

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
11 de septiembre de 2015
(11.09.2015)



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2015/132437 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C01F 11/16 (2006.01) *B01J 8/24* (2006.01)
F23C 10/00 (2006.01) *B01D 53/00* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070155

(22) Fecha de presentación internacional:

4 de marzo de 2015 (04.03.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201430288 4 de marzo de 2014 (04.03.2014) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/
Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **ABANADES GARCÍA, Juan Carlos**;
Instituto Nacional Del Carbon (Incar), C/ Francisco

Pintado Fe, 26, E-33011 Oviedo (Asturias) (ES).
FERNÁNDEZ GARCÍA, José Ramón; Instituto Nacional
Del Carbon (Incar), C/ Francisco Pintado Fe, 26, E-33011
Oviedo (Asturias) (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Rubén
Dario, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR CALCINATION WITH PRODUCTION OF PURE CO₂ BY MEANS OF COMBUSTION USING O₂ TRANSPORTERS.

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE CALCINACIÓN CON PRODUCCIÓN DE CO₂ PURO MEDIANTE COMBUSTIÓN USANDO TRANSPORTADORES DE O₂

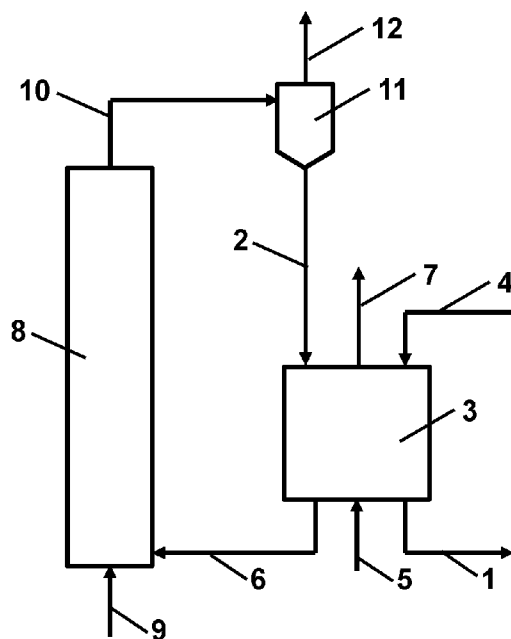


FIG.1

(57) Abstract: The aim of the method according to the invention is to produce a stream of calcinated solids rich in CaO and a pure or almost pure stream of CO₂ from a solid stream rich in CaCO₃, by means of a stream of solids heated at a very high temperature by a process of oxidation of said solids with air. The stream rich in CaO can be used to supply clinker kilns in cement works or for processes for harnessing CO₂.

(57) Resumen: El objetivo del procedimiento descrito es producir una corriente de sólidos calcinados ricos en CaO y una corriente pura o casi pura de CO₂ a partir de una corriente sólida rica en CaCO₃, mediante una corriente de sólidos calentados a muy alta temperatura por un proceso de oxidación de dichos sólidos con aire. La corriente rica en CaO se puede utilizar como alimentación de hornos Clinker en cementeras o para procesos de captura de CO₂.

WO 2015/132437 A1



(84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL,

PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

PROCEDIMIENTO DE CALCINACIÓN CON PRODUCCIÓN DE CO₂ PURO MEDIANTE COMBUSTIÓN USANDO TRANSPORTADORES DE O₂

DESCRIPCIÓN

5

SECTOR DE LA INVENCION

Procesos de calcinación. Proceso para la producción de cemento. Procesos de captura de CO₂.

10

ESTADO DE LA TECNICA

Numerosos organismos internacionales y gobiernos consideran la captura y almacenamiento geológico de CO₂ generado en grandes fuentes estacionarias como una herramienta para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. La producción de cemento es responsable de más del 5 % del total de las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Las cementeras constituyen focos de emisión de CO₂ en los que pueden ser de aplicación las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂. Para cementeras, las tecnologías más estudiadas son el lavado de gases de combustión, "scrubbing", o la combustión del combustible con O₂ altamente concentrado ("oxy-combustion"), previamente obtenido por separación del aire. Estos sistemas son costosos, y minimizar el coste de la captura de CO₂ es clave para que las tecnologías de captura lleguen a alcanzar una escala comercial en el sector del cemento.

