

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 798**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/02** (2006.01)

**B02C 23/06** (2006.01)

**C04B 103/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2006 E 06252854 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 1728771**

54 Título: **Adyuvantes de molienda derivados de biomasa**

30 Prioridad:

**02.06.2005 US 686803 P**

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

**29.09.2017**

73 Titular/es:

**GCP APPLIED TECHNOLOGIES INC. (100.0%)  
62 Whittemore Avenue  
Cambridge, MA 02140, US**

72 Inventor/es:

**JARDINE, LESLIE A.;  
PORTENEUVE, CHARLOTTE y  
BLOND, GERARD**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 634 798 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

Adyuvantes de molienda derivados de biomasa

- 5 La presente invención se refiere a procedimientos y composiciones pertenecientes a la molienda de clínker de cemento y piedra caliza, y más particularmente a la utilización en las operaciones de molienda de composiciones y procedimientos que emplean polioles (por ejemplo, trioles) que se derivan de la producción de biocombustible.

En el procedimiento de fabricación de cementos hidráulicos, tales como cemento Portland, una operación de molienda se utiliza para reducir las partículas del cemento a tamaños de partículas relativamente más pequeños. Un material inicial esférico llamado "clínker", que consiste esencialmente en silicatos de calcio hidráulicos, aluminatos de calcio, y aluminoferrita de calcio, se mezcla con pequeñas cantidades de yeso y se muele en partículas finamente divididas. A medida que la molienda de clínker para producir el cemento consume grandes cantidades de tiempo y energía, es una práctica común en la industria del cemento emplear adyuvantes de molienda que aumentan la eficacia de la operación de molienda, lo que reduce la potencia requerida para moler una unidad de cemento o alternativamente, para aumentar la producción de cemento para atender las elevadas demandas de cemento. La adición de un adyuvante de molienda permite al molino moler el clínker a un tamaño menor con menos energía mediante la prohibición de la acumulación de una capa de material más fino en los medios de molienda y las paredes del molino mediante el revestimiento de las superficies nacientes de clínker de cemento.

20 En las patentes de Estados Unidos n.º 3.615.785 y 4.204.887, Moorer y col. propusieron el uso de poligliceroles como aditivos para la fabricación de cemento hidráulico, y preferentemente un poliglicerol seleccionado de entre el grupo di-, tri-, y tetragliceroles y mezclas de los mismos.

25 El documento EP-A-1661871 (publicado después de la prioridad de la presente solicitud) describe un aditivo de cemento líquido que comprende un agente reductor para metales de transición en un estado elevado de oxidación para un vehículo capaz de proteger el agente reductor contra el oxígeno atmosférico.

30 El documento WO-A-2006/051574 (publicado después de la prioridad de la presente solicitud) se refiere al uso de glicerina cruda para mejorar la resistencia a la compresión del cemento.

El documento CA 882166 se refiere a aditivos para cementos hidráulicos que comprenden un glicol y un ácido alifático soluble en agua.

35 El documento DE 1598 74 se refiere a adyuvantes de molienda orgánicos para su uso en la producción de cemento.

El documento WO 2000/31774 se refiere a una combinación de un polímero en emulsión soluble en álcali y un humectante para mejorar la trabajabilidad y vida útil del mortero de mampostería.

40 El término "glicerol" se utiliza a menudo de forma intercambiable con el término "glicerina" No obstante, mejor dicho, el término "glicerol" se aplica al compuesto químico puro 1,2,3-propanotriol, mientras que el término "glicerina" se aplica a los productos comerciales purificados que contienen normalmente 95 % o más de glicerol. Una gran parte de la oferta comercial de glicerina se produce por esterificación de grasas con metanol en la producción de ésteres metílicos. Los presentes inventores creen que dicha glicerina se ha utilizado como un adicionante en composiciones de cemento y hormigón, pero hasta la presente invención, la glicerina esterificada a partir de grasas de origen animal o vegetal no se ha utilizado como adyuvante de molienda de cementos, clínker de cemento, u otros materiales crudos utilizados para la fabricación de cemento.

