó vapor a través de dos aberturas practicadas en el reactor cerrado. La mezcla se volvió espesa gradualmente y, aproximadamente 15 minutos después de la adición de la cal viva, las cuchillas giratorias fueron incapaces de mover la mezcla. Se vació la mezcla de reacción y el material sólido se fragmentó y se transfirió a dos cajas planas, abiertas, taradas, para que se enfriara. El peso total del producto sólido, blanco fue de 290 kg. El material del producto se almacenó en bolsas cerradas. El producto se endureció y por consiguiente, hubo que molerlo para formar un polvo.

40 Es importante destacar que, en comparación con el experimento a pequeña escala que se describe en el Ejemplo 1 en donde un recipiente de reacción abierto, no metálico susceptible de pérdida de calor y humedad alcanzó una temperatura de reacción máxima de 91,1 grados Celsius, el recipiente de reacción que se usó en este experimento a escala piloto fue de metal y predominantemente cerrado (con una pequeña chimenea/abertura solamente). Se usó un mezclador de "alta cizalladura" velocidad variable alta, con un agitador de cuchillas de Cowles. En comparación con el Ejemplo 1, solo fue posible una pérdida de calor relativamente limitada a través de la chimenea, las paredes laterales y la tapa de metal del recipiente. La cuchilla de alta cizalladura eliminó la granulación y esto dio como resultado una masa sólida, que restringió adicionalmente la pérdida de calor y humedad. Aunque no se pudo medir la temperatura máxima de la mezcla de reacción, dado que el sistema no estaba provisto de sonda de temperatura, se estimó que se había alcanzado una temperatura sustancialmente más alta entre cerca de 120 grados Celsius y 50 140 grados Celsius en comparación con los 91,1 grados Celsius de la mezcla de reacción que se describe en el Ejemplo 1.

Análisis químico

Glicerol (de digliceróxido): 65,40%(peso/peso) - Método: titulométrico

Calcio: 15,78% (peso/peso) - Método: titulométrico

Agua libre: 13,31% (peso/peso) - Método: secado en estufa

Sodio: 1,41% (peso/peso) - Método: AAS

pH (1% peso/peso en agua destilada): 11,9

El producto sólido se analizó por duplicado en un laboratorio independiente en el Reino Unido como sigue:

5 Glicerol (de monodigliceróxico): 66,5% (peso/peso) - Método: USP (HPLC)

Calcio: 15,4% (peso/peso) - Método: EP 2.5.11

Agua libre: 11,1% (peso/peso) - Método: USP LOD

Difracción de rayos-X (XRD)

Procedimiento

10 Se dividió la muestra y se analizó una muestra representativa por difracción de rayos-X (XRD) para obtener su agrupamiento másico de fases. Se usó un difractómetro D500 de Siemens, con un tamaño de escalón de $0,02^\circ 2\theta$ y un tiempo de conteo de 1 segundo por escalón aplicado sobre un intervalo de 5 a $80^\circ 2\theta$. El procedimiento hizo uso de la intensidad neta de los picos principales de las fases, y la identificación se basó en la estructura de cristales de las fases cristalinas (esto es las que no son amorfas a XRD), y aparecen en cantidades de más de ~3 a 4% de la masa.

Resultados

El análisis de XRD mostró que el producto de reacción era similar, pero difería en composición, al producto que se obtuvo en el Ejemplo 1. En este caso se encontró que la fase predominante (>50% de masa) era monogliceróxico de calcio, con cantidades en trazas (<5% de masa) de cada uno de carbonato de calcio e hidróxido de calcio.

20 Se realizó posteriormente un experimento en el que se usó una mezcla de glicerol puro-agua como material de partida en una relación molar apropiada (glicerol:óxido de calcio = 2:1 equivalentes molares) y en condiciones de reacción adecuadas para producir digliceróxico de calcio con rendimiento y pureza óptimos, con la intención de generar digliceróxico de calcio como material de referencia y proporcionar material para evaluación en las aplicaciones a las que se dirige. El experimento se describe en el Ejemplo 3.

25 El experimento del Ejemplo 3 se repitió con materiales de partida en diferentes proporciones a fin de determinar el efecto de las proporciones molares relativas de los materiales de partida sobre la composición de producto en condiciones de reacción comparables. Los detalles de estos experimentos se describen en las Ejemplos 4-6.

Se realizaron además dos reacciones de control con óxido de calcio e hidróxido de calcio, respectivamente, que se hicieron reaccionar con glicerol seco. Estos experimentos se describen en las Ejemplos 7-8.

30 Los resultados de los experimentos que se describen en los Ejemplos 3-8 se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Procedimiento experimental

35 Se cargó una disolución (900 g) incolora, transparente de glicerol (819,6 g, glicerol Sigma reactivo Plus $\geq 99,0\%$ (GC)) y agua purificada (80,4 g, Chromasolv para HPLC, Sigma-Aldrich), esto es con relación molar glicerol:agua de 2:1 y relación en peso de cerca de 91:9 y pH 7, al cuenco de acero inoxidable de un mezclador alimentario Kenwood kMix, recipiente mezclador equipado con agitador de tipo cuchilla (sin usar la tapa de plástico del cuenco con abertura a fin de evitar que el agua condensada del vapor cayera en la mezcla de reacción) y se agitó a temperatura ambiente. Con el agitador en marcha, se añadió óxido de calcio de calidad comercial de 94% (265,2 g, 1 equivalente molar) en porciones a lo largo de un minuto mientras se agitaba la mezcla a velocidad máxima. Después de cerca de 40 2 minutos comenzó la exotermia y la suspensión blanca, caliente se volvió espesa gradualmente para formar un material del tipo de masa de panadería después de cerca de 5 minutos con desprendimiento de vapor. El material comenzó a fragmentarse en gránulos después de cerca de 6 minutos y se recogió material sólido sobre el recipiente de reacción. Se detuvo el agitador después de 10 minutos y el producto sólido se dejó enfriar a temperatura ambiente.

45 La temperatura máxima registrada de la mezcla de reacción fue de 116 grados Celsius que comenzó con una mezcla de material de partida glicerol/agua a 23,6 grados Celsius.

Se transfirió el material sólido a un vaso de vidrio grande y se tamizó para dar las tres fracciones siguientes:

Fracción 1: Polvo blanco, fluido, tamaño de partícula < 1 mm (417 g)

Fracción 2: Gránulos blancos, fluidos, tamaño de partícula 1-2,36 mm (324 g)

Fracción 3: Gránulos blancos, fluidos, tamaño de partícula > 2,36 mm (298 g)

Análisis

Se analizó una muestra reciente de la Fracción 1 por duplicado para dar los siguientes valores medios:

- 5 Glicerol (de digliceróxido): 77,2% (peso/peso) - Método: HPLC
Calcio: 19,1% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)
Agua: 6,05% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)
pH (suspensión al 1% en agua destilada): 13,2 - Método: TM41

- 10 La fracción de tamaño de partícula < 1 mm (polvo fluido) se preparó en un experimento duplicado mediante el mismo procedimiento que se describe en este Ejemplo y se analizó por duplicado para dar los siguientes valores medios:

Glicerol (de digliceróxido): 72,9% (peso/peso) - Método: HPLC
Calcio: 18,7% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)
Agua: 5,84% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)
pH (suspensión al 1% en agua destilada): 13,4 - Método: TM41

- 15 La fracción de tamaño de partícula 1-2,36 mm (gránulos fluidos) se preparó en un experimento por separado mediante el mismo procedimiento que se describe en este Ejemplo y se analizó por duplicado para dar los siguientes valores medios:

Glicerol (de digliceróxido): 72,7% (peso/peso) - Método: HPLC
Calcio: 18,0% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)

- 20 Agua: 6,20% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)
pH (suspensión al 1% en agua destilada): 13,4 - Método: TM41

- 25 El análisis de difracción de rayos-X (XRD) del polvo de la Fracción 1 confirmó que el material es fase pura de digliceróxido de calcio. El patrón de difracción está en coincidencia idéntica con el patrón de digliceróxido de calcio publicado por Kouzou et al. para digliceróxido de calcio cristalino que se preparó en condiciones anhidras en metanol a reflujo en atmósfera inerte (Kouzou, M.; Applied Catalysis A: General; vol, 334 (2008), páginas 357 - 365).

Prueba de higroscopía

Se colocaron muestras pesadas de polvos de Fracción 1 y gránulos de Fracción 2 recientes en tarros de vidrio de 100 ml de boca ancha abiertos al aire, se volvieron a pesar a continuación y se vigiló su aspecto físico a lo largo del tiempo a fin de evaluar su tendencia a absorber humedad cuando se exponen a un ambiente de interior.

- 30 El resultado del ensayo de higroscopía se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Tamaño de partícula	Tiempo	Peso (g)	Cambio de peso desde reciente (%)	Aspecto físico
Fracción 1	< 1 mm	Día 0	2,85	-0,71	Polvo blanco, fluido Polvo blanco, fluido Polvo blanco, fluido Polvo blanco ligeramente pegajoso Polvo blanco ligeramente pegajoso Polvo blanco pegajoso y esponjoso
		Día 1	2,83	+8,42	
		Día 4	3,09	+15,79	
		Día 7	3,30		
		Día 11	3,73	+30,88	
		Día 14	3,82	+34,04	
Fracción 2	1-2,36 mm	Día 0	2,98		Gránulos blancos, fluidos Gránulos blancos, fluidos Gránulos blancos, fluidos Gránulos blancos ligeramente pegajosos Gránulos blancos pegajosos Gránulos blancos pegajosos
		Día 1	2,92	-2,05	
		Día 4	3,14	+5,37	
		Día 7	3,30	+10,74	
		Día 11	3,63	+21,81	
		Día 14	3,71	+24,49	

Se dejó una muestra de polvo (cerca de 4 g) de la Fracción 1 (tamaño de partícula < 1 mm) en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml el mismo tiempo y con la misma área y mostró poco cambio en estado físico a lo largo del período. Se confirmó que los gránulos de digliceróxido de calcio (tamaño de partícula 1,36 mm) que tenían áreas superficiales totales expuestas relativamente más pequeñas que los polvos correspondientes (tamaño de partícula < 1 mm) eran menos higroscópicos respecto a los materiales tratados de la misma manera. Se encontró que los materiales de digliceróxido de calcio fueron más tolerantes a la exposición al aire que lo esperado teniendo en cuenta la alta solubilidad del glicerol en agua y su naturaleza higroscópica. Estos hallazgos están de acuerdo con los hallazgos de Kouzu et al. (Kouzu, M; Applied Catalysis A: General; vol. 334 (2008), páginas 357-365) de que el digliceróxido de calcio es tolerante a la exposición al aire.