La patente solicitada como JPS5767013 (publicada como JP19800138661) describe un proceso para obtener CO₂ de alta pureza a partir de la calcinación de CaCO₃ con CaO previamente recalentado a muy alta temperatura (950-1200°C) en un combustor de lecho fluidizado burbujeante. En este proceso, parte de los sólidos calcinados (principalmente CaO) actúan como transportadores de calor desde la cámara de combustión hasta el calcinador. El

uso de lechos burbujeantes hace que la capacidad de procesamiento por unidad de área de este sistema sea muy modesta. Existen además grandes limitaciones a la circulación de sólidos en el sistema elegido de lechos interconectados, lo que hace que el sistema propuesto en la patente

5 JPS5767013 no sea el más adecuado para la captura y almacenamiento a gran escala del CO_2 generado por calcinación en grandes fuentes estacionarias de CO_2 como las cementeras u otros grandes sistemas de calcinación industrial. Una posible solución para superar las limitaciones anteriores es utilizar combustores de lecho fluidizado circulante y aprovechar su alta capacidad de

10 transmisión de calor gracias a su gran capacidad de circulación de sólidos entre reactores. Existen propuestas para conseguir este objetivo en la práctica, según se describe en la publicación de Rodríguez y cols. Process for capturing CO_2 arising from the calcination of the CaO used in cement manufacture, Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 6980–6984, o en la solicitud de patente

15 WO2012/152899A. Es también evidente a partir del estado del arte (Romano y cols, Application of the Sorption Enhanced-Steam Reforming process in combined cycle-based power plants, Energy Procedia, 2011, 4, 1125-1132) que cualquiera de los procesos anteriores se verá beneficiado por un precalentamiento de la corriente de carbonato que entra al calcinador,

20 mediante contacto de dicho flujo de carbonato con el gas caliente rico en CO_2 que abandona el calcinador. Esta última etapa de precalentamiento permite precalentar el CaCO_3 por encima de 800°C sin descomponerlo.

A pesar de las ventajas teóricas del proceso de calcinación de CaCO_3 con un

25 reciclado de CaO recalentado, todos los procesos descritos en el párrafo anterior poseen una limitación muy importante en lo que se refiere a su eficacia de captura global de CO_2 (que no supera el 50-60% del carbono total que entra al sistema como CaCO_3 y como combustible). Esto se debe a que el CO_2 puro que se obtiene en el calcinador es únicamente el que proviene de la

30 descomposición del CaCO_3 en dicho calcinador. El CO_2 generado en la combustión con aire del combustible necesario para calentar el CaO actuando como transportador de calor, se emite a la atmósfera como gas de combustión,

o requiere un costoso sistema adicional para la captura de dicho CO₂ mediante cualquiera de los métodos del estado del arte.

También relevante para el objeto de esta invención son una familia de
5 procedimientos de combustión descritos en el estado del arte (US5509362, US5827496) y que básicamente consisten en evitar la combustión directa con aire del combustible. Esto se consigue transportando el oxígeno necesario para la combustión mediante un sólido oxidado, haciendo uso de reacciones reversibles de oxidación con aire a alta temperatura de un metal u óxido
10 metálico para dar un óxido metálico con mayor grado de oxidación que es capaz de reducirse también a alta temperatura con un combustible al que oxida, principalmente a CO₂ y H₂O. Estos procesos de combustión ("chemical looping combustion") de un combustible mediante un transportador sólido de oxígeno (por ejemplo óxidos de Fe, Ni, Ti, Cu, Mn, etc) se encuentran en
15 desarrollo para una gran variedad de procesos destinados a la generación eléctrica o de hidrógeno a partir de gas natural, carbón o biomasa (Adanez y cols, Progress in chemical looping combustion and reforming technologies, Progress in Energy and Combustion Science, 2013, 38, 215-282), aprovechando la muy alta reactividad de algunos de estos materiales tanto en
20 las etapas de oxidación como reducción y su gran estabilidad térmica y mecánica, incluso durante su procesamiento en reactores de lecho fluidizado operando a altas velocidades.

La presente invención propone un nuevo procedimiento de captura de CO₂
25 para solucionar el problema de la calcinación eficaz de un flujo continuo de CaCO₃, generando una corriente de CaO y una corriente separada de gas altamente concentrado en CO₂.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

30

El objetivo del procedimiento descrito en esta invención es producir una corriente de sólidos calcinados ricos en CaO y una corriente pura o casi pura

de CO_2 a partir de una corriente sólida rica en CaCO_3 , previamente precalentada hasta una temperatura cercana a la temperatura de equilibrio de calcinación.

