

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 110**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 20/10 (2006.01)

C04B 7/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2020** **PCT/US2020/063448**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2021** **WO21113737**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2020** **E 20896259 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024** **EP 4069657**

54 Título: **Cemento Phlego a partir de un nuevo clínquer inspirado en la tierra**

30 Prioridad:

06.12.2019 US 201962944990 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
23.12.2024

73 Titular/es:

**THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND
STANFORD JUNIOR UNIVERSITY (100.00%)
Office of the General Counsel, Building 170, Third
Floor, Main Quad, P.O. Box 20386
Stanford, CA 94305-2038, US**

72 Inventor/es:

VANORIO, TIZIANA

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 993 110 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

Cemento Phlego a partir de un nuevo clínquer inspirado en la tierra

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a métodos para fabricar cemento que tienen una huella de carbono reducida.

Antecedentes

10

Los procedimientos químicos y de alta energía son la principal causa de las emisiones de gases de efecto invernadero, que en el caso del hormigón es la producción de cemento. La fabricación de cemento representa el 8% de las emisiones de CO₂ del mundo, contribuyendo tanto directamente (~70% de las emisiones) cuando la piedra caliza y las rocas ricas en arcilla necesarias para el clínquer del cemento Portland se descomponen

15

térmicamente a través de la calcinación como indirectamente (~30%) mediante el uso de energía, en particular de la combustión de combustibles fósiles. Cada año, se emiten ~1300 Mt/año de CO₂ en todo el mundo como resultado de la reacción de calcinación y su uso energético. Si se considera que un vehículo típico emite aproximadamente 4,6 toneladas de dióxido de carbono al año, la reducción de ~70% de las emisiones de CO₂ mediante el uso de un clínquer de nuevo diseño equivale a retirar de las carreteras el 75% de los automóviles presentes en Estados Unidos.

20

Es importante destacar que centrar la atención únicamente en las emisiones de CO₂ no es suficiente para el desarrollo sostenible. Las estimaciones anteriores no incluyen la vida útil del hormigón, que para el hormigón moderno puede comenzar a degradarse en tan sólo 10 años, lo que establece una vida útil total de 50-100 años. Los estudios en la bibliografía destacaban la importancia de incluir factores principales, en concreto resistencia, capacidad de servicio y durabilidad, al evaluar el impacto del ciclo de vida del hormigón. Por lo tanto, es fundamental minimizar la huella de carbono de la tecnología de los materiales y, al mismo tiempo, ampliar los límites de la capacidad de servicio de los materiales en el contexto de temperaturas extremas, tensiones y variaciones de tensión, entornos químicos y sus complejas interacciones.

35 **Compendio**

M.Y. HASSAN, Materials Letters, Elsevier, vol. 50, n.º 2-3, S.172-178 describe un método para fabricar clínquer reemplazando parcialmente la harina cruda por basalto (roca volcánica). El contenido de cal es del mismo orden de magnitud que el del clínquer del cemento convencional.

El objetivo de este trabajo es el diseño de un clínquer de cemento con emisiones de gases de efecto invernadero bajas o cercanas a cero mediante el uso de una materia prima alternativa, que sustituye a la cal y que no presenta huella de carbono. El resultado final es el diseño y ensayo de una estructura de mortero híbrida, desde los bloques de construcción a escala nanométrica hasta los constituyentes macroscópicos, que presente las mejores propiedades de dos mundos: el hormigón marino romano (FIG. 1A) y una roca similar al hormigón creada por la naturaleza (FIG. 1B). Estas propiedades incluyen mayor durabilidad, resiliencia fisicoquímica y capacidad de servicio en entornos hostiles, en concreto temperatura, variaciones de tensión y fluidos ácidos. Lo más importante es que la materia prima alternativa permite reducciones de 70% de las emisiones de CO₂ (FIG. 3).