Ejemplo 4

Procedimiento experimental

Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 3 en tercera escala con relación molar CaO:glicerol:agua de 2:2:1, esto es usando 2 equivalentes molares de óxido de calcio en contraposición a 1 equivalente.

Después de cerca de 2 minutos comenzó a desarrollarse exotermia y la suspensión blanca, caliente se volvió espesa gradualmente para formar una pasta blanca después de cerca de 3 minutos con desprendimiento de vapor. El material comenzó a fragmentarse en gránulos después de cerca de 4 minutos y se recogió material sólido sobre el recipiente de reacción. Se detuvo el agitador después de 5 minutos y el producto sólido se dejó enfriar a temperatura ambiente para dar un polvo blanco (417 g).

Análisis

Se analizó una muestra reciente del polvo de producto por duplicado para dar los siguientes valores medios:

Glicerol (de gliceróxidos): 65,8% (peso/peso) - Método: HPLC

Calcio: 30,7% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)

Agua: 8,07% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)

pH (suspensión al 1% en agua destilada): 13,3 - Método: TM41

El análisis de difracción de rayos-X (XRD) del polvo de producto mostró que la fase sólida consistía en monogliceróxido de calcio, digliceróxido de calcio, octagliceróxido de tricalcio $[Ca_3(C_3H_7O_3)_6 \cdot (C_3H_8O_3)_2]$ e hidróxido de calcio.

Ejemplo 5Procedimiento experimental

5 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 3 en tercera escala con relación molar CaO:glicerol:agua de 1:1:1, esto es usando 1 equivalente molar de glicerol en contraposición a 1 equivalente para determinar si se favorecería el monoglicérido en estas condiciones.

10 Después de cerca de 2 minutos comenzó a desarrollarse exotermia y la suspensión blanca, caliente se volvió espesa gradualmente para formar una sustancia blanca de tipo masa de panadería después de cerca de 3 minutos con desprendimiento de vapor. El material comenzó a fragmentarse en gránulos al mismo tiempo y se recogió material sólido sobre el recipiente de reacción. Se detuvo el agitador después de 4 minutos y el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente para dar un polvo blanco (435 g).

Análisis

Se analizó una muestra reciente del polvo de producto por duplicado para dar los siguientes valores medios:

Glicerol (de glicéridos): 60,6% (peso/peso) - Método: HPLC

Calcio: 30,0% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)

15 Agua: 12,74% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)

pH (suspensión al 1% en agua destilada): 13,2 - Método: TM41

El análisis de difracción de rayos-X (XRD) del polvo de producto mostró que la fase sólida consistía en monoglicérido de calcio, diglicérido de calcio, octaglicérido de tricalcio $[\text{Ca}_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_6 \cdot (\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]$ e hidróxido de calcio.

Ejemplo 6Procedimiento experimental

Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 3 en tercera escala con relación molar CaO:glicerol:agua de 1:2:2, esto es usando 2 equivalentes molares de agua en contraposición a 1 equivalente molar (18% en peso en contraposición a 9% en peso de agua con respecto al glicerol).

25 Después de cerca de 2 minutos comenzó a desarrollarse exotermia y la suspensión blanca, caliente se volvió espesa gradualmente para formar una sustancia blanca de tipo masa de panadería después de cerca de 3 minutos con desprendimiento de vapor. El material se volvió espeso gradualmente para formar una sustancia de tipo masilla que no se granuló espontáneamente. Se detuvo el agitador después de 15 minutos y el producto sólido se dejó enfriar a temperatura ambiente para dar un sólido blanco de tipo masilla (350 g) que se podía disgregar en un polvo con una espátula.

30

Análisis

Se analizó una muestra reciente del polvo de producto por duplicado para dar los siguientes valores medios:

Glicerol (de glicéridos): 73,7% (peso/peso) - Método: HPLC

Calcio: 18,1% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)

35 Agua: 13,06% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)

pH (suspensión al 1% en agua destilada): 13,2 - Método: TM41

El patrón de difracción de rayos-X (XRD) de la muestra secada al vacío del polvo de producto fue casi idéntico al del polvo de producto del Ejemplo 3 y mostró que la fase sólida consistía principalmente en diglicérido de calcio. En este caso se observaron trazas de monoglicérido de calcio e hidróxido de calcio.

40 Este experimento se repitió usando doble cantidad de glicerol, esto es con una relación molar de CaO:glicerol:agua = 1:4:2 equivalentes. Sin embargo, en este caso, se formó una pasta fina, vertible, que se solidificó en un material semi-sólido, pegajoso al enfriarse a temperatura ambiente. Este material se secó al vacío a temperatura ambiente durante 2 días pero siguió pegajoso.

Ejemplo 7 (experimento de control A Técnica anterior)Procedimiento experimental

Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 3 en tercera escala con relación molar CaO:glicerol:agua de 1:2:0, esto es bajo condiciones anhidras para determinar la exotermia generada en la reacción del óxido con glicerol.

- 5 La adición de óxido de calcio a la mezcla de glicerol-agua incolora, transparente dio una suspensión blanca, que se espesó ligeramente a lo largo de los siguientes 3 minutos para formar una pasta blanca, fina. La pasta se mantuvo sin cambio y se detuvo el agitador después de un tiempo total de reacción de 20 minutos.

La temperatura máxima registrada de la mezcla de reacción fue de 26,1 grados Celsius que comenzó con una mezcla de material de partida glicerol/agua a 20,2 grados Celsius.

- 10 La pasta se solidificó al estar en reposo durante la noche para formar una sustancia de tipo masilla que se podía fragmentar en un polvo.

La difracción de rayos-X (XRD) de la fase sólida de una muestra secada al vacío del polvo de producto mostró que consistía principalmente en octagliceróxido de tricalcio $[\text{Ca}_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_6 \cdot (\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]$.

- 15 Este resultado (Ejemplo 7, trigliceróxido predominante a temperatura ambiente) está de acuerdo con los hallazgos de Fujii et al. (K. Fujii, W. Kondo; Calcium glyceroxides formed in the system of calcium oxide-glycerol; Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie; Volumen 359 Número 5-6, Páginas 296-304) que reseñan que, en condiciones anhidras, la formación de octagliceróxido de tricalcio se favorece a temperatura ambiente (25 grados Celsius) a lo largo de 5 días usando un exceso grande de glicerol con respecto al óxido de calcio.

Ejemplo 8 (experimento de control B)

- 20 Procedimiento experimental

Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 3 con una relación molar $\text{Ca}(\text{OH})_2$:glicerol:agua de 1:2:0, esto es bajo condiciones anhidras usando hidróxido de calcio en lugar de óxido de calcio para determinar la exotermia generada en la reacción del hidróxido con glicerol con respecto a la exotermia generada en condiciones de reacción similares cuando se usa el óxido correspondiente descrito en el Ejemplo 7.

- 25 La adición de hidróxido de calcio a la mezcla de glicerol-agua incolora, transparente (20,5 grados Celsius) dio una suspensión blanca, que se volvió ligeramente espesa a lo largo de los siguientes 4 minutos para formar una pasta de color crema claro. La pasta se mantuvo sin cambio y se detuvo el agitador después de un tiempo total de reacción de 20 minutos.

- 30 La temperatura máxima registrada de la mezcla de reacción fue de 44,2 grados Celsius que comenzó con una mezcla de material de partida glicerol/agua a 20,2 grados Celsius.

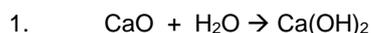
La pasta se solidificó para formar un bloque sólido al estar en reposo durante la noche.

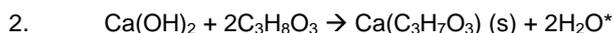
La difracción de rayos-X (XRD) de la fase sólida de una muestra secada al vacío del producto solidificado mostró que consistía principalmente en digliceróxido de calcio. La relación entre los reflejos de ángulo bajo indicó que estaba presente una cantidad pequeña de monogliceróxido de calcio.

- 35 Se concluye que la formación de octagliceróxido de tricalcio está favorecida cuando la mezcla de reacción está a temperatura ambiente (máxima de 26,1 grados Celsius) en condiciones anhidras con el uso de óxido de calcio (Ejemplo 7), mientras que la formación de digliceróxido de calcio está favorecida en las mismas condiciones anhidras que usan hidróxido de calcio conduciendo a una temperatura de la mezcla de reacción más alta (máxima de 44,2 grados Celsius) como resultado de la exotermia limitada que se genera en estas condiciones (Ejemplo 8).

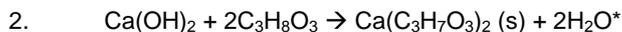
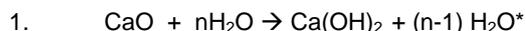
- 40 Parece que el hidróxido de calcio es más reactivo hacia el glicerol que el óxido de calcio cuando se compara con las exotermias relativas que se observan en experimentos realizados en condiciones similares descritas en el Ejemplo 7 (subida de temperatura de 5,9 grados Celsius al reaccionar 1 equivalente molar de óxido de calcio con 2 equivalentes molares de glicerol anhidro) y el Ejemplo 8 (subida de temperatura de 23,7 grados Celsius al reaccionar 1 equivalente molar de hidróxido de calcio con 2 equivalentes molares de glicerol anhidro). Por lo tanto, se concluye

- 45 que la formación de gliceróxido ocurre principalmente por la vía del hidróxido en medio acuoso, por ejemplo, a temperaturas intermedias en medio acuoso en un intervalo de temperatura intermedia con una relación molar CaO:glicerol:agua de 1:2:1 y 1:2:n equivalentes, respectivamente:

Reacciones que ocurren en presencia de 1 equivalente molar de agua:



Reacciones que ocurren en presencia de exceso (n equivalentes) de agua:



5 * La cantidad de agua retirada del sistema como vapor está relacionada con la cantidad de calor que se genera a través de la reacción exotérmica del óxido de metal con agua y en menor extensión la cantidad de calor que se genera mediante la reacción exotérmica del hidróxido formado con glicerol. La cantidad de calor que se forma y está disponible en toda la extensión del proceso para generar y expulsar vapor está determinada por factores que incluyen, pero no se limitan a ellos, el diseño (abierto frente a cerrado) y el material de construcción del reactor (bien aislado frente a no aislado), la velocidad y el método de mezclado/agitación, el tamaño de partícula y el ritmo de adición del óxido de metal a la mezcla glicerol/agua, la cantidad relativa de agua presente, el volumen/la escala de la mezcla de reacción y la presión.