Las glicerinas crudas y residuales obtenidas como un subproducto (aunque no relacionadas con la producción de biocombustibles como en la presente invención) se han utilizado previamente para la molienda de cemento. Una combinación de glicerol de este tipo se describe en el documento SU-1604773. Una poliglicerina cruda derivada del procesamiento de combustibles fósiles se utilizó previamente por W. R. Grace & Co.-Conn. en formulaciones aditivas de adyuvante de molienda en algún momento de la década de 1980. No obstante, la pureza de la glicerina en términos de nivel de glicerol fue de aproximadamente 50 %, y se necesita, de este modo, un cuidado durante la formulación con otros componentes de adyuvante de molienda para prevenir la formación de lodos. Otros usos de residuos de glicerina, glicerinas crudas, y glicerinas residuales en aplicaciones de cemento se describen en los documentos SU-1271843 y SU-1130548. Se cree que estos materiales contienen gliceroles de diversos pesos moleculares, y la mayoría contienen sales, tales como cloruro de sodio en una cantidad de hasta 15 %. El alto nivel de poliglicerinas reduce la eficacia del adyuvante de molienda de glicerinas crudas obtenidas a partir de dichos procedimientos.

Los presentes inventores han descubierto que el uso de polioles, preferentemente trioles de bajo peso molecular que se derivan de la conversión de fuentes de biomasa ("polioles derivados de biomasa"), proporciona ventajas cuando se compara con glicerinas derivadas de fuentes de combustibles fósiles en términos de mejora de la eficacia de los procedimientos de molienda donde el cemento, el clínker de cemento, los materiales crudos, tales como escorias de alto horno, piedra caliza, arcilla, pizarra, arena y otros se muelen en tamaños de partículas más finos.

Por ejemplo, una glicerina derivada de biomasa preferida se obtiene a partir de la fabricación de combustible biodiesel y se utiliza adecuadamente como un adyuvante de molienda de cemento. Se cree que esta glicerina derivada de biomasa proporciona una ventaja para la molienda de cemento y otros materiales, en comparación con la glicerina derivada de combustibles fósiles, ya que tiene cantidades más altas de glicerol puro. También se cree que tiene menos tendencia a producir lodos debido a que es menos probable que tenga cantidades perjudiciales de componentes de mayor peso molecular, tales como poliglicérols (donde dos o más grupos glicerol están conectados por enlaces éter).

Desde una perspectiva económica, a menudo resulta ventajoso emplear corrientes de bajo coste de moléculas orgánicas polares pequeñas como adyuvante de molienda de cemento. Aunque el costo de combustible a base de petróleo es aún más económico para los consumidores que los biocombustibles producidos a partir de materiales vegetales y de plantas, la glicerina derivada de biocombustibles implica recursos naturales renovables, un hecho que bien puede resultar más atractivo para los fabricantes de cemento en un futuro próximo.

También se cree que los adyuvantes de molienda de cemento y poliols derivados de biomasa de la presente invención inhiben la configuración la pegajosidad del cemento y las partículas de cemento después de la molienda. En otras palabras, también se cree que los polioles derivados de biomasa reducen la cantidad de energía que podría ser necesaria para iniciar el flujo en el cemento, y esto es importante cuando se descarga el polvo de cemento seco de silos o depósitos de almacenamiento, o después del envío del cemento en camiones, barcasas y tolvas de ferrocarril. Esta tendencia a un cemento pegajoso se inhibe por reducción de la elevada energía superficial del cemento producido tras la molienda.

