

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 264**

51 Int. Cl.:

C04B 7/36

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2007 PCT/FR2007/052219**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2008 WO08056068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2007 E 07858641 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2091886**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de clínker con emisión controlada de CO₂**

30 Prioridad:

09.11.2006 FR 0654794

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

27.09.2017

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75, QUAI D'ORSAY
75007 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**PENFORNIS, ERWIN y
DE SMEDT, GUILLAUME**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 634 264 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

Procedimiento de fabricación de clínker con emisión controlada de CO₂

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de clínker que permite controlar las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

- 5 Los procedimientos de fabricación de clínker están entre los procedimientos industriales más emisores de CO₂, en las mismas proporciones que la industria siderúrgica. Representa cada uno del orden de 5 % de las emisiones de CO₂ de origen antrópico. Esta importante cantidad de residuos de CO₂ por la fábrica de cemento no solamente viene del consumo intensivo de energía en el procedimiento de elaboración de clínker, sino sobre todo de la reacción de calcinación de la piedra caliza, que libera una cantidad muy importante de CO₂ (0,5 toneladas de CO₂ producidas por este mecanismo por cada tonelada producida de clínker). La aplicación de nuevas reglamentaciones en el marco del protocolo de Kioto impone a los diferentes países que han ratificado este protocolo la reducción de estas emisiones de CO₂, según los objetivos fijados para el periodo. Si los objetivos a corto plazo parecen relativamente fáciles de alcanzar con medidas primarias de reducción del CO₂, los objetivos a medio y largo plazo, que aún deben establecerse, deberán llegar a ser mucho más vinculantes, sobre todo para las industrias tales como la fábrica de cemento. Se buscan pues actualmente soluciones tecnológicas que permitan conseguir estos objetivos futuros y por un coste razonable sin poner en peligro la viabilidad actual del sector.

Las soluciones actuales previstas en el marco de las instalaciones de una fábrica de cemento para reducir las emisiones de CO₂ son de dos tipos. En primer lugar, medidas primarias, que permitan por un coste razonable hacer caer las emisiones de CO₂ del orden de 15 a 20 % como máximo, es decir:

- 20 - disminución del consumo de combustible de carbono (mejora del rendimiento energético, sustitución del coque de petróleo por gas natural)
- utilización creciente de combustibles alternativos, considerados como neutros con respecto al ciclo de producción del CO₂ (biomasa, residuos diversos)
- 25 - utilización de sustitutos de clínker en la preparación del cemento, tales como cenizas volantes de centrales térmicas y escorias de altos hornos.

Desgraciadamente, estas técnicas no tienen potencial para generar reducciones de CO₂ más allá de 15 a 20% y se enfrentan muy a menudo a problemas de logística, que no permiten que estas soluciones garanticen totalmente su sostenibilidad.

- 30 Actualmente se estudian medidas secundarias para implementar tecnologías que permitan una reducción de las emisiones de CO₂ mucho más masiva, más allá del 50 %. Las tecnologías previstas son en su conjunto de dos tipos:

- métodos de eliminación del CO₂ de humos de combustión del procedimiento (denominado de "poscombustión"), por lavado de las aminas o por procedimientos de adsorción o licuación o por membranas.
- 35 - métodos de oxicomustión, que permitan concentrar el flujo gaseoso en CO₂, eliminando el nitrógeno durante el procedimiento de combustión. De esta manera, este flujo puede estar entonces prácticamente constituido exclusivamente por CO₂ (después de condensación del vapor) si la sustitución del aire de combustión por oxígeno es total o está suficientemente enriquecido en CO₂ (en el caso de una sustitución parcial de este aire de combustión) para permitir una utilización más económica de las tecnologías de separación del CO₂.

Estos métodos secundarios están en su mayoría técnicamente demostrados, a menudo en otros campos de aplicación y a escalas más restringidas, pero aún a costes prohibitivos.

- 40 El documento de Patente de EE. UU. 4548580 describe un procedimiento de fabricación de clínker a partir de un crudo que aplica:

- precalentamiento del crudo por los humos de combustión,
- precalcínación del crudo,
- 45 - calcínación del crudo precalcínado en un horno rotativo, en el que la precalcínación y la calcínación en el horno rotativo producen humos de combustión que comprenden CO₂, caracterizado por que los humos de combustión creados por la precalcínación se mezclan con los humos de combustión resultantes de la calcínación en el horno rotativo antes de ser evacuados a una instalación de salida por medio de un ventilador.