- 5 El procedimiento de calcinación de la corriente precalentada de CaCO_3 , se lleva a cabo mediante su mezcla en continuo con una corriente de sólidos densos sobrecalentados a temperaturas superiores a las de calcinación. El procedimiento está caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas cíclicas:

10

i) una primera etapa de generación de una corriente de sólidos densos sobrecalentados a muy alta temperatura por la reacción de oxidación en aire de dichos sólidos.

15

ii) una segunda etapa a menor temperatura donde se produce sucesivamente la calcinación del CaCO_3 alimentado, la reducción con un combustible de los sólidos densos oxidados que provienen de la primera etapa, la separación por segregación de los sólidos densos parcialmente reducidos y del CaO generado en la calcinación, y la extracción por separado de la corriente de CaO producto y de los sólidos densos parcialmente reducidos que se alimentan a la primera etapa.

20

iii) uso de la corriente de CaO generada en la etapa anterior

25

En una configuración preferente, la primera etapa se lleva a cabo en un lecho fluidizado circulante, alimentado con un caudal de aire (precalentado mediante algunas de las corrientes de material a alta temperatura que se generan en el procedimiento objeto de esta invención) capaz de oxidar a los sólidos circulantes y sobrecalentar dichos sólidos hasta temperaturas próximas a su temperatura adiabática de oxidación en aire. La corriente de gases de salida (principalmente N_2) del reactor de lecho circulante se separa de los sólidos oxidados sobrecalentados mediante un ciclón, y los sólidos se dirigen a la segunda etapa del procedimiento.

30

En otra configuración preferente del procedimiento, la segunda etapa se lleva a cabo en un lecho fluidizado circulante o burbujeante, alimentado por:

- 5 - la corriente de sólidos densos oxidados y sobrecalentados provenientes de la primera etapa
- una corriente de CaCO_3 precalentado a una temperatura próxima a la de su calcinación en atmósfera rica en CO_2
- un combustible que se alimenta por la parte inferior y que es capaz de
- 10 reducir al sólido denso y oxidado en la primera etapa y generar principalmente CO_2 y H_2O como producto de dicha reducción del sólido y de oxidación del gas.

Opcionalmente, puede alimentarse también a esta etapa un cierto flujo de vapor para facilitar la calcinación de CaCO_3 a presiones parciales de CO_2 más

15 bajas por el efecto de dilución del vapor.

La segunda etapa debe operar en unas condiciones de fluidización tales que permitan una cierta segregación de las partículas del sólido denso que actúa

20 como transportador de calor y de oxígeno desde la primera etapa hacia la segunda etapa del procedimiento. De este modo, de la segunda etapa salen estas corrientes separadas:

- 25 - una corriente de gases ricos en CO_2 y vapor que constituyen el producto gaseoso del procedimiento de calcinación de CaCO_3
- una corriente rica en sólidos densos reducidos, que se recirculan hacia el reactor de la primera etapa
- una corriente rica en CaO que constituye el producto sólido del procedimiento de calcinación

30

En otra configuración del procedimiento, el sólido que se oxida en la primera etapa y se reduce en la segunda es un material con un contenido variable de

- hierro, preferentemente Fe_3O_4 que se oxida a Fe_2O_3 . Otros materiales conteniendo diversas proporciones de metales como Ni, Mn, Ti, etc, pueden ser también utilizados en aplicaciones concretas. Sin embargo, una ventaja de los materiales de hierro es su bajo coste y su aceptabilidad como componente
- 5 minoritario en la producción de clinker, a la que se puede ver destinada la corriente rica en CaO. Esto facilita la separación práctica de sólidos por segregación en la segunda etapa, ya que serán aceptables contenidos en peso de óxido de hierro mayores en la corriente rica en CaO.
- 10 Además, son conocidas en el estado del arte las propiedades favorables de los óxidos de hierro en sistemas de combustión con transportadores de oxígeno, especialmente adecuadas para las condiciones de operación del procedimiento objeto de esta invención.
- Además, como se ilustrará en el ejemplo de invención, se puede demostrar que
- 15 las modestas capacidades de transporte de oxígeno características de los óxidos de hierro son las adecuadas para el procedimiento concreto descrito en esta invención, al utilizarse la parte inerte del sólido denso como transportador de calor desde la primera etapa a la segunda etapa donde se produce la calcinación.
- 20 En otra configuración preferente, la primera etapa opera a temperaturas entre 950° y 1200°C y la segunda etapa opera a temperaturas preferiblemente entre 870° y 950°C .
- 25 Una variante del procedimiento está caracterizada por la división de la segunda etapa en dos o más sub-etapas separadas y en serie: una primera sub-etapa de calcinación de CaCO_3 en contacto con la corriente de sólidos densos sobrecalentados, y una segunda sub-etapa de reducción a menor temperatura de los sólidos densos mediante la reacción con un gas combustible y posterior
- 30 segregación de dichos sólidos densos respecto al CaO producto de la calcinación.