10 Fujii et al. (K. Fujii, W. Kondo; Calcium glyceroxides formed in the system of calcium oxide-glycerol; Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie; Volumen 359 Número 5-6, Páginas 296-304) reseñaron que, en condiciones anhidras, se encontró que la formación de digliceróxido se favorece a temperaturas intermedias (calentamiento a 75-85 grados Celsius durante 5 días), el monogliceróxido a temperaturas altas (calentamiento a 120-130 grados Celsius durante 3-4 días) y el hexagliceróxido de calcio a temperaturas bajas (10-15 grados Celsius).

15 Estos hallazgos se correlacionan con la tendencia de las especies de gliceróxidos frente a la temperatura que se encuentra que se forman en medio acuoso con relaciones molares CaO:glicerol de 1:2 en mezcladores alimentarios abiertos (Ejemplos 1, 3, 5 y 6 realizados a temperaturas moderadas, esto es 91-116 grados Celsius máximo - predominante digliceróxido) frente a reactor metálico cerrado (Ejemplo 2 realizado a la temperatura más alta, estimada cerca de 120 - 140 grados Celsius - predominante monogliceróxido). Los Ejemplos 4 y 5, en donde se usó un exceso molar de óxido calcio con respecto al glicerol, no siguieron la misma tendencia, según lo esperado.

20 Parece que la reacción rápida del óxido de metal con agua está bajo el control cinético de la reacción secundaria, más lenta del hidróxido con glicerol bajo el control termodinámico que favorece la formación de la especie de gliceróxido en la energía más baja, estado más estable posible en condiciones de reacción dadas.

25 Por lo tanto, las condiciones de reacción se pueden seleccionar para preparar el gliceróxido elegido, por ejemplo monogliceróxido de calcio (alta temperatura, configuración de la más alta energía, el menos estable) frente a digliceróxido de calcio (temperatura intermedia, configuración de energía intermedia) frente a octagliceróxido de tricalcio (temperatura ambiente, configuración de la más baja energía, el más estable).

30 Los resultados de los experimentos descritos en los Ejemplos 1-8 se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Relación molar			Temperatura ¹⁾	Escala (glicerol + agua)	Aspecto de producto	Composición de producto ⁴⁾
	CaO	Glicerol	Agua				
1	1	1,9	1,6	Intermedia (máx. 91°C)	300 g	Sólido	Digliceróxido de calcio
2	1	1,9	1,6	Alta (est. cerca 120-140) ³⁾	235 g	Sólido	Monogliceróxido de calcio
3	1	2	1	Intermedia (máx. 116°C)	900 g	Sólido	Digliceróxido de calcio
4	2	2	1	Intermedia	300 g	Sólido	monogliceróxido de calcio, digliceróxido de calcio, octagliceróxido de calcio e hidróxido de calcio
5	1	1	1	Intermedia	300 g	Sólido	monogliceróxido de calcio, digliceróxido de calcio, octagliceróxido de calcio e hidróxido de calcio
6	1	2	2	Intermedia	300 g	Sólido	Digliceróxido de calcio
N/A	1	4	2	Intermedia	300 g	Semi-sólido	N/A
7	1	2	0	Baja (máx. 26,1°C)	300 g	Pasta fina, solidifica en la noche	Octagliceróxido de calcio
8	1 ²⁾	2	0	Baja-intermedia (máx. 44,2°C)	300 g	Pasta, solidifica en la noche	Digliceróxido de calcio

¹⁾ Temperatura máxima relativa de la mezcla de reacción
²⁾ Se usó hidróxido de calcio en lugar de óxido de calcio
³⁾ Estimada en reactor metálico cerrado de planta piloto, referencia a la explicación (Ejemplo 2)
⁴⁾ Componentes principales según se determinan por análisis de difracción de rayos-X de las fases sólidas

Ahora se describe la utilización de ácidos inorgánicos como aditivos, por medio de ejemplos con referencia a los Ejemplos 9 a 20.

- 5 En el Ejemplo 9 se ilustra el efecto de los ácidos inorgánicos concentrados añadidos (ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico) en relaciones molares que oscilan de 0,001 a 2 equivalentes con respecto al óxido de metal (1 equivalente molar), agua (1 equivalente molar) y glicerol (2 equivalentes molares) sobre la exotermia que se observa en cada caso en la reacción de óxido de calcio con glicerol húmedo en series a pequeña escala.

Ejemplo 9

10 Procedimiento experimental

Se realizaron series de reacciones a pequeña escala para determinar las exotermias relativas y las observaciones visuales al añadir óxido de calcio a mezclas de glicerol-agua acidificadas con diversas cantidades de ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico concentrados, respectivamente a mezclas glicerol-agua con relación a controles sin ácido y también para seleccionar los candidatos más prometedores que podrían ser adecuados para una mayor escala y evaluación posterior.

- 15 Se prepararon disoluciones madre bien mezcladas (300 g cada una) de glicerol (273,2 g, glicerol Sigma reactivo Plus $\geq 99,0\%$ (GC)) y agua purificada (26,8 g, Chromasolv para HPLC), esto es con relación molar glicerol:agua de 2:1 equivalentes y relación en peso de cerca de 91:9.

- 20 Se añadió óxido de calcio de calidad comercial de 94% (8,84 g cada, CaO 94%) a la mezcla glicerol-agua (30 g o 150 cada) que se acidificó usando diferentes cantidades de ácido inorgánico que oscilan de 0,001 a 2 equivalentes molares en vasos abiertos de vidrio de 250 ml, se agitaron las mezclas (varilla agitadora magnética) y se registraron las temperaturas. En la Tabla 3 se representan las relaciones molares, observaciones y temperaturas.

Tabla 3

G ⁴⁾	M ⁶⁾			Ácido añadido	Escala ³⁾	pH ⁷⁾	T y PS ²⁾					
	W ⁵⁾	Ca O	Ácido				0 min ¹⁾	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
2	1	1	0	Ninguno (control)	30 g	7	21,5	23,5 susp	28,2 susp	75,5 pasta	66,8 pasta	64,2 pasta
2	1	1	2	H ₃ PO ₄	30 g	1	34,9	115 susp/espuma	120 ⁸⁾ susp/espuma	98,7 susp	88,1 susp	78,8 susp
							0,5 min 97,8 susp/ espuma	1,5 min 119 susp/ espuma	2,5 min 116 susp	3,5 min 91,7 susp	4,5 min 80,9 susp	
2	1	1	1	H ₃ PO ₄	30 g	1	34,2	93,0 susp/espuma	119 ⁸⁾ susp/espuma	107 susp	85,9 susp	75,7 susp
							0,5 min 89,7 susp/ espuma	1,5 min 115 susp/ espuma	2,5 min 110 susp	3,5 min 92,0 susp	4,5 min 80,1 susp	
2	1	2	1	H ₃ PO ₄	30 g	1	29,5 0,5 min 110 pasta/ espuma	138 sólido 1,5 min 140 sólido	141 sólido ⁹⁾	sólido	sólido	sólido
2	1	1	0,1	H ₃ PO ₄	30 g	1	23,4	39,6 susp	36,3 susp	33,7 susp	32,1 susp	30,9 susp
2	1	1	0,01	H ₃ PO ₄	30 g	1-2	22,5	25,6 susp	25,7 susp	25,4 susp	25,2 susp	25,0 susp
2	1	1	0,01	H ₃ PO ₄	30 g	3 ¹⁰⁾	24,0	25,9 susp	26,8 susp	26,9 susp	26,9 susp	27,0 susp
2	1	1	0,01	H ₃ PO ₄	30 g	4-5 ¹¹⁾	25,0	26,3 susp	27,5 susp	27,8 susp	27,9 susp	27,9 susp 10,0 min 28,0
2	1	1	0,01	H ₃ PO ₄	30 g	5-6 ¹²⁾	25,0	27,1 susp	29,4 susp	30,9 susp	32,0 susp	33,0 susp 10,0 min 60,0
2	1	1	0,01	H ₃ PO ₄	30 g	10 ¹³⁾	25,5 0,5 min	65,1 pasta	68,2 pasta	sólido	sólido	sólido
							63,8 pasta					
2	1	1	0,005	H ₃ PO ₄	150 g	2	21,5	25,8 susp	30,9 susp	36,5 susp	44,4 susp	60,3 susp
							0,5 min 22,7 susp	1,5 min 26,2 susp	2,5 min 31,6 susp	3,5 min 41,1 susp	4,5 min 50,7 susp	8,0 min 125 pasta
2	1	1	0,001	H ₃ PO ₄	150 g	3-4	21,7 0,5 min 22,3 susp	23,3 susp 1,5 min 26,2 susp	29,0 susp 2,5 min 61,2 susp	85,0 susp 3,5 min 99,9 pasta	124 sólido 4,5 min 129 sólido	129 sólido 6,0 min 127 sólido
2	1	1	0	Ninguno (control)	150 g	7	22,0 0,5 min 22,7 susp	23,7 susp 1,5 min 26,1 susp	30,7 susp 2,5 min 78,3 susp	88,9 susp 3,5 min 94,6 pasta	110 pasta 4,5 min 119 pasta	121 pasta 9,0 min 111 sólido