Un procedimiento ejemplar de la invención para aumentar la eficacia de la molienda de partículas que se muelen a un tamaño de partículas más fino, comprende:

la introducción de una composición de adyuvante de molienda en las partículas que van a molerse a un tamaño más fino, seleccionándose dichas partículas de entre clínker de cemento y piedra caliza, donde la cantidad de dicha composición de adyuvante de molienda se comprende entre 0,001 % a 1,0 % en peso basado en función del peso de dichas partículas molidas, dicha composición de adyuvante de molienda comprende:

(A) una glicerina derivada de biocombustible crudo, que comprende glicerol (1,2,3-propanetriol) y materia orgánica sin glicerina, donde la glicerina tiene un contenido de glicerol no inferior al 80 % y no superior al 95 %, basado en el peso total de glicerina; y  
(B) al menos un adyuvante de molienda convencional seleccionado de entre el grupo que consiste en trietanolamina, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, tetrahidroxi-etil-etilendiamina y ácido acético o una sal de los mismos; y

donde los componentes (A) y (B) se utilizan en una relación en peso de 90 %:10 % a 10 %:90 %; y la molienda de dicha composición de adyuvante de molienda y dichas partículas entre sí.

El procedimiento comprende opcionalmente la modificación de dicha glicerina derivada de biocombustible crudo por un procedimiento que comprende la reacción de 1,2,3-propanotriol con un ácido carboxílico monobásico.

Opcionalmente, el 1,2,3-propanotriol en la glicerina derivada de biocombustible crudo tiene uno o más grupos OH sustituidos.

Opcionalmente, el componente (A) se deriva de tapioca, azúcar de caña, melaza, lactosa, fibras de plantas o vegetales, estiércol animal, desechos procedentes de trigo, maíz, patatas o productos lácteos.

Opcionalmente, los componentes (A) y (B) se introducen simultáneamente en las partículas.

Opcionalmente, el componente (B) se selecciona de entre trietanolamina, triisopropanolamina o una mezcla de las mismas.

Opcionalmente, la molienda de dicha composición de adyuvante de molienda y dichas partículas comprenden entre sí una molienda utilizando un molino de bolas rotatorio o un molino que emplea cilindros rotatorios.

Una composición de la invención para aumentar la eficacia de la molienda de partículas comprende:

- 5 (A) una glicerina derivada de biocombustible crudo, que comprende glicerol (1,2,3-propanetriol) y materia orgánica sin glicerina, donde la glicerina tiene un contenido de glicerol no inferior al 80 % y no superior al 95 %, basado en el peso total de glicerina; y
- 10 (B) al menos un adyuvante de molienda convencional seleccionado de entre el grupo que consiste en trietanolamina, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, tetrahidroxietilendiamina y ácido acético o una sal de los mismos; y

donde los componentes (A) y (B) se utilizan en una relación en peso de 90 %:10 % a 10 %:90 %.

- 15 Una composición preferida de acuerdo con la invención comprende diol derivado de biomasa en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 95 %, triol derivado de biomasa en una cantidad no superior al 90 % y no inferior al 10 % y materia orgánica sin glicerina en una cantidad no inferior al 0,005 % y no superior al 50 %, todos los porcentajes se basan en el peso de la composición.
- 20 Una composición de adyuvante de molienda preferida de la invención comprende al menos un 50 % y más preferentemente al menos un 80 % en nivel de glicerol (1,2,3-propanotriol) contenido en glicerina derivada de una fuente de biomasa. Esta composición que contiene poliol derivado de biomasa puede añadirse por separado o junto con uno o más adyuvantes de molienda de cemento convencionales y/o uno o más mejoradores convencionales de calidad de cemento (por ejemplo, agente de control de hidratación de cemento) y/u otros aditivos de cemento, tales
- 25 como agentes reductores de cromo hexavalente y se añaden a la operación del molino de molienda durante o antes de la molienda de las partículas.

El uso de polioles derivados de biomasa cruda, tales como glicerina cruda derivada de sebo no comestible o aceite de soja refinado, por ejemplo, pueden tener grandes cantidades de ácidos grasos que podrían hacerlos inadecuados

30 a la molienda de clínker de cemento para producir cemento, pero se cree que esta forma particularmente cruda de la glicerina es adecuada para la molienda de materiales crudos, tales como piedra caliza, que se utiliza para fabricar clínker.