40

Las nuevas rocas que producen cal son rocas ígneas en lugar de rocas sedimentarias (la categoría de rocas a la que pertenecen las rocas carbonatadas, es decir, las calizas y las dolomías). Al igual que los carbonatos, estas rocas ígneas contienen óxido de calcio (CaO, cal viva) como parte de su composición mineral. Sin embargo, en dicha composición falta el ion carbonato (CO₃²⁻), que es responsable de la liberación de CO₂ durante la calcinación.

45

Las ventajas y mejoras respecto a los clínqueres existentes son múltiples:

En primer lugar, la nueva "cal" derivada de esta roca ígnea es en sí misma hidráulica.

50

En segundo lugar, su producción contribuye a reducir las emisiones de CO₂. La idea clave detrás del uso de esta materia prima alternativa es que la producción de cemento no depende de la valorización del carbono, sino más bien de la reducción directa de las emisiones de carbono desde la fase inicial del procedimiento de fabricación. El piropcesamiento de esta materia prima alternativa conduce a que no haya huella de carbono de la reacción, lo que reduce las emisiones de CO₂ de la calcinación actual en un ~70%. La tecnología actual destinada a reducir las emisiones de CO₂ de la fabricación de cemento depende en gran medida de la valorización del carbono, en concreto de la captura y secuestro de carbono (CCS), es decir, la captura de dióxido de carbono residual de las actividades industriales para inducir la cementación y un hormigón potencialmente neutro en carbono. Sin embargo, el secuestro en minerales de CO₂ por medio de la reacción de curado de carbón tiene tres limitaciones. En primer lugar, se generan aguas residuales alcalinas, que deben eliminarse. En segundo lugar, forma minerales de carbonato dentro del hormigón curado, que son inestables y están sujetos a erosión química. Esto plantea interrogantes sobre la estabilidad a largo plazo y la capacidad de servicio del hormigón curado con CO₂. En tercer

55

60

65

lugar, la explotación de esta tecnología se ve obstaculizada por los elevados costes de construcción de nuevas plantas de cemento.

5 En tercer lugar, el clínquer hidráulico produce fibras de hidratos de sulfoaluminato de calcio. Cuando se apaga y dispersa dentro de la ceniza puzolánica forma grupos de fibras, que luego constituyen unidades funcionales y estructurales del cemento.

10 En cuarto lugar, el clínquer hidráulico produce geopolímeros. Durante el apagado, la presencia de óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O), CaO y Al_2O_3 en el clínquer conduce a la formación de geopolímeros, que sirven para mejorar la unión interfacial entre las fibras y la matriz. Los geopolímeros presentan excelentes propiedades mecánicas y físicas, desde alta resistencia a la compresión y estabilidad térmica hasta resistencia a fluidos ácidos.

15 En resumen, debido a su composición naturalmente mezclada, el apagado de este nuevo clínquer promueve una estructura híbrida hecha de crecimiento natural de minerales fibrosos de C-S-A-H y geopolímeros. Cuando el clínquer se mezcla con cenizas de origen natural o subproductos industriales, tales como cenizas volcánicas o volantes, se forma C-A-S-H. Los grupos de fibras se insertan en un mortero híbrido y crean un mortero que está reforzado naturalmente. La naturaleza híbrida del mortero, tanto fibroso como polimérico, tiene el potencial real de proporcionar propiedades fisicoquímicas excepcionales, desde alta resistencia a la compresión, estabilidad térmica hasta resistencia a fluidos ácidos. También se espera que la reacción álcali-sílice (ASR) se minimice debido a la
20 falta de sílice libre y amorfa en la harina cruda.

Breve descripción de los dibujos

25 Las FIGS. 1A-B son imágenes de SEM de microestructuras de cementos anteriores de ejemplo.

La FIG. 2 es una tabla que muestra composiciones de ejemplo para este trabajo.

La FIG. 3 muestra la disminución de las emisiones de carbono según los principios de este trabajo.

30 Las FIGS. 4A-B son imágenes de SEM del crecimiento de minerales fibrosos de ejemplo producidos mediante síntesis hidrotermal.