Puesto que las reacciones de reducción de óxidos metálicos con los combustibles comunes (gas natural u otros hidrocarburos, carbón, biomasa) suele ser endotérmicas, esta etapa adicional puede reducir ligeramente la demanda de calor en el calcinador. Por ejemplo, si el combustible es gas

5 natural, dicha sub-etapa de reducción se lleva a cabo a una temperatura inferior a la de la calcinación (típicamente entre 20 y 80°C por debajo de la temperatura de calcinación). Además, las temperaturas previstas en el reactor donde se lleva a cabo la segunda etapa (entre 870 y 950 °C) permiten el uso de combustible sólidos (carbón, biomasa, etc), favorecidos en muchas

10 aplicaciones por su bajo coste respecto a gas. La presencia de una alta concentración de CaO y Fe₂O₃ favorece (como es conocido en el estado del arte) la gasificación del combustible sólido y el craqueo de alquitranes, obteniéndose bajos rendimientos a “char” o fracción sólida no gasificada del combustible. En cualquier caso, cuando se usan combustibles sólidos, parte de

15 la fracción sólida no gasificada del combustible, se quema en el reactor dónde se lleva a cabo la etapa 1, produciéndose una pérdida de CO₂ y la consiguiente disminución de la eficacia total de captura de CO₂. Pero esta desventaja se compensará en muchos casos por el menor coste del combustible sólido.

20 El procedimiento descrito en la presente invención genera una corriente rica en CaO que puede usarse como alimentación a un horno clinker de una cementera. La integración en detalle del procedimiento de invención en una cementera, incluyendo las etapas de precalentamiento de gases y sólidos necesarias para llevar a cabo el procedimiento de esta invención según los

25 ejemplos de invención, pueden considerarse como parte del estado del arte de la industria de producción de cemento.

Asimismo, el procedimiento descrito en la presente invención para calcinar CaCO₃ y producir CaO puede integrarse en sistemas de captura del CO₂ que

30 hacen uso de la reacción de CaO con el CO₂ diluido en un gas en un reactor de carbonatación o carbonatador.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO DE LAS FIGURAS

Figura 1. Esquema de una configuración preferente del procedimiento de invención.

5

Figura 2. Esquema de una configuración preferente del procedimiento de invención donde la segunda etapa se divide en dos sub-etapas separadas: una para la calcinación del CaCO_3 alimentado y otra para la reducción con un combustible de los sólidos densos transportadores de calor y oxígeno junto con la segregación del CaO .

10

EJEMPLO DE REALIZACION DE LA INVENCION

En este ejemplo se realiza el diseño conceptual del procedimiento representado en la Figura 1. El ejemplo se ha planteado para la producción de 3000 ton/día de cemento, que suponen 21,72 kg/s de CaO (1) según las proporciones de materias primas empleadas para la fabricación de cemento que se recogen en el estado del arte. Como sólido de alta densidad, transportador de calor y de oxígeno (2), se ha elegido para este ejemplo un óxido de hierro cuya composición en tanto por ciento en peso es 45% de Fe_3O_4 y 55% de material inerte. Los cálculos del este ejemplo son solo ilustrativos, y se han realizado resolviendo los balances de materia y energía, suponiendo conversiones completas de los sólidos en las reacciones que tienen lugar en las distintas etapas.