En otras composiciones de adyuvante de molienda de la invención, se puede utilizar un poliol derivado de biomasa

35 en combinación con al menos otro aditivo, o combinación de aditivos, que comprende un aditivo de cemento convencional, un aditivo reductor de agua y/o un reductor de cromo hexavalente.

Los procedimientos que incorporan las composiciones mencionadas anteriormente en operaciones de molienda, junto con otras ventajas, características y realizaciones de la invención, se describen con más detalle en lo sucesivo.

40 El término "biomasa" se refiere a cualquier materia orgánica disponible en una base renovable, incluyendo los cultivos y árboles dedicados a la energía, productos alimentarios agrícolas y cultivos forrajeros, desechos y residuos de cultivos agrícolas, desechos y residuos de madera, desechos de plantas acuáticas, desechos de animales, desechos municipales, y otros materiales de desecho.

45 El término "biocombustible", como se utiliza en esta invención, se puede utilizar de forma intercambiable con el término "combustible biodiesel" en esta invención.

El término "molienda" deberá incluir la molienda o trituración de las partículas para reducir su tamaño medio y para

50 aumentar la superficie por unidad de masa de material. Los procedimientos de la invención para la molienda de partículas incluyen el uso de molinos de bolas de rotación en los que se pulverizan las partículas. Los procedimientos también pueden implicar molinos que emplean rodillos (cilindros rotatorios) para el aplastamiento de las partículas. Por ejemplo, los rodillos pueden utilizarse en una configuración con espacios entre rodillos agrupados en parejas, a través de los cuales pasan y se aplastan las partículas. Los rodillos pueden utilizarse alternativamente

55 sobre una superficie horizontal, tal como una mesa circular, en la que en un lecho se Trituran las partículas a medida que los rodillos rotan sobre la superficie de la mesa.

El término "partículas", como se utiliza en esta invención, incluye cemento hidratable y clínker de cemento que se muele a menudo con yeso y sulfato de calcio, para producir cemento hidratable. La presente invención no sólo se

60 refiere a la molienda de clínker para producir cemento, y a la molienda de partículas de cemento en partículas aún

más finas, sino también a la molienda de los materiales crudos que se emplean en la producción de clínker de cemento. Tales materiales crudos se conocen comúnmente por incluir piedra caliza.

Como se menciona previamente, la presente invención implica el uso de polioles derivados de la conversión de fuentes de biomasa, tales como materiales de origen animal y/o vegetal para el fin de molienda de partículas inorgánicas en tamaños de partícula más pequeños.

La derivación de polioles de biomasa se ha logrado a escala industrial desde hace bastante tiempo. Por ejemplo, Internacional Polyol Chemicals, Inc. ("IPCI") comenzó hace dos décadas a centrarse en el desarrollo de una nueva tecnología de procedimiento de química "verde" para producir glicoles industriales (tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiolos y glicerina) a partir de azúcares de cualquier tipo. Previamente, estos productos procedían principalmente de fuentes de petróleo. En áreas tropicales, tapioca, azúcar de caña, y melaza resultan preferentes. Los azúcares inusuales, tales como lactosa, que es un subproducto de suero de leche de la elaboración de queso, son también un candidato potencial de materia prima. Las fibras de plantas o vegetales, pueden ser asimismo una enzima o ácido hidrolizado a azúcares que también puede ser una materia prima en la producción de glicol. Se cree que el procedimiento de IPCI tiene dos etapas básicas: a saber, (1) hidrogenación catalítica continua de glucosa o azúcares monómeros a sorbitol; y (2) hidrocraqueo catalítico continuo de sorbitol a glicoles. Los glicoles resultantes se separan habitualmente por destilación, y se utilizan normalmente en las industrias alimentaria, cosmética, y farmacéutica. Los presentes inventores creen que tales polioles derivados de biomasa se pueden utilizar para la mejora de la molienda de cemento, clínker de cemento, materiales crudos, tales como escoria, y otras partículas en tamaños de partículas más finos.