Descripción detallada

35 A) Descarbonización en la fabricación de cemento

La descarbonización en la fabricación de cemento no es una tarea trivial. La fracción de cemento Portland responsable de las emisiones (es decir, el CaO de las calizas) también es responsable de la formación del *pegamento* del cemento Portland (los hidratos de silicato de calcio, C-S-H). Por lo tanto, la tarea requiere sustituir
40 esa fracción con algo que promueva la formación de diferentes fases del cemento. El *pegamento más ecológico* también debe garantizar durabilidad y capacidad de servicio.

45 Las tecnologías actuales se centran en procedimientos y/o materiales alternativos, desde la captura de CO_2 de la calcinación para usar en la tecnología de curado del hormigón, hasta la producción de mezclas de cemento alternativas, hasta el uso de materias primas alternativas que promuevan diferentes fases del cemento.

El curado por carbonatación se basa en *la valorización del carbono* y es un procedimiento de curado acelerado en recipientes que capturan el dióxido de carbono residual de la calcinación, inyectan CO_2 supercrítico (es decir, temperatura = 31°C y presión = $72,8\text{ atm}$) en hormigón fresco y atrapan el CO_2 mineralizándolo en calcita (CaCO_3).
50 Si bien la tecnología induce la cementación de un hormigón que es potencialmente neutro en carbono, tiene limitaciones: está limitada a productos de hormigón prefabricados y forma minerales de carbonato. Estos minerales son notablemente frágiles y están sujetos a la erosión química. Además, la explotación de esta tecnología también se ve obstaculizada por los elevados costes de adaptación de las cementeras a las necesidades.

55 Las mezclas de cemento alternativas sustituyen una fracción del cemento Portland (la fuente de CaO) con una fuente de Si y Al, en concreto materiales de aluminosilicato. El material de aluminosilicato puede ser un subproducto industrial, cenizas volantes y escorias más baratas que proceden, respectivamente, de plantas de combustión de carbón y de la producción de acero, o una materia prima de origen natural, en concreto cenizas volcánicas o metacaolín. Puesto que la cantidad de contenido de CaO en el clínquer Portland controla en gran
60 medida la resistencia a la compresión, la cementación se induce añadiendo soluciones alcalinas para promover la activación de diferentes fases del cemento (p. ej., hidratos de aluminosilicato de sodio, N-A-S-H). Los desafíos varían desde los costes hasta las preocupaciones de seguridad operativa asociadas con la causticidad de los aditivos químicos. Además, con el cierre de las plantas de carbón y la disminución de la producción de acero, las cenizas volantes y la escoria no son tan abundantes como lo eran antes.

65 La materia prima alternativa que se presenta aquí es sólida y contiene naturalmente tanto óxidos alcalinotérreos

(CaO y MgO) como óxidos de metales alcalinos (Na₂O y K₂O)

B) Ejemplos de microestructuras de cemento de la técnica anterior

- 5 Las FIGS. 1A y 1B son imágenes de microscopio electrónico de barrido de hormigón marino romano (MacFarlane et al., 2020) y de la roca similar al hormigón de una caldera (Vanorio y Kanitpanyacharoen, 2015). Ambas microestructuras muestran la naturaleza microfibrosa de la microestructura del cemento.

C) Composición de clínquer de ejemplo de este trabajo

- 10 En la tabla de la FIG. 2 se proporciona un conjunto de composiciones de ejemplo para este trabajo. Aquí, la columna de leucitofira es la composición de la roca de entrada (es decir, la alternativa ígnea a la piedra caliza y la arcilla), la columna de harina cruda es la composición del material de entrada para el piroprocesamiento del clínquer, y la columna de ceniza puzolánica es la composición de la ceniza que se mezclará con el clínquer y se
15 apagará para proporcionar el cemento Phlego.

El flujo del procedimiento general es:

- 20 1) moler la roca de entrada para proporcionar la harina cruda,
2) quemar la harina cruda para proporcionar el clínquer (p. ej., una temperatura de quemado en el intervalo de 900-1200 C durante un tiempo de permanencia de 60 minutos, similar al procedimiento utilizado para quemar la harina cruda convencional para proporcionar clínquer convencional),
25 3) luego el usuario apaga el clínquer,
4) luego el usuario elabora una mezcla del clínquer apagado y ceniza puzolánica y la cura para formar un mortero con propiedades deseables como las descritas anteriormente.