15

20

En este ejemplo se ilustra el diseño de la configuración preferente del procedimiento de invención resolviendo primero el balance de calor en torno al lecho fluidizado burbujeante (3). En dicho reactor (3) se debe producir la calcinación de la corriente de CaCO_3 (4) y la reducción con una mezcla de metano y vapor de agua (5) de una corriente de sólidos densos oxidados (2). Ambas reacciones son endotérmicas ($\Delta H=171,4$ kJ/mol y 141 kJ/mol, respectivamente). El único aporte de calor al reactor debe provenir del calor sensible que aportan los sólidos oxidados (2), que entran a mayor temperatura

25

30

que la temperatura de (3). Además, en el lecho burbujeante (3) se debe producir la separación por segregación de estos sólidos densos, parcialmente reducidos (6), y del CaO generado en la calcinación (1).

- 5 Para la producción de 21,72 kg/s de CaO (1) se requiere alimentar al lecho (3) una corriente de 38,78 kg/s de CaCO_3 (4), que entran precalentados a 820°C. Es posible precalentar hasta esta temperatura sin descomponer el carbonato empleando el calor sensible del gas caliente rico en CO_2 (7) que sale de (3). Forma parte del estado del arte la integración energética en detalle de esta
10 etapa de precalentamiento de CaCO_3 , que incluye una o varias etapas.

- El equilibrio termodinámico indica que, para llevar a cabo la calcinación de CaCO_3 a presión parcial de 1 bar de CO_2 son necesarias temperaturas superiores a 900 °C. Sin embargo, en el caso concreto de este ejemplo, la
15 calcinación se lleva a cabo junto a la reducción de óxidos de hierro con un gas combustible (5), que genera como producto de reacción una mezcla de CO_2 y vapor de agua (7). Si además se añade una cierta cantidad de vapor de agua al gas combustible (5) se puede conseguir reducir notablemente la presión parcial de CO_2 a la salida del reactor (3) y a 880°C se puede asegurar una calcinación
20 del carbonato rápida y completa.

- Los óxidos de hierro seleccionados en este ejemplo presentan una baja capacidad de transporte de oxígeno (0,032 g O_2 transferible/g sólido) y una alta proporción de inerte, que ayuda a incrementar la capacidad de transporte de
25 calor hacia el reactor (3). La demanda de calor para llevar a cabo la calcinación de la corriente de carbonato (4) es de 6,5 MWt. El balance de calor y de materia en torno al reactor adiabático (3) se cierra con una corriente (2) de 422,22 kg/s de óxido de hierro, que llega al lecho (3) a una temperatura de 1073 °C.

30

Se emplea como combustible una corriente de metano mezclado con vapor de agua en una relación molar vapor/combustible de 0,5. Considerando que la

corriente de un gas combustible (5) llega precalentada a 700 °C y que el carbonato (4) lo hace a 820°C, es necesario un aporte de energía al lecho burbujeante (3) de 75,7 MWt para llevar a cabo la calcinación y la reducción simultánea de los sólidos densos a 880 °C. Esto implica la alimentación de un

5 flujo (5) de 2,48 kg/s (67 vol.% de CH₄ y 33 vol.% de H₂O), que conlleva un consumo de 3,48 GJ por tonelada de CaO producida. Como producto de reacción se obtiene una corriente gaseosa (7) a 880°C de 25,89 kg/s (66 vol.% CO₂ y 34 vol.% H₂O). El lecho burbujeante (3) opera en unas condiciones de fluidización que permiten la segregación de las partículas de sólido denso y el

10 CaO formado en la calcinación. De este modo, salen separadas la corriente (6) de 415,88 kg/s de óxido de hierro parcialmente reducido (Fe₃O₄), y la corriente (1) de 21,72 kg/s de CaO, que puede usarse como alimentación a un horno clinker de una cementera.

15 Para producir la corriente (2), se requiere de una etapa altamente exotérmica ($\Delta H = -474,9$ kJ/mol O₂) de oxidación de la corriente (6). Ésta tiene lugar en un lecho fluidizado circulante (8), donde se alimenta un caudal de aire (9) de 27,23 kg/s, que contiene la cantidad estequiométrica de oxígeno para llevar a cabo la oxidación completa de la corriente de sólidos de hierro (6) que llega procedente

20 del lecho (3) a 880°C. Se considera que el aire entra precalentado a (8) a 700 °C, mediante contacto con alguna de las corrientes producto que salen a alta temperatura del sistema objeto de esta invención. En estas condiciones, los sólidos de hierro reaccionan rápidamente con el aire y tanto el gas producto como los sólidos oxidados se calientan hasta 1073°C, debido a la alta

25 exotermicidad de la reacción de oxidación. La corriente de salida (10) se dirige a un ciclón (11) donde 20,89 kg/s de gas producto (12), principalmente N₂, se separan de una corriente (2) de 422,22 kg/s de sólidos de hierro oxidados (Fe₂O₃), que se realimentan al lecho (3), completando de esta manera el procedimiento cíclico de esta invención.