- 50 El documento de Patente Internacional WO03/068368 no pertenece al mismo campo, pero se refiere a un procedimiento para controlar la emisión de materiales tóxicos y se aplica gas carbónico sustituyendo el aire de combustión por aire enriquecido en oxígeno o bien por oxígeno puro. Este procedimiento utiliza una caldera dado la instalación está destinada a generar vapor que permita limitar las emisiones de contaminantes gracias a la utilización para la combustión de un oxidante rico en oxígeno.

El objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de clínker que permita una recuperación de los humos de combustión producidos por este procedimiento de manera que se elimine el CO₂ a un coste rentable.

Para este fin, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de clínker a partir de un crudo, que aplica:

- 5 - precalentamiento del crudo por los humos de combustión,
- precalcinación del crudo,
- calcinación del crudo precalcinado en un horno rotativo,

en el que la precalcinación y la calcinación en el horno rotativo producen humos de combustión que comprenden CO₂

10 y en el que se hace experimentar un tratamiento de eliminación de CO₂ a los humos de combustión creados por la precalcinación sin mezclar dichos humos con los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo.

Las tres etapas de precalentamiento, precalcinación y calcinación en el horno rotativo del procedimiento según la invención corresponden al procedimiento habitual de fabricación de clínker. La materia prima, o crudo, está constituida principalmente por piedra caliza y sílice. Durante la primera etapa, este crudo se precalienta por los humos de combustión, por ejemplo, por introducción del crudo en la cima de ciclones en los cuales el crudo se pone 15 en contacto con humos de combustión calientes. Durante la segunda etapa, se precalcina el crudo, por la formación de calor por combustión, se obtiene la calcinación parcial de crudo precalentado según la reacción siguiente: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Los humos generados durante la precalcinación sirven, en general, para precalentar el crudo durante la primera etapa de precalentamiento. Estos humos de combustión presentan en general una concentración de CO₂ de al menos 30 % en volumen. En la tercera etapa, estas materias precalcinadas continúan entonces su camino a través del horno rotativo, en el que se transforman en clínker por medio de una reacción entre cal y sílice a 20 temperatura muy alta (>1.450°C). El calor necesario en esta tercera etapa se proporciona por la combustión al nivel del extremo inferior del horno rotativo. Esta tercera etapa crea igualmente humos de combustión que comprenden CO₂ en una concentración, en general, de a lo sumo 15%.

Según la invención, se hace experimentar un tratamiento de eliminación de CO₂ a los humos de combustión creados por la segunda etapa de precalcinación sin mezclar dichos humos con los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo. Esta característica es diferente de la aplicación de la técnica anterior, donde los humos generados por la calcinación en el horno rotativo circulan después aguas arriba a través del dispositivo de precalcinación y el espacio de precalentamiento de las materias primas, mezclándose con los humos de combustión resultantes de la precalcinación. En la presente invención, los humos de la calcinación en el horno rotativo no son 30 transmitidos al dispositivo de precalcinación. Constituyen, por el contrario, el objeto de valorización energética. Las dos primeras etapas están pues totalmente distanciadas de la tercera etapa. Los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo son eliminados directamente del procedimiento sin entrar en contacto con los productos de la primera y de la segunda etapa.

Sin embargo, el calor presente en los humos de combustión de la calcinación, aplicado en el horno rotativo, puede ser valorizado según diferentes opciones. Según una primera opción, al menos una parte de los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo puede precalentar el crudo de manera indirecta. Según una segunda opción, al menos una parte de los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo puede precalentar los reactivos introducidos en el horno rotativo de manera indirecta. Según estas dos opciones, por "de manera indirecta", se entiende el hecho de que los humos de combustión creados por la calcinación en el horno 40 rotativo no son mezclados con la materia que se tiene que calentar: el precalentamiento se realiza a través de una pared que separa los humos de la materia que se tiene que calentar. El precalentamiento indirecto según estas dos opciones permite evitar la mezcla de los humos de combustión de la precalcinación y del horno rotativo según la invención. El intercambio indirecto puede hacerse mediante cualquier tipo de intercambiador de calor conocido entre el crudo o el crudo precalcinado con los humos de combustión resultantes del horno rotativo. Según una tercera 45 opción, al menos una parte de los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo puede ser utilizada en una caldera o una unidad de recuperación de calor.