- 30 La harina cruda contiene minerales que carecen de iones de carbono o carbonato. Así pues, el procedimiento del clínquer es neutro en carbono. La harina cruda puede contener tanto óxidos de metales alcalinotérreos (es decir, magnesio, calcio, estroncio y bario) como óxidos de metales alcalinos (es decir, óxidos de sodio y potasio). Una vez mezclado con ceniza puzolánica, el clínquer proporciona un cemento híbrido CASH-geopolímero, el cemento
35 *Phlego*, que se espera que tenga propiedades mecánicas y capacidad de servicio superiores.

Además, estos tipos de rocas presentan una composición mezclada naturalmente que conduce a un clínquer que tiene la capacidad de crear un mortero híbrido hecho de:

- 40 (1) fibras minerales naturales de etringita (C-S-A-H, hidratos de sulfoaluminato de calcio),
(2) fases de C-A-S-H (hidratos de aluminosilicato de calcio) que están presentes en los cementos puzolánicos ricos en Al modernos, y
45 (3) geopolímeros.

Los clínqueres de cemento actuales aseguran la presencia de algunas de estas fases mediante la adición de aditivos.

- 50 La roca ígnea se llama Leucita-Tefrita o Tefrita-Basanita (o alternativamente, Monzodiorita foídica/Monzogabro). Estos términos se refieren a rocas que comparten la misma composición elemental. Las diferencias simplemente radican en el tipo de microestructura y el nivel de cristalinidad de la roca. Este tipo de rocas ígneas es omnipresente en la naturaleza y se encuentra tanto en magmatismo ultrapotásico o calcoalcalino activo como antiguo por encima de los márgenes de subducción.

55 La composición de esta nueva harina cruda está formada por:

- (a) Sílice (40% a 60% en peso);
(b) Óxido de aluminio (10% a 25% en peso);
60 (c) Óxido de azufre (0,5% a 2% en peso), que junto con la presencia de CaO y Al₂O₃, tiene la capacidad de formar etringita fibrosa (C-S-A-H, hidratos de sulfoaluminato de calcio). Esto proporciona un mortero reforzado con fibra natural;
65 (d) Óxido de calcio (5% a 15% en peso), que junto con la presencia de Al₂O₃, forma Al-tobermorita (C-A-S-H, hidratos de aluminosilicato de calcio) cuando se mezcla con ceniza puzolánica;

(e) Óxidos de metales alcalinos (Na_2O y K_2O , 5% a 15% en peso). Los álcalis son importantes porque cumplen el doble propósito de (1) acelerar el proceso de hidratación de los C-A-S-H y (2) favorecer la reticulación química, que conduce a la formación de fases poliméricas. En los clínques actuales, la presencia de álcalis se garantiza mediante el piropcesamiento de rocas ricas en arcilla, que se añaden a la materia prima. La presencia de óxidos de metales alcalinos dentro de una mezcla de CaO y Al_2O_3 mezclados naturalmente también garantiza la formación de geopolímeros cuando el clínquer se apaga en condiciones alcalinas y a una temperatura tan baja como 80 °C. Al tener aproximadamente la misma cantidad de óxidos de metales alcalinos (Na_2O y K_2O) que CaO , junto con la presencia de Al_2O_3 , esta mezcla tiene la capacidad de producir un clínquer que es, por su naturaleza, hidráulico.

Un aspecto importante de esta harina cruda es lo que no contiene, las especies químicas que contienen carbono en la harina cruda son menos de 1% en peso y, preferiblemente, están lo más cerca posible de 0% en peso.