M ⁶⁾					T y PS ²⁾								
G ⁴⁾	W ⁵⁾	Ca O	Ácido	Ácido añadido	Escala ³⁾	pH ⁷⁾	0 min ¹⁾	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	
2	1	1	1	HCl	30 g	1	33,2 0,5 min 110 ⁸⁾ susp/ espuma	108 susp/ espuma 1,5 min 103 susp	92,8 susp 2,5 min 85,5 susp	77,7 susp 3,5 min 72,0 susp	66,5 susp 4,5 min 62,0 susp	58,1 susp 15,0 min 57,0 susp	
2	1	1	0,1	HCl	30 g	1	33,1	85,0 pasta	82,1 pasta	(78,1) sólido	sólido	sólido	
2	1	1	0,01	HCl	30 g	1-2	30,3	81,2 susp	77,3 pasta	(89,7) sólido	sólido	sólido	
2	1	1	0,01	HCl	150 g	1-2	22,7 0,5 min 26,1 susp	77,2 susp 1,5 min 86,0 susp	90,5 susp 2,5 min 96,8 susp	105 pasta 3,5 min 107 pasta	115 pasta 4,5 min 115 pasta	115 pasta 6,0 min 110 sólido	
2	1	1	0,001	HCl	150 g	2	26,4 0,5 min 31,9 susp	39,1 susp 1,5 min 92,5 susp	99,1 susp 2,5 min 109 pasta	123 pasta 2,5 min 122 pasta	118 sólido 3,5 min 115 sólido	111 sólido	
2	1	1	1	H ₂ SO ₄	30 g	1	57,5 0,5 min 73,5 susp/ espuma	130 susp/ espuma 1,5 min 141 susp/ espuma	135 pasta 2,5 min 134 pasta	129 pasta 3,5 min 122 pasta	119 pasta 4,5 min 113 pasta	109 pasta 10 min 65,3 pasta	
2	1	1	0,1	H ₂ SO ₄	30 g	1	29,1	77,0 susp	87,9 pasta	89,9 pasta	sólido	sólido	
2	1	1	0,01	H ₂ SO ₄	30 g	1	26,8	79,7 pasta	72,2 pasta	67,0 pasta	71,7 sólido	77,6 sólido	
2	1	1	0,001	H ₂ SO ₄	150 g	2	23,4 0,5 min 30,5 susp	82,3 susp 1,5 min 91,1 susp	110 pasta 2,5 min 121 pasta	124 pasta 3,5 min 123 pasta	119 sólido 4,5 min 115 sólido	113 sólido	

¹⁾ Temperatura en el punto de adición de óxido de calcio

²⁾ Temperatura y estado físico (suspensión frente a pasta frente a sólido) de la mezcla de reacción. Las temperaturas se midieron con una sonda de temperatura (<100°C) y un termómetro de alta temperatura (>100°C)

³⁾ Glicerol + agua (g)

⁴⁾ Glicerol de calidad farmacéutica

⁵⁾ Agua purificada

⁶⁾ Relación molar

⁷⁾ pH de las mezclas glicerol-agua-ácido según se mide con papel de tornasol (tiempo de desarrollo de 1 hora)

⁸⁾ Óxido de calcio añadido en porciones a lo largo de 20 segundos para controlar la reacción muy rápida y muy exotérmica con formación de gran cantidad de espuma desde cerca de 0,5 hasta cerca de 2 minutos después de la adición de óxido de calcio

⁹⁾ Reacción rápida y muy exotérmica con formación de gran cantidad de espuma. La mezcla se solidificó completamente después de 2 minutos y por lo tanto ya no fue posible tomar lecturas fiables de temperatura

¹⁰⁾ El pH se aumentó de 2 a 3 mediante la adición de hidróxido de calcio a la disolución de glicerol-agua-ácido fosfórico y se agitó la mezcla durante 10 minutos antes de la adición de óxido de calcio. Esto no dio como resultado un aumento significativo de la exotermia

¹¹⁾ El pH se aumentó de 2 a 4-5 mediante la adición de hidróxido de calcio en polvo a la disolución de glicerol-agua-ácido fosfórico y se agitó la mezcla durante 10 minutos antes de la adición de óxido de calcio. Esto no dio como resultado un aumento significativo de la exotermia

¹²⁾ El pH se aumentó de 2 a 5-6 mediante la adición de hidróxido de calcio en polvo a la disolución de glicerol-agua-ácido fosfórico y se agitó la mezcla durante 10 minutos antes de la adición de óxido de calcio. Esto no dio como

M ⁶⁾					T y PS ²⁾							
G ⁴⁾	W ⁵⁾	Ca O	Ácido	Ácido añadido	Escala ³⁾	pH ⁷⁾	0 min ¹⁾	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
resultado un aumento significativo de la exotermia inicialmente, pero dio un aumento a una temperatura máxima de 60°C después de un tiempo de reacción de 10 minutos comparado con un máximo de 28°C que se alcanzó en el escenario de partida de pH 4-5 ¹³⁾ El pH se aumentó de 2 a 10 mediante la adición de hidróxido de calcio en polvo a la disolución de glicerol-agua-ácido fosfórico y se agitó la mezcla durante 10 minutos antes de la adición de óxido de calcio. En este caso se observó una reacción rápida con alta exotermia. La mezcla se solidificó completamente después de 3 minutos y por lo tanto ya no fue posible tomar lecturas fiables de temperatura												

5 De las reacciones a pequeña escala que se resumen en la Tabla 3 se puede ver que las reacciones con 1 y 2 equivalentes molares, respectivamente, de ácido fosfórico añadidos mostraron el desarrollo de las exotermias mayores y más rápidas, seguidas por las reacciones sin ácido, esto es partiendo o bien de disoluciones neutras o bien de disoluciones muy ácidas. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de ácido fosfórico de 0,1, 0,01 y 0,005 equivalentes molares, respectivamente, suprimió completa o significativamente la exotermia. La adición de solamente 0,001 equivalentes molares se toleró y dio como resultado una exotermia de velocidad y magnitud similares a las conseguidas en la reacción sin ácido comparable a la misma escala, que condujo a una formación más rápida de producto sólido (4 minutos con ácido en contraposición a 9 minutos sin ácido). También se puede hacer referencia a la explicación después del Ejemplo 15 y la Tabla 5 para una explicación de los niveles umbrales de exotermia con respecto a la dosis de ácido fosfórico.

10 Se demostró además la restauración de la exotermia cuando se aumenta el pH por encima de 6 añadiendo hidróxido de calcio a la disolución de partida en la reacción de exotermia inhibida que usa 0,01 equivalentes molares de ácido fosfórico.

15 Las reacciones con 1 equivalente molar de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, respectivamente, dieron resultados similares, esto es reacciones altamente exotérmicas con formación de espuma que conducen a pastas. Sin embargo, cuando se usaron 0,1 y 0,01 equivalentes molares de estos ácidos, respectivamente, se consiguieron exotermias reducidas (en contraposición a la supresión completa en el caso del ácido fosfórico), sin formación de espuma y que condujeron a formación de producto sólido. Las reacciones con 0,001 equivalentes molares de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, respectivamente, dieron exotermias ligeramente mayores que las observadas en la reacción comparable sin ácido a la misma escala, que condujo a formación más rápida de producto sólido (4 minutos con ácido en contraposición a 9 minutos sin ácido).

20 Se describen ahora las reacciones a mayor escala seleccionadas con ácido fosfórico como aditivo en los Ejemplos 10 - 15.

25 **Ejemplo 10**

Procedimiento experimental

30 Se cargó una disolución incolora, transparente (300 g) de glicerol (273,2 g, glicerol Sigma reactivo Plus $\geq 99,0\%$ (GC)) y agua purificada (26,8 g, Chromasolv para HPLC, Sigma-Aldrich), esto es con relación molar glicerol:agua de 2:1 y relación en peso de cerca de 91:9 y pH 7 a 21,7 grados Celsius, al cuenco de acero inoxidable de un mezclador alimentario Kenwood kMix, recipiente mezclador equipado con agitador de tipo cuchilla (sin usar la tapa de plástico del cuenco con abertura a fin de evitar que el agua condensada del vapor cayera en la mezcla de reacción) y se agitó a temperatura ambiente. Con el agitador en marcha, se añadió lentamente ácido fosfórico (171,5 g, 85% de H₃PO₄ en agua, Sigma-Aldrich) y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 5 minutos. A continuación se añadió óxido de calcio de calidad comercial de 94% (176,8 g, 2 equivalentes molares) a la disolución a 32,0 grados Celsius en porciones a lo largo de 3 minutos para controlar la exotermia y la formación de espuma mientras se agitaba la mezcla. Se observó una gran exotermia después de cerca de 30 segundos con la formación de una suspensión de color crema claro y una cantidad sustancial de espuma con desprendimiento de vapor de la mezcla muy caliente, que comenzó a granularse con el envasado de material sólido al recipiente. Se detuvo el agitador después de 3 minutos, se fragmentó el material sólido con una espátula y se dejó enfriar a temperatura ambiente. A continuación se separó el producto en polvo blanco (538 g) en dos fracciones por tamaño de partícula, en concreto la Fracción 1, un polvo blanco, fluido (222 g) con tamaño de partícula < 1 mm y la Fracción 2, gránulos blancos, fluidos (316 g) con tamaño de partícula > 1 mm.

Análisis (Fracción 1)

45 Glicerol : 50,8% (peso/peso) - Método: HPLC
 Calcio: 25,4% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)
 Fósforo: 8,2% (peso/peso) - Método: Metales por ICP-MS (TM201)

Agua: 3,71% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)

pH (suspensión al 1% en agua destilada): 12,5 - Método: TM41

5 Se encontró que el polvo (Fracción 1) tenía un grado de tolerancia en la exposición al aire con respecto a la absorción de humedad similar al que se encontró para los gránulos de digliceróxido de calcio (tamaño de partícula de 1-2,36 mm) que se describen en el Ejemplo 3 (Tabla 1).

El análisis de difracción de rayos-X (XRD) del polvo de la Fracción 1 mostró que la fase sólida consistía en hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO₄) y monogliceróxido de calcio (menor). No se ha detectado otro fosfato de calcio conocido.

10 Se realizaron posteriormente series de experimentos a pequeña escala para determinar si la excesiva formación de espuma experimentada en un sistema glicerol-agua-ácido fosfórico-óxido de calcio tal como en el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 se podría minimizar efectivamente o eliminar usando combinaciones de óxido de calcio e hidróxido de calcio en varias proporciones en contraposición a óxido de calcio exclusivamente y por tanto reducir la cantidad relativa de calor que se genera en un período de tiempo dado en un conjunto fijo de condiciones (recipiente/mezclado/relación de reactivos) que podría ser una función de la dosis de óxido. Se esperaba que se generara exotermia al reaccionar el ácido fosfórico con el hidróxido, pero que el calor generado sería menos que en la correspondiente reacción de óxido con la mezcla agua-ácido fosfórico.

Este estudio se describe en el Ejemplo 11.

Ejemplo 11

Procedimiento experimental

20 Se preparó una disolución madre bien mezclada de glicerol (273,2 g, glicerol Sigma reactivo Plus ≥99,0% (GC)) y agua purificada (26,3 g, Chromasolv para HPLC), esto es con relación molar glicerol:agua de 2:1 y relación en peso de cerca de 91:9 y ácido fosfórico (171,5 g, de H₃PO₄ del 85% en agua de Sigma-Aldrich), esto es con una relación molar de glicerol:agua:ácido fosfórico = 2:1:1 equivalentes y 10% de esta disolución (47,1 g) se usó como material de partida para cada reacción a pequeña escala.