Otra fuente de biomasa para proporcionar polioles para los objetos de la invención es el estiércol animal. Con la producción de 160 millones de toneladas anuales en los Estados Unidos, la mayor parte rica en componentes de carbohidratos, los presentes inventores vieron esto como una fuente de azúcares de cinco y seis carbonos que se puede convertir a dioles y/o trioles por medio de cualquier número de medios catalíticos conocidos. Este procedimiento, por supuesto, es menos deseable que el uso de materias primas de biomasa agrícola, tales como desechos de trigo, que se componen en su mayoría de carbohidratos limpios. El Pacific Northwest National Laboratory ("PNNL"), una instalación del Departamento de Energía en el estado de Washington en Estados Unidos, ha tenido éxito en la conversión de los desechos animales a productos químicos y ha desarrollado diversas estrategias catalíticas para la conversión de otros materiales de base biológica de poco valor a productos químicos, tales como los desechos y subproductos resultantes del procesamiento del maíz, trigo, patatas y productos lácteos. Tales subproductos, si no se encuentran en una forma diol o triol, pueden convertirse en dioles y/o trioles, a través de procedimientos conocidos.

Los trioles derivados de biomasa pueden obtenerse a partir de los procedimientos anteriores, pero el triol más preferido es glicerol obtenido como un subproducto de la producción de biocombustibles, debido a los altos niveles de glicerol, y, como se menciona previamente, niveles de poliglicéridos relativamente bajos o inexistentes. Si los poliglicéridos también están presentes junto con glicerol puro de la conversión de la fuente de biomasa particular, entonces los inventores se decantan por los glicéridos más pequeños en lugar de los más grandes (es decir, son más preferidos los diglicéridos).

Los "polioles derivados de biocombustibles", tales como glicerina (que contienen glicerol) son los polioles derivados de biomasa preferidos de la presente invención. Los procedimientos para fabricar biocombustibles a partir de aceites de origen vegetal y/o animal son conocidos, y glicerinas crudas útiles como adyuvantes de molienda se pueden obtener como un subproducto directo de tales procedimientos (por ejemplo, precipitación). Por ejemplo, la transesterificación de aceites de origen vegetal y animal para producir biocombustibles se describe por Demirbas en "Biodiesel Fuels From Vegetable Oils Via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Alcohol Transesterification And Other Methods: A Survey". Un procedimiento para la transesterificación de aceites de origen vegetal o animal también se describe en la solicitud de patente europea EP 1 505 048 A1 de Thierry Lacombe y col. Una variedad de fuentes vegetales y animales, que pueden utilizarse para la fabricación de biocombustibles, también se puede hallar en la bibliografía.

La transesterificación es el procedimiento de utilización de un alcohol (por ejemplo, metanol, etanol, butanol) en presencia de un catalizador, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, para romper la molécula del aceite crudo renovable químicamente en ésteres metílicos o etílicos del aceite renovable, con glicerol como subproducto. Biodiesel, que se fabrica a partir de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos derivados de aceite vegetal o grasa animal, pueden entonces separarse de la glicerina, por lo general, como resultado de la adición o presencia de sales después de la reacción de transesterificación (por ejemplo, triblicéridos + alcohol monohídrico > glicerina + ésteres monoalquílicos). La transesterificación puede ser catalizada con álcali, catalizada con ácido, y puede tener lugar en

etanol o metanol. Demirbas también describe una formulación de biocombustible por saponificación y pirólisis con glicerina como subproducto. Las glicerinas derivadas de la producción de éster graso suelen tener niveles aceptables de sales de cloruro (hasta 15 % del peso total) que no se cree que sean perjudiciales para el producto de cemento molido final para los objetos de la presente invención.

5

Las muestras de glicerina cruda obtenidas a partir de la producción de biocombustibles pueden tener niveles de pureza de hasta 92 % e incluso 95 % de glicerol, el resto se cree que comprende sales, tales como cloruro de sodio y/o potasio, y así no requieren purificación, como es a menudo el caso de glicerinas derivadas de combustibles fósiles.

10

En las composiciones ejemplares de adyuvante de molienda que comprenden trioles derivados de biomasa, tales como una porción derivada de biomasa, deben tener preferentemente un peso molecular medio de aproximadamente 50-200.