Para producir el cemento Phlego se puede mezclar una parte de este nuevo clínquer con dos partes de ceniza puzolánica, ya sea de origen natural o de subproductos industriales (p. ej., cenizas volcánicas o volantes). Cada trozo de la fase clínquer que se dispersa dentro de la puzolana constituirá entonces una unidad funcional y estructural del cemento. Cuando se apaga, cada trozo de clínquer forma etringita fibrosa (C-S-A-H, hidratos de sulfoaluminato de calcio), creando un grupo de fibras entrelazadas que se dispersan dentro de la ceniza puzolánica y se ramifican hacia las áreas circundantes. Esto forma un material reforzado con fibras naturales. Debido a la presencia de óxidos de metales alcalinos (Na_2O y K_2O) y CaO , tanto en el clínquer como en la ceniza puzolánica, la etringita fibrosa quedará insertada en una matriz híbrida formada por un geopolímero y C-A-S-H (C-A-S-H, hidratos de aluminosilicato de calcio).

Además del beneficio ambiental de reducir las emisiones de CO_2 , el impacto de este cemento está en la mayor durabilidad, mejor resiliencia fisicoquímica y mayor capacidad de servicio. El impacto más notable se produce en aplicaciones que requieren absorción de energía de tensión y/o estabilidad en entornos hostiles. Estas aplicaciones incluyen (1) hormigón que debe funcionar en zonas que experimentan movimientos sísmicos del suelo y (2) revestimiento de cemento entre las carcasas de los pozos que está expuesto a la inyección de CO_2 , fluidos ácidos inyectados para el fracking o reinyección de aguas residuales del fracking, que plantean riesgos para los recursos hídricos, (3) encapsulación de residuos industriales y (4) refugios y hábitats planetarios del mañana.

D) Reducción de emisiones de carbono

La FIG. 3 muestra la pérdida de masa por calentamiento a 900 °C (piropcesamiento) tanto de la piedra caliza como del nuevo precursor del aglutinante. La pérdida de masa de la piedra caliza (cuadrados) es estequiométrica (43,9%, la pendiente de la tendencia de ajuste) y corresponde a la masa de CO_2 emitida durante la calcinación de CaCO_3 . El nuevo precursor aglutinante (círculos) no contiene carbono en comparación con la piedra caliza, lo que sugiere un enorme ahorro en emisiones de CO_2 durante la descomposición térmica.

E) Ejemplos de crecimiento de fibras mediante síntesis hidrotermal

Las FIGS. 4A-B son imágenes que muestran ejemplos de crecimiento de fibras por medio de síntesis hidrotermal (Head et al., 2018). Promover el crecimiento de minerales fibrosos internamente al aglutinante mediante el uso tanto de una composición de clínquer alcalino-cálcico (como se describió anteriormente) junto con una síntesis que imita los sistemas hidrotermales naturales (~80-100 °C) es excepcionalmente ventajoso ya que (a) elimina el problema de añadir fibras a un material, lo que aumenta la viscosidad del cemento y (b) hace que las fibras se mezclen con el mortero, tanto química como mecánicamente. El primero evita problemas relacionados con la trabajabilidad de la suspensión; el segundo promueve el proceso de unión en la interfase matriz-fibra.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un clínquer para usar en la producción de cemento, comprendiendo el método:
 - 5 proporcionar harina cruda que incluye sílice, óxido de aluminio, óxidos alcalinos, óxido de calcio y óxido de azufre;
en donde la fracción de peso de sílice en la harina cruda está entre 40% y 60%;
 - 10 en donde la fracción de peso del óxido de aluminio en la harina cruda está entre 10% y 25%;
 - en donde la fracción de peso de los óxidos de metales alcalinos en la harina cruda está entre 5% y 15%;
 - en donde la fracción en peso del óxido de calcio en la harina cruda está entre 5% y 15%;
 - 15 en donde la fracción en peso del óxido de azufre en la harina cruda está entre 0,5% y 2%;
 - en donde la fracción en peso de especies químicas que contienen carbono en la harina cruda es inferior al 1%;
 - 20 quemar la harina cruda para proporcionar el clínquer.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el quemado de la harina cruda para proporcionar el clínquer se realiza en un intervalo de temperatura de 900 °C a 1200 °C.
3. Un método para formar hormigón, comprendiendo el método:
 - 25 llevar a cabo el método de la reivindicación 1 para proporcionar un clínquer;
 - apagar el clínquer para proporcionar una suspensión;
 - 30 curar la suspensión en un intervalo de temperatura de 80 °C a 100 °C para promover el crecimiento de minerales fibrosos.