30

Para estimar en este ejemplo particular las dimensiones ilustrativas de los reactores (3) y (8), se considera además una velocidad de gas de 5 m/s en el

- lecho (8), lo que haría necesaria un área transversal de reactor de aproximadamente 21 m^2 . En estas condiciones, la velocidad de circulación de sólidos sería cercana a $20 \text{ kg/m}^2\text{s}$, que es un valor razonable para sistemas de lechos fluidizados circulantes. Para el lecho (3) un área idéntica de 21 m^2
- 5 llevaría a velocidades superficiales de gas a la salida de $0,6 \text{ m/s}$. Si se supone una densidad de lecho de unos 2000 kg/m^3 y unos 3 m de altura expandida, la masa del sólidos en el lecho burbujeante sería de 138000 kg , lo que lleva a un tiempo medio de residencia de los sólidos en el lecho de aproximadamente 300 s . Puesto que en esta etapa tienen lugar reacciones relativamente rápidas de
- 10 calcinación del carbonato, de reducción del óxido de hierro con un gas combustible y de segregación de los productos sólidos, este orden de tiempos de residencia puede considerarse razonable para llevar a cabo en la práctica el procedimiento de invención.
- 15 Evidentemente, este ejemplo muestra sólo una de las posibles formas de ejecutar el procedimiento de invención aplicado a la calcinación de una corriente de CaCO_3 empleando sólidos densos calentados a temperaturas superiores a la de calcinación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de calcinación de una corriente de CaCO_3 mediante su mezcla con una corriente de sólidos densos sobrecalentados a temperaturas superiores a las de calcinación, para producir una corriente de CaO y una corriente de CO_2 de alta pureza, caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas cíclicas:
- i) una primera etapa de generación de una corriente de sólidos densos sobrecalentados a muy alta temperatura por la reacción de oxidación en aire de dichos sólidos.
 - ii) una segunda etapa a menor temperatura donde se produce sucesivamente la calcinación del CaCO_3 alimentado, la reducción con un combustible de los sólidos densos oxidados que provienen de la primera etapa, la separación por segregación de los sólidos densos parcialmente reducidos y del CaO generado en la calcinación, y la extracción por separado de las corrientes del CaO producto y de los sólidos densos parcialmente reducidos, que se alimentan a la primera etapa.
 - iii) uso de la corriente de CaO generada en la etapa anterior
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera etapa se lleva a cabo en un lecho fluidizado circulante.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2 caracterizado porque la segunda etapa se lleva a cabo en un lecho fluidizado circulante o en un lecho fluidizado burbujeante.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el sólido que se oxida es Fe_3O_4 que se oxida a Fe_2O_3 .

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la primera etapa opera a temperaturas comprendidas entre 950° y 1200°C.
- 5 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la segunda etapa opera a temperaturas comprendidas entre 870° y 950°C.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
10 caracterizado por la división de la segunda etapa en dos o más sub-etapas separadas y en serie:
- una primera sub-etapa de calcinación de CaCO_3 en contacto con la corriente de sólidos densos sobrecalentados, y
 - una segunda sub-etapa de reducción a menor temperatura de los sólidos
- 15 densos mediante reacción con un combustible y posterior segregación de dichos sólidos densos respecto al CaO producto de la calcinación.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la corriente de CaO generada se usa para alimentación a
20 un horno clinker de una cementera.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque la corriente de CaO generada se usa en sistemas de captura del CO_2 que hacen uso de la reacción de CaO con el CO_2 diluido en un
25 gas.