15 Las composiciones ejemplares de la presente invención comprenden de este modo: (A) al menos un triol derivado de biomasa y (B) al menos un componente de adyuvante de molienda convencional, tal trietanolamina, ácido acético o sal del mismo, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, tetrahidroxietilendiamina. Por ejemplo, el componente A puede comprender 10-90 % mientras que el componente B comprende 90-10 %, todos los porcentajes se basan en el peso de la composición.

20

En los procedimientos de molienda preferidos y las composiciones de adyuvante de molienda de la invención, un poliol derivado de biomasa, tal como glicerina cruda derivada de biocombustible debería contener preferentemente una escasa o nula cantidad de materia orgánica. La cantidad debería ser preferentemente inferior a 10 %. La materia orgánica sin glicerol se denomina "MOSG", que es un acrónimo de "Materia Orgánica Sin Glicerol". Se cree

25 que MOSG incluye ácidos y ésteres grasos, trimetilenglicol (TMG), es decir. propano-1,3-diol; agua; arsénico; y azúcares.

Se cree que una glicerina derivada de biocombustible preferida adecuada como adyuvante de molienda de cemento se dispone en la compañía World Energy. Aunque la fuente del aceite de la planta o vegetal es desconocida, se dice

30

que la glicerina de World Energy contiene los siguientes componentes: glicerina (88 %), metanol (0,05 %), humedad (8 %), contenido de ácidos grasos total (0,2 %), cloruro de sodio (2 %), y "MOSG" (3 %) con un pH de aproximadamente 6 y un contenido de sulfato y fosfato, cada uno de aproximadamente 300 partes por millón.

Otra glicerina derivada de biocombustible preferida está disponible en Imperial Western Products, y se cree que se

35

deriva de la grasa de la freidora usada. Esta glicerina cruda contiene los siguientes componentes: glicerina (91,57-92,19 %), metanol (<0,01 %), humedad (4,05-5,77 %), una porción insaponificable (0,056 %), y ceniza (1,03-1,61 %), y una porción insoluble de (0,28 %).

Se cree que otra glicerina, que es adecuada para los fines de un adyuvante de molienda de cemento, derivada de la

40

fabricación de jabón, donde la fuente es aceite de sebo al 85 % y aceite de coco al 15 %, se dispone en Tritillium Health Care Products - Perth Soap, y contiene los siguientes componentes: glicerina (80 %), humedad (12 %), cloruro de sodio (8 %), y ceniza (11 %), con un pH de 7-11 y un contenido de sulfato de aproximadamente 2.500 partes por millón.

45

Un aspecto adicional de esta invención es que los polioles derivados de biomasa que, por una parte, no pueden ser totalmente adecuados para la molienda de clínker de cemento en cemento hidratado acabado debido a un bajo

50

contenido de glicerol, pueden ser adecuados para las operaciones de molido o molienda, tal como cuando materiales crudos, tales como piedra caliza, se muelen para producir clínker de cemento. De acuerdo con el procedimiento de la invención, los polioles derivados de biomasa se añaden a las partículas seleccionadas de entre

55

clínker de cemento y piedra caliza. Así, para los procedimientos de molienda de "materiales crudos", se cree conveniente utilizar un poliol derivado de biomasa disponible en la compañía South Texas Blending, que se deriva de sebo no comestible y que comprende aproximadamente 50 % de glicerina y se cree que el resto tiene un alto nivel de ácidos grasos. Se cree que otro poliol derivado de biomasa, también disponible de Soy Solutions, comprende glicerina (51 %), metanol (6 %), y "MOSG" (45 %).

Las composiciones de adyuvante de molienda ejemplares preferidas de la invención comprenden los siguientes componentes en los intervalos de porcentaje indicados (basados en el peso total de las composiciones):

60

- Forma de realización 1: agua (10-30 %), trietanolamina (10-80 %), y glicerina derivada de biocombustible (10-80 %).