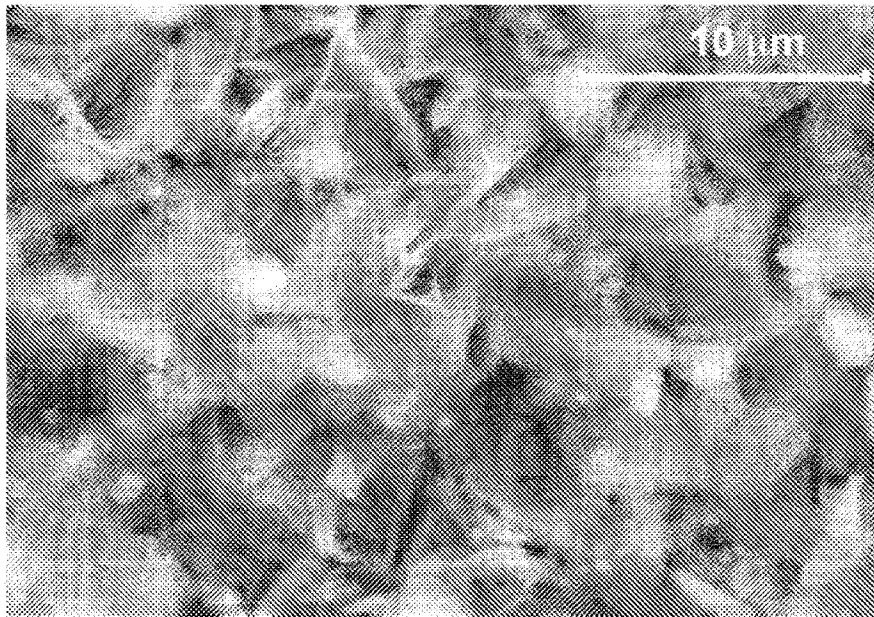


FIG. 1A (técnica anterior)

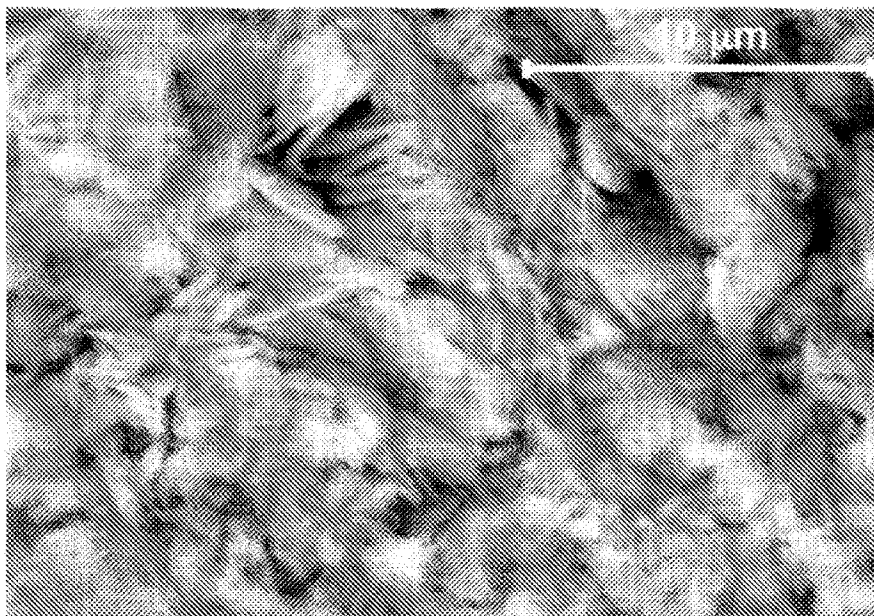


FIG. 1B (técnica anterior)