25 También se preparó una disolución madre sin ácido de manera similar para uso en 3 experimentos de control a fin de comparar las exotermias relativas para las correspondientes reacciones en presencia de ácido fosfórico.

30 En cada reacción a pequeña escala tanto el polvo de óxido de calcio (2 equivalentes molares) como el polvo de hidróxido de calcio (2 equivalentes molares) o el polvo de la combinación bien mezclada de óxido de calcio e hidróxido de calcio (2 equivalentes molares en total, 1 equivalente molar de cada uno) se añadió rápidamente a una porción a una disolución agitada de la disolución madre ácida en un vaso de vidrio de 250 ml en cada caso y se registraron las temperaturas y las observaciones según se representan en la Tabla 4.

Tabla 4

M ¹⁾					T y PS ²⁾					
G ³⁾	W ⁴⁾	H ₃ PO ₄	CaO	Ca(OH) ₂	0 min ⁵⁾	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
2	1	1	2	0	29,5 0,5 min 110 pasta/esp	138 sólido 1,5 min 140 sólido	141 sólido ⁶⁾	sólido	sólido	sólido
2	1	1	0	2	29,3 0,5 min 91,0 susp	96,4 susp 1,5 min 93,3 pasta	88,1 pasta 2,5 min 90,0	77,2 pasta 3,5 min 72,5	69,9 pasta 4,5 min 66,3	63,2 pasta
2	1	1	1	1	26,0 0,5 min 114 pasta	120 sólido 1,5 min 118 sólido	111C sólido 2,5 min 108 sólido	106 sólido ⁷⁾	sólido	sólido
2	1	1	1,5	0,5	25,0 0,5 min 104 pasta /espuma	129 sólido 1,5 min 129 sólido	116 sólido ⁸⁾	sólido	sólido	sólido
2	1	1	0,5	1,5	25,2 0,5 min	112 sólido	104 sólido	sólido	sólido	sólido

M ¹⁾					T y PS ²⁾					
G ³⁾	W ⁴⁾	H ₃ PO ₄	CaO	Ca(OH) ₂	0 min ⁵⁾	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
					110	1,5 min 106 sólido	2,5 min 91 sólido ⁹⁾			
2	1	0	2	0	22,6 0,5 min 23,4 susp	25,3 susp 1,5 min 32,9 susp	77,8 pasta 2,5 min 95 sólido	101 sólido 3,5 min 109 sólido	sólido	sólido
2	1	0	0	2	22,5 0,5 min 26,8 pasta	32,1 pasta 1,5 min 34,5 pasta	34,3 pasta 2,5 min 33,5 pasta	32,4 pasta 3,5 min 31,5 pasta	31,1 pasta 4,5 min 30,5 pasta	30,0 pasta
2	1	0	1	1	22,1 0,5 min 32,2 pasta	54,7 pasta 1,5 min 67,9 sólido	80,6 sólido 2,5 min 80,0 sólido	79,9 sólido	sólido	sólido

¹⁾ Relación molar
²⁾ Temperatura y estado físico (suspensión frente a pasta frente a sólido) de la mezcla de reacción. Las temperaturas se midieron con una sonda de temperatura (<100°C) y un termómetro de alta temperatura (>100°C)
³⁾ Glicerol de calidad farmacéutica
⁴⁾ Agua purificada
⁵⁾ Temperatura en el punto de adición de óxido de calcio y/o hidróxido de calcio
⁶⁾ Reacción rápida y muy exotérmica con formación de gran cantidad de espuma. La mezcla se solidificó completamente después de 2 minutos y por lo tanto ya no fue posible tomar lecturas fiables de temperatura
⁷⁾ Exotermia significativa con poca formación de espuma. La mezcla se solidificó completamente después de 3 minutos y por lo tanto ya no fue posible tomar lecturas fiables de temperatura
⁸⁾ Reacción rápida y muy exotérmica con formación de cerca de la mitad de la cantidad de espuma observada en comparación con la reacción con óxido de calcio exclusivamente. La mezcla se solidificó completamente después de 2 minutos y por lo tanto ya no fue posible tomar lecturas fiables de temperatura
⁹⁾ Buena exotermia sin formación de espuma. La mezcla se solidificó completamente después de 3 minutos y por lo tanto ya no fue posible tomar lecturas fiables de temperatura

5 En resumen, se observó tendencia a exotermia decreciente con la relación óxido de calcio/hidróxido de calcio decreciente, con la correspondiente formación reducida de espuma con la exotermia reducida. La formación de espuma se redujo significativamente con una relación de óxido de calcio:hidróxido de calcio de 1,5:0,5, se eliminó casi completamente con una relación de óxido de calcio:hidróxido de calcio de 1:1, y se eliminó totalmente con una relación de óxido de calcio:hidróxido de calcio de 0,5:1,5.

10 En las reacciones de control sin ácido (sin espuma), se observó una buena exotermia con el uso de óxido de calcio, una pequeña exotermia cuando se usó hidróxido de calcio y una exotermia intermedia cuando se usó una combinación de óxido de calcio:hidróxido de calcio de 1:1 equivalentes molares, conforme a lo anticipado. Esto implica que se puede controlar la temperatura de reacción y por tanto el producto asociado que se favorece a temperaturas específicas (tal como se explica en los Ejemplos 1-8 y se resume en la Tabla 2), esto es, la temperatura de proceso se puede rebajar eficazmente y se puede controlar en operaciones a gran escala en las que las altas temperaturas causadas por la retención de calor en recipientes metálicos, cerrados son más probables, usando combinaciones de óxido de metal-hidróxido de metal en contraposición a óxido de metal exclusivamente, para favorecer la formación de un producto de digliceróxido de metal usando apropiadas relaciones de materiales de partida frente a monogliceróxido de metal (referencia al Ejemplo 2 a escala piloto) en condiciones sin ácido.

20 El efecto de sustituir el óxido de calcio (1 equivalente molar) con una mezcla 1:1 de óxido de calcio (0,5 equivalentes molares) e hidróxido de calcio (0,5 equivalentes molares) en ausencia o presencia, respectivamente, de ácido fosfórico (1 equivalente molar) se demuestra en experimentos a escala mayor según se describe en los Ejemplo 12-13.

Ejemplo 12

25 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 usando una combinación de óxido de calcio (0,5 equivalentes molares) e hidróxido de calcio (0,5 equivalentes molares). En este caso, se obtuvo un sólido (578 g) de tipo masilla de color crema en un tiempo de reacción de 15 minutos. El producto sólido se endureció a temperatura ambiente y se disgregó en un polvo.

El análisis de difracción de rayos-X (XRD) del polvo ha mostrado que la fase sólida consistía principalmente en hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO_4) con solamente trazas de digliceróxido de calcio. No se ha detectado otro fosfato de calcio conocido.

- 5 Se concluye por lo tanto que las condiciones de temperatura más baja en este experimento en comparación con el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 han dado como resultado la completa eliminación de formación de monogliceróxido de calcio y han favorecido la formación de digliceróxido de calcio que solamente se formó en cantidades limitadas con relación al componente sólido principal, hidrógeno fosfato de calcio.

Ejemplo 13

- 10 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 usando una combinación de iguales equivalentes molares de óxido de calcio (1 equivalente molar) e hidróxido de calcio (1 equivalente molar). En este caso, se obtuvo un sólido (555 g) granular de color crema en un tiempo total de reacción de 4 minutos.

El análisis de difracción de rayos-X (XRD) del polvo ha mostrado que la fase sólida consistía principalmente en hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO_4) con solamente trazas de uno u otro de monogliceróxido de calcio o de digliceróxido de calcio o posiblemente una mezcla de los dos. No se ha detectado otro fosfato de calcio conocido.

- 15 Los experimentos a mayor escala que se describen en los Ejemplos 12 y 13 siguiendo los experimentos iniciales a pequeña escala que se describen en el Ejemplo 11 han confirmado por tanto que el uso de combinaciones de óxidos de calcio e hidróxido de calcio en contraposición a óxido de calcio exclusivamente facilita la mejora del control de reacción y la eliminación o reducción de formación de espuma con obvio beneficio potencial especialmente sobre las operaciones a gran escala.

20 Ejemplo 14

- 25 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 con doble cantidad de agua (2 equivalentes molares, cerca de 18% peso/peso) en la mezcla glicerol-agua de partida. En este caso, se hicieron observaciones visuales similares y también se detuvo el agitador a los 3 minutos, el material sólido se disgregó con una espátula y se dejó enfriar a temperatura ambiente. A continuación se separó el producto en polvo blanco (550 g) en 2 fracciones por tamaño de partícula, en concreto la Fracción 1, un polvo blanco, fluido (227 g) con tamaño de partícula < 1 mm y la Fracción 2, gránulos blancos, fluidos (323 g) con tamaño de partícula > 1 mm.

Análisis

Glicerol: 49,4% (peso/peso) - Método: HPLC

Calcio: 23,7% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)

- 30 Fósforo: 7,1% (peso/peso) - Método: Metales por ICP-MS (TM201)

Agua: 5,93% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)

pH (suspensión al 1% en agua destilada): 12,5 - Método: TM41

- 35 Se encontró que el polvo (Fracción 1) tenía un grado de tolerancia en la exposición al aire con respecto a la absorción de humedad similar al que se encontró para los gránulos de digliceróxido de calcio (tamaño de partícula de 1-2,36 mm) en el Ejemplo 3 (Tabla 1).

- 40 El análisis de difracción de rayos-X (XRD) del polvo de la Fracción 1 ha mostrado que la fase sólida consistía principalmente en hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO_4) sin cantidad detectable de gliceróxidos de calcio ni otros fosfatos de calcio conocidos. Todos los reflejos se adscribieron a Monetita (hidrógeno fosfato de calcio), excepto un reflejo débil, no identificado a $2\theta = 22,9^\circ$. Sin embargo, es muy poco probable que sea un reflejo de gliceróxido, puesto que estaban ausentes todos los reflejos fuertes de los gliceróxidos anteriormente descritos.

Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 con el uso de doble cantidad de ácido fosfórico, esto es, 2 equivalentes molares en contraposición a 1 equivalente molar. En este caso, se formó un material de tipo masilla, blanco, pegajoso.

- 45 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 con el uso de una cantidad reducida de óxido de calcio, esto es, 1,5 equivalentes molares en contraposición a 2 equivalentes molares. En este caso, se formó una suspensión blanca, vertible.