- Forma de realización 2: agua (10-30 %), triisopropanolamina (10-80 %), y glicerina derivada de biocombustible (10-80 %).

En otras composiciones y procedimientos ejemplares de la invención, los polioles derivados de biomasa (por ejemplo, glicerina derivada de biocombustibles) pueden ser modificados por reacción del poliol (por ejemplo, triol, tal como glicerol) con un ácido carboxílico monobásico (por ejemplo, ácido acético) para potenciar la eficacia de la operación de molienda de cemento. Por ejemplo, la patente US 4.643.362 de Serafin (propiedad del cesionario común de la presente) enseñó que diésteres formados por reacción de un poliol, por ejemplo, mono y polialquildioles y trioles con un ácido carboxílico monobásico (por ejemplo, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico) son excelentes adyuvantes de molienda en la molienda de cementos hidráulicos, tales como cemento Portland. De este modo, los presentes inventores creen que la modificación de Serafin también se puede utilizar para modificar polioles derivados de biomasa de la presente invención, incluyendo glicerina derivada de biocombustibles, para lograr excelentes adyuvantes de molienda.

En aún otras composiciones y procedimientos ejemplares de la invención, los polioles derivados de biomasa, tales como glicerina derivada de biocombustibles, pueden sustituirse, tal como mediante la sustitución de cualquiera de los radicales de alcohol (OH), un elemento o grupo adecuado, tal como uno de los halógenos o un grupo éster orgánico. El concepto de utilizar la sustitución de gliceroles para la mejora de la eficacia de molienda de cemento, así como las propiedades del cemento acabado, se divulgó en la patente US 2.203.809 de Bechtold. Los presentes inventores creen que los polioles derivados de biomasa, tales como trioles se pueden sustituir utilizando el procedimiento de Bechtold para proporcionar una buena eficacia de molienda de cemento. De este modo, los polioles derivados de biomasa preferidos incluyen monoclorhidrina glicerol y otros compuestos de sustitución de halógeno similares, éster acético mono glicerol y otros ésteres correspondientes a la serie tilo, propilo, butilo. El éster acético mono glicerol se conoce también como monoacetín, que tiene las formas isoméricas alfa y beta, cualquiera o ambas de las cuales se cree que son adecuadas.

La cantidad de adyuvante de molienda puede variar en amplios límites, pero se utiliza preferentemente 0,001 a 1,0 % en peso (de sólidos aditivos y más particularmente 0,005 a 0,05 %) en peso de adyuvante de molienda, basado en el peso de los sólidos minerales (es decir, "sólidos sobre sólidos" o "s/s") que se someten a molienda. No hay límite superior para la cantidad de adyuvante de molienda añadida, pero, en general, sólo se añade la cantidad requerida para obtener la superficie deseada en la operación de molido más eficiente.

Los adyuvantes de molienda de poliol derivado de biomasa se añaden junto con uno o más adyuvantes de molienda convencionales, como se menciona anteriormente, y también pueden añadirse con otros aditivos.

Por ejemplo, un adyuvante de molienda puede comprender al menos un poliol derivado de biomasa, al menos un adyuvante de molienda convencional y al menos un agente reductor de cromo hexavalente, incluyendo sulfato de hierro, sulfato de estaño, sulfuro de sodio, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, sulfato de hidroxilamina, ditionato de sodio, sulfato de manganeso, un aldehído, o una mezcla de los mismos.

En otras composiciones de adyuvante de molienda y procedimientos ejemplares, al menos (A) un poliol derivado de biomasa puede combinarse con al menos un aditivo o una mezcla de aditivos seleccionados de entre (B) aditivos de cemento convencionales, (C) aditivos reductores de agua, y/o (D) aditivos de cromo hexavalente.