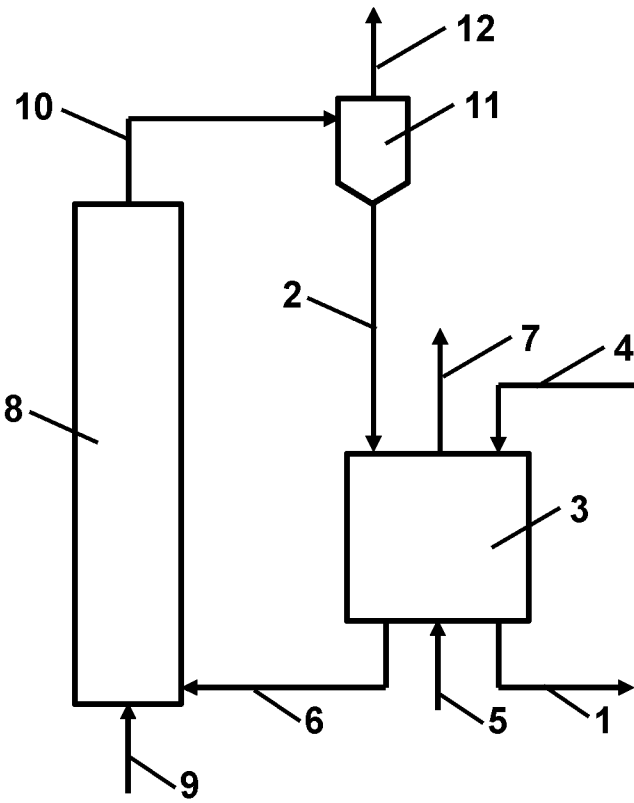


FIG.1

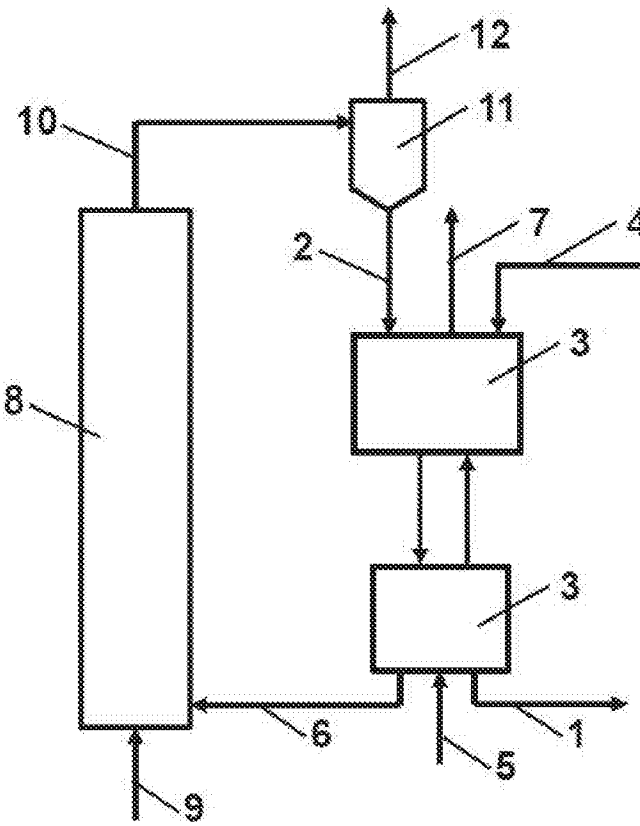


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F, F23C, B01J, B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, INVENES, NPL, COMPENDEX, XPESP, INSPEC.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2384491T T3 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 05/07/2012, page 6, line 15 - page 8, line 16; page 17, lines 17-21; claims 1,2,5,8; figure 1.	1-9
X	US 2003029088 A1 (LYON RICHARD K) 13/02/2003, paragraphs [0028-0032], figure 1, claims 1-5.	1-3, 7-9
A	WO 2012152899 A1 (LAFARGE SA ET AL.) 15/11/2012, claims 1, 3, 5.	1-9
A	ABANADES J.C et al. Fluidized bed combustion systems integrating CO ₂ capture with CaO. Environmental Science & Technology, 15/04/2005, Vol. 39, N° 8, pages: 2861 - 2866. Discussion.	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29/04/2015Date of mailing of the international search report
(04/05/2015)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer

M. González Rodríguez

Telephone No. 91 3493290

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070155

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALONSO M et al. Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development. International Journal of Greenhouse Gas Control, 01/03/2010, Vol. 4, N° 2, pages: 167 - 173. 1. Introduction, 2. Experimental.	1-9
A	HOSSAIN M M et al. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO ₂ separations-a review. Chemical engineering science, 01/09/2008, Vol. 63, N° 18, pages: 4433 - 4451. 1.1 Chemical looping combustion, 4. The novel CLC-combined power generations, 6. Oxygen carriers.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2015/070155