- 50 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 con el uso de cantidades aumentadas de glicerol y agua, esto es, 3 equivalentes molares de glicerol (en contraposición a 2 equivalentes) y doble cantidad de agua, esto es, 2 equivalentes molares en contraposición a 1 equivalente. En este caso, se formó un material de tipo masilla, blanco, gomoso.

Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 con el uso de una cantidad aumentada de ácido fosfórico, esto es, 1,5 equivalentes molares de ácido fosfórico (en contraposición a 1 equivalente). En este caso, se formó una pasta blanca, vertible.

Ejemplo 15

- 5 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 10 con el uso de cantidades reducidas de ambos óxido de calcio y ácido fosfórico con relación a glicerol, esto es, 1 equivalente molar de óxido de calcio (en contraposición a 2 equivalentes) y 0,5 equivalentes molares de ácido fosfórico (en contraposición a 1 equivalente). En este caso, se formó una suspensión blanca con la adición de óxido de calcio, que se calentó rápidamente con formación de espuma. La suspensión se volvió espesa gradualmente a lo largo de los 30 minutos siguientes para formar una pasta blanca. La mayor parte de la pasta se retiró mediante vertido y se almacenó en una botella de vidrio ámbar, hermética al aire, donde se solidificó durante la noche para formar un material blanco céreo. Una muestra del sólido se secó al vacío durante 2 días para dar un polvo blanco.

El análisis de XRD del polvo secado al vacío ha mostrado que la fase sólida consistía en hidrógeno fosfato de calcio casi puro con trazas solamente de digliceróxido de calcio. No se ha detectado otro fosfato de calcio conocido.

- 15 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 15 usando una cantidad reducida de ácido fosfórico, esto es, 0,1 equivalentes molares en contraposición a 0,5 equivalentes para determinar si se podría hacer un producto sólido añadiendo menos ácido. En este caso, se observó la completa supresión de la exotermia con una temperatura máxima de 34,2 grados Celsius, lo que confirmó la observación de la correspondiente reacción a pequeña escala en el Ejemplo 9 (Tabla 3).
- 20 La disminución adicional de la cantidad de ácido fosfórico hasta 0,05 equivalentes molares dio un resultado similar (suspensión blanca, máximo de 31,0 grados), como lo hizo al acidificar con 0,01 equivalentes molares (suspensión blanca, máximo de 26,0 grados Celsius), lo que confirmó la observación de la correspondiente reacción a pequeña escala en el Ejemplo 9 (Tabla 3).
- 25 La disminución adicional de la cantidad de ácido fosfórico hasta 0,002 equivalentes molares dio una exotermia sustancial con poca formación de espuma que condujo a un producto en polvo blanco, pegajoso.
- Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 15 usando 1 y 2 equivalentes molares de ácido fosfórico, respectivamente en contraposición a 0,5 equivalentes para determinar si la exotermia más alta podría conducir a formación de producto sólido a lo largo de un mayor tiempo de reacción según se había permitido inicialmente en las correspondientes reacciones a pequeña escala en el Ejemplo 9 (Tabla 3).
- 30 Se confirmó que el uso de 2 equivalentes de ácido fosfórico no da un producto sólido, incluso después de 30 minutos de tiempo de reacción. En este caso, se observó que una exotermia muy potente con gran cantidad de espuma dio una pasta blanca vertible, que no se solidificó con el enfriamiento. Una muestra del material se secó al vacío, pero el material pegajoso, húmedo, resultante no fue adecuado para análisis de XRD.
- 35 Se confirmó además que el uso de 1 equivalente de ácido fosfórico no da un producto sólido, incluso después de 30 minutos de reacción. En este caso, se observó que una exotermia muy potente con cantidad reducida de espuma dio una pasta blanca, espesa, que llegó a ser de tipo crema al enfriarse durante la noche. Una muestra del material se secó al vacío, pero la crema resultante no fue adecuada para análisis de XRD.
- 40 Teniendo en cuenta las reacciones a pequeña escala que se ilustran en el Ejemplo 9 (Tabla 3) usando 0,001 equivalentes molares de ácido fosfórico, se encontró que el "nivel de tolerancia de exotermia" del ácido fosfórico en un sistema con relación molar $\text{CaO:glicerol:agua:ácido fosfórico} = 1:2:1:X$ cayó en el extremo inferior entre $X = 0,002$ e inferior (exotermia) y $X = 0,01$ y superior (sin exotermia, Ejemplos 9 y 13) de ácido fosfórico.
- Se encontró que el "nivel de tolerancia de exotermia" del ácido fosfórico en un sistema con relación molar $\text{CaO:glicerol:agua:ácido fosfórico} = 1:2:1:X$ cayó en el extremo superior entre $X = 0,1$ (baja exotermia, Ejemplo 13) y 0,5 (exotermia, Ejemplo 12) equivalentes molares.
- 45 Sobre la base de estos hallazgos, la tendencia observada de la exotermia para un sistema con relación molar $\text{CaO:glicerol:agua:ácido fosfórico} = 1:2:1:X$ cuando se añade ácido a la disolución acidificada glicerol-agua se resume en la Tabla 5.

Tabla 5

Relación molar				Exotermia
CaO	Glicerol	Agua	Ácido fosfórico	Exotermia (S/N)
1	2	1	2	S
1	2	1	1	S
1	2	1	0,5	S
1	2	2	0,1	N
1	2	1	0,05	N
1	2	1	0,01	N
1	2	1	0,002	S
1	2	1	0,001	S

Se realizó una serie de experimentos más en esta etapa a fin de investigar la viabilidad de secuencias de adición alternativas usando ácido fosfórico como aditivo.

- 5 Se repitió posteriormente el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 15 añadiendo ácido fosfórico a lo largo de 1 minuto a la suspensión caliente de óxido de calcio-agua-glicerol en un intento de evitar o reducir la formación de espuma en contraposición a que el óxido de calcio se añada a la mezcla acidificada glicerol-agua. En este caso la mezcla se expandió rápidamente con sustancial formación de espuma y desprendimiento de vapor. La suspensión
10 caliente resultante se volvió espesa gradualmente para formar una pasta de tipo masilla que fracasó otra vez en granularse o fragmentarse a lo largo de 30 minutos. El producto se solidificó durante la noche para formar un material blanco, de tipo cera.

- 15 Se repitió posteriormente el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 15 usando una cantidad aumentada de ácido fosfórico, esto es 2 equivalentes molares en contraposición a 0,5 equivalentes. En este caso se formó una pasta blanca que se secó al vacío durante 2 días pero que se mantuvo como pasta y no fue adecuada para análisis de XRD. La reducción de la cantidad de glicerol y agua a la mitad con relación al óxido de calcio en este experimento, esto es con una relación molar de CaO:glicerol:agua:ácido fosfórico = 1:1:0,5:2 equivalentes, dio una pasta de tipo caramelo blando, blanca, pegajosa que se solidificó para formar una sustancia de tipo masilla. Una muestra se secó al vacío durante 2 días para dar un material blanco pegajoso que no fue adecuado para análisis de
20 XRD. La reducción de la dosis de ácido fosfórico a la mitad en este caso, esto es usando una relación molar de CaO:glicerol:agua:ácido fosfórico = 1:1:0,5:1 equivalentes, también dio una pasta de tipo caramelo blando, blanca, pegajosa que se endureció con el reposo para formar un material de tipo masilla, duro.

- 25 Cuando se repitió este experimento usando una secuencia de adición alternativa, esto es añadiendo la mezcla glicerol-agua a una suspensión caliente de óxido de calcio y ácido fosfórico y "revistiendo" por lo tanto el fosfato de calcio con glicerol, se formó una pasta blanca pegajosa, espesa que se solidificó al estar en reposo para dar un material de tipo caramelo blando, blanco, que no fue adecuado para análisis de XRD, incluso después de dos días de secado al vacío. La repetición de este experimento con la mitad de las cantidades de glicerol y agua en este caso, esto es usando una relación molar de CaO:glicerol:agua:ácido fosfórico = 1:0,5:0,25:1 (= 4:2:1:4), produjo una "bola de masilla" que se pudo romper en piezas más pequeñas después de enfriarla. (Datos de XRD no disponibles).

- 30 A continuación se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 15 con una cantidad ligeramente aumentada de ácido fosfórico, esto es 0,75 equivalentes molares en contraposición a 0,5 equivalentes. En este caso se formó una pasta marrón clara vertible, que se solidificó al enfriarse para dar un material sólido, blanco, de tipo cera. Una muestra del sólido se secó al vacío durante 2 días para dar un polvo blanco.

En los Ejemplos 16-20 se describen experimentos que utilizan ácido clorhídrico como aditivo.

Ejemplo 16

- 35 Este experimento se realizó para determinar el efecto de la adición de ácido clorhídrico (0,1 equivalentes molares) sobre la composición y el estado físico del producto. Se esperaba una exotermia mayor y más rápida en comparación con la reacción sin ácido como se observó en la serie de ensayos preliminares a pequeña escala que se explica en el Ejemplo 9 y se resume en la Tabla 3.

Procedimiento experimental

5 Se cargó una disolución (300 g) incolora, transparente de glicerol (273,2 g, glicerol Sigma reactivo Plus $\geq 99,0\%$ (GC)) y agua purificada (26,8 g, Chromasolv para HPLC, Sigma-Aldrich), esto es con relación molar glicerol:agua de 2:1 y relación en peso de cerca de 91:9 y pH 7 a 21,7 grados Celsius, al cuenco de acero inoxidable de un mezclador alimentario Kenwood kMix, recipiente mezclador equipado con agitador de tipo cuchilla (sin usar la tapa de plástico del cuenco con abertura a fin de evitar que el agua condensada del vapor cayera en la mezcla de reacción) y se agitó a temperatura ambiente. Con el agitador en marcha, se añadió lentamente ácido clorhídrico concentrado (14,78 g, 12M, Sigma-Aldrich, 95%) y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 5 minutos. A continuación se añadió óxido de calcio de calidad comercial de 94% (88,4 g, 1 equivalente molar) a la disolución (pH 1) a 23,9 grados Celsius en porciones a lo largo de un minuto mientras se agitaba la suspensión caliente resultante. 10 La suspensión se volvió espesa en una pasta después de cerca de 5 minutos y se solidificó a lo largo de los siguientes 4 minutos para producir un material que se dejó enfriar a temperatura ambiente y a continuación se disgregó en un polvo de color crema (356 g).