Por ejemplo, una glicerina derivada de biocombustibles puede combinarse con al menos un adyuvante de molienda convencional y con un aditivo de cemento convencional, tal como un aditivo reductor de agua, tal como un lignosulfonato (por ejemplo, lignosulfonato de calcio), naftaleno, condensado de sulfonato de formaldehído, condensado de melamina sulfonato formaldehído, o una mezcla de los mismos; un reductor de cromo hexavalente, tal como sulfato de hierro, sulfato de estaño, sulfuro de sodio, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, sulfato de hidroxilamina, ditionato de sodio, sulfato de manganeso, un aldehído, o una mezcla de los mismos; o cualquier combinación de tales componentes.

En otros procedimientos de la invención, el poliol derivado de biomasa puede seleccionarse de entre uno de manera tal que está sustancialmente libre de diol, y de este modo puede comprender glicerina derivada de biomasa (tal como glicerina derivada de biocombustibles), y se emplea como un adyuvante de molienda en un molino de crudo para la fabricación de clínker de cemento.

La discusión anterior se proporciona para fines meramente ilustrativos, y no tiene por objeto limitar el alcance de la invención.

60

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para aumentar la eficacia de la molienda de partículas que se muelen a un tamaño de partículas más fino, que comprende:
- 5 la introducción de una composición de adyuvante de molienda en las partículas que van a molerse a un tamaño más fino, seleccionándose dichas partículas de entre clínker de cemento y piedra caliza, donde la cantidad de dicha composición de adyuvante de molienda se comprende entre 0,001 % a 1,0 % en peso basado en función del peso de dichas partículas molidas, comprendiendo dicha composición de adyuvante de molienda:
- 10 (A) una glicerina derivada de biocombustible crudo, que comprende glicerol (1,2,3-propanetriol) y materia orgánica sin glicerina, donde la glicerina tiene un contenido de glicerol no inferior al 80 % y no superior al 95 %, basado en el peso total de glicerina; y
- 15 (B) al menos un adyuvante de molienda convencional seleccionado de entre el grupo que consiste en trietanolamina, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, tetrahidroxietilendiamina y ácido acético o una sal de los mismos; y
- donde los componentes (A) y (B) se utilizan en una relación en peso de 90 %:10 % a 10 %:90 %; y moliendo dicha composición de adyuvante de molienda y dichas partículas entre sí.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende además la modificación de dicha glicerina derivada de biocombustible crudo por un procedimiento que comprende la reacción de 1,2,3-propanotriol con un ácido carboxílico monobásico.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el 1,2,3-propanotriol en la glicerina derivada de biocombustible crudo tiene uno o más grupos OH sustituidos.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el componente (A) se deriva de tapioca, azúcar de caña, melaza, lactosa, fibras de plantas o vegetales, estiércol animal, desechos procedentes de trigo, maíz, patatas o productos lácteos.
- 30 5. El procedimiento de la reivindicación 1, donde los componentes (A) y (B) se introducen simultáneamente en las partículas.
- 35 6. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el componente (B) se selecciona de entre trietanolamina, triisopropanolamina o una mezcla de las mismas.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la molienda de dicha composición de adyuvante de molienda y dichas partículas entre sí comprende una molienda utilizando un molino de bolas rotatorio o un molino que emplea cilindros rotatorios.
- 40 8. Una composición para aumentar la eficacia de la molienda de partículas, que comprende:
- 45 (A) una glicerina derivada de biocombustible crudo, que comprende glicerol (1,2,3-propanetriol) y materia orgánica sin glicerina, donde la glicerina tiene un contenido de glicerol no inferior al 80 % y no superior al 95 %, basado en el peso total de glicerina; y
- (B) al menos un adyuvante de molienda convencional seleccionado de entre el grupo que consiste en trietanolamina, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, tetrahidroxietilendiamina y ácido acético o una sal de los mismos; y
- 50 donde los componentes (A) y (B) se utilizan en una relación en peso de 90 %:10 % a 10 %:90 %.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende diol derivado de biomasa en una cantidad no inferior al 5 % y no superior al 95 %, triol derivado de biomasa en una cantidad no superior al 90 % y no inferior al 10 % y materia orgánica sin glicerina en una cantidad no inferior al 0,005 % y no superior al 50 %, basados todos los porcentajes en el peso de la composición.
- 55