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES2384491T T3	05.07.2012	JP2013504421 A US2012230897 A1 US8506915 B2 CN102655928 A CA2773080 A1 CA2773080 C WO2011033156 A1 EP2305366 A1 EP2305366 B1	07.02.2013 13.09.2012 13.08.2013 05.09.2012 24.03.2011 06.05.2014 24.03.2011 06.04.2011 30.05.2012
----- US2003029088 A1	----- 13.02.2003	----- US6669917 B2 US2004060237 A1 US6911057 B2 RU2290428 C2 RU2002120963 A KR20030011693 A KR100694367B B1 JP2003236366 A EP1281747 A2 EP1281747 A3	----- 30.12.2003 01.04.2004 28.06.2005 20.02.2004 20.02.2004 11.02.2003 12.03.2007 26.08.2003 05.02.2003 02.01.2004
----- WO2012152899 A1	----- 15.11.2012	----- DK2707666T T3 KR20140033398 A US2014072484 A1 CN103534546 A CA2835488 A1 EP2707666 A1 EP2707666 B1 FR2975094 A1 FR2975094 B1	----- 16.02.2015 18.03.2014 13.03.2014 22.01.2014 15.11.2012 19.03.2014 14.01.2015 16.11.2012 03.05.2013
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070155

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F11/16 (2006.01)

F23C10/00 (2006.01)

B01J8/24 (2006.01)

B01D53/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/070155

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C01F, F23C, B01J, B01D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, WPI, INVENES, NPL, COMPENDEX, XPESP, INSPEC.

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	ES 2384491T T3 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 05/07/2012, página 6, línea 15 - página 8, línea 16; página 17, líneas 17-21; reivindicaciones 1,2,5,8; figura 1.	1-9
X	US 2003029088 A1 (LYON RICHARD K) 13/02/2003, párrafos [0028-0032], figura 1, reivindicaciones 1-5.	1-3, 7-9
A	WO 2012152899 A1 (LAFARGE SA ET AL.) 15/11/2012, reivindicaciones 1, 3, 5.	1-9
A	ABANADES J.C et al. Fluidized bed combustion systems integrating CO2 capture with CaO. Environmental Science & Technology, 15/04/2005, Vol. 39, Nº 8, páginas: 2861 - 2866. Discussion.	1-9

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
29/04/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
04 de Mayo de 2015 (04/05/2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. González Rodríguez
Nº de teléfono 91 3493290

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070155

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ALONSO M et al. Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development. International Journal of Greenhouse Gas Control, 01/03/2010, Vol. 4, Nº 2, páginas: 167 - 173. 1. Introduction, 2. Experimental.	1-9
A	HOSSAIN M M et al. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO2 separations-a review. Chemical engineering science, 01/09/2008, Vol. 63, Nº 18, páginas: 4433 - 4451. 1.1 Chemical looping combustion, 4. The novel CLC-combined power generations, 6. Oxygen carriers.	1-9

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070155

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES2384491T T3	05.07.2012	JP2013504421 A US2012230897 A1 US8506915 B2 CN102655928 A CA2773080 A1 CA2773080 C WO2011033156 A1 EP2305366 A1 EP2305366 B1	07.02.2013 13.09.2012 13.08.2013 05.09.2012 24.03.2011 06.05.2014 24.03.2011 06.04.2011 30.05.2012
----- US2003029088 A1	----- 13.02.2003	----- US6669917 B2 US2004060237 A1 US6911057 B2 RU2290428 C2 RU2002120963 A KR20030011693 A KR100694367B B1 JP2003236366 A EP1281747 A2 EP1281747 A3	----- 30.12.2003 01.04.2004 28.06.2005 20.02.2004 20.02.2004 11.02.2003 12.03.2007 26.08.2003 05.02.2003 02.01.2004
----- WO2012152899 A1	----- 15.11.2012	----- DK2707666T T3 KR20140033398 A US2014072484 A1 CN103534546 A CA2835488 A1 EP2707666 A1 EP2707666 B1 FR2975094 A1 FR2975094 B1	----- 16.02.2015 18.03.2014 13.03.2014 22.01.2014 15.11.2012 19.03.2014 14.01.2015 16.11.2012 03.05.2013
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C01F11/16 (2006.01)

F23C10/00 (2006.01)

B01J8/24 (2006.01)

B01D53/00 (2006.01)