15 El análisis de XRD del polvo mostró que la fase sólida consistía principalmente en digliceróxido de calcio. Sin embargo, el material no era digliceróxido de calcio de fase pura, sino que también contenía una pequeña cantidad de monogliceróxido de calcio. Esta afirmación se basa en la relación de picos de los reflejos de ángulos bajos. Para digliceróxido más puro, el reflejo a $2\theta=8,3^\circ$ aparece el más fuerte, mientras que aquí el reflejo a $2\theta=10,2^\circ$ es el más fuerte, lo que indica la presencia de una cantidad no despreciable de monogliceróxido de calcio.

20 Este resultado no es sorprendente, dado que se consigue una temperatura más alta que favorece el monogliceróxido por encima del digliceróxido (referencia a la Tabla 2) en presencia de 0,1 equivalentes molares de ácido clorhídrico en comparación con la correspondiente reacción sin ácido realizada en condiciones similares a la misma escala (referencia a la Tabla 3).

Ejemplo 17

25 Se repitió posteriormente el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 16 usando un aumento de diez veces en la dosis de ácido clorhídrico, esto es un equivalente molar de ácido clorhídrico en contraposición a 0,1 equivalentes para determinar el efecto sobre la composición y el estado físico del producto.

30 En este caso se añadió el óxido de calcio lentamente en porciones a lo largo de 3 minutos a la mezcla acidificada de glicerol-agua a 33,5 grados Celsius para controlar la exotermia alta y la formación de espuma. Se formó una suspensión espumante, caliente (hirviendo) que se volvió espesa gradualmente y se enfrió a lo largo de 30 minutos. La pasta no se disgregó, ni se granuló ni se solidificó. La pasta de color crema (443 g) tenía un olor agradable y se pudo disgregar en gránulos gomosos al enfriarse. El secado al vacío produjo un polvo blanco.

35 La composición del polvo secado al vacío no se pudo definir mediante análisis de XRD puesto que no se encontraron patrones que coincidieran. No se detectó ninguno de los gliceróxidos conocidos. El patrón medido no coincidió tampoco con el de cloruro de calcio, ni con diversos tipos de cloruro de calcio hidratado, oxiclорuro de calcio, óxido, peróxido ni carbonato de calcio.

Ejemplo 18

40 Se repitió posteriormente el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 16 con doble dosis de óxido de calcio, esto es 2 equivalentes molares de óxido de calcio en contraposición a 1 equivalente para determinar el efecto sobre la composición y el estado físico del producto.

40 En este caso se añadió el óxido de calcio lentamente en porciones a lo largo de 4 minutos a la mezcla acidificada de glicerol-agua a 31,6 grados Celsius para controlar la exotermia alta y la formación de espuma. Se formó una suspensión espumante, caliente (hirviendo) que se volvió espesa gradualmente y se enfrió a lo largo de 30 minutos. La pasta no se fragmentó, ni se granuló ni se solidificó. El material gomoso, espeso, resultante se volvió sólido como una piedra al estar en reposo.

45 El análisis de XRD de una muestra pulverizada del material sólido mostró que la fase sólida consistía principalmente en hidróxido de calcio. Sin embargo, se observó un reflejo de una fase diferente. El pico ancho a $8,5^\circ$ indicó la presencia de una fase adicional, que tenía al menos una dimensión con un tamaño en el intervalo de 4-10 nm. La anchura del reflejo indicaba que las cristalitas eran muy pequeñas. Sobre la base de este único pico, la identificación de esta fase era muy difícil. Sin embargo, era probable que este pico fuera debido a la presencia de nano-cristales, o bien de monogliceróxido de calcio o bien de digliceróxido de calcio.

Ejemplo 19

50 Se repitió posteriormente el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 16 con la mitad de la cantidad de glicerol, esto es 1 equivalente molar de glicerol en contraposición a 2 equivalentes para determinar el efecto sobre la composición y el estado físico del producto.

5 En este caso se añadió el óxido de calcio en porciones a lo largo de 1 minuto a la mezcla acidificada de glicerol-agua a 24,9 grados Celsius. Se formó una suspensión caliente (hirviendo) que se volvió espesa gradualmente en una pasta en cerca de 4 minutos. La pasta se granuló y se recogió un material sólido en el recipiente. Se detuvo el agitador después de 7 minutos y se dejó enfriar el producto sólido a temperatura ambiente para dar una mezcla de gránulos y polvo de color crema (456 g).

El análisis de XRD de una muestra del polvo de producto mostró que la fase sólida consistía principalmente en hidróxido de calcio y se observaron cantidades pequeñas de ambos monogliceroxido de calcio y digliceroxido de calcio.

Ejemplo 20

10 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 16 con doble cantidad de agua, esto es 2 equivalentes molares (cerca de 18% peso/peso) en contraposición a 1 equivalente molar (cerca de 9% peso/peso).

15 En este caso se añadió el óxido de calcio en porciones a lo largo de 1 minuto a la mezcla acidificada de glicerol-agua a 23,3 grados Celsius, mientras se agitaba la suspensión caliente resultante. La mezcla se volvió espesa gradualmente a lo largo de los siguientes 20 minutos para formar una pasta fina que se vertió a un contenedor. La pasta fina se solidificó al estar en reposo para formar un sólido blanco que se pudo disgregar en un polvo (383 g).

El análisis de XRD de una muestra secada al vacío del polvo de producto mostró que la fase sólida consistía principalmente en digliceroxido de calcio.

20 En la Tabla 6 se resumen los resultados de los experimentos que utilizaron ácidos inorgánicos como aditivos que condujeron a productos sólidos, los cuales fueron adecuados para ser analizados por difracción de rayos-X y se describen en los Ejemplos 10-20.

Tabla 6

Ejemplo	Relación molar				Ácido añadido	Composición del producto ¹⁾
	CaO	Glicerol	Agua	Ácido		
10	2	2	1	1	H ₃ PO ₄	Hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO ₄) ⁴⁾ Monogliceroxido de calcio (menor)
12	2 ²⁾	2	1	1	H ₃ PO ₄	Principalmente hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO ₄) ⁴⁾ Digliceroxido de calcio (trazas) ⁴⁾
13	2 ³⁾	2	1	1	H ₃ PO ₄	Principalmente hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO ₄) ⁴⁾ Monogliceroxido de calcio y/o digliceroxido de calcio (trazas)
14	2	2	2	1	H ₃ PO ₄	Hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO ₄) ⁴⁾ Cantidad no detectable de gliceroxidos de calcio
15	1	2	1	0,5	H ₃ PO ₄	Hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO ₄) ⁴⁾ Digliceroxido de calcio (trazas)
16	1	2	1	0,5	HCl	Principalmente digliceroxido de calcio Monogliceroxido de calcio (menor)
17	1	2	1	1	HCl	No se ha definido No se ha detectado ninguno de los

Ejemplo	Relación molar				Ácido añadido	Composición del producto ¹⁾
	CaO	Glicerol	Agua	Ácido		
						gliceróxidos conocidos
18	2	2	1	1	HCl	Principalmente hidróxido de calcio Monogliceróxido de calcio o digliceróxido de calcio (trazas)
19	1	1	1	0,1	HCl	Principalmente hidróxido de calcio Monogliceróxido de calcio (menor) Digliceróxido de calcio (menor)
20	1	2	2	0,1	HCl	Digliceróxido de calcio
¹⁾ Componentes según se determinan por análisis de difracción de rayos-X de las fases sólidas ²⁾ Combinación de 0,5 equivalentes molares de óxido de calcio y 1,5 equivalentes molares de hidróxido de calcio ³⁾ Combinación de 1 equivalente molar de óxido de calcio y 1 equivalente molar de hidróxido de calcio ⁴⁾ No se ha detectado ningún otro fosfato de calcio ni glicerofosfato de calcio en ninguna de las muestras al buscar la coincidencia de los patrones medidos frente a la base de datos de referencia						

En los Ejemplos 21 a 24 se describe el uso de ácidos orgánicos como aditivos.

Ejemplo 21

5 Este experimento se realizó para determinar el efecto de la adición de ácido palmítico (0,5 equivalentes molares) sobre la composición y el estado físico del producto.

Procedimiento experimental

10 Se cargó una disolución (300 g) incolora, transparente de glicerol (273,2 g, glicerol Sigma reactivo Plus $\geq 99,0\%$ (GC)) y agua purificada (26,8 g, Chromasolv para HPLC, Sigma-Aldrich), esto es con relación molar glicerol:agua de 2:1 y relación en peso de cerca de 91:9 y pH 7 a 20,7 grados Celsius, al cuenco de acero inoxidable de un mezclador alimentario Kenwood kMix, recipiente mezclador equipado con agitador de tipo cuchilla (sin usar la tapa de plástico del cuenco con abertura a fin de evitar que el agua condensada del vapor cayera en la mezcla de reacción) y se agitó a temperatura ambiente. Con el agitador en marcha, se añadieron escamas de ácido palmítico (205,15 g, Aldrich, 90%) a la disolución de glicerol húmedo a lo largo de 30 segundos y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 5 minutos. A continuación se añadió óxido de calcio de calidad comercial de 94% (88,4 g, 1 equivalente molar) a la mezcla a 21,0 grados Celsius en porciones a lo largo de 1 minuto mientras se agitaba la suspensión caliente resultante. Se agitó la pasta blanca resultante y se transformó en material de tipo de masa de panadería, caliente, después de 3 minutos, el cual comenzó a granularse después de un minuto más, recogiendo material sólido en el recipiente. Se detuvo el agitador 7 minutos después de la adición de óxido de calcio y el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente para dar un polvo blanco (557 g) con un olor agradable.

20 A continuación se separó el producto en polvo blanco en 3 fracciones por tamaño de partícula, en concreto la Fracción 1, un polvo blanco, fluido (223 g) con tamaño de partícula < 1 mm, la Fracción 2, gránulos blancos, fluidos (156 g) con tamaño de partícula 1-2,36 mm y la Fracción 3 con tamaño de partícula $> 2,36$ mm.

Análisis (Fracción 1)

Glicerol : 46,8% (peso/peso) - Método: HPLC

25 Calcio: 8,03% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)

Agua: 7,50% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)

pH (suspensión al 1% en agua destilada): 13,0 - Método: TM41

El análisis de difracción de rayos-X (XRD) del polvo de la Fracción 1 ha mostrado que la fase sólida consistía en

palmitato de calcio hidratado y carbonato de calcio (menor). El carbonato de calcio probablemente venía del óxido de calcio del material de partida que contenía hasta 4% de carbonato como impureza.