Según una variante ventajosa del procedimiento según la invención, la precalcinación del crudo aplica una oxicomustión. Por oxicomustión, se entiende una combustión aplicada por medio de un combustible y un oxidante que presenta una concentración de oxígeno mayor que 21 %, preferiblemente mayor que 25 %. Dicho oxidante 50 puede ser una mezcla de aire y oxígeno en proporciones adaptadas. La oxicomustión permite enriquecer los humos de combustión en CO₂ al nivel de la primera y de la segunda etapa. La concentración en CO₂ en los humos resultantes de esta oxicomustión es, en general, mayor que 50 % en volumen.

Según una aplicación preferida de esta variante, el oxidante aplicado durante la oxicomustión es oxígeno puro. Por oxígeno puro, se entiende un gas oxigenado que comprende al menos 90 % de oxígeno. Esta aplicación preferida permite obtener humos de combustión que presentan una concentración en CO₂ mayor que 90 % después de condensación. Dichos humos condensados no necesitan entonces ningún tratamiento por un procedimiento de eliminación de CO₂ más profundo. Pueden reciclarse entonces parcialmente en la etapa de precalcinación para 55

5 aumentar el flujo gaseoso en las dos primeras etapas y mantener buenas condiciones de intercambio térmico convectivo. La invención cubre pues igualmente el caso en que son condensados los humos resultantes de la oxicomustión y los humos condensados son reciclados al menos parcialmente en la precalcinación del crudo. En la medida en que la calcinación parcial del crudo cree de manera natural un efluente gaseoso rico en CO₂, un enriquecimiento parcial en oxígeno del oxidante de la combustión permite lograr rápidamente una concentración muy elevada en CO₂ en los humos de la precalcinación.

10 La aplicación de la invención permite concentrar en CO₂ los humos de combustión resultantes de las zonas de precalentamiento y precalcinación. Así, el 50 a 90 % del volumen global de CO₂ generado por la fábrica de cemento puede reagruparse al nivel del conjunto del dispositivo de precalcinación y precalentamiento, en un flujo de humos de combustión cuyo caudal es menor que la mitad del de una fábrica de cemento según la técnica anterior; esta diferencia hace la utilización de los procedimientos de eliminación del CO₂ de los humos de combustión mucho más rentables, incluso en el estado actual de las tecnologías pues los procedimientos de eliminación tratan así los caudales pequeños a concentraciones en CO₂ más elevadas, que en general son al menos mayores que el 40 % en volumen.

15 Según la variante del procedimiento que aplica una oxicomustión durante la precalcinación, los costes de los procedimientos de eliminación del CO₂ de los humos de combustión son incluso más reducidos debido al caudal reducido de humos y su concentración incluso más elevada en CO₂, que, en general, es al menos mayor que 50 % en volumen.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de clínker a partir de un crudo, que aplica:
 - precalentamiento del crudo por los humos de combustión,
 - precalcincación del crudo,
- 5
 - calcinación del crudo precalcincado en un horno rotativo,

en el que la precalcincación y la calcinación en el horno rotativo producen humos de combustión que comprenden CO₂ caracterizado por que se hace experimentar un tratamiento de eliminación de CO₂ a los humos de combustión creados por precalcincación sin mezclar dichos humos con los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo.
- 10
 - 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que al menos una parte de los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo precalienta el crudo de manera indirecta.
 - 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que al menos una parte de los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo precalienta los reactivos introducidos en el horno rotativo de manera indirecta.
- 15
 - 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos una parte de los humos de combustión creados por la calcinación en el horno rotativo se utiliza en una caldera o una unidad de recuperación de calor.
 - 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la precalcincación del crudo aplica una oxcombustión.
- 20
 - 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el oxidante aplicado durante la oxcombustión es oxígeno puro.
 - 7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que los humos resultantes de la oxcombustión son condensados y los humos condensados son reciclados al menos parcialmente en la precalcincación del crudo.