	Leucitofira ¹	Harina cruda	Ceniza puzolánica ²
SiO ₂	46,1	47,8	55,5
TiO ₂	0,8	0,9	0,8
Al ₂ O ₃	17,8	16,1	18,2
Fe ₂ O ₃	8,1	6,2	6,1
MnO	0,2	0,1	0,1
MgO	5,7	5,6	2
CaO	11,5	12,5	5
Na ₂ O	1,9	2,7	3,1
K ₂ O	6,2	6	8
P ₂ O ₅	0,5	0,7	0,5
BaO	0,1	0,2	0,1
SrO	0,1	0,1	0,1
SO ₃	0,8	0,8	0,2

¹El término leucitofira describe rocas ígneas de regiones de subducción de vulcanismo rico en potasio, que varían de *tefritas* y *leucititas* a *fonotefritas*.

²Ceniza puzolánica alcalina

FIG. 2

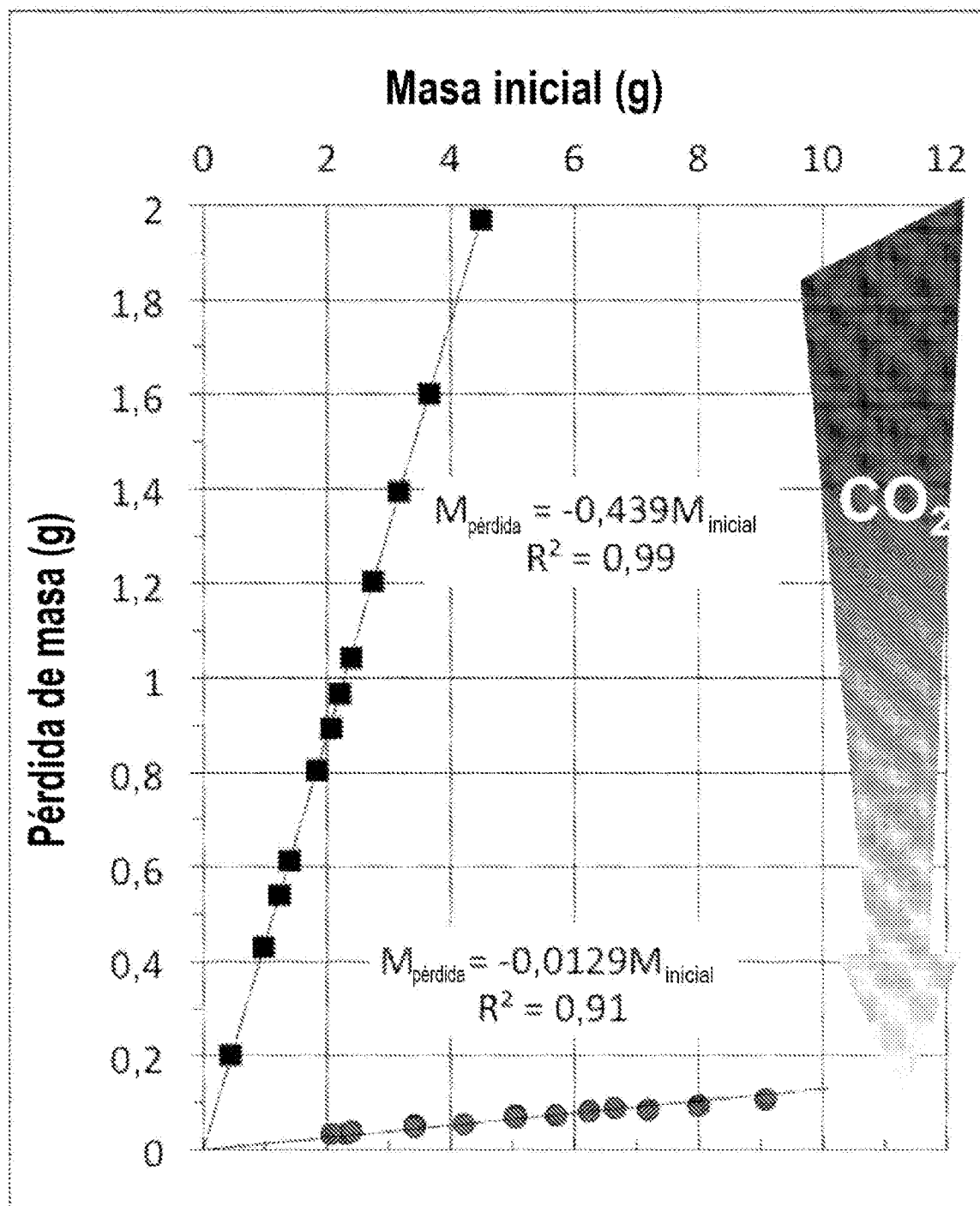


FIG. 3

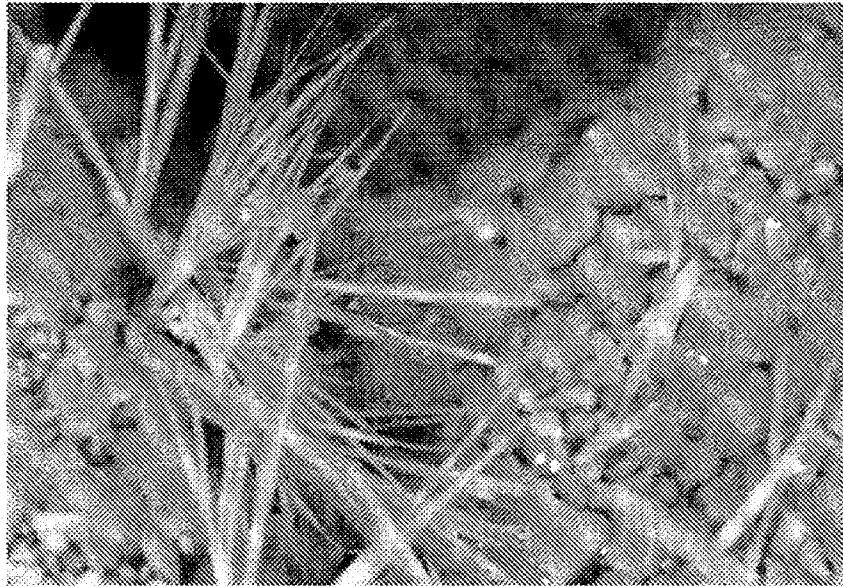


FIG. 4A

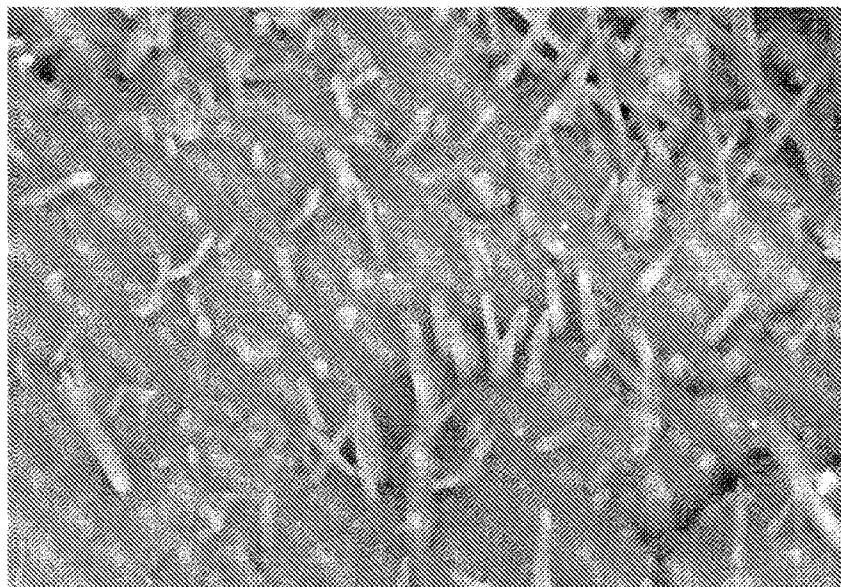


FIG. 4B