- 5 Se repitió posteriormente el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 21 con el uso adicional de 0,5 equivalentes molares de ácido fosfórico, esto es una relación molar de CaO:glicerol:agua:ácido palmítico:ácido fosfórico = 1:2:1:0,5:0,5 equivalentes para determinar el efecto sobre las composiciones del producto y el estado físico.

Sin embargo, en este caso se formó una suspensión (603 g) vertible, de color crema, que no se pudo granular ni solidificar.

Ejemplo 22

- 10 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 21 usando 0,5 equivalentes molares de ácido esteárico en contraposición a 0,5 equivalentes molares de ácido palmítico.

En este experimento se hicieron observaciones similares y se produjo un polvo blanco (576 g) con olor agradable.

- 15 Se separó el producto en polvo blanco en 3 fracciones por tamaño de partícula, en concreto la Fracción 1, un polvo blanco, fluido (207 g) con tamaño de partícula < 1 mm, la Fracción 2, gránulos blancos, fluidos (152 g) con tamaño de partícula 1-2,36 mm y la Fracción 3 con tamaño de partícula > 2,36 mm.

Análisis (Fracción 1)

Glicerol : 47,0% (peso/peso) - Método: HPLC

Calcio: 6,90% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)

Agua: 7,40% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)

- 20 pH (suspensión al 1% en agua destilada): 13,2 - Método: TM41

El análisis de difracción de rayos-X (XRD) del polvo de la Fracción 1 ha mostrado que la fase sólida consistía en estearato de calcio hidratado y carbonato de calcio. Un reflejo no identificado a $10,2^\circ$ en 2θ indicó que posiblemente había presentes trazas de monogliceróxido de calcio. No se detectó ninguno de los otros gliceróxidos.

Ejemplo 23

- 25 Se repitió el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 21 usando 1 equivalente molar de ácido láctico en contraposición a 0,5 equivalentes molares de ácido palmítico.

En este caso la suspensión caliente de glicerol-agua-ácido láctico que se formó después de la adición de óxido de calcio se volvió espesa y se enfrió gradualmente a lo largo de 30 minutos para formar una pasta blanca de tipo crema. El material se solidificó al estar en reposo para dar un sólido blanco, gomoso.

- 30 El análisis de difracción de rayos-X de una muestra secada al vacío del producto sólido mostró que la fase sólida consistía principalmente en lactato de calcio hidratado. No se observaron cantidades detectables de gliceróxidos de calcio conocidos.

Ejemplo 24

- 35 Se repitió posteriormente el experimento que se ha descrito en el Ejemplo 23 usando doble cantidad de ácido láctico hasta 2 equivalentes molares.

En este caso la suspensión caliente de glicerol-agua-ácido láctico que se formó después de la adición de óxido de calcio también se volvió espesa y se enfrió gradualmente a lo largo de 30 minutos para formar una pasta blanca de tipo crema que se transformó en una sustancia granular, gomosa, al estar en reposo.

Análisis

- 40 Glicerol : 44,9% (peso/peso) - Método: HPLC

Calcio: 5,80% (peso/peso) - Método: Metales alcalinos en piensos mediante AAS (TM200)

Agua: 9,30% (peso/peso) - Método: Karl Fischer (TM166)

pH (suspensión al 1% en agua destilada): 12,2 - Método: TM41

- 45 El análisis de difracción de rayos-X de una muestra (polvo blanco) secada al vacío del producto sólido mostró que la fase sólida consistía principalmente en lactato de calcio hidratado. No se observaron cantidades detectables de

gliceróxidos de calcio conocidos.

Fue posible transformar los gránulos gomosos en polvos sólidos fluidos, no pegajosos y uniformes mezclándolos en proporciones adecuadas con otros polvos fluidos producidos en experimentos previos. En la Tabla 7 se representan ejemplos de mezclas de polvos fluidos, uniformes (no optimizadas) que se podrían producir de esta manera con una indicación de contenidos calculados de glicerol, calcio, y agua y composición de las formas sólidas.

5

Tabla 7

Agente mezclador (Ejemplo N°)	Agente mezclador % peso/peso	Glicerol % peso/peso	Calcio % peso/peso	Agua % peso/peso	Ingredientes (fase sólida)
24	100 (referencia)	44,9	5,8	9,3	Lactato de calcio hidratado
3	70	67,49	15,11	7,03	Lactato de calcio hidratado Digliceróxido de calcio
3	100 (referencia)	77,2	19,1	6,05	Digliceróxido de calcio
14	60	47,60	16,54	7,28	Lactato de calcio hidratado Hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO ₄) ⁴⁾
14	100 (referencia)	49,4	23,7	5,93	Hidrógeno fosfato de calcio (CaHPO ₄) ⁴⁾
21	70	46,23	7,34	8,04	Lactato de calcio hidratado Palmitato de calcio hidratado
21	100 (referencia)	46,8	8,0	7,5	Palmitato de calcio hidratado
22	70	46,37	6,57	7,97	Lactato de calcio hidratado Estearato de calcio hidratado
22	100 (referencia)	47,0	6,9	7,4	Estearato de calcio hidratado

En la Tabla 8 se resumen los resultados de los experimentos que utilizaron ácidos orgánicos como aditivos que condujeron a productos sólidos que fueron adecuados para análisis de difracción de rayos X y que se han descrito en los Ejemplos 21-24.

10

Tabla 8

Ejemplo	Relación molar				Ácido añadido	Composición del producto ¹⁾
	CaO	Glicerol	Agua	Ácido		
21	1	2	1	0,5	Palmítico	Principalmente palmitato de calcio hidratado Carbonato de calcio (menor)
22	1	2	1	0,5	Estearico	Estearato de calcio hidratado Carbonato de calcio Posiblemente trazas de monogliceróxido de calcio Ninguno de los otros gliceróxidos detectado
23	1	2	1	1	Láctico	Principalmente lactato de calcio hidratado Ninguno de los gliceróxidos de calcio conocidos detectado

Ejemplo	Relación molar				Ácido añadido	Composición del producto ¹⁾
	CaO	Glicerol	Agua	Ácido		
24	2	2	1	2	Láctico	Principalmente lactato de calcio hidratado Ninguno de los gliceróxidos de calcio conocidos detectado
¹⁾ Componentes según se determinan por análisis de difracción de rayos-X de las fases sólidas						

5

Una ventaja de la invención que se ha ilustrado es que el glicerol húmedo, que se genera en la producción de biodiesel y está considerado como un producto de desecho, se puede usar para producir, de manera eficiente respecto a la energía y medioambientalmente compatible, materiales en partículas comercialmente útiles que son fáciles de manejar y menos costosos de transportar que el glicerol húmedo y que a su vez se pueden usar como productos intermedios para procesamiento posterior.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un material sólido derivado de glicerol, incluyendo el procedimiento la etapa de combinar glicerol húmedo producido como un subproducto de la producción de bio-diesel o de glicerol húmedo con un óxido de metal, conteniendo opcionalmente el óxido de metal un hidróxido de metal, teniendo el glicerol un contenido en agua entre 5 y 50%, y estando el número de moles de agua por mol de óxido de metal entre 0,1 y 10 de manera que se produce una reacción exotérmica en la que al menos parte del agua presente en el glicerol reacciona con el óxido de metal en la reacción exotérmica y al menos parte se expulsa por el calor producido en la reacción exotérmica para producir el material sólido derivado de glicerol.
2. Un procedimiento según se describe en la reivindicación 1, en el que el glicerol que tiene un contenido en agua entre 5% y 50% se produce como subproducto de la producción de bio-diesel y, preferiblemente, en el que el glicerol tiene un contenido en agua entre 9% y 18%.
3. Un procedimiento según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de metal se selecciona entre óxidos de metales del grupo 1A, óxidos de metales del grupo 2A, óxidos de metales de transición y combinaciones de los mismos.
4. Un procedimiento según se describe en la reivindicación 3, en el que el óxido de metal es óxido de calcio y, preferiblemente, en donde el óxido de calcio tiene una pureza de al menos 75%.
5. Un procedimiento según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el producto sólido es un material en partículas.
6. Un procedimiento según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones previas, que incluye combinar el glicerol y el óxido de metal con un componente adicional al menos, siendo seleccionado cada componente adicional entre ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y mezclas de los mismos.
7. Un procedimiento según se describe en la reivindicación 6, en el que los ácidos inorgánicos se seleccionan entre ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.
8. Un procedimiento según se describe en la reivindicación 6, en el que los ácidos orgánicos se seleccionan entre ácidos alquil carboxílicos, ácidos hidroxialquil carboxílicos y aminoácidos y, preferiblemente en donde los ácidos orgánicos se seleccionan entre ácido propiónico, ácido láctico, ácido palmítico y ácido esteárico.
9. Un procedimiento según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 inclusive, en el que una cantidad predeterminada de glicerol y, opcionalmente, el componente adicional se añaden a un recipiente de reacción y se añade el óxido de calcio a lo largo de un período entre 1 y 60 minutos para producir una mezcla de reacción.
10. Un procedimiento según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 inclusive, en el que el glicerol y, opcionalmente, el componente adicional y el óxido de metal se añaden al recipiente de reacción en corrientes separadas para producir una mezcla de reacción, y la mezcla se retira periódicamente del recipiente de reacción a intervalos entre 1 y 60 minutos de manera que se mantiene un nivel de producto aproximadamente constante en el recipiente de reacción.
11. Un procedimiento según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 inclusive, en el que el glicerol y el óxido de metal y, opcionalmente, el componente adicional se premezclan rápidamente y se añaden a un recipiente de reacción para producir una mezcla de reacción, y la mezcla se retira periódicamente del recipiente de reacción a intervalos entre 1 y 60 minutos de manera que se mantiene un nivel de producto aproximadamente constante en el recipiente de reacción.
12. Un procedimiento según se describe en la reivindicación 8, en el que una porción del producto producido se recicla al recipiente de reacción en un régimen continuo.
13. Un procedimiento según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12 inclusive, en el que la relación molar del componente adicional o combinación de componentes adicionales por 1 equivalente molar de óxido de metal o mezcla de óxido de metal-hidróxido de metal está entre 0,001 y 2 equivalentes molares y, preferiblemente, en donde la relación molar está entre 0,1 y 1 equivalente molar.
14. Un procedimiento según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13 inclusive, en el que el material sólido derivado de glicerol se selecciona o bien de monogliceróxido de calcio, digliceróxido de calcio u octagliceróxido de tricalcio y mezclas de los mismos o bien sales de los ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y mezclas de los mismos.